

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

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BIOQUEROSENE COM
ÊNFASE NO DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO ANALÍTICO
PARA A DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO POR
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA
RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA E CHAMA**

Dissertação de mestrado

Ana Carla Specht Boeira

Porto Alegre, março de 2022

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

ANA CARLA SPECHT BOEIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BIOQUEROSENE COM
ÊNFASE NO DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO ANALÍTICO
PARA A DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO POR
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA
RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA E CHAMA**

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

Prof.^a Dr.^a Marcia Messias da Silva
Orientadora

Porto Alegre, março de 2022

*“Um cientista em seu laboratório não é um mero técnico:
ele também é uma criança enfrentando fenômenos naturais
que o impressionam como se fossem contos de fadas.”*

Marie Curie

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Ana Lucia e Carlos, que sempre me proporcionaram educação e me incentivaram a ir em busca dos meus sonhos.

Ao meu irmão, Fabiano, por todo o apoio, incentivo e aconselhamento, e por se manter sempre presente mesmo à distância.

À minha irmã, Mariana, por todo o carinho e por sempre acreditar no meu potencial.

Ao meu querido companheiro, Renato, por todo amor, incentivo, paciência e compreensão, e por estar ao meu lado nos momentos que mais precisei.

À Professora Dra. Márcia Messias, pela oportunidade, orientação, pelo conhecimento compartilhado e por confiar a mim a realização deste trabalho. Os meus mais sinceros agradecimentos.

Ao Professor Dr. Luiz Antonio Mazzini, por ter aceitado participar deste projeto, e que com muito carinho me recebeu em seu laboratório. Muito obrigada por dispor do seu tempo e por todos os ensinamentos.

Ao Msc. Leandro Kolling, por todos os ensinamentos, paciência e por todas as contribuições imprescindíveis para o desenvolvimento deste trabalho.

À minha amiga e colega Diane Laroque pela afetuosa recepção ao laboratório e por compartilhar comigo suas experiências e conhecimento.

Aos colegas do CEPED, que me receberam de forma muito acolhedora. Muito obrigada pelo carinho e pela amizade.

Aos colegas e às professoras do Grupo de Análise de Traços.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

Aos professores da Pós-Graduação do Instituto de Química da UFRGS.

Meus sinceros agradecimentos a todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA COM ESTE TRABALHO

Resumo publicado em anais de congresso

Título: Desenvolvimento de método para a determinação de metais em biocombustíveis de aviação por HR-CS F AAS utilizando microemulsão para o preparo de amostras.

Autoria: Ana Carla S. Boeira, Leandro Kolling, Márcia M. da Silva, Luiz A. M. Fontoura.

Sessão: Painel

Evento: XXVII Encontro de Química da Região Sul, novembro de 2021.

DEMAIS TRABALHOS PUBLICADOS DURANTE O MESTRADO

Resumos publicados em anais de congresso

Título: Extraction Induced by Microemulsion Breaking for trace elements determination in petroleum derivatives by HR-CS F AAS.

Autoria: Diane O. Laroque, Juvane Vieira, Jennifer da Silva, Ana C. Boeira, Alexandre de Jesus, Márcia Messias da Silva.

Evento: 15th Rio Symposium on Atomic Spectrometry, outubro de 2019.

Sessão: Pôster.

Local: Mendoza, Argentina.

Título: Validação de método alternativo para determinação de metais em biodiesel por espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS).

Autoria: Diane O. Laroque, Alexandre de Jesus, Juvane Vieira, Ana C. Boeira, Márcia M. da Silva.

Evento: VII Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia e Inovação de Biodiesel, novembro de 2019.

Sessão: Pôster.

Local: Florianópolis, SC.

