

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Avaliação de métodos de preparo de amostras para decomposição de biodiesel e  
determinação de elementos químicos por espectrometria atômica

Mauro Henrique Dartora Dutra

Porto Alegre, agosto de 2016.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

MAURO HENRIQUE DARTORA DUTRA

Avaliação de métodos de preparo de amostras para decomposição de biodiesel e  
determinação de elementos químicos por espectrometria atômica

Dissertação apresentada como requisito parcial para a  
obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Diogo Pompéu de Moraes

Porto Alegre, agosto de 2016.

O presente trabalho foi realizado inteiramente pelo autor, exceto colaborações as quais são devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre agosto de 2014 e julho de 2016 no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) sob a orientação do Professor Doutor Diogo Pompéu de Moraes. A dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

**Comissão Examinadora:**

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Tânia Mara Pizzolato

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Emilene Mendes Becker

Dr. Luiz Frederico Rodrigues

Prof. Dr. Diogo Pompéu de Moraes

Mauro Henrique Dartora Dutra

## AGRADECIMENTOS

Ao PPGQ-UFRGS e ao Instituto de Química pela estrutura e suporte que permitiram a realização do trabalho.

Ao Prof. Dr. Diogo Pompéu de Moraes pela orientação e oportunidade de realização deste trabalho.

Àquela que me deu o suporte e o ombro incessantemente durante o período de desenvolvimento do mestrado, minha noiva Roberta. Além de todo carinho, amizade, compreensão, paciência e muito amor concedidos todos os dias para tornar este momento de conquista em realidade. Por escutar as alegrias e frustrações acerca do mestrado. Obrigado por suportar a distância e por auxiliar tanto durante as correções da dissertação.

À minha mãe Joalice que me criou e deu suporte financeiro para que pudesse estudar, crescer como profissional e pudesse chegar a pós-graduação.

À minha família espalhada por Caxias do Sul: meu pai Rudimar e Genecy, os guris Lucas e Fábio, vó Zélia e vô Severino, tia Chica e Luana, tio Everaldo, Daniela e Mirela, Neca (*in memorian*), Joce, Juliana, tia Realda, a priminhos Gabi e Benício, que suportaram a falta das minhas visitas à serra para matar a saudade.

Àquela que se tornou a segunda família: os “cabeças”. Que sofreram juntos, que puderam acompanhar os dias até a conclusão deste trabalho e sentiram minha falta nos finais de semana e noites que estive ausente. Em especial ao sogro e sogra, Nilton e Claudete, por me terem como um filho, torcerem e comemorarem junto as vitórias e as conquistas.

Às colegas de pós-graduação, Camila pelo apoio nas disciplinas, momentos de estudo, trocas de materiais e amizade durante o período de pós-graduação, e Pâmela por me auxiliar no desenvolvimento e discussões deste trabalho e pelas conversas sobre o futuro como profissionais.

Ao pessoal do K219 por dividir as tarefas do laboratório, por discutir e compartilhar resultados e conquistas acerca da pesquisa desenvolvida no LAPAQ.

Aos (ex) colegas de trabalho do Instituto de Química da UFRGS pelo apoio e por tornarem o ambiente de trabalho agradável. Em especial, ao Alex que sempre estava lá quando precisei de um auxílio devido à distância e ao Alan por auxiliar na execução de muitos experimentos e suporte nos equipamentos.

Por fim, aos novos colegas de trabalho da gestão de resíduos da UFSC que entenderam os momentos de ausência e deram o suporte ao setor.

*Los hermanos sean unidos  
Porque esa es la ley primera -  
Tengan unión verdadera  
En cualquier tiempo que sea -  
Porque si entre ellos pelean  
Los devoran los de afuera.*

Extraído do canto “El gaucho Martín Fierro”, poema de José Hernández  
publicado em 1872.

O poema popular é o canto criador da mitologia dos homens bravos do pampa.  
Escrito em estrofes de seis versos, com a métrica própria da “payada”  
(Poesia declamada de improviso, conhecida como trova no Sul do Brasil),  
não respeita a forma culta do espanhol, mas sim, imita o linguajar dos GAÚCHOS!

TCHÊ!

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
2.1	BIODIESEL .....	3
2.1.1	Especificações técnicas do biodiesel.....	5
2.1.2	Caracterização do biodiesel: metais e metalóides.....	9
2.2	ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM FORNO DE GRAFITE (GF AAS).....	14
2.2.1	Aplicações da GF AAS de acordo com técnicas de preparo de amostras.....	16
3	OBJETIVO .....	28
4	MATERIAIS E MÉTODOS .....	29
4.1	INSTRUMENTAÇÃO.....	29
4.2	REAGENTES E SOLUÇÕES .....	32
4.3	AMOSTRA .....	33
4.3.1	Preparo da amostra para decomposição ácida assistida por micro-ondas em sistema fechado (MW-AD).....	33
4.3.2	Preparo da amostra por decomposição por via seca em forno do tipo mufla .....	34
4.3.3	Limpeza do material.....	34
5	RESULTADOS.....	36
5.1	PREPARO DE AMOSTRAS.....	36
5.2	DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM FORNO DE GRAFITE (GF AAS).....	38
5.2.1	Otimização do programa de temperatura para cobre e níquel .....	38
5.3	QUANTIFICAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇOS.....	47
5.4	FIGURAS DE MÉRITO .....	49
5.4.1	Avaliação da exatidão por ensaio de recuperação por adição de analito .....	53
6	CONCLUSÕES .....	55
7	REFERÊNCIAS.....	57

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Reação de transesterificação de triglicerídeos, onde R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> e R<sup>3</sup> são representações de hidrocarbonetos saturados e insaturados de cadeia longa. (adaptado de Meher *et al.*).<sup>6</sup> ..... 3
- Figura 2.** Configuração forno de grafite com plataforma integrada com aquecimento transversal. Adaptada de Skoog *et al.*.<sup>57</sup> ..... 14
- Figura 3.** Cadinho de platina contendo o Biodiesel A (A) à 25°C e (B) após 1 h a 380 °C ... 36
- Figura 4:** Perfil dos sinais de Cu em absorbância para AA (—) e BG (—) para amostra sem adição de analito com preparo por MW-AD, nas condições de temperatura otimizadas. .... 39
- Figura 5:** Perfil dos sinais de Ni em absorbância para AA (—) e BG (—) para amostra sem adição de analito com preparo por MW-AD, nas condições de temperatura otimizadas. .... 39
- Figura 6.** Curvas de temperatura de pirólise e atomização para Cu (—) e para Ni (—) na amostra com adição de analito de 25 µg L<sup>-1</sup> (m<sub>0</sub> = 17 pg) e 50 µg L<sup>-1</sup> (m<sub>0</sub> = 33 pg), respectivamente. .... 40
- Figura 7.** Sinais transientes de Cu em absorbância para AA (—) e BG (•••) para solução padrão de 30 µg L<sup>-1</sup>; e absorbância para AA (—) e BG (—) para amostra com adição de analito de 25 µg L<sup>-1</sup>. Temperatura de pirólise e atomização de 1000 °C e 2000 °C, respectivamente. .... 41
- Figura 8.** Sinais transientes de Ni em absorbância para AA (—) e BG (•••) para solução padrão de 50 µg L<sup>-1</sup>; e absorbância para AA (—) e BG (—) para amostra após decomposição por MW-AD com adição de analito de 50 µg L<sup>-1</sup>. Temperatura de pirólise e atomização de 1100 °C e 2300 °C, respectivamente. .... 42
- Figura 9.** Perfil dos sinais transientes de Cu na amostra com preparo por via seca com adição de analito na temperatura de pirólise: de 1000°C (—); de 800 °C (—); de 600 °C (—); e de 500 °C (—); ..... 44
- Figura 10.** Sinais transientes de Cu para solução padrão de 20 µg L<sup>-1</sup> sem uso de modificador químico (A) e com uso de 5 µg de Pd e 3 µg de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (B). Perfil dos sinais em absorbância para AA (—) e BG (•••) para temperatura de pirólise a 500 °C; e absorbância para AA) (—) e BG (•••) para temperatura de pirólise a 1000 °C. .... 45
- Figura 11.** Fornos de grafite que apresentam desgaste após 10 ciclos (A) e após 30 ciclos (B) com amostra após decomposição por via seca. .... 46

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela I.</b>	Especificação do biodiesel conforme resolução da ANP n° 45 <sup>5</sup> .....	5
<b>Tabela II.</b>	Normas estabelecidas para determinação das concentrações de Ca, K, Na, Mg, P e S ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) no biodiesel por técnicas de espectrometria atômica. <sup>5</sup> .....	11
<b>Tabela III.</b>	Metodologias aplicadas na determinação de elementos traço no biodiesel.....	26
<b>Tabela IV.</b>	Parâmetros instrumentais utilizados na determinação por GF AAS. ....	30
<b>Tabela X.</b>	Programação de temperatura para determinação de <sup>a</sup> Cu e <sup>b</sup> Ni por forno de grafite.....	30
<b>Tabela V.</b>	Parâmetros instrumentais utilizados na determinação por ICP-MS. ....	31
<b>Tabela VI.</b>	Composição das matérias-primas utilizadas para produção do biodiesel empregado neste estudo.....	33
<b>Tabela VII.</b>	Programa de aquecimento do forno de micro-ondas utilizado para a MW-AD. ....	34
<b>Tabela VIII.</b>	Programa do forno mufla utilizado na decomposição do biodiesel.....	34
<b>Tabela IX.</b>	Comparação dos parâmetros de teor de carbono residual (%) e acidez residual ( $\text{mol L}^{-1}$ ) com a literatura após preparo por via seca com uso de 2 g e por MW-AD com uso de 500 mg de biodiesel. (n=3) .....	37
<b>Tabela XI.</b>	Temperaturas de pirólise e atomização otimizadas para determinação de Cu e Ni por GF AAS em relação a literatura .....	43
<b>Tabela XII.</b>	Concentração de Cu e Ni na amostra de biodiesel comercial por GF AAS e ICP-MS com emprego de dois procedimentos de preparo: MW-AD e decomposição por via seca. ....	47
<b>Tabela XIII.</b>	Parâmetros de mérito do método desenvolvido para determinação de Cu e Ni por GF AAS e após decomposição por MW-AD. ....	49
<b>Tabela XIV.</b>	Limites de detecção e quantificação na determinação de Cu por GF AAS com preparo de amostra por via seca utilizando duas equações de cálculo. ....	50
<b>Tabela XV.</b>	Limites de detecção e quantificação na determinação de Sr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, Pb, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn por ICP-MS com preparo por MW-AD.....	52
<b>Tabela XVI.</b>	Ensaio de recuperação de analito para Cu e Ni após decomposição por via seca e MW-AD e determinação por GF AAS. ....	53
<b>Tabela XVII.</b>	Ensaio de recuperação de analito para Cu e Ni Ba, Pb, Cu, Cr, Mn e Ni após decomposição por MW-AD e determinação de por ICP-MS.....	54



## LISTA DE ABREVIATURAS

AA: absorção atômica, do inglês, “*Absorption Atomic*”

AAS: espectrometria de absorção atômica, do inglês, “*atomic absorption spectrometry*”.

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas.

ASTM: Sociedade Americana para Testes e Materiais, do inglês, “*American Society for Testing and Materials*”.

BG: sinal de fundo, do inglês, “*background*”.

CEN: Comitê Europeu de Normalização, do francês, “*Comité Européen de Normalisation*”.

CRM: material de referência certificado, do inglês, “*Certified Reference Material*”.

CV-AAS: espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio, do inglês, “*cold vapor atomic absorption spectrometry*”.

EIEB: extração induzida por quebra de emulsão, do inglês, “*extraction induced by emulsion breaking*”.

EN: Normas Europeias, do francês, “*Normes Européennes*”.

ETV-ICP-MS: espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com vaporização eletrotérmica, do inglês, “*electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry*”.

F AAS: espectrometria de absorção atômica com chama, do inglês, “*flame atomic absorption spectrometry*”.

F AES: espectrometria de emissão atômica com chama, do inglês, “*flame atomic emission spectrometry*”.

FI-CV-AFS: espectrometria de fluorescência atômica com geração de vapor frio por injeção em fluxo, do inglês, “*flow injection by cold vapor generation coupled to atomic fluorescence spectrometry*”.

HG-AAS: Espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos, do inglês, “*hydride generation atomic absorption spectrometry*”.

GF AAS: espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, do inglês, “*graphite furnace atomic absorption spectrometry*”.

HR-CS ET AAS: espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica de alta resolução e fonte contínua, do inglês, “*high resolution continuum source electrothermal atomization atomic absorption spectrometry*”.

IC: cromatografia de íons, do inglês, “*ion chromatography*”.

ICP-MS: espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês, “*inductively coupled plasma mass spectrometry*”.

ICP OES: espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado do inglês, “*inductively coupled plasma optical emission spectrometry*”.

ISO: organização internacional para padronização, do inglês, “*International Organization for Standardization*”.

IUPAC: união internacional de química pura e aplicada, do inglês, “*International Union of Pure and Applied Chemistry*”.

LD: limite de detecção.

LQ: limite de quantificação.

MW: micro-ondas, do inglês, “*microwave*”.

MW-AD: decomposição ácida assistida por micro-ondas em sistema fechado, do inglês, “*microwave-assisted acid digestion*”.

NBR: Norma Brasileira Regulamentadora.

NIST: Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia, do inglês, “*National Institute of Standards and Technology*”.

ppb: partes por bilhão.

ppm: partes por milhão.

RCC: teor de carbono residual, do inglês, “*residual carbon content*”.

RSD: desvio padrão relativo, do inglês, “*relative standard deviation*”.

SD: desvio padrão, do inglês, “*standard deviation*”.

SPE: extração em fase sólida, do inglês, “*solid phase extraction*”.

SPME: microextração em fase sólida, do inglês, “*solid-phase microextraction*”.

TMAH: hidróxido de tetrametilamônio, do inglês, “*tetramethylammonium hydroxide*”.

US: ultrassom, do inglês, “*ultrasound*”.

## RESUMO

Neste trabalho dois métodos de preparo de amostras para decomposição de biodiesel foram avaliados para a posterior determinação de Cu e Ni por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS). O primeiro método consistiu na decomposição ácida assistida por radiação micro-ondas em sistema fechado (MW-AD), que foi realizada com adição de  $\text{HNO}_3$  7 mol  $\text{L}^{-1}$  e 2 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% (m/m). O segundo método de pré-tratamento avaliado foi a decomposição por via seca em forno mufla com programa de aquecimento até a temperatura máxima de 450 °C. O sólido resultante foi dissolvido em  $\text{HNO}_3$  1% (v/v). As temperaturas de pirólise e atomização para a técnica de GF AAS foram, respectivamente, 1000 °C e 2000 °C para Cu, e 1100 °C e 2300 °C para Ni. Os limites de detecção (LD) para Cu e Ni foram de 12,4 e 3,8 ng  $\text{g}^{-1}$  empregando o método de decomposição MW-AD. Enquanto que, para o método de decomposição por via seca os LD foram de 2,8 e 8,3 ng  $\text{g}^{-1}$  para Cu e Ni, respectivamente. A avaliação da exatidão foi efetuada a partir do ensaio de recuperação após adição de analito ao biodiesel. As recuperações foram de 91 e 86% para o método MW-AD para Cu e Ni, respectivamente. Foram observadas perdas por volatilização com o emprego do método de via seca para Cu, com isso, a recuperação foi no máximo de 73%.

**Palavras-chave:** Biodiesel, decomposição por via seca, MW-AD, GF AAS.

## ABSTRACT

In this work, two methods for biodiesel digestion for determination of Cu and Ni by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF AAS) were evaluated. The microwave-assisted acid digestion (MW-AD) with the addition of 7 mol L<sup>-1</sup> of HNO<sub>3</sub> and 2 mL of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% (m/m) was applied to biodiesel digestion. In addition, a dry ash method was applied to biodiesel digestion using a maximum temperature of 450 °C. The inorganic residues were dissolved by addition of 1% (v/v) nitric acid. The optimization of temperature program was performed in the GF AAS for Cu and Ni using a sample with standard addition. The pyrolysis and atomization temperatures were, respectively, 1000 °C and 2000 °C for Cu and 1100 °C and 2300 °C for Ni. The limits of detection for Cu and Ni were 12,4 and 3,8 ng g<sup>-1</sup>, respectively, using a MW-AD method. Using a dry ash method the limits of detection were 2,8 and 8,3 for Cu and Ni, respectively. The recoveries for Cu and Ni after MW-AD method were 91 and 86%, respectively. Using the dry ash method the recovery was 73% for Cu due to sample volatilization losses.

**Keywords:** Biodiesel, dry decomposition, MW-AD, GF AAS.

# 1 INTRODUÇÃO

Nos dias atuais, atividades industriais e outras atividades antropogênicas têm contribuído consideravelmente para problemas relacionados à poluição ambiental. A poluição química ocasionada por espécies inorgânicas está relacionada diretamente com o aumento populacional e conseqüentemente como aumento no consumo de combustíveis. A utilização de combustíveis derivados do petróleo gera um aumento nos impactos ambientais causados pela emissão de carbono. Além disso, o petróleo devido ser de origem fóssil é fonte finita, e interfere significativamente no campo econômico mundial. O esgotamento das reservas mundiais estimula o desenvolvimento e estudo de combustíveis alternativos, como o biodiesel.

O biodiesel representa uma alternativa real para substituição do diesel, pois apresenta vantagens significativas como diminuição de gases poluentes e provém de recursos renováveis. Agência Nacional de Petróleo, Biocombustíveis e Gás Natural (ANP) é o órgão do governo brasileiro responsável por fiscalizar a produção e comercialização do biodiesel no Brasil. O regulamento técnico emitido pelo órgão, visando manter a qualidade do combustível final, estabelece as especificações ao qual o biodiesel deverá ser submetido.

Segundo a ANP é permitido a fabricação de biodiesel a partir de diversas fontes de matérias-primas. A constituição diversificada das fontes de matérias-primas para produção de biodiesel pode conferir contaminação ao produto final por elementos químicos. A determinação de elementos químicos em biodiesel é de grande importância, pois sua presença pode alterar algumas características como redução da estabilidade a oxidação, mesmo em concentrações da ordem de partes por bilhão.

O desenvolvimento de métodos para quantificação de elementos-traço em biodiesel faz-se necessário o uso de técnicas de quantificação de alta sensibilidade e uma etapa prévia de tratamento da amostra eficiente em relação à decomposição da matriz da amostra.

A técnica de espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) destaca-se por ser uma técnica consolidada na determinação de elementos traço bastante explorada na literatura para diversas matrizes e elementos químicos, de alta sensibilidade e possui resistência as interferências do carbono orgânico a partir da aplicação da etapa de pirólise.

O pré-tratamento é uma etapa crucial na determinação de elementos químicos, porém técnicas de preparo de amostras recomendadas pela norma, como diluição por solvente, e o preparo de amostras com uso de emulsões e microemulsões já foram amplamente abordados na literatura. Assim é importante avaliar técnicas amplamente empregadas para outras matrizes e pouco abordadas na literatura para matriz de biodiesel. O preparo de amostras por decomposição por via úmida e via seca destaca-se, visto que a maioria das técnicas de espectrometria atômica faz uso de introdução das amostras em solução.