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| LISTA DE FIGURAS | viii |
| LISTA DE TABELAS | x |
| LISTA DE ABREVIATURAS..... | xi |
| RESUMO..... | xiv |
| ABSTRACT..... | xv |
| 1. Introdução..... | 16 |
| 2. Objetivos..... | 19 |
| 3.1 O cenário da aviação civil | 20 |
| 3.2 Combustíveis para aviação | 22 |
| 3.3 Impactos ambientais do setor aéreo | 24 |
| 3.4 Bioquerosene | 25 |
| 3.5 Bioquerosene constituído por ésteres..... | 30 |
| 3.6 Matérias-primas para a produção de bioquerosene | 32 |
| 3.6.1 <i>Babaçu (Orbignya oleifera)</i> | <i>33</i> |
| 3.7 Determinação de metais em biocombustíveis..... | 34 |
| 3.7.1 <i>Origem e problemas associados aos compostos metálicos presentes em biocombustíveis</i> | <i>34</i> |
| 3.7.2 <i>Técnicas analíticas.....</i> | <i>36</i> |
| 3.7.2.1 <i>Espectrometria de emissão ótica</i> | <i>36</i> |
| 3.7.2.2 <i>Espectrometria de absorção atômica.....</i> | <i>37</i> |
| 3.7.2.3 <i>Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua</i> | <i>40</i> |
| 3.7.3 <i>Métodos de preparo de amostra</i> | <i>43</i> |
| 4. Parte experimental | 51 |
| 4.1 Síntese de bioquerosene..... | 51 |
| 4.1.1 <i>Reagentes.....</i> | <i>51</i> |
| 4.1.2 <i>Transesterificação da gordura de babaçu empregando gliceróxido de sódio como catalisador</i> | <i>51</i> |
| 4.1.3 <i>Síntese de biocombustível metílico da gordura de babaçu através do processo de transesterificação em duas etapas (TDSP)</i> | <i>52</i> |
| 4.2 Caracterização dos ésteres metílicos de babaçu..... | 53 |
| 4.2.1 <i>Análise de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹H)</i> | <i>53</i> |

| | | |
|------------|---|-----------|
| 4.2.2 | <i>Viscosidade cinemática</i> | 53 |
| 4.2.3 | <i>Massa específica</i> | 54 |
| 4.3 | Determinação de elementos-traço em bioquerosene | 55 |
| 4.3.1 | <i>Instrumentação</i> | 55 |
| 4.3.2 | <i>Reagentes, soluções e amostras</i> | 56 |
| 4.3.3 | <i>Limpeza e descontaminação do material</i> | 58 |
| 4.3.4 | <i>Procedimento experimental</i> | 58 |
| 4.3.4.1 | <i>Preparo das microemulsões</i> | 58 |
| 4.3.4.2 | <i>Preparo das curvas analíticas</i> | 59 |
| 4.3.4.3 | <i>Limites de detecção e quantificação</i> | 61 |
| 4.3.4.4 | <i>Testes de recuperação</i> | 62 |
| 4.3.4.5 | <i>Materiais de referência certificados</i> | 62 |
| 5. | Resultados e discussão | 64 |
| 5.1 | Síntese dos ésteres metílicos de babaçu | 64 |
| 5.2 | Caracterização dos ésteres metílicos de babaçu | 65 |
| 5.2.1 | <i>Avaliação do teor de ésteres graxos por Análise de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹H)</i> | 65 |
| 5.2.2 | <i>Viscosidade cinemática</i> | 68 |
| 5.2.3 | <i>Massa específica</i> | 69 |
| 5.3 | Determinação de Zn, Fe, Mg, Cu, Ca, Na e K em amostras de bioquerosene por HR-CS F AAS | 71 |
| 5.3.1 | <i>Formação da microemulsão</i> | 71 |
| 5.3.2 | <i>Otimização dos parâmetros instrumentais</i> | 73 |
| 5.3.3 | <i>Técnicas de calibração</i> | 76 |
| 5.3.4 | <i>Avaliação da influência do número de pixels na sensibilidade e limite de detecção</i> | 80 |
| 5.3.5 | <i>Parâmetros de mérito</i> | 83 |
| 5.3.6 | <i>Avaliação da exatidão por meio de ensaios de recuperação</i> | 87 |
| 5.3.7 | <i>Avaliação da exatidão por meio da análise de materiais de referência certificados</i> | 91 |
| 5.3.8 | <i>Análise de metais em amostra de bioquerosene</i> | 94 |
| 6. | Conclusões | 95 |
| 7. | Referências bibliográficas | 96 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Evolução da quantidade de voos domésticos no Brasil, do ano de 2009 a 2018. Adaptado de ANAC, 2019 ²⁸ | 21 |
| Figura 2. Evolução da quantidade de voos - mercado internacional, do ano de 2009 a 2018. Adaptado de ANAC, 2019 ²⁸ | 21 |
| Figura 3. Configuração básica da torre fracionamento para destilação de petróleo ³² | 22 |
| Figura 4. Gráfico das emissões globais de CO ₂ . Adaptado de ATAG, 2011 ⁷ .. | 24 |
| Figura 5. Esquema do processo de produção do bioquerosene pela rota FT, adaptado de ATAG, 2011 ⁷ | 27 |
| Figura 6. Esquema do processo de produção do bioquerosene pela rota HEFA, adaptado de ATAG, 2011 ⁷ | 27 |
| Figura 7. Representação estrutural das moléculas majoritárias formadas no processo HFS..... | 28 |
| Figura 8. Esquema do processo de produção de bioquerosene via ATJ, adaptado de ATAG, 2011 ⁷ | 29 |
| Figura 9. Representação do princípio da espectrometria de absorção atômica. a) Feixe de radiação incidindo na nuvem atômica. b) Transições eletrônicas e c) Espectro de absorção resultante em função do comprimento de onda. Adaptado de Skoog et al., 2013 ⁹³ | 38 |
| Figura 10. Representação esquemática dos principais componentes de um espectrômetro de absorção atômica. Adaptado de Skoog et al., 2013 ⁹³ | 39 |
| Figura 11. Queimador de pré-mistura empregado em AAS. Adaptado de Skoog, et al., 2013 ⁹³ | 40 |
| Figura 12. Esquema ilustrativo da configuração típica de um HR-CS AAS. (1) lâmpada de arco curto de xenônio; (2) espelhos elípticos; (3) atomizador de chama ou forno de grafite; (4) fenda de entrada; (5) espelhos parabólicos; (6) prisma; (7) espelhos dobráveis e fenda intermediária; (8) rede echelle; (9) detector CCD. Adaptado de Welz, et al., 2005 ⁹⁸ | 42 |
| Figura 13. Representação esquemática das microemulsões O/A e A/O, empregando surfactante aniônico e álcool de cadeia média ¹⁸ | 48 |
| Figura 14. Representação esquemática do viscosímetro Cannon-Fenske, adaptado de Viswanath et al., 2007 ¹³² | 54 |
| Figura 15. Representação esquemática dos diferentes métodos de calibração investigados. | 60 |
| Figura 16. Detalhe ampliado dos espectros de RMN ¹ H dos biocombustíveis metílicos de gordura de babaçu: a) BIOQ1 e b) BIOQ2. Varian Mercury 400 MHz (CDCl ₃)..... | 66 |
| Figura 17. Diagrama de fases ternário para bioquerosene, 0,14 mol L ⁻¹ de HNO ₃ e n-propanol, misturados a 25 °C. Região (I): microemulsão; região (II): emulsão..... | 72 |

| | |
|--|----|
| Figura 18. Sinais transientes em diferentes tempos de injeção, obtidos a partir de uma microemulsão enriquecida com padrões inorgânicos resultando em 0,7 mg L ⁻¹ de Zn, 4,2 mg L ⁻¹ de Fe, 0,4 mg L ⁻¹ de Mg e K, 3,0 mg L ⁻¹ de Cu e 1,0 mg L ⁻¹ de Ca e Na, preparada com a amostra BIOQ2. | 75 |
| Figura 19. Otimização do número de pixels através da avaliação dos limites de detecção e sensibilidades para os analitos Zn, Fe e Mg, obtidos para as curvas de calibração por matrização com bioquerosene e padrões inorgânicos (EMBQ-INO)..... | 81 |
| Figura 20. Otimização do número de pixels através da avaliação dos limites de detecção e sensibilidades para os analitos Cu, Ca, Na e K, obtidos para as curvas de calibração por matrização com bioquerosene e padrões inorgânicos (EMBQ-INO)..... | 82 |
| Figura 21. Resultados dos ensaios de recuperação em cinco níveis de concentração para a amostra BIOQ2 obtidos para as curvas EMBQ-INO e CE-INO..... | 87 |
| Figura 22. Resultados dos ensaios de recuperação em cinco níveis de concentração para a amostra BIOQ2 obtidos para as curvas EMBD-ORG e EMBQ-ORG. | 88 |
| Figura 23. Perfil analítico dos elementos investigados na amostra BIOQ2 fortificada com padrões orgânicos, obtidos em condições otimizadas por HR-CS F AAS utilizando modo de injeção em fluxo. | 90 |
| Figura 23. Continuação. | 91 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1. Composição química do óleo da amêndoa do babaçu ⁷⁷ | 34 |
| Tabela 2. Determinação de elementos-traço em biocombustíveis utilizando microemulsão como método de preparo de amostra. | 49 |
| Tabela 3. Parâmetros instrumentais para as medidas por HR-CS F AAS. | 56 |
| Tabela 4. Faixas de concentração utilizadas para as diferentes curvas de calibração investigadas. | 61 |
| Tabela 5. Concentrações dos analitos adicionadas na amostra BIOQ2 para os ensaios de recuperação. | 62 |
| Tabela 8. Diferentes curvas de calibração obtidas por HR-CS F AAS..... | 78 |
| Tabela 9. Parâmetros de mérito para as diferentes curvas de calibração investigadas, obtidos por HR-CS F AAS. | 84 |
| Tabela 10. Resultados do teste de recuperação para o SRM NIST 1083, obtidos pelo método de calibração por equiparação de matriz com bioquerosene e padrões inorgânicos (EMBQ-INO). Valores expressos como média \pm desvio padrão (n=4, uma alíquota em quadruplicata)..... | 92 |
| Tabela 11. Determinação dos elementos investigados em diferentes materiais de referência certificados por HR-CS F AAS, empregando o método de calibração por equiparação de matriz com bioquerosene e padrões inorgânicos (EMBQ-INO). Resultados expressos como média \pm desvio padrão..... | 93 |
| Tabela 12. Resultados da determinação multielementar em amostra de bioquerosene por HR-CS F AAS, empregando o método de calibração por equiparação de matriz com bioquerosene e padrões inorgânicos (EMBQ-INO) (n=3)..... | 94 |