Desta forma o presente trabalho tem por objetivo avaliar os métodos de preparo de amostras por via úmida e via seca com a posterior quantificação de elementos químicos no biodiesel por GF AAS.

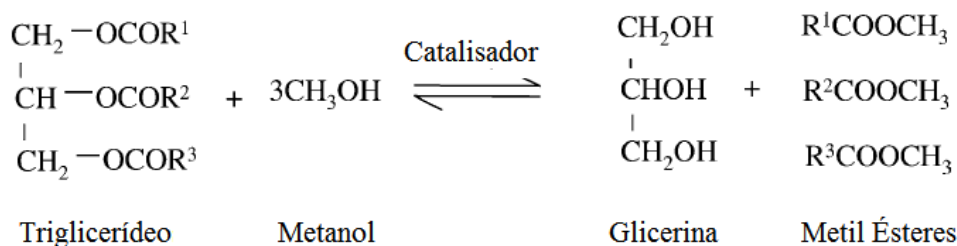
## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 BIODIESEL

Atualmente, o modelo de desenvolvimento econômico é baseado no uso de diferentes fontes de energia especialmente o petróleo e derivados.<sup>1</sup> O crescimento da população mundial e da indústria automobilística influencia diretamente no aumento da demanda energética elevando o consumo de combustíveis que contribuem para o efeito estufa e para poluição ambiental.<sup>2</sup> Neste sentido, a busca por fontes de energia renováveis são de grande interesse tanto para suprir a escassez de combustíveis de origem fóssil como para reduzir a poluição ambiental.<sup>3</sup>

Dentre as opções disponíveis, a produção de biocombustíveis tem tido reconhecimento e incentivos governamentais em diversos países. Nesse contexto, o biodiesel tem sido inserido como um combustível alternativo, principalmente, no ramo dos transportes públicos e de cargas pesadas.<sup>4</sup>

A Agência Nacional do Petróleo (ANP) define o biodiesel como uma mistura de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeias longas derivados de fontes renováveis.<sup>5</sup> O biodiesel é produzido através do processo de transesterificação de óleo vegetal ou gordura animal com álcoois de cadeia curta, preferencialmente metanol, através da catálise alcalina que faz uso de hidróxidos de metais alcalinos ou metais alcalinos terrosos como catalisador (Reação 1).



**Figura 1.** Reação de transesterificação de triglicerídeos, onde R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> e R<sup>3</sup> são representações de hidrocarbonetos saturados e insaturados de cadeia longa. (adaptado de Meher *et al.*).<sup>6</sup>

Como forma de promover o uso desse biocombustível, o governo brasileiro sancionou uma lei em 2005 que introduz o biodiesel na matriz energética do país tornando

obrigatória a sua adição ao diesel.<sup>7</sup> Por meio de resolução da ANP, a mistura óleo diesel/biodiesel é definida como óleo diesel BX, que deve conter biodiesel em proporção definida (X%) segundo legislação em vigor. A partir de 2008, a proporção estabelecida em lei foi de 2%, chamado de óleo diesel B2, posteriormente, a proporção passou a ser de 5%, chamado de óleo diesel B5, e por fim, a partir de 2014 passou a 7%, chamado de óleo diesel B7.<sup>5</sup> Este índice deve ser alterado para 8% até 2017, para 9% até 2018 e para 10% até 2019.<sup>8</sup>

O biodiesel por possuir propriedades físicas similares ao diesel permite sua adição ao combustível petroquímico sem perda de qualidade ou de características para o uso em motores à combustão.<sup>9</sup> Proporciona desempenho equivalente ao uso do diesel devido à alta eficiência de combustão e o alto índice de cetano. Além disso, proporciona menor desgaste das peças aumentando a durabilidade dos motores pois apresenta lubrificidade superior à do diesel. Ainda apresenta vantagens como baixo teor de enxofre e compostos aromáticos reduzindo a emissão de gases nocivos e material particulado (fuligem). O biodiesel é um combustível com potencial de inflamabilidade menor do que o diesel por possuir alto ponto de fulgor, por isso, os riscos de transporte e armazenamento são menores. Em adição, por apresentar maior biodegradabilidade que o diesel pode ser considerado um combustível menos tóxico.<sup>10</sup>

Diversas fontes de matérias-primas podem ser utilizadas para produção de biodiesel, por exemplo, óleos vegetais tais como: de soja, algodão, girassol, canola, amendoim, milho, entre outros.<sup>11</sup> A principal matéria-prima utilizada na produção do biodiesel brasileiro é o óleo de soja.<sup>12</sup> Com o intuito de reduzir os custos de produção do biodiesel a indústria passou a incorporar sebo bovino e gordura suína como fontes de matérias-primas de menor valor agregado. Além disso, programas de sustentabilidade incentivam o uso de óleos residuais provenientes do processo de cocção visando o reaproveitamento deste tipo de resíduo.<sup>13</sup> A variabilidade das fontes utilizadas na produção desse biocombustível e o perfil diversificado de triglicerídeos presentes nas matérias-primas regem as características do produto final,<sup>14</sup> bem como, influenciam diretamente as propriedades físico-químicas do biodiesel produzido.<sup>15</sup>

Considerando o aumento da demanda desse tipo de combustível, produzido a partir de diversas fontes de matérias-primas e diferentes processos de síntese, tornou-se imprescindível monitorar a qualidade do produto final, por isso, se faz necessário um rígido controle de qualidade.



### 2.1.1 Especificações técnicas do biodiesel

O controle de qualidade e comercialização do biodiesel é regido pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. No decreto ficou definido que a ANP é responsável pela fiscalização da produção, distribuição, revenda e comercialização, bem como deve estabelecer parâmetros para o controle de qualidade do biodiesel brasileiro. Dessa forma, o biodiesel comercializado deverá atender à parâmetros estabelecidos em regulamento técnico, parte integrante da resolução da ANP, nº 7, de 20 de março de 2008,<sup>16</sup> e alterada pela resolução da ANP nº 45, de 26 de agosto de 2014.<sup>5</sup> Nessa resolução há descrição das especificações físico-químicas do biodiesel, sendo esses parâmetros associados à qualidade do produto comercial e definidos de acordo com as especificações do regulamento técnico (Tabela I)

**Tabela I.** Especificação do biodiesel conforme resolução da ANP nº 45<sup>5</sup>

<b>CARACTERÍSTICA</b>	<b>LIMITE</b>	<b>UNIDADE</b>
Massa específica a 20° C	850 a 900	kg/m <sup>3</sup>
Viscosidade Cinemática a 40°C	3,0 a 6,0	mm <sup>2</sup> /s
Teor de água, máx.	200	mg/kg
Contaminação Total, máx.	24	mg/kg
Ponto de fulgor, mín.	100	°C
Teor de éster, mín	96,5	% massa
Cinzas sulfatadas, máx.	0,02	% massa
Enxofre total, máx.	10	mg/kg
Sódio + Potássio, máx.	5	mg/kg
Cálcio + Magnésio, máx.	5	mg/kg
Fósforo, máx.	10	mg/kg
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	1	-
Número Cetano	**Anotar	-
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	*	°C
Índice de acidez, máx.	0,5	mg KOH/g
Glicerol livre, máx.	0,02	% massa
Glicerol total, máx.	0,25	% massa
Monoacilglicerol, máx.	0,7	% massa
Diacilglicerol, máx.	0,2	% massa
Triacilglicerol, máx.	0,2	% massa
Metanol e/ou Etanol, máx.	0,2	% massa
Índice de Iodo	**Anotar	g/100g
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	6	H

\*Valores de limite máximo constam na tabela específica da resolução da ANP nº 45.<sup>5</sup> \*\*Anotar: é uma definição da norma, pois não há limite para este parâmetro.

Os ensaios para controle de qualidade de cada um dos itens especificados na Tabela I devem ser executados de acordo com as normativas nacionais da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) ou das normativas internacionais da Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM), da Organização Internacional para Padronização (ISO) e do Comitê Europeu de Normalização (CEN).

Alguns dos parâmetros descritos na Tabela I, como massa específica (densidade), viscosidade, contaminação total, ponto de fulgor, cinzas, teor de enxofre, número de cetano, ponto de entupimento, corrosividade ao cobre e estabilidade à oxidação estão ligados as características do diesel, no intuito de atender os requisitos exigidos para o uso do biocombustível em motores por combustão interna com ignição por compressão, para assim, garantir o desempenho adequado dos veículos.<sup>17,18</sup>

Outros parâmetros igualmente apresentados na Tabela I, como concentração de glicerol livre e total, concentração de mono, di e triglicerídeos, teor de álcool metílico e/ou etílico, teor de água e de ésteres, índice de acidez e de iodo, e as concentrações de alguns elementos (Ca, K, Mg, Na, P e S) remetem às especificidades do biodiesel em relação as matérias-primas, produção e armazenamento.

A massa específica (densidade) é parâmetro que causa interferência na potência dos motores e no rendimento do combustível por quilometragem. O aumento de densidade no biodiesel, por exemplo, acarreta aumento de viscosidade. Este é um parâmetro importante pois influencia a fluidez do combustível e a pulverização durante a ignição. A alta viscosidade dificulta o bombeamento, reduz eficiência de ignição e o funcionamento dos injetores.<sup>19</sup>

O ponto de entupimento de filtro a frio é a menor temperatura na qual o combustível perde fluidez característica que regula a tendência do biodiesel em solidificar. Algumas desvantagens estão relacionadas ao baixo ponto de congelamento pois comprometem o uso do biodiesel em baixa temperatura.<sup>9</sup>

O número de cetano (CN) refere-se ao parâmetro de qualidade de ignição, quanto maior o valor de CN melhor a eficiência de combustão com ignição por compressão. Ésteres de ácidos graxos de cadeias longas e menor número de instaurações das moléculas favorecem que o CN seja maior no biodiesel se comparado ao diesel, ou seja, nesse aspecto o biodiesel apresenta qualidade de combustão por ignição superior ao diesel. Ainda, o biodiesel de origem animal possui CN superior ao do biodiesel de origem vegetal.<sup>20</sup> Já o ponto de fulgor é um parâmetro importante ao considerar a segurança no armazenamento e no transporte do combustível pois avalia a temperatura mínima na

qual o biodiesel torna-se potencialmente inflamável quando em contato com o ar. Neste aspecto o biodiesel possui ponto de fulgor de aproximadamente 40 % superior ao ponto de fulgor do diesel.<sup>19</sup>

O fósforo é proveniente dos fosfolipídios presentes no óleo vegetal e gordura animal, é elemento presente no biodiesel produzido a partir destas matérias-primas. Isto pode ser um aspecto negativo do biodiesel em relação ao diesel que não apresenta mesmo teores de fósforo. A presença do fósforo pode favorecer a formação de sais insolúveis como fosfatos.<sup>21</sup>

Enquanto que o enxofre está presente no diesel em nível superior ao do biodiesel, visto que nos poços petroquímicos há processos de decomposição de fósseis que o enxofre está presente. A presença de enxofre pode favorecer a deposição de sais insolúveis de sulfatos e principalmente favorecer a emissão de gases de enxofre que favorecem o efeito estufa e contaminação ambiental.<sup>11</sup>

O ensaio do teor de cinzas mede a produção de sólidos inorgânicos após a reação de combustão, principalmente, devido à presença de sulfatos de Na e K. Este aspecto é muito importante pois a formação de resíduos poderá provocar entupimento das válvulas de injeção, bem como, comprometer o desempenho do motor.<sup>21</sup>

O biodiesel pode apresentar natureza corrosiva superior ao diesel devido à presença de impurezas. Constituintes como água, metanol, glicerol livre, ácidos graxos não convertidos em ésteres (ácidos graxos livres, do inglês *Free Fat Acids* - FFA) e catalisadores como hidróxidos e metóxidos de Na e Ca, podem ser provenientes do processo de síntese, do baixo rendimento da reação ou da purificação insuficiente do biodiesel.<sup>18</sup>

A presença de água pode promover a reação inversa de transesterificação deslocando o equilíbrio de modo a converter os ésteres do biodiesel em ácidos graxos livres e metanol.<sup>6</sup> Em adição, a umidade favorece a proliferação de micro-organismos que estão relacionados aos processos de degradação do biodiesel.<sup>22</sup>

A glicerina é um coproduto da reação de transesterificação e produtos como mono, di e triglicerídeos são resultantes de uma reação incompleta. Os teores de glicerina livre e teores de glicerídeos devem ser monitorados pois servem para determinar o rendimento da reação de transesterificação. A glicerina total é a soma das concentrações dos glicerídeos e da glicerina livre.

O parâmetro de contaminação total pode identificar materiais em suspensão, turbidez ou sedimentação através de análise preliminar visual ou avaliar a massa de resí-

duos insolúveis retidos por filtração. Esse ensaio evita que os materiais em suspensão provoquem entupimento dos filtros de combustível nos veículos.<sup>21</sup>

Para observar o potencial do biodiesel em causar corrosões em peças metálicas é realizado ensaio de corrosividade ao cobre, que segue procedimento da norma NBR 14359 também utilizada para avaliação de produtos derivados de petróleo. Com tal ensaio é possível mensurar o potencial corrosivo do biodiesel quando armazenado por longos períodos.<sup>23</sup> Nesse ensaio, uma lâmina de cobre permanece imersa sob determinadas condições de tempo e temperatura, sendo que, a corrosão está diretamente relacionada ao potencial de oxidação do biodiesel.

O ensaio de índice de iodo fornece informação sobre o grau de insaturação das cadeias carbônicas do biodiesel. Quanto maior o grau de insaturação maior será a suscetibilidade a oxidação, por consequência menor estabilidade.<sup>24</sup> Na literatura é apresentada a diferença de estabilidade à oxidação de acordo com a fonte de matéria prima utilizada para produção do biodiesel. Por exemplo, o óleo de palma apresenta baixo teor de insaturação e o teor de ácidos graxos saturados acima de 50% do teor total. Enquanto que no óleo de soja o teor de ácidos graxos insaturados é superior a 80%.<sup>18</sup> A composição do óleo de palma, com baixo índice de ácidos graxos insaturados, confere tempo de estabilidade a oxidação quatro vezes superior ao biodiesel produzido a partir do óleo de soja.<sup>25</sup>

O perfil de ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poli-insaturados é heterogêneo entre as diversas fontes de biomassa utilizadas na produção do biodiesel. Knothe, G.<sup>26</sup> comprovou através do monitoramento por <sup>1</sup>H RMN que a composição de ácidos graxos do biodiesel se modifica de ácidos graxos poli-insaturados para monoinsaturados ou saturados quando é submetido ao ensaio de estabilidade, referente a norma EN 14112. Este fato pode ser justificado pela clivagem das cadeias insaturadas, resultando em ácidos graxos de cadeia mais curta ou saturação de espécies insaturadas.

As matérias-primas alteram a qualidade do produto final.<sup>27</sup> Na comparação entre o emprego de matérias-primas animal ou vegetal, o biodiesel produzido a partir de óleo vegetal possui maior resistência a oxidação devido à presença de antioxidantes naturais como os tocoferóis.<sup>28</sup>

A gordura animal e o óleo residual do processo de cocção possuem concentrações de ácidos graxos livres acima das demais matérias-primas. O óleo residual do processo de cocção passa por condições extremas de temperatura que induzem processos térmicos de degradação. Já a gordura animal é matéria-prima secundária de abatedouros

resultando em produto de baixa qualidade, visto que a gordura bovina é um material a ser descartado e pode sofrer contaminação durante o armazenamento. O uso de matérias-primas de menor qualidade pode colaborar para o aumento do número de impurezas, pode favorecer os processos oxidativos do biodiesel e ainda promover corrosão das tubulações e tanques de armazenamento.

### 2.1.2 Caracterização do biodiesel: metais e metalóides

Conforme discutido acima o tipo de matérias-primas utilizadas e a forma de processamento podem provocar contaminação do produto final. Desta forma, a estabilidade, desempenho dos motores e a poluição podem ser significativamente afetadas de acordo com o grau de contaminação do biodiesel. Assim, a determinação de metais e metalóides em nível de traços (ppm e ppb) é um importante aspecto relacionado ao controle de qualidade desse tipo de combustível.

A determinação das concentrações de Ca, K, Mg e Na, como parâmetro de qualidade ocorre devido a inserção desses elementos no processamento do biodiesel. O K e Na são inseridos no processo de produção do biodiesel sob forma de hidróxidos e metóxidos usados como catalisadores da reação de transesterificação empregada industrialmente por meio de catálise alcalina (**Figura 1.**). O Ca e Mg podem ser incorporados no processo de lavagem de tanques de armazenamento (dureza da água) ou pelo uso de agentes secantes na remoção da água residual do processo de lavagem. Estes elementos podem estar associados às reações químicas indesejáveis que promovem a degradação do biodiesel, formação de depósitos em tanques de armazenamento, sabões ou gomas, e podem causar entupimento nas tubulações e engrenagens dos motores dos veículos. Por isso, a determinação da concentração destes elementos está dentre os parâmetros exigidos no controle de qualidade do biodiesel brasileiro.<sup>29,30</sup>

A legislação brasileira baseia-se em normas específicas para a determinação destes elementos químicos que estabelecem o uso das técnicas de espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS) e espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).<sup>5</sup> Estas técnicas apresentam vantagens significativas como simplicidade e relativo baixo custo de operação. Especificamente, a técnica de ICP OES possui elevada sensibilidade, caráter multielementar e ampla faixa linear. Na

Tabela II foi feita uma compilação das normas técnicas brasileira e europeias recomendadas para a quantificação de Ca, K, Na, Mg, P e S em biodiesel.