LISTA DE ABREVIATURAS

- AAS: Espectrometria de Absorção Atômica (do inglês, *Atomic Absorption Spectrometry*)
- ABEAR: Associação Brasileira das Empresas Aéreas
- ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas
- AES: Espectrometria de Emissão Atômica (do inglês, *Atomic Emission Spectrometry*)
- ANAC: Agência Nacional de Aviação Civil
- ANCOVA: Análise de Covariância (do inglês, *Analysis of covariance*)
- ANP: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
- ASTM: American Society for Testing and Materials
- ATAG: Grupo de Ação do Transporte Aéreo (do inglês, *Air Transport Action Group*)
- ATJ-SPK: querosene parafínico sintético de álcool para jato (do inglês, *Alcohol-to-Jet Synthetic Paraffinic Kerosene*)
- AVGAS: Gasolina de Aviação
- CCD: Dispositivo de Carga Acoplada (do inglês, *Charge Coupled Device*)
- CH-SK: Querosene Sintetizado por Hidrotermólise Catalítica (do inglês, *Catalytic Hydrothermolysis Synthesized Kerosene*)
- COP 21: 21ª Conferência das Partes sobre Mudança do Clima (do inglês, *Conference of the Parties*)
- CORSIA: Plano de Compensação e Redução de Carbono para a Aviação Internacional (do inglês, *Carbon Offsetting and Reduction Scheme for International Aviation*)
- CRMs: Materiais de Referência Certificados (do inglês, *Certified Reference Materials*)
- CTA: Centro Técnico Aeroespacial
- DEMON: Monocromador Duplo Echelle (do inglês, *double echelle monochromator*)
- 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*)

FID: Decaimento de Indução Livre (do inglês, *Free Induction Decay*)

FT-SPK: Querosene Parafínico Sintético por Fischer-Tropsch (do inglês, *Fischer-Tropsch Synthetic Paraffinic Kerosene*)

FT-SPK/A: Querosene Parafínico Sintético por Fischer-Tropsch com maior conteúdo de aromáticos (do inglês, *Fischer-Tropsch Synthetic Paraffinic Kerosene with aromatics*)

GF AAS: Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (do inglês, *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*)

HC-HEFA-SPK: Querosene Parafínico Sintético de Hidrocarbonetos, Ésteres e Ácidos Graxos Hidroprocessados (do inglês, *Hydroprocessed Hydrocarbons, Esters and Fatty Acids Synthetic Paraffinic Kerosene*)

HCL: Lâmpada de Cátodo Oco (do inglês, *Hollow Cathode Lamp*)

HEFA-SPK: Querosene Parafínico Sintético de Ésteres e Ácidos Graxos Hidroprocessados (do inglês, *Hydroprocessed Esters and Fatty Acids Synthetic Paraffinic Kerosene*)

HFS-SIP: Isoparafinas Sintéticas de Açúcares Fermentados Hidroprocessados (do inglês, *Hydroprocessed Fermented Sugars to Synthetic Isoparaffins*)

HR-CS AAS: Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua (do inglês, *High Resolution-Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry*)

HR-CS F AAS: Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua e Chama (do inglês, *High Resolution-Continuum Source Flame Atomic Absorption Spectrometry*)

IATA: Associação Internacional de Transporte Aéreo (do inglês, *International Air Transport Association*)

ICAO: Organização da Aviação Civil Internacional (do inglês, *International Civil Aviation Organization*)

ICP: Plasma Indutivamente Acoplado (do inglês, *Inductively Coupled Plasma*)

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*)

IEA: Agência Internacional de Energia (do inglês, *International Energy Agency*)

LOD: Limite de Detecção (do inglês, *Limit of Detection*)

LOQ: Limite de Quantificação (do inglês, *Limit of Quantification*)
LS: Fonte de Linha (do inglês, *Line Source*)
LSBC: Correção de Fundo por Algoritmo dos Mínimos Quadrados (do inglês, *Least-Squares Background Correction*)
NBR: Norma Brasileira
OES: Espectrometria de Emissão Óptica (do inglês, *Optical Emission Spectrometry*)
PIB: Produto Interno Bruto
QAV: Querosene de Aviação
R²: Coeficiente de Determinação
RBQAV: Rede Brasileira de Bioquerosene e hidrocarbonetos Sustentáveis para Aviação
RMN: Ressonância Magnética Nuclear
RSD: Desvio Padrão Relativo (do inglês, *Relative Standard Deviation*)
SD: Desvio Padrão (do inglês, *Standard Deviation*)
SFMEs: Microemulsões Livres de Surfactante (do inglês, *surfactant-free microemulsions*)
TDSP: Transesterificação em Duas Etapas (do inglês, *Transesterification Double Step Process*)

RESUMO

Neste trabalho, foi realizada a síntese e caracterização de bioquerosene e posterior desenvolvimento de um método analítico para a determinação de Zn, Fe, Mg, Cu, Ca, Na e K por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e chama. As amostras foram sintetizadas por transesterificação a partir da gordura de babaçu e caracterizadas por ensaios de viscosidade cinemática, massa específica e teor de ésteres por RMN ^1H . No método analítico proposto, microemulsões do tipo água em óleo foram formadas através da mistura de uma alíquota da amostra com *n*-propanol e ácido nítrico diluído para a determinação dos analitos. A formação da microemulsão foi estudada pela construção de um diagrama de fases pseudo-ternário e a composição adotada foi de 3,5 g de bioquerosene, 1,0 mL de uma solução de 0,14 mol L $^{-1}$ de HNO $_3$ e 5,0 mL de *n*-propanol. Na otimização do método foram investigadas a composição da chama, altura de observação, tempo de injeção das soluções no equipamento e número de pixels utilizados para a detecção, para cada elemento. Para calibração, foi investigada a utilização de padrões em meio orgânico e inorgânico, bem como o uso de calibração externa e equiparação de matriz. Testes de recuperação em cinco níveis de concentração foram realizados para as amostras, e os melhores resultados foram obtidos com o uso da calibração por matrização com padrões inorgânicos, com recuperações na faixa de 78 a 115%, sendo satisfatórias para todos os analitos, com exceção do cobre. Usando condições otimizadas, os limites de detecção obtidos para Zn, Fe, Mg, Cu, Ca, Na e K foram de 0,008, 0,010, 0,001, 0,005, 0,011, 0,047 e 0,017 mg L $^{-1}$, respectivamente. A exatidão do método foi avaliada através da análise de materiais de referência certificados de biodiesel e óleo lubrificante. O uso de microemulsões aliado à técnica HR-CS F AAS mostrou-se como um método alternativo viável para a determinação de elementos traço em amostras de bioquerosene, com sensibilidades adequadas e amplas faixas de trabalho.

Palavras-chave: bioquerosene, microemulsão; elementos traço; HR-CS F AAS.