**Tabela II.** Normas estabelecidas para determinação das concentrações de Ca, K, Na, Mg, P e S ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) no biodiesel por técnicas de espectrometria atômica.<sup>5</sup>

ABNT	Método		Título	Elemento
	ASTM	EN		
-	-	EN 16294	Produtos derivados, do petróleo, de óleos e gorduras - Determinação do teor de fósforo por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)	P
-	-	EN 14107		
-	ASTM D4951	-	Determinação de elementos aditivos em óleos lubrificantes por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)	P
NBR 15553	-	-	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação das concentrações de cálcio, magnésio, sódio, fósforo e potássio por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)	Ca, Mg, Na, K, P
NBR 15554	-	EN 14108	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação do teor de sódio por espectrometria de absorção atômica com chama	Na
NBR 15555	-	EN 14109	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação do teor de potássio por espectrometria de absorção atômica com chama	K
NBR 15556	-	EN 14538	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação do teor de sódio, potássio, magnésio e cálcio por espectrometria de absorção atômica com chama	Ca, Mg, Na, K
NBR 15867	-	-	Biodiesel - Determinação do teor de enxofre por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)	S

No que diz respeito ao desenvolvimento de metodologias para caracterização de metais e metalóides presentes em biocombustíveis, além dos elementos em nível de partes por milhão (ppm), como Ca, K, Mg, Na, P e S, tem recebido destaque a determinação de elementos em nível de partes por bilhão (ppb). Para elementos majoritários já existe legislação específica, com descrição de normas e metodologias recomendadas. Porém, para elementos presentes em concentrações da ordem de ppb, ainda não há regulamentação específica.<sup>31</sup> Problemas relacionados à presença de elementos químicos como Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, entre outros, no biodiesel não receberam a devida atenção dos órgãos governamentais.<sup>32</sup>

Apesar da baixa concentração, alguns elementos químicos podem prejudicar a qualidade do biodiesel, bem como diminuir a eficiência do processo de síntese. Processos oxidativos de degradação do biodiesel induzido por contaminantes podem promover o desgaste de componentes metálicos dos tanques de armazenamento, processamento e dos motores. Além disso, podem influenciar o desempenho do motor à combustão com o consequente aumento da poluição ambiental.<sup>21,33,34</sup>

O estudo realizado por Ghisi, M.<sup>35</sup> observou que metais como Cu e Fe presentes no biodiesel com concentração em nível de  $\mu\text{g g}^{-1}$  diminuem significativamente o período de indução, parâmetro utilizado para descrever a estabilidade oxidativa do biodiesel. Para isso, foi realizada a comparação do efeito na estabilidade oxidativa entre biodiesel na ausência e na presença destes elementos. Os resultados indicaram que houve redução no período de indução de cerca de 40% para adição de Cu e de 90% para adição de Fe quando o biodiesel foi estocado por 2 dias com concentrações iguais ou superiores a  $3 \mu\text{g g}^{-1}$ . Adicionalmente, foi possível afirmar que o Fe possui maior influência do que o Cu sobre processo de oxidação do biodiesel. A relação entre Cu e Fe para a redução do período de indução se manteve independente em relação à concentração dos mesmos. Em relação ao tempo de armazenamento foi observado que a indução à oxidação na presença de Fe ocorre em períodos curtos de armazenamento (inferior a 2 dias) enquanto que, para presença de Cu houve a redução do período de indução para períodos acima de 2 dias. O fato de não apresentar variação significativa entre as diferentes concentrações permite concluir que há um efeito catalítico destes metais para induzir a oxidação do biodiesel. A partir de uma concentração mínima de  $3 \mu\text{g g}^{-1}$  de Cu e Fe o biodiesel já sofre alterações quanto a sua estabilidade com o subsequente aumento de degradação durante o período de armazenamento.



Este mesmo comportamento de redução da estabilidade oxidativa foi observado para presença de Ni, Mn e Co, além de Fe e Cu. Sarin *et al.*<sup>36</sup> observaram a redução no período de indução para todos esses elementos em concentração maior que  $1,5 \mu\text{g g}^{-1}$ . A partir da concentração de  $1,5 \mu\text{g g}^{-1}$  o efeito no período de indução permanece o mesmo corroborando com o que foi relatado anteriormente a respeito do efeito catalítico induzido pela presença de metais. Acima de determinada concentração de metal há um efeito catalítico que favorece a oxidação do biodiesel.

Estes elementos podem ser incorporados ao biodiesel de origem vegetal devido à composição natural dos grãos,<sup>37</sup> composição natural do solo,<sup>38</sup> ou ainda pela contaminação durante o processo de cultivo com o uso fertilizantes e demais insumos agrícolas.<sup>39</sup> Cabe destacar que, a contaminação poderá ainda ocorrer durante o processo de produção do biodiesel pelo emprego de aditivos químicos<sup>40</sup> ou lixiviação de superfícies metálicas das tubulações, reatores e reservatórios de armazenamento.<sup>41</sup> Dentre os elementos químicos que poderão ser lixiviados estão aqueles que compõem as principais ligas metálicas, como por exemplo, Al, Cu, Fe, Cr, Ni e V.<sup>18,42</sup>

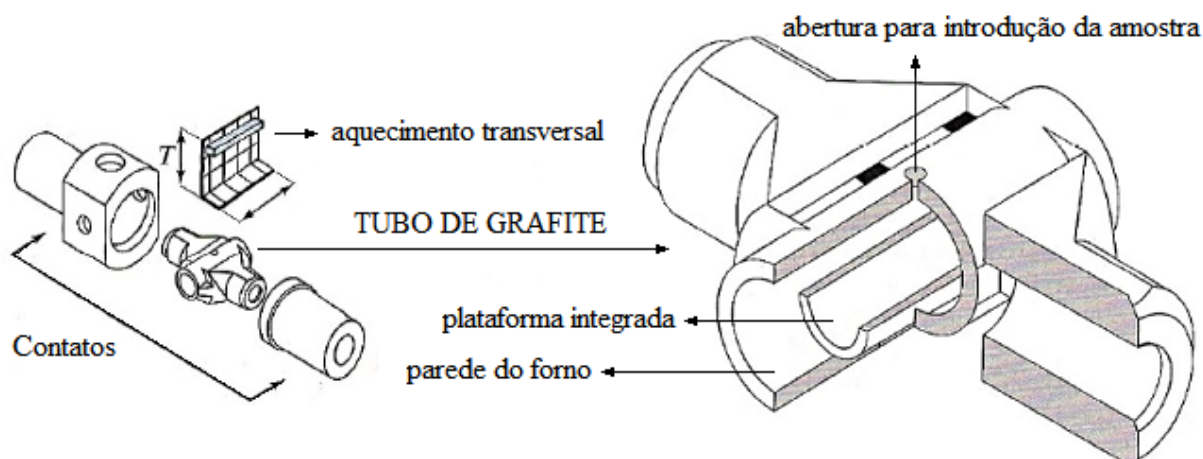
Gallina *et al.*<sup>43</sup> realizaram experimentos de imersão de lâminas de ligas metálicas no biodiesel, conforme ABNT NBR 14359. Os autores observaram que após tempo de imersão, metais como Cu e Cr são incorporados ao biocombustível durante a estocagem. Os ensaios de imersão foram realizados com duração de 3 h e 72 h, para cobre e aço, respectivamente. A migração do cromo da lâmina de aço inoxidável para o biodiesel foi comprovada pelo aumento sucessivo da concentração de Cr nas alíquotas em diferentes tempos de estocagem. Os autores relataram a problemática da oxidação causada pelo metal e a justificativa do elemento químico ser incorporado ao biodiesel após determinado tempo de estocagem.

Visto o problema causado pela presença de elementos químicos no biodiesel é imprescindível realizar o controle de elementos traço nesse biocombustível. Para realizar este a determinação de elementos traço no biodiesel é necessário desenvolver uma metodologia que faz uso técnicas de espectrometria atômica de alta sensibilidade. No presente trabalho será destaca a técnica de espectrometria atômica com forno de grafite (GF AAS).

## 2.2 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM FORNO DE GRAFITE (GF AAS)

A espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) é uma técnica analítica bem estabelecida.<sup>44-51</sup> Tem sido destaque dentre as técnicas de espectrometria atômica para determinação de contaminantes em nível de traço.<sup>31,52-56</sup>

Na GF AAS a amostra é introduzida diretamente no interior de um tubo de grafite com auxílio de um pipetador ou por meio de acessório para introdução de amostras sólidas, quando a amostra é previamente pesada em uma plataforma, e posteriormente é introduzida no interior do tubo. O tubo de grafite é sustentado por dois contatos de grafite como mostra a Figura 2. A aplicação de uma corrente elétrica nos contatos promove o aquecimento do tubo de grafite.<sup>47</sup>



**Figura 2.** Configuração forno de grafite com plataforma integrada com aquecimento transversal. Adaptada de Skoog *et al.*<sup>57</sup>

O aquecimento do tubo ocorre de forma gradativa em quatro etapas distintas: secagem, pirólise, atomização e por fim limpeza (*clean out*). Na etapa de secagem, o tubo é aquecido para promover a evaporação do solvente de acordo com ponto de ebulição do mesmo. Na etapa de pirólise os componentes da matriz da amostra deverão ser eliminados, a uma temperatura inferior a temperatura de volatilização do elemento. Na etapa de atomização, onde é feita a leitura, a temperatura do tubo favorece a formação de átomos no estado fundamental, havendo a absorção da radiação emitida por uma fonte. E a etapa de limpeza tem por finalidade a remoção de resíduos que por ventura te-

nam permanecido no forno após etapa de atomização. Etapas fundamentais podem conter sub etapas dependendo da complexidade da matriz ou tipo do analito.

Como a amostra é introduzida diretamente do tubo, a técnica de GF AAS está sujeita a interferências dos componentes da matriz e da não volatilização efetiva dos elementos por interferência química ou física. Em 1981, para melhorar as condições para uso da técnica de GF AAS Slavin, Carnrick e Manning<sup>58</sup> estudaram as condições fundamentais para uso da instrumentação do espectrômetro com forno de grafite, conhecido como parâmetros STPF (*stabilized temperature platform furnace*), resumidamente consiste em:

- Etapa de atomização com aquecimento rápido e com o uso de uma plataforma integrada, para proceder a atomização em uma atmosfera isotérmica no tempo e no espaço;
- Uso de modificadores químicos para aumentar volatilidade da matriz e a estabilidade térmica do analito;
- Uso de corretores de fundo para minimização das interferências físicas e/ou espectrais;
- Aquisição de sinal integrado, ou seja, leitura da área do sinal transiente, visto que a cinética de atomização influencia o sinal analítico;
- “*Stop-Flow*” durante a etapa de atomização para minimizar a difusão dos analitos aumentando o tempo de residência da nuvem atômica no interior do tubo;
- Tubo de grafite recoberto com grafite pirolítico, diminuindo a porosidade do grafite;

A atomização deverá ocorrer de forma instantânea e sem fluxo de gás de proteção de modo que o maior percentual populacional de átomos esteja no estado fundamental. O uso de modificadores químicos diminui drasticamente as interferências da matriz, pois envolve ação na remoção da matriz ou auxilia a permanência elemento no atomizador para favorecer o mecanismo de atomização. Uma temperatura de pirólise efetiva diminui a possibilidade de interferência química e reduz a magnitude do sinal de fundo.<sup>59</sup> Modificadores devem apresentar características de ser efetivo para o maior número de elementos, não reduzir a vida útil do forno de grafite e levar a atenuação do sinal de fundo, entre outras características. Schlemmer e Welz propuseram uma mistura de Pd e Mg como modificador universal adequado aplicáveis a 20 elementos com tem-

peraturas de pirólise entre 900 °C e 1400 °C, e temperaturas de atomização em torno de 2000 °C.<sup>60</sup>

Os corretores de fundo como os de Efeito Zeeman corrigem o sinal de absorbância devido as interferências físicas, que ocorrem devido a projeção de partículas no interior do tubo de grafite, ou interferências espectrais devido a absorbância de compostos moleculares que absorvem a radiação proveniente da fonte.

Dentre as principais vantagens da espectrometria de absorção atômica com forno de grafite estão a elevada sensibilidade para determinação de elementos em concentrações em nível de ppb e a remoção da matriz geralmente na etapa de pirólise sem o prévio tratamento da amostra.<sup>61,62</sup>

Dentre os métodos de preparo de amostras utilizados na etapa prévia para quantificação de metais no biodiesel utilizando GF AAS merecem destaque metodologias de com uso da diluição com solvente orgânico e preparo por formação de emulsão ou microemulsão. Estas técnicas proporcionam a introdução da amostra de forma direta no equipamento de espectrometria de absorção atômica, bem como preparo que promove a remoção dos analitos do meio orgânico para o meio aquoso, como técnicas de extração.

Outros métodos aplicados no preparo promovem a remoção da matriz da amostra como a técnica de decomposição em sistema aberto por via seca e a decomposição ácida assistida por radiação micro-ondas em sistema fechado (MW-AD). Estas técnicas promovem a remoção da matriz possibilitam a introdução da amostra na forma de solução e diminuem a possibilidade de ocorrer interferências durante a etapa de quantificação.<sup>63</sup>

No contexto do presente estudo serão discutidas as principais técnicas de preparo de amostras aplicadas ao biodiesel abordadas na literatura.

### **2.2.1 Aplicações da GF AAS de acordo com técnicas de preparo de amostras**

A discussão das diferentes técnicas de preparo combinada a etapa de quantificação por GF AAS procura abordar aspectos importantes das técnicas de preparo para determinação de elementos químicos que não estão presentes nas normas, como Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Hg, Pb e Tl, que possam estar presentes no biodiesel com concentrações em nível de ppb ( $\text{ng g}^{-1}$ ).

### 2.2.1.1 *Diluição com solvente orgânico*

A diluição com solvente orgânico é um método relativamente simples que permite utilização rotineira no controle dos elementos químicos em biodiesel por técnicas de espectrometria atômica.<sup>30</sup> A ANP estabelece os limites aceitáveis dos parâmetros de controle de qualidade e descreve a regulamentação técnica. Esta regulamentação recomenda o uso de normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais da Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM), da Organização Internacional para Padronização (ISO) e do Comitê Europeu de Normalização (CEN) para quantificação dos elementos químicos em biodiesel com o uso da diluição com solvente orgânico como etapa de pré-tratamento da amostra. Contudo, alguns inconvenientes são observados na utilização desta metodologia, já que a detecção dos elementos químicos em biodiesel por F AAS e ICP OES exige uma etapa de calibração com o uso de soluções de referência em solventes orgânicos ou matrizes oleosas.<sup>64</sup>

A introdução da amostra nas técnicas de F AAS e ICP OES é feita por sistema de nebulização pneumática. As propriedades físicas das soluções como viscosidade, tensão superficial e densidade afetam significativamente a eficiência da nebulização. A alteração da eficiência de nebulização e interferências associadas à presença do carbono orgânico na fonte de excitação/ionização, bem como interferência espectral por conta das linhas de emissão do carbono são problemas observados que podem comprometer a precisão e a exatidão dos resultados.

Soluções em fase orgânica, geralmente, apresentam menor viscosidade e densidade. Quanto menos viscosa a solução maior será a carga de matéria orgânica introduzida na fonte de ionização/excitação pois há aumento considerável no percentual de amostra nebulizada, se comparado ao uso de amostras em solução aquosa. Entretanto, a presença do carbono na fonte traz problemas como desestabilização ou até extinção do plasma.<sup>65</sup>

No sentido de contornar os problemas associados à introdução de solvente orgânico no plasma, modificações são necessárias como uso de micronebulizadores e câmaras de nebulização refrigeradas. Estes acessórios são recomendados para reduzir a quantidade de carbono orgânico no plasma. Em contrapartida, nestes casos é observada uma redução significativa da sensibilidade, sendo este fator limitante para determinação de

elementos-traço em biodiesel. Além disso, a adição de oxigênio como gás auxiliar no plasma de argônio é importante para evitar a deposição de resíduos de carbono no tubo injetor.<sup>66</sup>

Adicionalmente, o uso do procedimento da diluição em solvente orgânico pode provocar perdas por adsorção na etapa de pré-tratamento, alteração da concentração dos analitos por volatilização do solvente e exigir o emprego de soluções de referência com matriz equivalente à amostra na etapa de calibração. Além disso, a manipulação de solventes orgânicos é mais complexa quando comparada à manipulação de soluções aquosas.<sup>46</sup>

Dentre os trabalhos abordados na literatura o único trabalho que aborda a quantificação de elementos diferentes dos relacionados as normas de controle de qualidade do biodiesel e que não aplicam somente xileno e tolueno,<sup>67</sup> foi o realizado por Quadros *et al.*<sup>68</sup> Teve por objetivo avaliar o efeito de matriz no preparo por diluição com etanol, propondo um método para determinação de Al, Cu, Fe e Mn com a etapa de quantificação por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica de alta resolução e fonte contínua (HR-CS ET AAS). As concentrações destes elementos variaram na faixa de 3 a 13 ng g<sup>-1</sup>. A temperatura de pirólise utilizada para todos os elementos foi de 1000 °C. A temperatura de atomização para determinação de Cu, Fe e Mn foi de 2300 °C, sem emprego de modificador químico. Enquanto que, para o Al a temperatura de atomização foi de 2500 °C, com emprego de Zr como modificador químico. Foram obtidas sensibilidades similares à literatura para todos os elementos entre diversas estratégias de calibração (em meio aquoso, em etanol e por adição de padrão). Como não houve diferença significativa entre as técnicas de calibração avaliadas, a calibração externa em meio aquoso foi utilizada. Os LD foram entre 3 e 15 ng g<sup>-1</sup> e as recuperações de 90 a 108%.

Apesar da praticidade na aplicação do preparo por diluição com solventes, como discutido anteriormente, o solvente pode trazer alguns problemas quanto a precisão da metodologia.<sup>65</sup> Um exemplo é baixa estabilidade do plasma ou chama na presença do solvente, perda de sensibilidade depois de determinado tempo devido ao depósito de carbono nos componentes dos equipamento de ICP OES e F AAS.<sup>32</sup> Visto a dificuldade em relação à volatilidade do solvente, adsorção do analito na parede do recipiente, entre outros.

### 2.2.1.2 Sistemas dispersivos (Emulsão e Microemulsão)

Como alternativa para a etapa de preparo de amostra, foi estudado extensivamente as técnicas que utilizam sistemas dispersivos, como emulsões e microemulsões, para o pré-tratamento. Em termos práticos as emulsões são formadas somente pela utilização de energia mecânica, por meio de agitação, sendo estáveis por determinado intervalo de tempo, como por exemplo horas. Porém a formação de emulsão é favorecida cineticamente e desfavorecida termodinamicamente.<sup>69</sup> Enquanto que as microemulsões são formadas espontaneamente e possuem estabilidade por tempo indefinido.<sup>70</sup>

A emulsão pode ser definida como um sistema obtido pela dispersão de gotas de um líquido (dispersante) em outro imiscível (meio de dispersão ou fase contínua). É um sistema de duas fases que não é termodinamicamente estável, mas pode ser homogênea durante um período de tempo, quando se utiliza alguma energia mecânica. A formação de emulsão pode ser facilitada pelo uso de surfactantes reduzindo a tensão superficial permitindo maior interação entre as fases. Existem emulsões do tipo óleo em água, quando o óleo ou combustível está disperso na fase aquosa estabilizada pelo surfactante.

O sistema emulsificado, óleo em água, quando devidamente estabilizado permite utilização em técnicas como F AAS, GF AAS, ICP OES, entre outras.<sup>69</sup> A formação de emulsão possui a vantagem de utilizar soluções de referência que estejam em meio aquoso sem a necessidade do uso de padrões em solvente orgânico para calibração do equipamento.