ABSTRACT

In this work, the synthesis and characterization of biokerosene was carried out for further development of an analytical method for the determination of Zn, Fe, Mg, Cu, Ca, Na and K by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry. The samples were synthesized by transesterification from babassu oil and characterized by kinematic viscosity, specific mass and the conversion degree of esters by ^1H NMR. In the proposed analytical method, water-in-oil microemulsions were formed by mixing the sample aliquot with *n*-propanol and diluted nitric acid for the determination of analytes. The formation of the microemulsion was studied by constructing a pseudo-ternary phase diagram and the composition adopted was 3.5 g of biokerosene, 1.0 mL of a solution of 0.14 mol L^{-1} of HNO_3 and 5.0 mL of *n*-propanol. In the optimization of the method, the best conditions of flame composition, observation height, injection time of solutions in the equipment and number of pixels used for detection were investigated, for each element. Calibration curves using organic and inorganic standards of the analytes as well as external calibration and matrix matching were evaluated. Recovery tests at five concentration levels were performed for the samples, and the best results were achieved using matrix matching calibration with inorganic standards. For this method, satisfactory recoveries in the range of 78 to 115% for all analytes were obtained, with the exception of copper. Using optimized conditions, the detection limits obtained for Zn, Fe, Mg, Cu, Ca, Na and K were 0.008, 0.010, 0.001, 0.005, 0.011, 0.047 and 0.017 mg L^{-1} , respectively. The accuracy of the method was evaluated by analyzing biodiesel and lubricating oil certified reference materials. The use of microemulsions combined with the HR-CS F AAS technique proved to be a viable alternative method for the determination of trace elements in biokerosene samples, with adequate sensitivities and wide working ranges.

Keywords: biokerosene; microemulsion; trace elements; HR-CS F AAS.

1. Introdução

A preocupação mundial com as mudanças climáticas, associadas em grande parte ao uso de combustíveis fósseis, e as incertezas no abastecimento de petróleo têm motivado um crescente interesse por fontes renováveis de energia, em particular na forma de biocombustíveis¹. O crescimento da mobilidade de passageiros e cargas tem ampliado cada vez mais os impactos ambientais do setor de transporte, o qual é responsável por liberar vários milhões de toneladas de gases do efeito estufa por ano na atmosfera, representando entre 25 e 30% das emissões globais².

O setor de aviação, em especial, tem se expandido rapidamente. Em 2018, as companhias aéreas mundiais transportaram 4,3 bilhões de passageiros, o que representa um aumento de 6,4% em relação ao ano de 2017³. Já em 2019, o número total de passageiros transportados foi de 4,5 bilhões⁴. Além disso, 58 milhões de toneladas de carga foram transportadas por via aérea em 2018, correspondendo a um aumento de 2,4% em relação ao ano anterior³. De acordo com o Grupo de Ação do Transporte Aéreo (ATAG) a indústria de aviação global contribui com cerca de 2% do total de emissões de carbono de origem antropogênica, e com 14% das emissões totais do setor de transporte⁴. Tendo em vista que as estimativas indicam que o tráfego aéreo dobrará nos próximos 20 anos^{3,5}, a parcela de emissões do setor aéreo pode se tornar ainda mais significativa.

Nesse contexto, os biocombustíveis surgem como uma necessidade para suprir a demanda energética, reduzir as emissões de CO₂ e garantir um desenvolvimento sustentável para a sociedade⁶. A utilização de combustíveis sustentáveis resulta na redução das emissões de carbono em relação ao uso de combustíveis fósseis, tendo em vista que a absorção de CO₂ pelas plantas durante o crescimento da biomassa geralmente é equivalente à quantidade de CO₂ produzida na queima do combustível. O carbono emitido para a atmosfera durante a combustão retorna às plantas, permitindo que os biocombustíveis recebam a condição de carbono neutro ao longo do seu ciclo de vida⁷. Combustíveis alternativos para a aviação têm sido considerados desde os primórdios dos motores a turbina. A utilização de combustíveis criogênicos, como o hidrogênio líquido, foi estudada nas décadas de 1950 e 1960. Além disso, em

1973 pesquisas baseadas na conversão da biomassa para produção de biocombustíveis de aviação foram impulsionadas após a crise energética dos Estados Unidos. No entanto, sua utilização não foi considerada economicamente viável na época⁸.

Atualmente, os crescentes avanços tecnológicos têm possibilitado cada vez mais o desenvolvimento na área de biocombustíveis de aviação, e a rentabilidade da utilização de energias renováveis para este propósito tem sido melhorada⁶. Uma das forças motrizes mais importantes para o mercado de biocombustíveis de aviação são os requisitos de conformidade regulatória cada vez mais rigorosos dos padrões internacionais de emissão de carbono⁹. Em 2016, a Organização da Aviação Civil Internacional (ICAO) estabeleceu novas metas para redução das emissões líquidas de CO₂ através da aprovação do Plano de Compensação e Redução de Carbono para a Aviação Internacional (CORSIA)^{9,10}, o qual prevê a limitação e a compensação de qualquer aumento anual das emissões totais de carbono da aviação civil internacional acima dos níveis fixados no ano de 2020. Na fase inicial, os países participantes poderão aderir voluntariamente ao plano. No entanto, a partir de 2027 a adesão ao CORSIA é obrigatória^{10,11}.

Diante do cenário de comprometimento da indústria da aviação em reduzir as emissões de carbono, pesquisa e desenvolvimento de forma contínua são necessários para apoiar a comercialização de novos biocombustíveis para este setor¹². No entanto, em comparação com os biocombustíveis líquidos convencionais, a certificação de biocombustíveis de aviação é uma tarefa desafiadora, principalmente devido aos critérios rigorosos de qualidade exigidos¹³. Nesse sentido, o controle de qualidade através do monitoramento das propriedades físico-químicas, bem como da presença de contaminantes inorgânicos neste tipo de produto é indispensável para que a demanda do mercado seja atendida^{13,14}.

Os contaminantes inorgânicos em biocombustíveis podem ser provenientes da matéria-prima ou do processo produtivo, principalmente como traços de catalisadores^{15,16}. Sua presença prejudica o desempenho e a integridade das aeronaves, podendo acarretar na corrosão de partes metálicas do motor, emissão de material particulado, reações de formação de goma e de sais insolúveis, além de acelerar o processo de oxidação do combustível,

resultando na alteração das suas propriedades físico-químicas^{14,16}. Dessa forma, o desenvolvimento de métodos analíticos para monitorar o teor de elementos traço é de suma importância para o controle de qualidade de biocombustíveis de aviação.

Metodologias para a determinação de metais em biocombustíveis tem sido bastante discutidas na literatura, tendo em vista a complexidade deste tipo de amostra em termos de carga orgânica, viscosidade e imiscibilidade em água, podendo causar inconvenientes no momento da análise quando não aplicado um pré-tratamento de amostra adequado¹⁷. Nesse sentido, foi proposta a utilização de microemulsões como método de preparo de amostras. O procedimento consiste na formação de um sistema termodinamicamente estável de baixa viscosidade¹⁸, através da mistura de uma fase óleo e outra aquosa, com o auxílio de um surfactante ou co-surfactante¹⁹. Quando aplicados como pré-tratamento de amostras, os sistemas microemulsificados apresentam diversas vantagens, tais como a sua simplicidade e rapidez, uma vez que sua formação ocorre de forma espontânea por simples agitação manual^{20,21}, a redução da carga orgânica do sistema²², além da estabilidade dos analitos na solução, uma vez que ácidos inorgânicos podem ser adicionados à fase aquosa^{20,23}.

Sendo assim, este estudo teve como objetivo a síntese e caracterização de bioquerosenes, para posterior desenvolvimento de um método analítico para a determinação multielementar sequencial de Zn, Fe, Mg, Cu, Ca, Na e K por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e chama (HR-CS F AAS). O procedimento proposto é baseado na formação de microemulsões utilizando bioquerosene, ácido nítrico diluído como fase aquosa e *n*-propanol como co-surfactante. Os elementos investigados são aqueles responsáveis pela formação de sabões insolúveis e depósitos nos motores das aeronaves (Ca, Mg, Na, K), por causar corrosão em peças metálicas (Na, K) e ainda, por catalisar reações de oxidação em biocombustíveis (Zn, Fe, Cu). A síntese das amostras de bioquerosene se fez necessária para o desenvolvimento do presente trabalho, tendo em vista que, atualmente, não há no Brasil empresas que estejam produzindo este biocombustível para comercialização²⁴. É importante ressaltar que não há relatos na literatura sobre metodologias para a determinação multielementar em amostras de bioquerosene.

2. Objetivos

O presente trabalho teve como objetivo geral a síntese e caracterização de bioquerosenes, para posterior desenvolvimento de um método analítico rápido, sensível e confiável para a determinação multielementar sequencial de elementos traço por HR-CS F AAS, empregando microemulsões como método de preparo de amostra.

Este trabalho teve como objetivos específicos:

- Sintetizar amostras de bioquerosene a partir da gordura de babaçu, empregando duas rotas sintéticas distintas e caracterizá-las;
- Investigar o procedimento de preparo de amostras de bioquerosene através da formação de microemulsões, com foco na determinação de Zn, Fe, Mg, Cu, Ca, Na e K por HR-CS F AAS;
- Investigar o emprego de soluções-padrão dos analitos em meios inorgânico e orgânico, bem como o método de calibração mais adequado para a análise;
- Estabelecer os parâmetros de mérito, tais como: limite de detecção (LOD), limite de quantificação (LOQ) e concentração característica (C_0);
- Avaliar a exatidão do método desenvolvido através de testes de recuperação com as amostras de bioquerosene e da análise de materiais de referência certificados (CRMs).