As microemulsões são dispersões termodinamicamente estáveis. A microemulsão pode ser formada por mistura de três componentes: amostra, solvente ou surfactante, em meio aquoso. Apenas uma pequena agitação é suficiente para formar as microemulsões. Em termo de aplicação em técnicas analíticas uma mistura da proporção ideal de componentes forma um sistema homogêneo e estável por longo período, contendo a fase aquosa e orgânica.<sup>70</sup>

Para comparação do preparo por diluição em n-propanol e preparo por formação por emulsão, Chaves *et al.*<sup>71</sup> utilizaram as técnicas de quantificação GF AAS e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com vaporização eletrotérmica (ETV-ICP-MS) para determinação de Co, Cu, Fe, Mn, Ni e V. Para auxiliar a formação de emulsão, a amostra foi submetida a incidência de ultrassom por 15 min, pois a agitação mecânica favorece a formação do sistema emulsionado.<sup>69</sup> Para o sistema ETV-ICP-MS as temperaturas de pirólise e vaporização foram, respectivamente, de 800 °C e 2500

°C com uso de Rh como padrão interno e Pd como modificador químico. No sistema GF AAS, as temperaturas de pirólise foram de 800 °C para Co, Cu, Mn, Ni e V e 1000 °C para Fe. As temperaturas de atomização foram 2300 °C para Cu, Fe e Mn, 2500 °C para Co e 2650 °C para Ni e V. O modificador químico  $Mg(NO_3)_2$  foi usado para quantificar Mn, enquanto que para os demais elementos não foi utilizado modificador. As concentrações por ETV-ICP-MS foram abaixo do LD para Co e V, e na faixa de 0,005 a 0,375  $\mu g g^{-1}$  para Cu, Fe, Mn e Ni. Os LD foram na faixa de 0,3 a 3  $ng g^{-1}$  significativamente inferiores ao citado na literatura quando se utiliza GF AAS e ICP OES. Os resultados obtidos para determinação de Co, Ni e V por GF AAS foram comparados aos resultados obtidos por ETV-ICP-MS não apresentaram diferença significativa em relação ao valor concentração do material de referência certificado (NIST 1634c) para óleo combustível. As concentrações obtidas por ETV-ICP-MS estão em concordância com os resultados em concentração obtidos por GF AAS de acordo com aplicação do teste-*t* pareado. No desenvolvimento de metodologia analítica, o princípio de aquecimento eletrotérmico possui um caráter efetivo para a remoção da matriz e redução das interferências relacionadas a composição da amostra.

Na literatura há poucos trabalhos que descrevem a quantificação de Hg no biodiesel, apesar de resultados em nível de ppb no óleo vegetal.<sup>72</sup> Por isso Aranda *et al.*<sup>73,74</sup> desenvolveram metodologia aplicando preparo por emulsão para quantificar Hg inorgânico e o total presente no biodiesel. O iso-propanol foi utilizado como um co-surfactante e a amostra foi sonicada em banho de ultrassom, dois parâmetros adicionais em relação aos outros trabalhos. A metodologia proposta por formação de emulsão foi comparada ao preparo por MW-AD. Para as determinações em GF AAS foram utilizadas temperaturas de pirólise de 650 °C e 900 °C e atomização de 2000 °C e 1800 °C para Hg e Cd, respectivamente. As concentrações determinadas na amostra de biodiesel para Hg e Cd foram de 0,0232  $\mu g g^{-1}$  e 0,0483  $ng g^{-1}$ , respectivamente. Os LD foram satisfatórios em relação ao citado na literatura, para Cd 0,3  $ng g^{-1}$  e para Hg 10,2  $ng g^{-1}$ , corroborando com a redução do efeito de matriz pela aplicação da técnica de GF AAS.

Uma aplicação do preparo por microemulsão com a etapa de determinação por GF AAS foi proposto por Silva *et al.*<sup>52</sup> que estudaram determinação de Cd, Pb e Tl avaliando diferentes métodos de calibração. No estudo, o equipamento foi calibrado com: padrões em meio aquoso, como com ajuste de matriz (base oleosa) e por adição de padrão. Não houve diferença significativa, entre os três métodos de calibração, mas os



pesquisadores optaram por corrigir interferências e escolheram a técnica de calibração com ajuste de matriz. A escolha pela etapa de calibração com a base oleosa para simular a matriz acaba sendo contraditória com as vantagens associadas à técnica de GF AAS, principalmente, para remoção da matriz orgânica.

Em estudos posteriores, Lobo *et al.*<sup>31</sup> avaliaram o uso de microemulsão para o preparo de amostra e posterior quantificação por GF AAS, nesse caso, adição de analito como forma de calibração para determinar de Cd e Ni. A concentração de Ni foi inferior ao LD de 0,20  $\mu\text{g g}^{-1}$ . As concentrações de Cd são consideradas elevadas se comparadas com os dados da literatura, na faixa de concentração de 0,20 a 2,40  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

Lima *et al.*<sup>75</sup> compararam o emprego de microemulsão ao preparo por MW-AD na determinação de Cd em biodiesel. O preparo por microemulsão e quantificação por GF AAS foram comparados ao preparo por MW-AD e quantificação por ICP-MS. A comparação foi estudada através de tratamento estatístico (teste *t*-pareado). Como não houve diferença significativa entre as metodologias (com 95% de confiança) é possível afirmar que a etapa de pirólise no GF AAS foi efetiva mesmo utilizando a microemulsão. Assim a quantificação por GF AAS com preparo por microemulsão pode ser considerado equivalente a metodologia por decomposição por MW-AD e ICP-MS. Porém, a desvantagem apresentada no estudo é relativa à estabilidade da microemulsão de até 240 min. Este resultado difere de considerações que ressaltam a grande estabilidade de microemulsões.

De maneira geral, a literatura traz inúmeros trabalhos com uso de emulsão e microemulsão como técnica de preparo para o biodiesel. O fator de estabilidade é importante do ponto de vista analítico e a condição final da amostra após o preparo deve ser suficiente para permitir a determinação de um elemento químico por meio de técnicas analíticas. Neste contexto o preparo por sistemas dispersivos foi bastante estudado e discutido, porém outras técnicas de preparo como extração e técnicas de decomposição podem trazer benefícios como redução nas interferências provenientes da matriz.

### 2.2.1.3 Extração

Os procedimentos que se baseiam no princípio da extração têm por finalidade remover os analitos da matriz e extraí-los para um meio que possibilite quantificar de acordo com técnica analítica escolhida. No caso do biodiesel, como a maioria dos equipamentos de espectrometria atômica possuem um sistema de introdução de amostra na forma de soluções aquosas, é de interesse extrair os elementos químicos da matriz oleosa para meio aquoso.

De modo a propor um procedimento de preparo de amostra por extração, Pereira *et al.*<sup>76</sup> realizaram estudo com preparo de amostra por extração induzida por quebra de emulsão (EIEB) para quantificação de Cu, Mn e Ni por GF AAS. A extração consiste em misturar 5 mL de biodiesel à 1 mL de Triton X-100 7% (m/v) e 10% (v/v) de HNO<sub>3</sub>. As temperaturas de pirólise e atomização foram, respectivamente, 1000 °C e 2300 °C para Cu, 1300 °C e 2300 °C para Mn, e 1400 °C e 2500 °C para Ni. O estudo permitiu concluir que a concentração de ácido influenciou somente os resultados para Ni, enquanto que a influência do extrator foi mais evidente para o Cu. O preparo de amostra consistiu em extrair os analitos da fase oleosa para fase aquosa facilitando a etapa de calibração e quantificação, sem interferências da matriz desde que os analitos sejam transferidos na sua totalidade para fase aquosa. Uma vantagem da extração foi fator de pré-concentração de cerca de 5 vezes devido a afinidade maior dos cátions metálicos pelo meio ácido (meio extrator).

A aplicação de técnicas de extração voltadas ao preparo de amostra para posterior quantificação por técnicas de espectrometria atômica tem sido pouco explorada na literatura, e poderiam receber mais atenção.

Já as técnicas de decomposição via seca e via úmida são difundidas em diversas aplicações para o preparo de amostras e posterior determinação por espectrometria atômica, mas muito pouco exploradas para decomposição de biodiesel. A decomposição da amostra normalmente resulta em soluções aquosas, isto facilita o manuseio e preparo de soluções para as técnicas de espectrometria atômica e ainda possibilita que a etapa de calibração seja realizada utilizando soluções aquosas.<sup>77</sup>

#### 2.2.1.4 Decomposição em sistema aberto por via seca

A decomposição por via seca consiste na calcinação, fusão e combustão de uma amostra, com auxílio de um forno mufla. A decomposição da amostra ocorre com um programa de temperatura em que ocorre a combustão da amostra devido a presença de oxigênio e em um sistema aberto ou apenas pela degradação amostra em sistema fechado. Devido a maior exposição ao ambiente os sistemas abertos estão mais sujeitos à contaminação ou perdas, porém o sistema aberto é mais simples e mais acessível do que os sistemas fechados.

O princípio deste preparo de amostra é remover a matriz orgânica e resultar na formação de sais solúveis.<sup>78</sup> Uma das vantagens da via seca é o uso de maior massa amostra, cerca de até 2 g, acima da massa utilizada em outros procedimentos de preparo como MW-AD. O fator de massa pode favorecer a determinação de elementos em nível de traço em ppm ou até ppb. A dissolução de sais formados pode ser efetuada utilizando pequenos volumes e ácidos diluídos, o que permite uso em técnicas de quantificação mais sensíveis à concentração ácida residual. A decomposição por via seca possui teor de carbono inferior ao preparo por diluição com solvente, emulsão e microemulsão por exemplo.

A literatura ainda é pobre de trabalhos que utilizam a decomposição por via seca para determinação de elementos traço no biodiesel, porém Oliveira *et al.*<sup>55</sup> utilizaram um procedimento de decomposição por via seca para a determinação de Na no biodiesel por F AES. A amostra foi pesada diretamente em um recipiente adequado, cerca de 0,5 g de biodiesel foi aquecida em forno mufla. Os sólidos residuais foram dissolvidos com HNO<sub>3</sub> 1% (v/v), transferidos quantitativamente e avolumados a 100 mL. O LD foi de 4,3 µg g<sup>-1</sup>. A precisão do método foi verificada por meio de testes de adição de padrão e a as recuperações variaram de 93% a 110%. Uma das vantagens do preparo por via seca é possibilidade de utilizar massa de amostra acima de 0,5 g.

A decomposição via seca possui desvantagens no que se refere a perda por volatilidade devido a altas temperaturas. As perdas ocorrem devido a formação de espécies inorgânicas voláteis. Mas a decomposição em sistema aberto por via seca combinada a determinação por GF AAS ganha espaço pela ausência de estudos na literatura de preparo que estudem este procedimento para amostra de biodiesel.

### 2.2.1.5 Decomposição ácida assistida por radiação micro-ondas em sistema fechado

Na decomposição por via úmida, faz-se uso de ácidos inorgânicos ou agentes oxidantes e/ou misturas destes para a decomposição da amostra. Este preparo faz uso de aquecimento da amostra na presença de uma solução ou mistura de reagentes em sistemas abertos ou fechados. O aquecimento ocorre por meio de um digestor com radiação micro-ondas, por exemplo, decomposição ácida assistida por MW.<sup>79</sup> Abaixo seguem trabalhos com preparo de amostra por MW-AD relacionados ao biodiesel e matrizes similares para produção do biodiesel, como por exemplo, óleo vegetal<sup>80,81,82</sup>

Chaves *et al.*<sup>80</sup> estudaram a MW-AD como preparo de amostra na determinação de contaminantes em nível de traço em tecido vegetal que são empregados na produção do biodiesel. Foi realizada determinação de Al, Ba, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sr e Zn por ICP-MS. O preparo de amostra consistiu em 5,0 g de óleo vegetal, 3 mL de HNO<sub>3</sub> 65% (m/m) e 1,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% (m/m), para um volume final de 14 mL, após otimização das condições experimentais por análise multivariada. Um programa de potência foi ajustado no digestor de MW, que consiste em estágios até atingir potência máxima de 500 W. É relatado problemas de decomposição incompleta pois durante a execução do programa frascos digestores quebraram. As concentrações de Ba, Co, Ga, Ni e Mo foram na faixa de concentração de 0,5 a 5 µg g<sup>-1</sup>, enquanto que a concentração de Al, Cu, Mn, Rb e Sr foi na faixa de concentração de 5 a 25 µg g<sup>-1</sup>. De maneira geral, as concentrações em µg g<sup>-1</sup> corroboram com a possibilidade de contaminação do biodiesel por elementos químicos possivelmente pela migração dos elementos das paredes de tanques armazenamento para o meio combustível durante o período de estocagem.

Maciel *et al.*<sup>81</sup> realizaram estudo na determinação dos elementos Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn presentes no biodiesel sintetizados em laboratório após reação de transesterificação a partir do óleo vegetal de pinhão manso (*Jatropha curcas*). Além da amostra de biodiesel, foi determinado a concentração destes elementos no grão, na semente, na casca e no óleo vegetal para relacionar o fator de migração dos elementos para o biodiesel. Pela diversidade de amostra, sólidas e líquidas, os pesquisadores utilizaram preparo de amostra a partir da MW-AD seguido por ICP-MS. A decomposição foi realizada com 0,35 g de amostra, 8,0 mL de HNO<sub>3</sub> 50% (v/v) e 2,0 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% (m/m). Na etapa de quantificação foi observada presença de todos os elementos citados, com destaque para concentração elevada de 2,10 µg g<sup>-1</sup> para Fe, de 0,73 µg g<sup>-1</sup> para Zn e

de  $0,25 \mu\text{g g}^{-1}$  para Cu. Para Ba, Cr, Mn, Ni e Pb as concentrações variam de  $0,050$  a  $0,065 \mu\text{g g}^{-1}$  e para Cd e Co foi inferior a  $0,010 \mu\text{g g}^{-1}$ . De acordo com essas concentrações é possível afirmar que houve um acréscimo significativo nas concentrações de Ba, Cr e Fe, das matérias-primas para produção do biodiesel, justificado por uma eventual contaminação proveniente do processo de produção do biodiesel. A MW-AD mostrou-se eficiente na decomposição da matriz da amostra. A limitação de massa para a MW-AD exige técnicas de alta sensibilidade, como ICP-MS. Caso contrário a concentração dos contaminantes poderá ser inferior ao LD.

Nobrega *et al.*<sup>82</sup> através do preparo por MW-AD discutem o preparo de amostra utilizando um digestor de micro-ondas UltraWAVE™. Este equipamento possui uma fonte de alimentação de 1500W e uma câmara com capacidade de 1 L que pode conter até 22 frascos para decomposição. A determinação de Al, Cu, Fe, Mn, Mo, Rb, Se, Sr e Zn, foi realizada por ICP OES e ICP-MS em amostras com matrizes biológicas diversas, e no biodiesel. Para estudo de decomposição por MW-AD foi usado 0,5 g de biodiesel e outras amostras de matriz similar, foi adicionado 5 mL de HNO<sub>3</sub> 65% (m/m) e o volume de 3 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% (m/m), para um volume final de 50 mL. A amostra foi submetida ao programa de aquecimento de potência de máxima de 1500 W e temperatura máxima de 250 °C. A eficiência na decomposição se deve em parte ao novo sistema de decomposição por micro-ondas. O teor de carbono residual (RCC) de  $0,93 \text{ mol L}^{-1}$ , foi calculado com base nos resultados para C no ICP OES, e a acidez residual de 3,3%, é satisfatória, por exemplo, permite aplicação em GF AAS sem desgastar excessivamente o tubo de grafite (atomizador).

A literatura traz muitos trabalhos que relatam quantificação de metais em biodiesel sintetizado em laboratório que é mais suscetível a contaminação. Ou seja, pelo uso de catalisadores ou de vidraria contaminada, mas principalmente pela falta de etapas de purificação. Como amostras comerciais que passam por um rígido controle de qualidade com etapas de lavagem e purificação do biodiesel a determinação destes elementos em amostras comerciais é um desafio.

A discussão das diferentes técnicas de preparo combinada a etapa de quantificação por GF AAS traz informações sobre os parâmetros importantes do preparo de amostras descrição do procedimento de preparo, técnica de quantificação, limites de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) que estão resumidos na Tabela III.

**Tabela III.** Metodologias aplicadas na determinação de elementos traço no biodiesel.

<b>Técnica de quantificação</b>	<b>Procedimento de Preparo</b>	<b>Elementos</b>	<b>Limite de detecção Equipamento</b>	<b>Limite de detecção Método</b>	<b>Ref.</b>
<b>Diluição com solvente</b>					
HR-CS ET AAS	0,5 g de biodiesel/ 25 µL HNO <sub>3</sub> 65% (m/m)/ Etanol a 2,5 mL;	Al	2,6 µg L <sup>-1</sup>	13 ng g <sup>-1</sup>	68
		Cu	2,0 µg L <sup>-1</sup>	10 ng g <sup>-1</sup>	
		Fe	1,2 µg L <sup>-1</sup>	6 ng g <sup>-1</sup>	
		Mn	0,6 µg L <sup>-1</sup>	3 ng g <sup>-1</sup>	
<b>Emulsão</b>					
GF AAS	0,88 g (1 mL) de biodiesel/ 0,25 mL de HNO <sub>3</sub> 65% (m/m)/ 1,5 mL de iso-propanol; Ultrasom por 15 min	Cd	3,3 µg L <sup>-1</sup>	10 ng g <sup>-1</sup>	74
		Hg	0,1 µg L <sup>-1</sup>	0,3 ng g <sup>-1</sup>	
<b>Microemulsão</b>					
GF AAS	2 g de biodiesel/ 1 mL HNO <sub>3</sub> 10% (v/v)/ Aferição a 10 mL em n-propanol	Cd	0,1 µg L <sup>-1</sup>	0,5 ng g <sup>-1</sup>	52
		Pb	1,2 µg L <sup>-1</sup>	6 ng g <sup>-1</sup>	
		Tl	0,2 µg L <sup>-1</sup>	1 ng g <sup>-1</sup>	

**Tabela III.** Metodologias aplicadas na determinação de elementos traço no biodiesel. (*Continuação*)

<b>Técnica de quantificação</b>	<b>Procedimento de Preparo</b>	<b>Elementos</b>	<b>Limite de detecção Equipamento</b>	<b>Limite de detecção Método</b>	<b>Ref.</b>
<b>Microemulsão</b>					
GF AAS	1,7 g (2 mL) (v/v) de biodiesel/ 2 mL de HNO <sub>3</sub> 10% (v/v)/ 2,7 mL (v/v) de n-propanol	Cd	0,1 µg L <sup>-1</sup>	0,2 ng g <sup>-1</sup>	75
<b>Extração</b>					
GF AAS	<b>Extração induzida por quebra de emulsão:</b> 4,25 g (5 mL) de biodiesel; 1 mL de Triton X-100 4% (m/v)/ HNO <sub>3</sub> 10% (v/v); aferição a 15 mL	Cu Mn Ni	0,1 µg L <sup>-1</sup> 0,2 µg L <sup>-1</sup> 0,3 µg L <sup>-1</sup>	0,1 ng g <sup>-1</sup> 0,2 ng g <sup>-1</sup> 0,4 ng g <sup>-1</sup>	76

### 3 OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho será desenvolver metodologia para determinação de elementos traço em biodiesel empregando a técnica de GF-AAS.

Para alcançar o objetivo, o trabalho foi estruturado conforme segue:

- 1) Determinar a concentração total dos elementos traço empregando a decomposição ácida assistida por radiação micro-ondas em sistema fechado (MW-AD) e posterior quantificação por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) em biodiesel comercial e identificar os principais contaminantes do biodiesel. De modo a estabelecer quais elementos seriam estudados na aplicação de outras metodologias de preparo de amostra para determinação por GF AAS
- 2) Determinar de elementos traço por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) em amostra de biodiesel após decomposição em sistema aberto por via seca e MW-AD
- 3) Avaliar a exatidão das metodologias com preparo por decomposição em sistema aberto via seca e MW-AD



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 INSTRUMENTAÇÃO

As amostras foram decompostas em forno de micro-ondas, modelo MultiwavePRO, marca Anton Paar, equipado com rotor 8NXQ80, com 8 frascos de quartzo de capacidade de 80 mL, potência máxima de 1500 W, limite de pressão e temperatura de 80 bar e 280 °C, respectivamente.

Para a decomposição por via seca, foi utilizado forno Mufla QUIMIS. Cadinhos de platina foram utilizados como recipientes para as amostras na decomposição por via seca.

Todas as pesagens foram realizadas em balança analítica digital Shimadzu, modelo UniBloc AUY220, com precisão de 0,0001 g e capacidade de 220 g.

Para secagem da vidraria foi utilizada estufa convencional com circulação de ar modelo 400-2ND, marca Ethik Technology, temperatura máxima 200 °C.

Destilador de ácido *sub-boiling* modelo Distillacid, marca Berghof foi utilizado para destilação de ácido clorídrico e ácido nítrico abaixo do ponto de ebulição.

Para a determinação do teor de carbono residual, foi utilizado o analisador *Multi N/C® 2100/2100 S* (Analytik Jena) com detector de infravermelho *Focus Radiation NDIR* Detector® e amostrador automático integrado.

As determinações de Cu e Ni foram feitas em espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) modelo PinAAcle 900T, equipado com um tubo de grafite recober-to piroliticamente com plataforma de L'Vov integrada, com aquecimento transversal, correção do sinal de fundo baseado no Efeito Zeeman e amostrador automático modelo AS900, todos da marca PerkinElmer (USA). Na Tabela IV, são os parâmetros instrumentais utilizados nas determinações por GF AAS.

**Tabela IV.** Parâmetros instrumentais utilizados na determinação por GF AAS.

Parâmetros	Elementos	
	Cu	Ni
Linha espectral (nm)	324,75	232,00
Corrente (mA)	15	25
Fenda espectral (nm)	0,7	0,2
Tempo de integração (s)	5	5

Na Tabela V são apresentados os programas de temperatura otimizados para Cu e Ni.

**Tabela V.** Programação de temperatura para determinação de <sup>a</sup>Cu e <sup>b</sup>Ni por forno de grafite.

Etapas	Rampa, s	Temperatura, °C	Tempo, s	Fluxo Ar, mL min <sup>-1</sup>
Secagem	10	110	30	250
Secagem	15	130	30	250
Pirólise	10	1000 <sup>a</sup> / 1100 <sup>b</sup>	20	250
Atomização	0	2000 <sup>a</sup> / 2300 <sup>b</sup>	5	0
Limpeza	1	2200 <sup>a</sup> / 2400 <sup>b</sup>	5	250

As determinações da concentração total foram realizadas, primeiramente, em espectrômetro de massa de duplo foco com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) modelo Element 2<sup>TM</sup> da Thermo Scientific, equipado com setor magnético duplo foco, cone amostrador e skimmer Ni/Ni. Para introdução da amostra no plasma, utilizou-se micronebulizador concêntrico MEINHARD<sup>®</sup> e câmara de nebulização ciclônica. As otimizações (Tabela VI) foram efetuadas no mesmo dia das medidas, segundo recomendações do fabricante utilizando a solução *tune*.

O equipamento possibilita modos diferentes de resolução na aquisição de dados dos isótopos dos elementos, para estes ajustes de resolução foram monitoradas as intensidades dos sinais dos isótopos <sup>7</sup>Li, <sup>115</sup>In e <sup>238</sup>U para baixa, média e alta resolução (aproximadamente, R =

300, R = 4000 e R = 10000, respectivamente). Para ajuste do equipamento, nas diferentes resoluções foram monitoradas a separação do sinal de um isótopo e íon poliatômico de razão m/z correspondente formado por outras espécies combinadas com o Ar; para média resolução monitorou-se separação entre  $^{56}\text{Fe}$  e  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ ; e para alta resolução entre  $^{39}\text{K}$  e  $^{38}\text{Ar}^1\text{H}$ .

**Tabela VI.** Parâmetros instrumentais utilizados na determinação por ICP-MS.

Parâmetros	ICP-MS
Potência RF	1220 W
Vazão gás principal	15 L min <sup>-1</sup>
Vazão do gás auxiliar	0,8 L min <sup>-1</sup>
Vazão do gás de nebulização	1,1 L min <sup>-1</sup>
Potencial da lente de extração	- 1980 V
Potencial da lente de foco	- 1260 V
Potencial da lente de deflexão-x	- 1,0 V
Potencial da lente de deflexão-y	- 6,2 V
Isótopos no modo de baixa resolução	$^{88}\text{Sr}$ , $^{98}\text{Mo}$ , $^{109}\text{Ag}$ , $^{111}\text{Cd}$ , $^{118}\text{Sn}$ , $^{121}\text{Sb}$ , $^{138}\text{Ba}$ , $^{206}\text{Pb}$ , $^{208}\text{Pb}$ ;
Isótopos no modo de média resolução	$^{47}\text{Ti}$ , $^{51}\text{V}$ , $^{52}\text{Cr}$ , $^{55}\text{Mn}$ , $^{56}\text{Fe}$ , $^{59}\text{Co}$ , $^{60}\text{Ni}$ , $^{63}\text{Cr}$ , $^{66}\text{Zn}$ , $^{96}\text{Mo}$ , $^{98}\text{Mo}$ ;
Bomba peristáltica	10 rpm
Posição plasma	X = 4,4; Y = 3,04; e Z = 2,4

## 4.2 REAGENTES E SOLUÇÕES

Água purificada e ultra-pura (com resistividade de 15 MΩ cm e 18,2 MΩ cm à 25 °C, respectivamente) produzida pelo sistema Milli-Q modelo Elix<sup>®</sup> *Advantage Water Purification System* da Millipore foi utilizada no preparo de todas as amostras e demais soluções. Ácido clorídrico (HCl, 37% m/m) e ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>, 65% m/m) marca Tedia, foram destilados e bidestilados em sistema sub-boiling. Além destes, peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 30% m/m) de grau analítico (Merck) foi utilizado nos ensaios para decomposição das amostras de biodiesel por via úmida.

Para a quantificação dos elementos químicos estudados foram preparadas soluções padrões de Cu e Ni a partir de soluções estoque de 1000 mg L<sup>-1</sup> marca Sigma-Aldrich. As soluções de calibração para a determinação de Cu e Ni por GF AAS foram preparadas a partir de diluição em HNO<sub>3</sub> 2,5% (v/v). A curva de calibração foi construída com concentrações de Cu de 0,5 a 30 µg L<sup>-1</sup> e de Ni de 5 a 50 µg L<sup>-1</sup> em HNO<sub>3</sub> 0,25% (v/v).

Para calibração do ICP-MS foi utilizado padrão multielementar em 5% HNO<sub>3</sub>, SCP33MS da SCP Science de 10 µg L<sup>-1</sup> com os elementos: <sup>47</sup>Ti, <sup>51</sup>V, <sup>52</sup>Cr, <sup>55</sup>Mn, <sup>56</sup>Fe, <sup>59</sup>Co, <sup>60</sup>Ni, <sup>63</sup>Cr, <sup>66</sup>Zn, <sup>88</sup>Sr, <sup>98</sup>Mo, <sup>96</sup>Mo, <sup>98</sup>Mo, <sup>109</sup>Ag, <sup>111</sup>Cd, <sup>118</sup>Sn, <sup>121</sup>Sb, <sup>138</sup>Ba, <sup>206</sup>Pb, <sup>208</sup>Pb;

Gás argônio com pureza de (99,996%) da White Martins foi utilizado como gás de proteção na técnica de GF AAS, para formação do plasma e nebulização na técnica de ICP-MS.

### 4.3 AMOSTRA

A amostra de biodiesel foi gentilmente doada pela empresa Biofuga e apresentam composição a partir de diversas fontes de matérias-primas. Para que não ocorra correlação dos resultados com a identificação comercial das amostras, os lotes utilizados nesse trabalho receberam denominação aleatória de Biodiesel A conforme Tabela VII.

**Tabela VII.** Composição das matérias-primas utilizadas para produção do biodiesel empregado neste estudo.

Fonte de origem	Composição
	Biodiesel A
Óleo de Soja Degomado	60%
Sebo Bovino	15%
Gordura Suína	25%

#### 4.3.1 Preparo da amostra para decomposição ácida assistida por micro-ondas em sistema fechado (MW-AD)

Aproximadamente 500 mg das amostras de biodiesel A foi pesada em balança analítica por diferença e transferidas para frascos de quartzo com auxílio de pipeta *Pasteur* de polipropileno. Adiciona-se 3 mL de HNO<sub>3</sub> bidestilado, 2 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% (m/m) e 1 mL de H<sub>2</sub>O Milli-Q, totalizando 6 mL de mistura ácida para a decomposição. Após o fechamento, os frascos foram introduzidos no interior da cavidade do forno de micro-ondas e submetidos ao programa de aquecimento mostrado na Tabela VIII.

A adição de ácido e o programa de aquecimento baseou-se em método recomendado pelo fabricante para decomposição de óleos vegetais. Após arrefecimento, a solução resultante foi transferida quantitativamente para frasco graduado de polipropileno Sarstedt<sup>®</sup> de 50 mL e o volume aferido a 30 mL e, posteriormente, analisado por ICP-MS.

**Tabela VIII.** Programa de aquecimento do forno de micro-ondas utilizado para a MW-AD.

<b>Etapa</b>	<b>Potência (W)</b>	<b>Rampa (min)</b>	<b>Tempo de permanência (min)</b>	<b>Exaustão</b>
1	1500	15	10	Fan 1
2	1500	-	30	Fan 1
3	-	-	20	Fan 3

Taxa de aumento de pressão  $0,3 \text{ bar s}^{-1}$ , temperatura máx.  $280 \text{ }^\circ\text{C}$  e pressão máx. 80 bar.

#### 4.3.2 Preparo da amostra por decomposição por via seca em forno do tipo mufla

Alíquotas de 2 g do biodiesel A foram adicionadas diretamente ao cadinho de platina e levadas ao aquecimento em forno do tipo mufla baseado no programa de aquecimento (Tabela IX) descrito na literatura.<sup>55,83</sup>

**Tabela IX.** Programa do forno mufla utilizado na decomposição do biodiesel.

<b>Etapa</b>	<b>Rampa</b>	<b>Temperatura</b>	<b>Tempo de permanência</b>
1	30 min	$110 \text{ }^\circ\text{C}$	60 min
2	60 min	$250 \text{ }^\circ\text{C}$	240 min
3	60 min	$350 \text{ }^\circ\text{C}$	120 min
4	30 min	$480 \text{ }^\circ\text{C}$	120 min

Após aquecimento, o cadinho contendo resíduo foi deixado em repouso na temperatura ambiente para arrefecimento. Para dissolver o resíduo foram adicionados 1,5 mL de  $\text{HNO}_3$  1% (v/v) bidestilado e a solução obtida foi transferida quantitativamente para frasco graduado de polipropileno da Sarstedt<sup>®</sup> de 15 mL e o volume aferido a 5 mL.

#### 4.3.3 Limpeza do material

Os frascos de polipropileno da Sarstedt<sup>®</sup> utilizados para armazenamento das amostras e dos padrões e a vidraria em geral foram descontaminados em  $\text{HNO}_3$  10% (v/v) pelo período mínimo de 48 h. Transcorrido esse período, foram enxaguados com água ultrapura e deixados secar à temperatura ambiente.

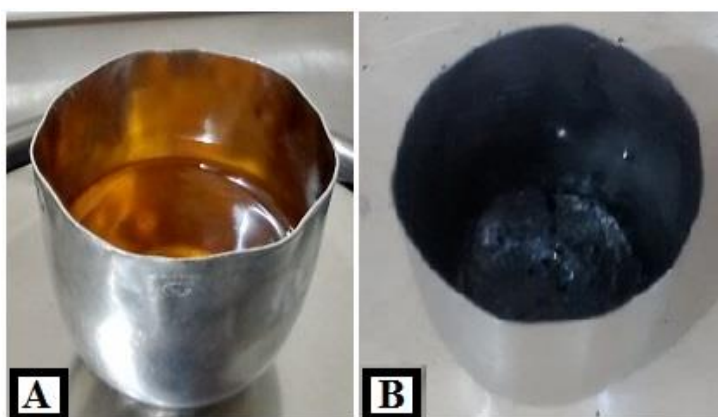
Os frascos utilizados para decomposição ácida assistida por micro-ondas foram descontaminados com 6 mL de HNO<sub>3</sub> bidestilado baseando-se no método de limpeza recomendado pelo fabricante.

## 5 RESULTADOS

### 5.1 PREPARO DE AMOSTRAS

De acordo com a literatura a decomposição total de biodiesel foi feita com o uso de  $\text{HNO}_3$  ( $7 \text{ mol L}^{-1}$ ) e  $\text{H}_2\text{O}_2$ .<sup>82</sup> O programa de decomposição ácida assistida por micro-ondas foi definido a partir das condições sugeridas pelo fabricante para decomposição de óleo vegetal. Após a finalização do procedimento foi possível observar que a solução final ficou incolor e ausente de material particulado, o que evidencia a decomposição total da matriz.

Foi possível observar na decomposição por via seca que com o patamar a  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  na mufla, parte dos compostos orgânicos mais leves são eliminados por evaporação. A fração de biodiesel remanescente no cadinho de platina após 4 h a  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  conforme Figura 3 (A) apresenta coloração mais intensa que o aspecto inicial do biodiesel A. Enquanto que, na etapa a  $380^\circ\text{C}$  foi possível observar a carbonização do biodiesel conforme Figura 3 (B). Após o patamar a  $480 \text{ }^\circ\text{C}$ , há resíduo sólido ao qual conclui-se que houve combustão da matriz da amostra nesta etapa, um dos mecanismos de decomposição do sistema aberto.



**Figura 3.** Cadinho de platina contendo o Biodiesel A (A) à  $25^\circ\text{C}$  e (B) após 1 h a  $380 \text{ }^\circ\text{C}$

Para avaliar a eficiência na eliminação da matriz do biodiesel através do preparo de amostra por via seca e via úmida, foi realizado ensaio de teor de carbono residual e acidez residual como segue na Tabela X.



**Tabela X.** Comparação dos parâmetros de teor de carbono residual (%) e acidez residual (mol L<sup>-1</sup>) com a literatura após preparo por via seca com uso de 2 g e por MW-AD com uso de 500 mg de biodiesel. (n=3)

Amostra	Teor de carbono residual, %		Acidez Residual,	Ref.
	(m/m)		mol L <sup>-1</sup>	
	Via Seca	MW-AD	MW-AD	
Biodiesel A	0,011 ± 0,007	4,29 ± 0,06	0,29 ± 0,05	Nesse trabalho
Biodiesel	-	0,93	3,3	82
Óleo Lubrificante/ Biodiesel (4:1)	-	1,75	3,3	82

O teor de carbono residual no preparo por via seca é inferior aos procedimentos por MW-AD, pois as temperaturas máximas na decomposição por via seca são superiores as temperaturas máximas na decomposição por MW-AD, enquanto que a decomposição da matriz por MW-AD depende da eficiência da mistura ácida.

Comparando os resultados do teor de carbono residual observado com os resultados obtidos por Nobrega *et al.*<sup>82</sup> a diferença se deve ao emprego do equipamento UltraWAVE™, que permite empregar pressões de 120 bar contra pressão máxima de 80 bar do equipamento Anton Paar utilizado neste trabalho

O resultado de acidez residual observada foi inferior a acidez obtida por Nobrega *et al.*<sup>82</sup> Um parâmetro que pode contribuir foi percentual de ácido, no estudo de Nobrega *et al.*<sup>82</sup> adiciona-se 5 mL de HNO<sub>3</sub> para volume total de mistura digestora de 8 mL, ou seja, de aproximadamente 60%. Enquanto que o resultado obtido foi realizado adição 3 mL de HNO<sub>3</sub> e o volume total da mistura digestora foi 6 mL, ou seja, aproximadamente 50%.

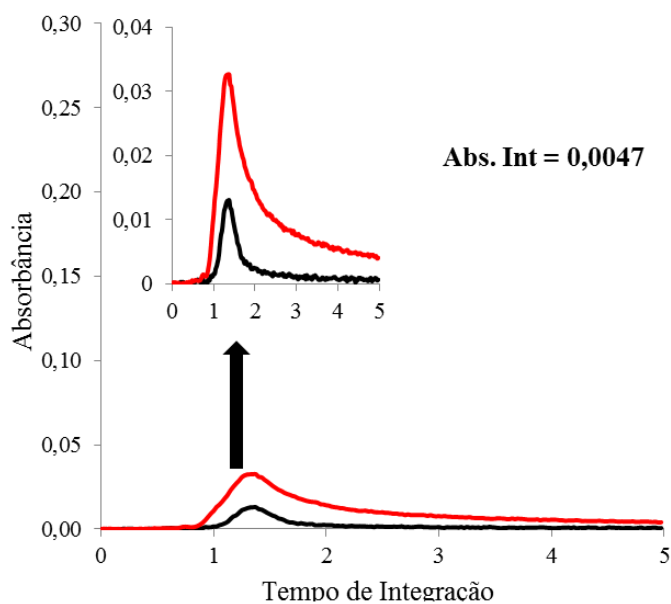
## **5.2 DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM FORNO DE GRAFITE (GF AAS)**

Para verificar as melhores condições de trabalho na determinação de Cu, e Ni foi realizado o estudo do programa de temperatura para cada um dos elementos individualmente. Foram ajustadas as temperaturas na etapa secagem, pirólise e atomização. A temperatura da etapa de secagem foi escolhida em função do ponto de ebulição da solução de HNO<sub>3</sub>, de acordo com a concentração ácida residual. Adicionalmente, buscou-se utilizar a temperatura na etapa de secagem que não provocasse projeção da solução amostra no interior do atomizador. A etapa de limpeza geralmente foi realizada com acréscimo de 50 ou 100 °C sob a temperatura empregada na etapa de atomização, por recomendação do fabricante.<sup>51</sup>

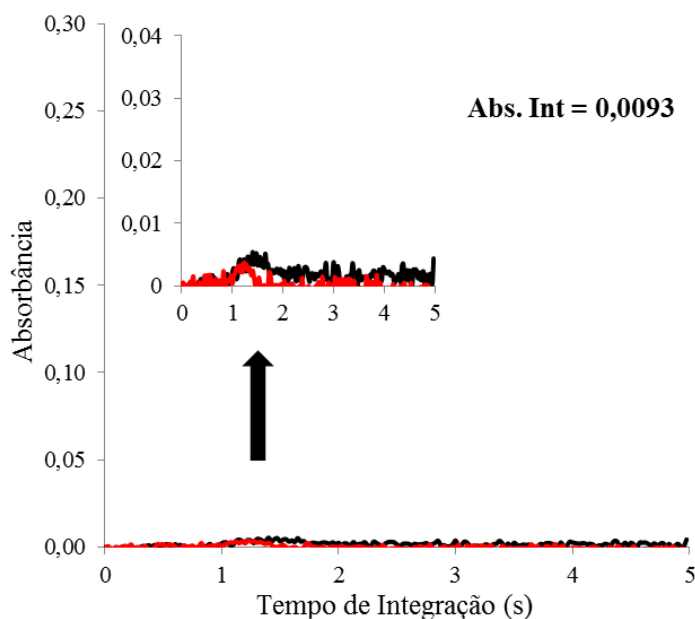
O estudo da otimização do programa de temperatura foi realizado após preparação de uma amostra por decomposição ácida assistida por micro-ondas (MW-AD) com adição de analito visto a baixa concentração do analito naturalmente presente na amostra

### **5.2.1 Otimização do programa de temperatura para cobre e níquel**

O programa de temperatura foi otimizado utilizando amostra após decomposição por MW-AD com adição de analito, pois a concentração de Cu e Ni nas amostras de biodiesel foi inferior ao LQ e inferior LD, respectivamente. Como poder ser visualizado na Figura 4 a amostra de biodiesel apresenta baixa contaminação por Cu, e na Figura 5 é possível observar que o perfil do sinal para Ni não apresenta resolução um perfil gaussiano desejado.

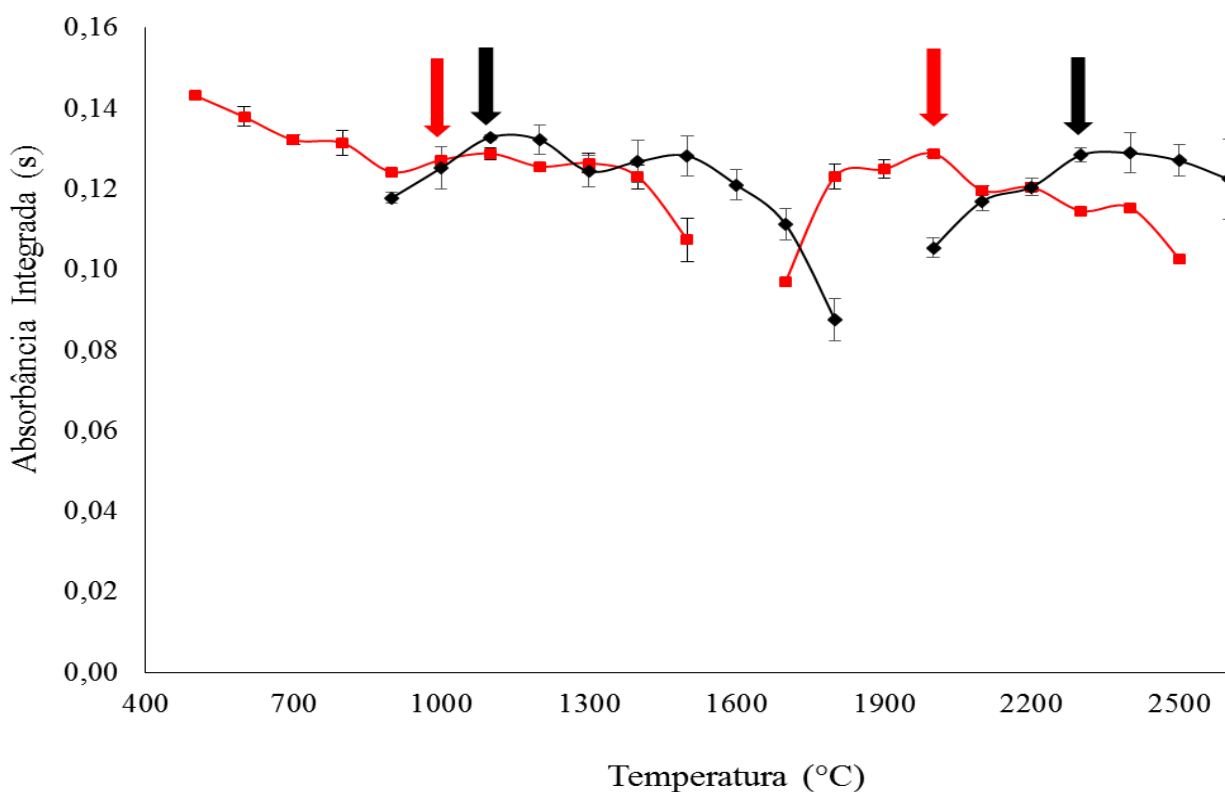


**Figura 4:** Perfil dos sinais de Cu em absorbância para AA (—) e BG (—) para amostra sem adição de analito com preparo por MW-AD, nas condições de temperatura otimizadas.



**Figura 5:** Perfil dos sinais de Ni em absorbância para AA (—) e BG (—) para amostra sem adição de analito com preparo por MW-AD, nas condições de temperatura otimizadas.

As curvas de pirólise foram construídas variando a temperatura de 500 °C a 1500 °C, e de 800 °C a 1800 °C, para determinação de Cu e Ni, respectivamente, enquanto que a temperatura de atomização foi mantida em 2000 °C. As curvas de atomização foram obtidas variando a temperatura de 1700 °C a 2500 °C na determinação de Cu, e 2000 °C a 2600 °C para determinação de Ni. Os dados estão apresentados na Figura 6.



**Figura 6.** Curvas de temperatura de pirólise e atomização para Cu (—) e para Ni (—) na amostra com adição de analito de  $25 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $m_0 = 17 \text{ pg}$ ) e  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $m_0 = 33 \text{ pg}$ ), respectivamente.

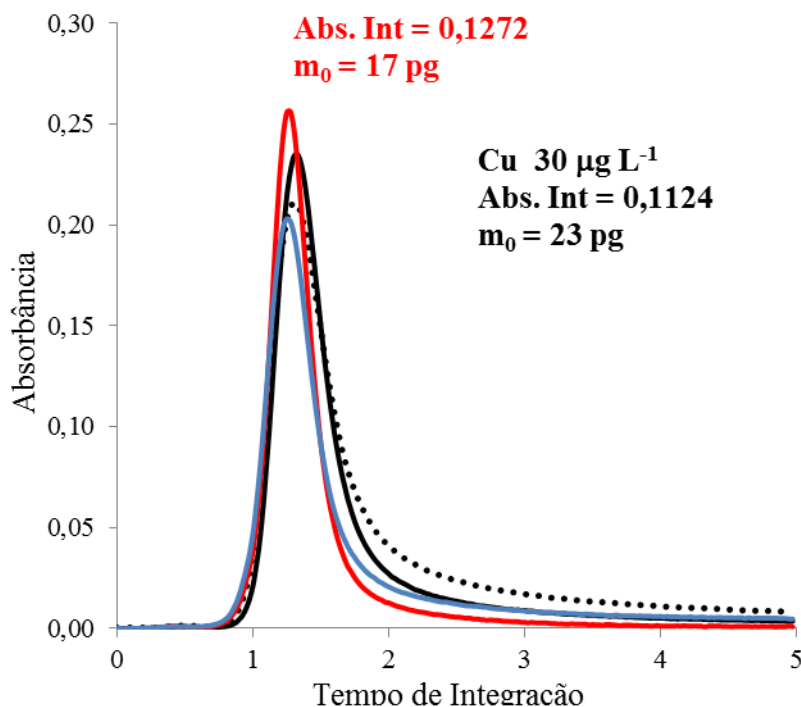
As temperaturas de pirólise e de atomização utilizadas foram respectivamente, 1000 °C e 2000 °C para Cu, respectivamente, e 1100 °C e 2300 °C para Ni, respectivamente. A escolha das temperaturas de pirólise baseou-se, inicialmente na melhor sensibilidade.

Na escolha da temperatura de pirólise para o Cu foi observado, principalmente, o perfil do sinal analítico. Embora, a sensibilidade tenha sido ligeiramente superior para a faixa de temperatura de 500 a 900 °C na etapa de pirólise quando comparado a temperatura de 1000 °C, para a faixa de temperaturas de pirólise inferiores a 900 °C o sinal de absorbância integrada foi mais arrastado. Então, foi escolhida a temperatura de 1000 °C para pirólise como citado na literatura.<sup>84</sup>

Na otimização da temperatura de atomização de Cu, é possível observar na Figura 6 que há um aumento de sinal a partir de 1600 °C, com um máximo observado em 2000 °C, e após esta temperatura há uma diminuição de sinal. Possivelmente temperatura de acima de 2100 °C há maior difusão do analito interior do tubo de grafite, havendo menor tempo de re-

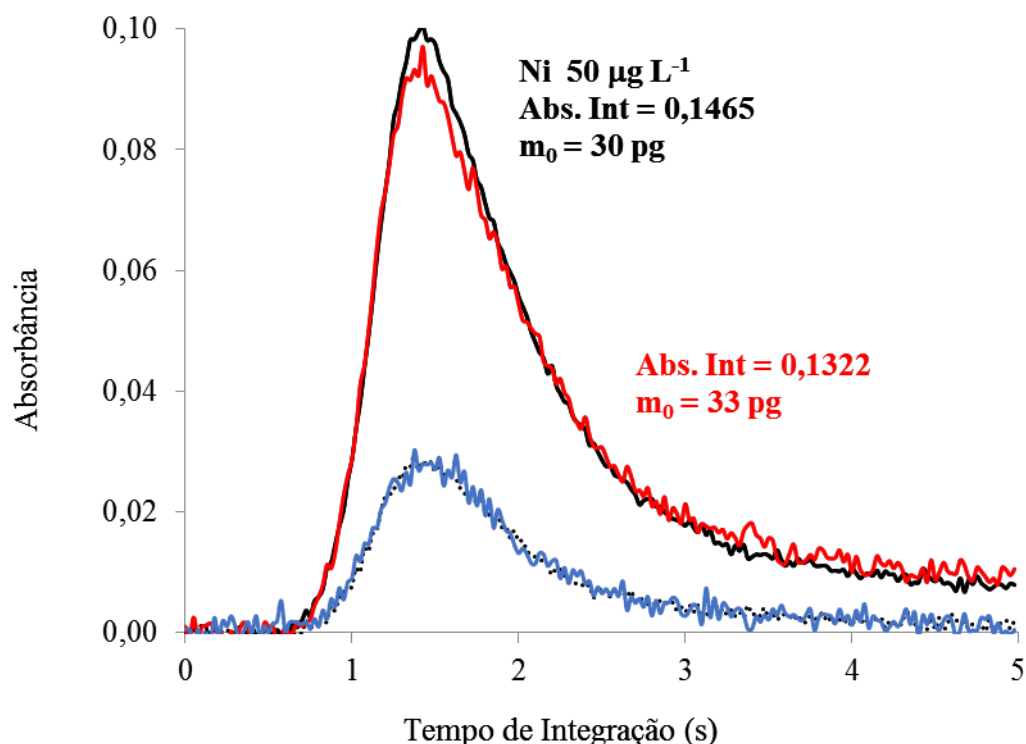
sidência e por consequência redução de sinal em absorbância integrada. Então, foi escolhida a temperatura de 2000 °C.

Os perfis do sinal transiente para Cu na amostra de biodiesel após MW-AD com adição de analito são mostrados nas Figura 7.



**Figura 7.** Sinais transientes de Cu em absorbância para AA (—) e BG (•••) para solução padrão de 30 µg L<sup>-1</sup>; e absorbância para AA (—) e BG (—) para amostra com adição de analito de 25 µg L<sup>-1</sup>. Temperatura de pirólise e atomização de 1000 °C e 2000 °C, respectivamente.

Para Ni a temperatura de pirólise foi escolhida a temperatura de 1100 °C. Os perfis dos sinais transientes nas temperaturas de 1100 °C e 1200 °C foram similares. O desvio padrão na medida em absorbância integrada a 1100 °C foi de 0,5%, enquanto que o desvio padrão a 1200 °C foi de 3%. A temperatura de atomização apresenta sensibilidade equivalente entre 2300 °C e 2500 °C. Entre as temperaturas que apresentam sensibilidade e perfil semelhante, o emprego da temperatura de atomização a 2300 °C aumenta a vida útil do forno se comparado com temperaturas mais altas. Na Figura 8 é apresentada perfil dos sinais de Ni na solução padrão e na amostra com adição de analito de 50 µg L<sup>-1</sup>.



**Figura 8.** Sinais transientes de Ni em absorbância para AA (—) e BG (•••) para solução padrão de 50  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; e absorbância para AA (—) e BG (—) para amostra após decomposição por MW-AD com adição de analito de 50  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Temperatura de pirólise e atomização de 1100 °C e 2300 °C, respectivamente.

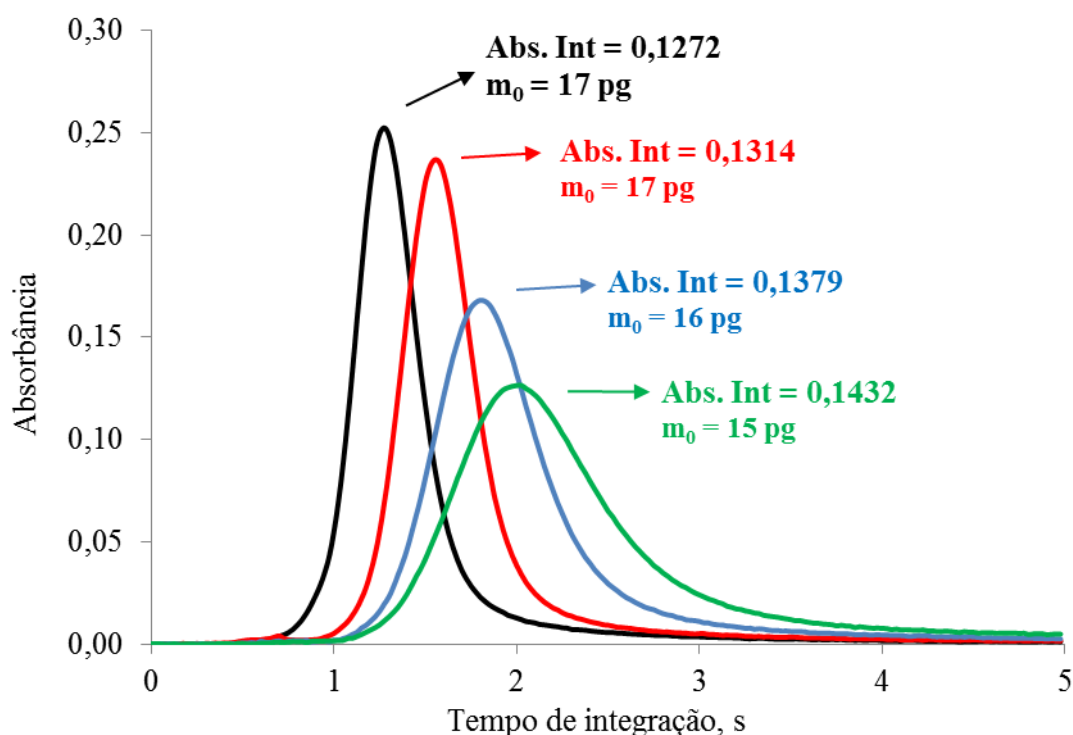
As temperaturas de pirólise e atomização foram comparadas as temperaturas recomendadas pela literatura conforme Tabela XI. Uma condição semelhante foi encontrada apenas para a determinação desses elementos na matriz de óleo vegetal,<sup>84</sup> onde a temperatura de pirólise e atomização para Cu foram, respectivamente, 1000 °C e 2000 °C e para Ni forma, respectivamente, 1200 °C e 2300 °C. A literatura não traz a condição idênticas as estudadas no presente para determinação de Cu e Ni por GF AAS sem emprego de modificador químico com preparo de amostras por MW-AD na matriz de biodiesel. Então de maneira geral as temperaturas de pirólise e atomização estão condizentes com a literatura.

**Tabela XI.** Temperaturas de pirólise e atomização otimizadas para determinação de Cu e Ni por GF AAS em relação a literatura

Matriz	Preparo	Modificador Químico	Pirólise / Atomização		Ref.
			Cu	Ni	
Óleo Vegetal	MW-AD	-	1000 °C / 2000 °C	1200 °C / 2300°C	84
Lubrificante	EIEB	-	800 °C / 2300 °C	-	85
Diesel	Microemulsão	-	-	1000 °C / 2500°C	86
Diesel	Microemulsão	Pd + Mg	-	1200 °C / 2500°C	86
Diesel (B5)	Microemulsão	-	1000 °C / 2300°C	-	87
Biodiesel	MW-AD	Pd + Mg	1000 °C / 2200 °C	800 °C / 2300 °C	56
Biodiesel	EIEB	-	1000 °C / 2300 °C	1200 °C / 2500°C	76
Biodiesel	Extração/TMAH	-	1000 °C / 2300 °C	-	88
Biodiesel	MW-AD	-	1000 °C / 2000 °C	1100 °C / 2300°C	Nesse trabalho

TMAH, Hidróxido de Tetrametilamônio

Na determinação de Cu por GF AAS foi possível observar na Figura 6 uma alteração no perfil do sinal quando as temperaturas de pirólise foram inferiores a 800 °C. Em temperaturas menores de pirólise há um alargamento na base e uma diminuição da altura, conforme a Figura 9.

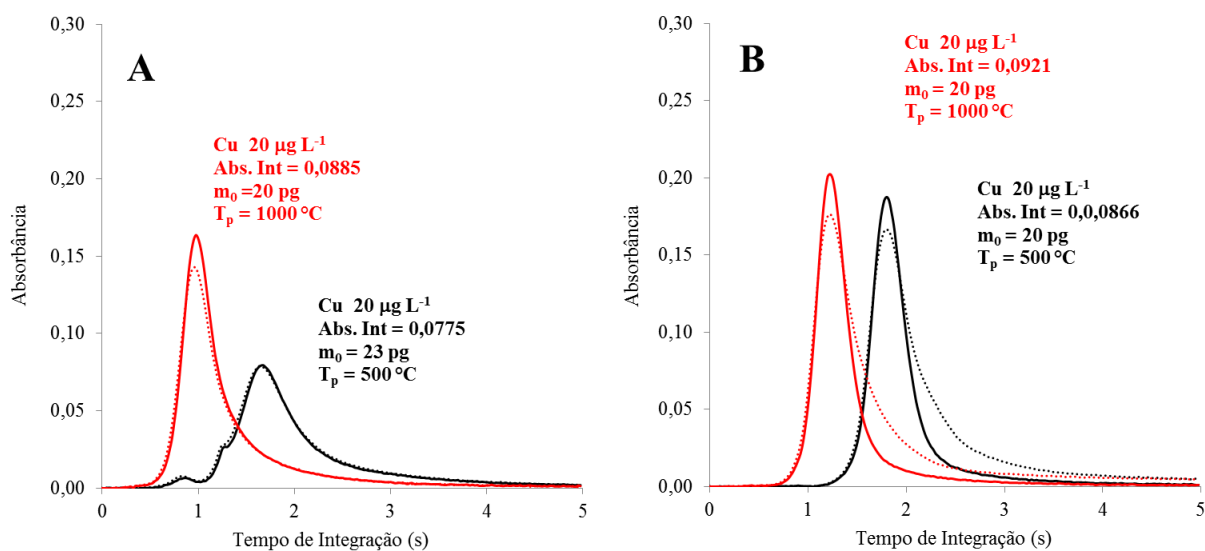


**Figura 9.** Perfil dos sinais transientes de Cu na amostra com preparo por via seca com adição de analito na temperatura de pirólise: de 1000°C (—); de 800 °C (—); de 600 °C (—); e de 500 °C (—);

Este fato foi explicado por Carnrick<sup>89</sup> devido a diferença de difusão do Cu. Na determinação de Cu por análise direta de sólidos por GF AAS, por exemplo, a diferença de propagação do calor no forno ocasiona a diferença de volatilidade.<sup>89</sup>

Na Figura 10 são mostrados os sinais transientes da solução padrão de Cu de 25  $\mu\text{g L}^{-1}$  nas temperaturas de 500 °C e 1000 °C com e sem modificador. De maneira a observar o comportamento da atomização do analito por meio do perfil do sinal na presença de modificador químico.





**Figura 10.** Sinais transientes de Cu para solução padrão de  $20 \mu\text{g L}^{-1}$  sem uso de modificador químico (A) e com uso de  $5 \mu\text{g}$  de Pd e  $3 \mu\text{g}$  de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  (B). Perfil dos sinais em absorbância para AA (—) e BG (•••) para temperatura de pirólise a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ; e absorbância para AA (—) e BG (•••) para temperatura de pirólise a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ .

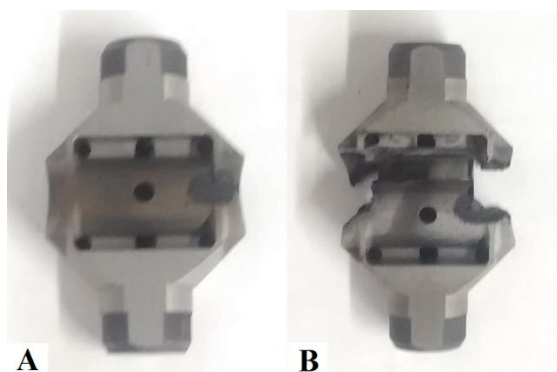
Na Figura 10 (A) é possível observar a mudança no tempo de integração de  $1,8 \text{ s}$  a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  para  $1 \text{ s}$  a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , e no perfil do sinal transiente para menor largura da base e maior altura quando a temperatura de pirólise é alterada de  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  para  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . Este fato possivelmente está relacionado a etapa de atomização e volatilização de parte da matriz concomitante com a atomização do analito devido a eliminação insuficiente da matriz na etapa de pirólise. No interior do forno de grafite a presença da matriz pode favorecer o aumento na dispersão da nuvem atômica do cobre e resultar no alargamento da base do pico transiente.

Na Figura 10 (B) quando é utilizado modificador químico, o perfil do sinal analítico é semelhante entre as temperaturas de  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , mas é observada a diferença no tempo de integração onde ocorre o máximo de absorbância de  $1,9 \text{ s}$  a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  para  $1,1 \text{ s}$  a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . Este efeito poderia estar relacionado à difusão do elemento na mudança da etapa de pirólise para etapa de atomização devido à presença de modificador químico.

O perfil do sinal sem modificador visto na Figura 10 (A), a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  apresentou uma largura da base maior e menor altura em relação ao uso de modificador, visto na Figura 10 (B), a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Possivelmente a presença de modificador pode reter o elemento por mais tempo no interior do forno de grafite e a volatilização do Cu ocorre de modo menos difuso, acarretando redução na largura do sinal e aumento da altura.<sup>60</sup>

### **5.2.1.1 Vida útil do forno de grafite na determinação de elementos traço no preparo por via seca**

As condições iniciais na otimização do programa de temperatura foram realizadas com a amostra decomposta por via seca com adição de analito. Porém os fornos foram danificados após 30 ciclos de aquecimento, eram desgastados visualmente e se rompiam dentro dos contatos do equipamento de espectrometria atômica. (Figura 11)



**Figura 11.** Fornos de grafite que apresentam desgaste após 10 ciclos (A) e após 30 ciclos (B) com amostra após decomposição por via seca.

Este problema poderia ser causado por algum desajuste do equipamento de GF AAS. Em virtude da degradação do forno com poucos ciclos de aquecimento com a amostra com o preparo por via seca, optou-se por não trabalhar mais com este preparo de amostra de maneira a manter a integridade do equipamento e minimizar custo dos estudos, e seguir os estudos apenas com preparo por MW-AD pois visualmente a degradação era inferior.

### 5.3 QUANTIFICAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇOS

O método de preparo por MW-AD foi utilizado no pré-tratamento de amostra e quantificação por ICP-MS para avaliar a concentração total de elementos potencialmente contaminantes do biodiesel, por exemplo, Ba,<sup>81</sup> Cr,<sup>90</sup> Cu,<sup>91</sup> Mn,<sup>92</sup> Ni,<sup>71</sup> e Pb.<sup>52</sup>

A quantificação por ICP-MS com preparo por MW-AD foi possível apenas para Cu, porém para os demais elementos Ba, Cr, Mn, Ni e Pb apresentaram concentração abaixo do LD.

Aplicando a metodologia de preparo por MW-AD e a etapa de quantificação por GF AAS, a concentração de Cu foi abaixo do LQ e a concentração de Ni foi abaixo do LD, não possibilitando a quantificação destes elementos. Com uso da metodologia com o preparo por decomposição por via seca e determinação por GF AAS foi possível quantificar apenas Cu, porém a determinação de Ni ficou comprometida em virtude de problemas relatados com degradação do forno com poucos ciclos de aquecimento, conforme os resultados apresentados na Tabela XII.

**Tabela XII.** Concentração de Cu e Ni na amostra de biodiesel comercial por GF AAS e ICP-MS com emprego de dois procedimentos de preparo: MW-AD e decomposição por via seca.

Elemento Químico	Concentração, ng g <sup>-1</sup>		
	GF AAS		ICP-MS
	Via seca	MW-AD	MW-AD
Cu	16,6 ± 1,9	<LQ	24,8 ± 5,4
Ni	-	<LD	<LD

Observando a Tabela XII foi possível inferir que os procedimentos apresentam diferença significativa entre preparo por decomposição via seca e o preparo por MW-AD na determinação de Cu por GF AAS. Essa diferença de concentração entre os métodos de preparo pode estar relacionada a fator de massa no preparo e volume de aferição. A concentração de Cu com preparo por via seca e GF AAS difere da concentração de Cu com e preparo por MW-AD e ICP-MS possivelmente por perdas de Cu por volatilização no procedimento realizado em mufla.<sup>93</sup>

A quantificação de Cu no biodiesel foi possível empregando duas metodologias, com preparo por MW-AD e posterior etapa de determinação por ICP-MS; e com preparo por decomposição por via seca e posterior etapa de determinação por GF AAS.

Para quantificação por ICP-MS foi possível observar que apenas a determinação de Cu, enquanto que a concentração de Ni foi abaixo do LD. A quantificação de Ni fica limitada a baixa concentração destes elementos no biodiesel ou aos elevados valores obtidos para os brancos.

## 5.4 FIGURAS DE MÉRITO

Na determinação das figuras de mérito foi possível avaliar parâmetros de exatidão, precisão, sensibilidade, limites de detecção e quantificação de elementos traço no biodiesel.

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram calculados a partir do desvio padrão ( $S_{bi}$ ) de 10 leituras consecutivas do branco no procedimento de preparo por MW-AD. Na Tabela XIII, são apresentados os LD, LQ, a equação de regressão linear com  $y = a.x + b$ , com os coeficientes angulares  $a$  e lineares  $b$  e os coeficientes de determinação  $R^2$  no preparo de amostra por MW-AD e determinação por GF AAS.

**Tabela XIII.** Parâmetros de mérito do método desenvolvido para determinação de Cu e Ni por GF AAS e após decomposição por MW-AD.

Parâmetro	Cu	Ni
LD, $\mu\text{g L}^{-1}$	0,2	0,14
*LD, $\text{ng g}^{-1}$	12,4	3,8
LQ, $\mu\text{g L}^{-1}$	0,7	0,5
*LQ, $\text{ng g}^{-1}$	41,2	11,2
Equação de regressão linear	$y = 0,065x + 0,006$	$y = 0,074x - 0,023$
Coefficiente de determinação, $R^2$	0,9997	0,9996
Faixa de calibração	0,5 a 30 $\mu\text{g L}^{-1}$	5 a 50 $\mu\text{g L}^{-1}$

\*Volume de aferição 30 mL e massa de amostra 500 mg.

O método proposto por MW-AD e GF AAS apresenta LD e LQ em solução para Cu e Ni na mesma ordem de grandeza apresentada na literatura na faixa de 0,1 a 0,2  $\mu\text{g L}^{-1}$ . No entanto para os valores de LD e LQ expressos em massa, os resultados foram superiores em aproximadamente uma ordem de grandeza em relação às metodologias que utilizam massa amostra acima de 0,5 g, como por exemplo, microemulsão<sup>52,75</sup> e extração.<sup>76</sup>

A IUPAC, recomenda o cálculo de LD e LD que relaciona a média dos brancos  $x_b$  com o valor global com conforme equação:<sup>94</sup>

$$x_L = x_b + k \cdot s_{bi} \quad (\text{equação 1})$$

$x_L$ , derivado da menor medida;  
 $x_b$ , média das medidas dos brancos;  
 $k$ , fator numérico;  
 $s_{bi}$ , desvio padrão das medidas dos brancos;

Sendo  $a$  o coeficiente angular da curva de calibração e  $k$  fator aplicado na determinação dos parâmetros. Para LD  $k = 3$  e para LQ  $k = 10$ . Na literatura muitos trabalhos utilizam o cálculo dos LD e LQ levando em conta apenas o desvio padrão da medida e o coeficiente angular, conforme:

$$x_L = k \cdot s_{bi} \quad (\text{equação 2})$$

$x_L$ , derivado da menor medida;  
 $k$ , fator numérico;  
 $s_{bi}$ , desvio padrão das medidas dos brancos;

A Tabela XIV apresenta os LD e LQ para os procedimentos de preparo por via seca e por MW-AD. Os resultados apresentam diferença significativa quando são comparadas as duas formas de cálculo. Isto foi devido à contribuição dos brancos com contaminação significativa para o preparo por via seca, contribuindo para cerca de 20% do sinal analítico.

**Tabela XIV.** Limites de detecção e quantificação na determinação de Cu por GF AAS com preparo de amostra por via seca utilizando duas equações de cálculo.

Parâmetro	$k$	IUPAC			
		$x_L = k \cdot s_{bi}$		$x_L = x_b + k \cdot s_{bi}$	
		Via seca	MW-AD	Via seca	MW-AD
LD, $\mu\text{g L}^{-1}$	3	0,6	0,2	11,7	1,1
LD, $\text{ng g}^{-1}$	3	2,8	12,4	58,6	63,8
LQ, $\mu\text{g L}^{-1}$	10	1,8	0,7	13,0	1,5
LQ, $\text{ng g}^{-1}$	10	9,2	41,2	65,1	92,6

$x_L$ , derivado da menor medida;  $x_b$ , média das medidas do branco;  $k$ , fator numérico;  $s_{bi}$ , desvio padrão das medidas dos brancos;  $a$ , coeficiente angular da equação da reta;

É possível observar que os LD e LQ conforme a recomendação da IUPAC foram significativamente elevados em relação aos LD e LQ utilizado na maioria dos trabalhos citados

na literatura. A diferença foi aproximadamente uma ordem de grandeza, isto ocorre por estimar os resultados com média dos brancos. Os brancos elevados resultam em LD e LQ mais altos, então este parâmetro corrobora com a dificuldade de quantificação de elementos traço no biodiesel.

No cálculo segundo recomendação da IUPAC, o preparo de amostra por MW-AD apresenta LD inferior e uma ordem de grandeza ao LD por via seca. Este fato pode ser devido ao valor do branco no preparo por via seca ser mais elevado do que o preparo por MW-AD.

O fator de massa também foi importante em relação aos resultados de LQ. Foi possível visualizar no cálculo, sem da média dos brancos, que o LQ do preparo por via seca foi cerca de 4 vezes menor do que o LQ por MW-AD. Porém quando a média dos brancos, segundo IUPAC, entra na equação do cálculo, os LQ nos dois preparos foram na mesma ordem de grandeza.

Para obter resultados da concentração total dos elementos presentes no biodiesel, foi necessário observar se os limites detecção de metodologia com decomposição total da amostra por MW-AD e determinação por ICP-MS estão condizentes com a literatura e se o nível de contaminação não foi elevado. Os resultados são apresentados na Tabela XV.

**Tabela XV.** Limites de detecção e quantificação na determinação de Sr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, Pb, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn por ICP-MS com preparo por MW-AD.

Resolução	Isótopos	LD <sup>a</sup>	LQ <sup>a</sup>	LD <sup>b</sup>	LQ <sup>b</sup>	y = ax + b		
		ng g <sup>-1</sup>	ng g <sup>-1</sup>	ng g <sup>-1</sup>	ng g <sup>-1</sup>	A	B	R <sup>2</sup>
Baixa	<sup>88</sup> Sr	24,2	80,7	439,1	1463,7	572264	24662	0,9988
	<sup>98</sup> Mo	103,9	346,5	127,8	425,9	118049	961	1,000
	<sup>109</sup> Ag	0,2	0,6	0,9	2,9	178038	-586	1,000
	<sup>111</sup> Cd	0,5	1,8	1,0	3,3	48546	1215	0,9998
	<sup>118</sup> Sn	2,2	7,3	14,7	49,0	160383	-4	0,9999
	<sup>121</sup> Sb	2,1	6,9	12,2	40,7	13057	-915	0,9999
	<sup>138</sup> Ba	73,1	243,5	262,1	873,6	449875	14933	0,9982
	<sup>206</sup> Pb	1,0	3,4	8,1	26,9	226261	-1256	1,000
	<sup>208</sup> Pb	0,9	3,0	4,3	14,4	471112	26699	0,9992
Média	<sup>47</sup> Ti	17,0	56,6	39,1	130,4	2627	16	1,000
	<sup>51</sup> V	0,5	1,8	2,3	7,6	30533	322	0,9999
	<sup>52</sup> Cr	15,4	51,4	205,8	685,9	26080	446	0,9996
	<sup>55</sup> Mn	14,1	47,2	195,0	649,9	30477	1257	0,9994
	<sup>56</sup> Fe	58,9	196,4	990,1	3300,3	26698	-975	0,9998
	<sup>59</sup> Co	0,3	1,0	6,1	20,4	23757	-1686	0,9989
	<sup>60</sup> Ni	11,2	37,4	125,0	416,8	4759	439	0,9999
	<sup>63</sup> Cu	7,8	26,1	37,5	125,0	17932	497	0,9996
	<sup>66</sup> Zn	107,1	357,2	345,1	1150,4	2591	-679	0,9976
	<sup>96</sup> Mo	108,9	362,9	132,2	440,7	7531	285	0,9994
	<sup>98</sup> Mo	108,4	361,4	132,6	441,9	11021	123	0,9997
<sup>118</sup> Sn	2,0	6,5	14,2	47,3	12660	98	0,9999	

$$^a \text{XL} = k \cdot \text{Sbi} / a ; ^b \text{IUPAC: XL} = \text{XL} + k \cdot \text{Sbi}$$

Para maioria dos elementos, <sup>88</sup>Sr, <sup>98</sup>Mo, <sup>138</sup>Ba, <sup>56</sup>Fe, <sup>55</sup>Mn, <sup>52</sup>Cr, <sup>60</sup>Ni, <sup>66</sup>Zn, <sup>96</sup>Mo e <sup>98</sup>Mo, foi possível observar que os LD<sup>b</sup> e LQ<sup>b</sup> foram elevados para determinação por ICP-MS com preparo por MW-AD. Os resultados superiores a 100 ng g<sup>-1</sup>, sendo este o valor esperado



para elementos traço no biodiesel em nível de ppb. O que permite concluir que a quantificação destes elementos pode ser comprometida pelo nível de contaminação no procedimento de preparo.

Os elementos  $^{109}\text{Ag}$ ,  $^{111}\text{Cd}$ ,  $^{118}\text{Sn}$ ,  $^{121}\text{Sb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{51}\text{V}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{118}\text{Sn}$  possuem LD na faixa de  $1 \text{ ng g}^{-1}$  a  $20 \text{ ng g}^{-1}$ , ou seja, as concentrações destes elementos foram possíveis de determinar devido aos brancos não apresentarem contaminação. Na literatura são apresentados LD com o preparo por microemulsão<sup>92</sup> para determinação por ICP-MS para Cd, Co, Cu, Ni, Pb e Ti e superiores para Mn e Zn, quando comparados aos resultados desse estudo.

Os elementos  $^{121}\text{Sb}$ ,  $^{47}\text{Ti}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{96}\text{Mo}$ ,  $^{98}\text{Mo}$ ,  $^{118}\text{Sn}$  apresentaram sensibilidade equivalentes por ICP-MS. A sensibilidade de  $^{121}\text{Sb}$  possui relação com a escolha de resolução do equipamento.<sup>81</sup>

#### 5.4.1 Avaliação da exatidão por ensaio de recuperação por adição de analito

Para avaliar a exatidão das metodologias de preparo de amostra e posterior determinação por GF AAS, foi realizado ensaio de recuperação com os dois procedimentos de preparo de amostra. O estudo consistiu na adição de solução padrão dos elementos de modo que a concentração final dos elementos seja  $25 \mu\text{g L}^{-1}$  para Cu e  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  para Ni. Estas concentrações são recomendadas pelo fabricante como *check* de sensibilidade. Os resultados são apresentados na Tabela XVI para Cu e para Ni.

**Tabela XVI.** Ensaio de recuperação de analito para Cu e Ni após decomposição por via seca e MW-AD e determinação por GF AAS.

Preparo de Amostra	Elementos	Adicionado, $\text{ng g}^{-1}$	Encontrado, $\text{ng g}^{-1}$	Recuperação, %
Via seca	Cu	125	$108,0 \pm 12,0$	73
MW-AD		1500	$1361 \pm 35$	91
MW-AD	Ni	3000	$2586 \pm 121$	86

Os resultados mostram que a recuperação de Cu por via seca de 73% pode apresentar perdas por volatilização no preparo por via seca, em concordância com resultado observado anteriormente na Tabela XII. O preparo por MW-AD foi satisfatório, com recuperação de 91%, enquanto a recuperação de Ni foi de 86%, considerados adequados na aplicação desta

metodologia.<sup>71</sup> O valor adicionado em concentração  $\text{ng g}^{-1}$  foi elevado (ppm) se comparado com o esperado. O ensaio de recuperação por adição de analito para Ni não foi realizado em virtude de problemas citados anteriormente (vide 5.2.1.1). Se o estudo fosse realizado com concentração em nível inferior, a metodologia de determinação por GF AAS com preparo prévio por MW-AD poderia ser limitante, visto elevados LD e LQ de  $63,8 \text{ ng g}^{-1}$  e  $92,6 \text{ ng g}^{-1}$  para Cu, respectivamente, e LD e LQ de  $57,2 \text{ ng g}^{-1}$  e  $101,6 \text{ ng g}^{-1}$  para Ni, respectivamente, levando em conta para o cálculo à média das leituras dos brancos.

Para avaliar a exatidão das metodologias de preparo de amostra frente à determinação por ICP-MS para  $^{138}\text{Ba}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{52}\text{Cr}$ ,  $^{55}\text{Mn}$  e  $^{60}\text{Ni}$ , foram realizados ensaio de recuperação por adição analito, adicionando padrão de referência dos elementos de modo que as concentrações finais dos elementos fossem  $2 \mu\text{g L}^{-1}$  para Cr e Mn,  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  para Ba e Cu, e  $20 \mu\text{g L}^{-1}$  para Ni e Pb. Os resultados são apresentados na Tabela XVII.

**Tabela XVII.** Ensaio de recuperação de analito para Cu e Ni Ba, Pb, Cu, Cr, Mn e Ni após decomposição por MW-AD e determinação de por ICP-MS.

Resolução	Isótopos	Valor adicionado	Valor encontrado $\pm$ desvio padrão	Recuperação
		$\text{ng g}^{-1}$	$\text{ng g}^{-1}$	%
Baixa	$^{138}\text{Ba}$	600	$617 \pm 13$	104
	$^{206}\text{Pb}$	1200	$1277 \pm 5$	106
	$^{208}\text{Pb}$	1200	$1259 \pm 18$	105
Média	$^{63}\text{Cu}$	600	$626,2 \pm 24,7$	104
	$^{52}\text{Cr}$	120	$92 \pm 3$	76
	$^{55}\text{Mn}$	120	$113 \pm 1$	94
	$^{60}\text{Ni}$	1200	$1120 \pm 53$	98

Os resultados de recuperação foram satisfatórios para  $^{138}\text{Ba}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{55}\text{Mn}$  e  $^{60}\text{Ni}$ , na faixa de 94 a 100%, concluindo que a metodologia por MW-AD com determinação por ICP-MS apresenta boa exatidão. A exceção foi o Cr com recuperação de 76 %, possivelmente pelos valores dos brancos serem altos, resultando em LQ de  $51,4 \text{ ng g}^{-1}$ .

## 6 CONCLUSÕES

O estudo de metodologia com decomposição em sistema fechado por via úmida e determinação por ICP-MS apresentou elevada sensibilidade e linearidade. Porém a quantificação de elementos traço ficou restrita apenas ao Cu, visto a baixa concentração de outros elementos no biodiesel comercial.

A técnica de decomposição em sistema aberto por via seca apresentou elevada contaminação para determinação de elementos traço, o que dificulta a quantificação dos mesmos, pois os brancos equivalentes à concentração dos elementos na amostra comprometem os resultados. O estudo mais aprofundado do preparo por via seca não foi realizado em virtude dos problemas constatados no equipamento de GF AAS.

O estudo de metodologia com decomposição em sistema fechado por via úmida e determinação por GF AAS não foi satisfatório, a baixa concentração de metais no biodiesel, a limitação quanto à massa de amostra, e teor de ácido na solução final foram limitantes da metodologia.

Visto a contaminação a baixa contaminação por elementos traço em amostras comerciais não foi possível realizar a quantificação para diversos elementos, como relatado na literatura. A amostra comercial de biodiesel utilizada no trabalho não apresenta contaminação significativa para desenvolvimento de metodologia. Se comparado a amostras de biodiesel comerciais com amostras que foram sintetizadas em laboratório, as amostras produzidas no laboratório possuem níveis mais elevados de contaminação por elementos químicos, pois as amostras não passam por processos de purificação para remoção de impurezas como é realizada na indústria.

A exatidão da metodologia com preparo em sistema fechado por via úmida e determinação por GF AAS foi satisfatória. Enquanto que a exatidão da metodologia com preparo por via seca fica comprometida possivelmente pela volatilidade do Cu durante o procedimento de decomposição.

O presente trabalho não estudou metodologias com preparo por diluição com solvente orgânico, emulsão e microemulsão pelo laboratório apresentar limitações de infraestrutura e por estas pré-tratamento de amostra serem difundidos e estudados extensivamente por outros trabalhos na quantificação de elementos traço no biodiesel.

Problemas decorrentes da degradação do forno de grafite e amostra comercial com baixo nível de contaminação por elementos químicos impossibilitou a quantificação de outros

elementos em amostra de biodiesel de diferentes fontes de matéria prima. O biodiesel é ainda um combustível motivo de diversos estudos sobre contaminantes, porém a falta de materiais de referência restringe a avaliação da precisão e exatidão no desenvolvimento de metodologias.

## 7 REFERÊNCIAS

1. ANP, Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo. *DOU, Diário Oficial da União, 10 de fevereiro de 2011*. Brasil, 2011.
2. Stattman, S. L.; Hospes, O.; Mol, A. P. J. *Energy Policy* **2013**, *61*, 22.
3. Demirbas, A. *Energy Policy* **2007**, *35*, 4661.
4. Nogueira, L. A. H.; Capaz, R. S. *Global Food Security* **2013**, *2*, 9.
5. ANP, Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº 45. *DOU, Diário Oficial da União, 26 de agosto de 2014*. Brasil, 2014.
6. Meher, L. C.; Sagar, D. V.; Naik, S. N. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* **2006**, *10*, 248.
7. Presidência da República, Lei 11.097. Casa Civil, Subchefia para Assuntos Jurídicos. *DOU, Diário Oficial da União 13 de janeiro de 2005*. Brazil, 2005.
8. Presidência da República, Lei 13263. Casa Civil, Subchefia para Assuntos Jurídicos. *DOU, Diário Oficial da União, 13 de março de 2016*. Brazil, 2016.
9. Bozbas, K. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* **2008**, *12*, 542.
10. Wardle, D. A. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* **2003**, *7*, 1.
11. Ma, F. R.; Hanna, M. A. *Bioresource Technology* **1999**, *70*, 1.
12. Gonzalez, W. A.; Machado, C. R.; Barreto, E. J. F.; Dall'Oglio, E. L.; Correia, J. d. C.; Borges, L. E. P. B.; de Almeida, M. D.; Pastura, N. M. R.; Mendonça, N. B.; de Sousa Jr., P. T.; Nunes, P. P.; da Silva, R. M.; de Souza, R. O. L.; Rodrigues, V.; 1 ed.; Ministério de Minas e Energia. *Ideorama Design e Comunicação Ltda.*: Brasil, 2008.
13. Zhang, Y.; Dube, M. A.; McLean, D. D.; Kates, M. *Bioresource Technology* **2003**, *90*, 229.
14. Hu, J. B.; Du, Z. X.; Li, C. X.; Min, E. *Fuel* **2005**, *84*, 1601.
15. Knothe, G.; Steidley, K. R. *Energy & Fuels* **2005**, *19*, 1192.
16. ANP, Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº 7. *DOU, Diário Oficial da União, 10 de fevereiro de 2011*. Brasil, 2011.
17. PETROBRAS, P. B. S. A. Características do óleo diesel. <<http://www.br.com.br/wps/portal/portalconteudo>> Acessado em 21 de janeiro de 2016.
18. Haseeb, A. S. M. A.; Fazal, M. A.; Jahirul, M. I.; Masjuki, H. H. *Fuel* **2011**, *90*, 922.

19. Demirbas, A. *Energy Conversion and Management* **2009**, *50*, 14.
20. Knothe, G. *Fuel Processing Technology* **2005**, *86*, 1059.
21. Lobo, I. P.; Costa Ferreira, S. L.; da Cruz, R. S. *Quimica Nova* **2009**, *32*, 1596.
22. Fattah, I. M. R.; Masjuki, H. H.; Kalam, M. A.; Hazrat, M. A.; Masum, B. M.; Imtenan, S.; Ashraful, A. M. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* **2014**, *30*, 356.
23. Fu, J. X.; Turn, S. Q.; Takushi, B. M.; Kawamata, C. L. *Fuel* **2016**, *167*, 89.
24. Geller, D. P.; Goodrum, J. W. *Fuel* **2004**, *83*, 2351.
25. Haseeb, A. S. M. A.; Masjuki, H. H.; Ann, L. J.; Fazal, M. A. *Fuel Processing Technology* **2010**, *91*, 329.
26. Knothe, G. *European Journal of Lipid Science and Technology* **2006**, *108*, 493.
27. Carvalho, A. L.; Santana, S. M. F.; Silva, C. S.; Pepe, I. M.; Bezerra, M. A.; Aragao, L. M.; Quintella, C. M.; Teixeira, L. S. G. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2013**, *24*, 1373.
28. Ferrari, R. A.; Oliveira, V. D.; Scabio, A. *Scientia Agricola* **2005**, *62*, 291.
29. Ferreira, C. C.; Costa, L. M.; Sanches Barbeira, P. J. *Talanta* **2015**, *138*, 8.
30. de Oliveira, L. C. C.; Vieira, M. A.; Ribeiro, A. S.; Baptista, P. M.; Goncalves, R. A.; de Campos, R. C. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2012**, *23*, 1400.
31. Lobo, F. A.; Goveia, D.; Oliveira, A. P.; Romao, L. P. C.; Fraceto, L. F.; Dias Filho, N. L.; Rosa, A. H. *Fuel* **2011**, *90*, 142.
32. Lepri, F. G.; Chaves, E. S.; Vieira, M. A.; Ribeiro, A. S.; Curtius, A. J.; De Oliveira, L. C. C.; De Campos, R. C. *Applied Spectroscopy Reviews* **2011**, *46*, 175.
33. Carlosena, A.; Andrade, J. M.; Tomas, X.; Fernandez, E.; Prada, D. *Talanta* **1999**, *48*, 795.
34. Knothe, G.; Dunn, R. O. *Journal of the American Oil Chemists Society* **2003**, *80*, 1021.
35. Ghisi, M.; Chaves, E. S.; Quadros, D. P. C.; Marques, E. P.; Curtius, A. J.; Marques, A. L. B. *Microchemical Journal* **2011**, *98*, 62.
36. Sarin, A.; Arora, R.; Singh, N. P.; Sharma, M.; Malhotra, R. K. *Energy* **2009**, *34*, 1271.
37. Ansari, R.; Kazi, T. G.; Jamali, M. K.; Arain, M. B.; Wagan, M. D.; Jalbani, N.; Afridi, H. I.; Shah, A. Q. *Food Chemistry* **2009**, *115*, 318.
38. Vaisanen, A.; Suontamo, R.; Silvonen, J.; Rintala, J. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2002**, *373*, 93.

39. Lima, A. F.; Richter, E. M.; Munoz, R. A. A. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2011**, 22, 1519.
40. Ribeiro, N. M.; Pinto, A. C.; Quintella, C. M.; da Rocha, G. O.; Teixeira, L. S. G.; Guarieiro, L. L. N.; do Carmo Rangel, M.; Veloso, M. C. C.; Rezende, M. J. C.; da Cruz, R. S.; de Oliveira, A. M.; Torres, E. A.; de Andrade, J. B. *Energy & Fuels* **2007**, 21, 2433.
41. Saint'Pierre, T. D.; Dias, L. F.; Maia, S. M.; Curtius, A. J. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* **2004**, 59, 551.
42. Ashby, M. F.; Jones, D. R. H. In *Engineering Materials 2 (Fourth Edition)*; 4 ed.; Butterworth-Heinemann: Boston, 2013, p 205.
43. Gallina, A. L.; Stroparo, E. C.; da Cunha, M. T.; Rodrigues, P. R. P. *Rem-Revista Escola De Minas* **2010**, 63, 71.
44. Van Loon, J. C. *Analytical atomic absorption spectroscopy: selected methods*; United Kingdom ed. New York, United States of America, 1980.
45. Farrukh, M. A. *Atomic Absorption Spectroscopy*; InTech, 2012.
46. Holcombe, J. A.; Borges, D. L. G. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*; John Wiley & Sons, Ltd: 2006.
47. Butcher, D. J.; Sneddon, J. A. *Practical Guide to Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry* New York, 1998; Vol. 149.
48. Lajunen, L. *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission : Edition 2*, 2004.
49. Schlemmer, G.; Radziuk, B. *Analytical Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry: A Laboratory Guide*; Birkhäuser: Berlin, Germany, 1999.
50. Welz, B.; Sperling, M. *Atomic Absorption Spectrometry*; 3 ed., 2007.
51. Beaty, R. D.; Kerber, J. D. *Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry*; 3 ed.; The Perkin-Elmer Corporation: Norwalk, CT, U.S.A, 1993.
52. Azevedo Silva, J. S.; Chaves, E. S.; dos Santos, E. J.; Saint'Pierre, T. D.; Frescura, V. L. A.; Curtius, A. J. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2010**, 21, 620.
53. Lyra, F. H.; Carneiro, M.; Brandao, G. P.; Pessoa, H. M.; de Castro, E. V. R. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2009**, 24, 1262.
54. Vieira, M. A.; Castro de Oliveira, L. C.; Goncalves, R. A.; de Souza, V.; de Campos, R. C. *Energy & Fuels* **2009**, 23, 5942.

55. de Oliveira, A. P.; Villa, R. D.; Pinheiro Antunes, K. C.; de Magalhaes, A.; Castro e Silva, E. *Fuel* **2009**, 88, 764.
56. Lobo, F. A.; Goveia, D.; de Oliveira, A. P.; Pereira-Filho, E. R.; Fraceto, L. F.; Dias Filho, N. L.; Rosa, A. H. *Fuel* **2009**, 88, 1907.
57. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. *Principles of Instrumental Analysis*; 5 ed.; Saunders College: Universidade de Michigan, 1998.
58. Slavin, W.; Carnrick, G. R.; Manning, D. C. *Analytical Chemistry* **1982**, 54, 621.
59. Moreira, F. R.; Moreira, J. C.; Pivetta, F.; Coutada, L. *Quimica Nova* **2002**, 25, 379.
60. Welz, B.; Bozsai, G.; Sperling, M.; Radziuk, B. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **1992**, 7, 505.
61. Scatamachia, D. D. S. Dissertação, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, USP, São Paulo 2006.
62. Tsalev, D. L.; Slaveykova, V. I. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **1992**, 7, 147.
63. Sneddon, J.; Hardaway, C.; Bobbadi, K.; Reddy, A. *Applied Spectroscopy Reviews* **2006**, 41, 1.
64. de Oliveira, L. C. C.; Vieira, M. A.; Ribeiro, A. S.; Lisboa, M. T.; Gonçalves, R. A.; de Campos, R. C. *Energy & Fuels* **2012**, 26, 7041.
65. Sanchez, R.; Sanchez, C.; Lienemann, C.-P.; Todoli, J.-L. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2015**, 30, 64.
66. Amais, R. S.; Teixeira, L. S. G.; Rocha, F. R. P. *Analytical Methods* **2015**, 7, 4396.
67. Chaves, E. S.; de Loos-Vollebregt, M. T. C.; Curtius, A. J.; Vanhaecke, F. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* **2011**, 66, 733.
68. Quadros, D. P. C.; Rau, M.; Idrees, M.; Chaves, E. S.; Curtius, A. J.; Borges, D. L. G. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* **2011**, 66, 373.
69. Burguera, J. L.; Burguera, M. *Talanta* **2012**, 96, 11.
70. Viana, C.; Bohrer, D.; de Carvalho, L. M.; do Nascimento, P. C.; da Rosa, M. B. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2014**, 53, 49.
71. Chaves, E. S.; Lepri, F. G.; Silva, J. S. A.; de Quadros, D. P. C.; Saint'Pierre, T. D.; Curtius, A. J. *Journal of Environmental Monitoring* **2008**, 10, 1211.
72. Hsu, W.-H.; Jiang, S.-J.; Sahayam, A. C. *Talanta* **2013**, 117, 268.



73. Aranda, P. R.; Pacheco, P. H.; Olsina, R. A.; Martinez, L. D.; Gil, R. A. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2009**, *24*, 1441.
74. Aranda, P. R.; Gasquez, J. A.; Olsina, R. A.; Martinez, L. D.; Gil, R. A. *Talanta* **2012**, *101*, 353.
75. Lima, A. S.; Silva, D. G.; Teixeira, L. S. G. *Environmental Monitoring and Assessment* **2015**, *187*.
76. Pereira, F. M.; Zimpeck, R. C.; Brum, D. M.; Cassella, R. J. *Talanta* **2013**, *117*, 32.
77. Andrade Korn, M. D. G.; da Boa Morte, E. S.; Muniz Batista dos Santos, D. C.; Castro, J. T.; Pereira Barbosa, J. T.; Teixeira, A. P.; Fernandes, A. P.; Welz, B.; Carvalho dos Santos, W. P.; Guimaraes Nunes dos Santos, E. B.; Korn, M. *Applied Spectroscopy Reviews* **2008**, *43*, 67.
78. Duyck, C.; Miekeley, N.; Porto da Silveira, C. L.; Aucelio, R. Q.; Campos, R. C.; Grinberg, P.; Brandao, G. P. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* **2007**, *62*, 939.
79. Pereira, J. S. F.; Picoloto, R. S.; Pereira, L. S. F.; Guimaraes, R. C. L.; Guarnieri, R. A.; Flores, E. M. M. *Analytical Chemistry* **2013**, *85*, 11034.
80. Chaves, E. S.; dos Santos, E. J.; Araujo, R. G. O.; Oliveira, J. V.; Frescura, V. L. A.; Curtius, A. J. *Microchemical Journal* **2010**, *96*, 71.
81. Maciel, P. B.; de Barros, L. L. S.; Duarte, E. C. M.; Harder, M. N. C.; Bortoleto, G. G.; Abreu, C. H., Jr.; Villanueva, F. C. A. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2013**, *297*, 209.
82. Nobrega, J. A.; Pirola, C.; Fialho, L. L.; Rota, G.; de Campos Jordao, C. E. K. M. A.; Pollo, F. *Talanta* **2012**, *98*, 272.
83. Saleh, M. I.; Murray, R. S.; Chin, C. N. *Journal of the American Oil Chemists Society* **1988**, *65*, 1767.
84. Matos Reyes, M. N.; Campos, R. C. *Talanta* **2006**, *70*, 929.
85. de Paula, C. E. R.; Caldas, L. F. S.; Brum, D. M.; Cassella, R. J. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* **2013**, *74*, 284.
86. Reyes, M. N. M.; Campos, R. C. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **2005**, *60*, 615.
87. de Quadros, D. P. C.; Borges, D. L. G. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2013**, *24*.
88. Ghisi, M.; Chaves, E. S.; Quadros, D. P. C.; Marques, E. P.; Curtius, A. J.; Marques, A. L. B. *Microchemical Journal* **2011**, *98*, 62.

89. Carnrick, G. R.; Lumas, B. K.; Barnett, W. B. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **1986**, *1*, 443.
90. de Souza, J. R.; dos Santos, E. F.; Duyck, C. B.; Saint'Pierre, T. D. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* **2011**, *66*, 356.
91. Almeida, E. S.; Monteiro, M. A. N. A.; Montes, R. H.; Mosquetta, R.; Coelho, N. M. M.; Richter, E. M.; Munoz, R. A. A. *Electroanalysis* **2010**, *22*, 1846.
92. Amais, R. S.; Garcia, E. E.; Monteiro, M. R.; Nogueira, A. R. A.; Nobrega, J. A. *Microchemical Journal* **2010**, *96*, 146.
93. Krug, F. J. *Métodos de preparo de amostras - Fundamentos sobre o preparo de amostras orgânicas para análise elementar*; CENA/USP: Piracicaba, 2008.
94. Long, G. L.; Winefordner, J. D. *Analytical Chemistry* **1983**, *55*, 712A.