3. Revisão bibliográfica

A presente revisão visa abordar os principais tópicos referentes ao setor de transporte aéreo, combustíveis e biocombustíveis de aviação, com ênfase no bioquerosene. Primeiramente será discutida a importância da aviação civil, seu surgimento e desenvolvimento ao longo dos anos, bem como os combustíveis de origem fóssil empregados neste setor e seus impactos ambientais. Mais adiante, será abordado o desenvolvimento de biocombustíveis de aviação, as diferentes rotas sintéticas para sua obtenção e as principais matérias-primas empregadas. Ao final desta revisão serão descritas as origens e os problemas associados à presença de espécies metálicas em biocombustíveis, as principais técnicas analíticas utilizadas para a determinação elementar e os diferentes métodos de preparo de amostra de biocombustíveis relatados na literatura.

3.1 O cenário da aviação civil

É evidente que a aviação civil é de grande importância para o desenvolvimento social e econômico mundial. Desde o seu surgimento, no início do século XX, os aviões vêm sendo aprimorados em termos de capacidade, segurança e velocidade e todas essas atribuições fizeram do setor aéreo um dos grandes concorrentes das demais modalidades de transporte²⁵.

Atualmente, a maioria dos países possuem transporte aéreo, tornando mais acessível o deslocamento para todos os cantos do planeta. A aviação é considerada uma ferramenta para o processo de integração mundial, na qual desempenha um importante papel no artifício de conectar culturas, tecnologias, negócios e educação²⁶.

De acordo com a Associação Brasileira das Empresas Aéreas (ABEAR)²⁷, desde a década de 1970, a aviação brasileira cresceu a uma taxa média anual de 7,7% em volume de passageiros, enquanto que a aviação global evoluiu ao ritmo de 5,5% ao ano. Além disso, em 2016 o mercado de aviação doméstica do Brasil foi considerado o terceiro maior do mundo, perdendo posição apenas para Estados Unidos e China.

Segundo a Agência Nacional de Aviação Civil (ANAC)²⁸, o mercado doméstico brasileiro apresentou, no ano de 2018, uma retomada no crescimento da quantidade de voos, que vinha em queda desde 2013. Foram realizados cerca de 816 mil voos, valor um pouco acima do observado em 2017. Já considerando a evolução a longo prazo, foi observado um crescimento de 11,2% com relação ao ano de 2009 (Figura 1).

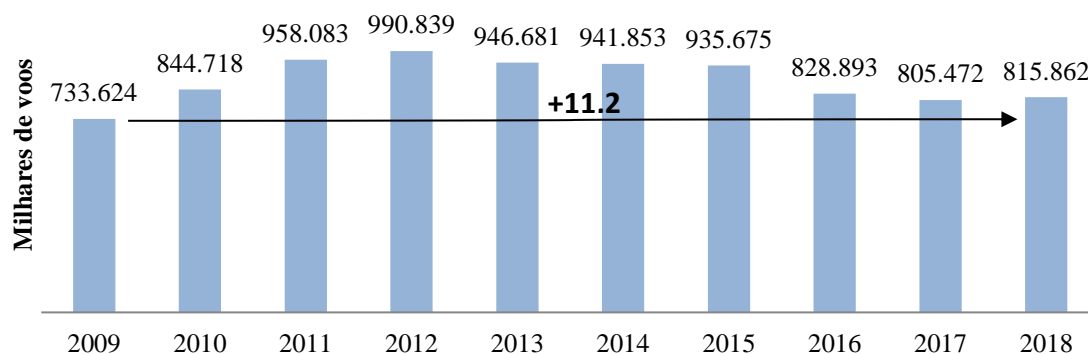


Figura 1. Evolução da quantidade de voos domésticos no Brasil, do ano de 2009 a 2018. Adaptado de ANAC, 2019²⁸.

Além disso, o número de voos realizados no mercado internacional, ou seja, do território brasileiro para outros países e vice-versa, foi de 151 mil no ano de 2018, e teve um crescimento de 50% com relação ao ano de 2009 (Figura 2).

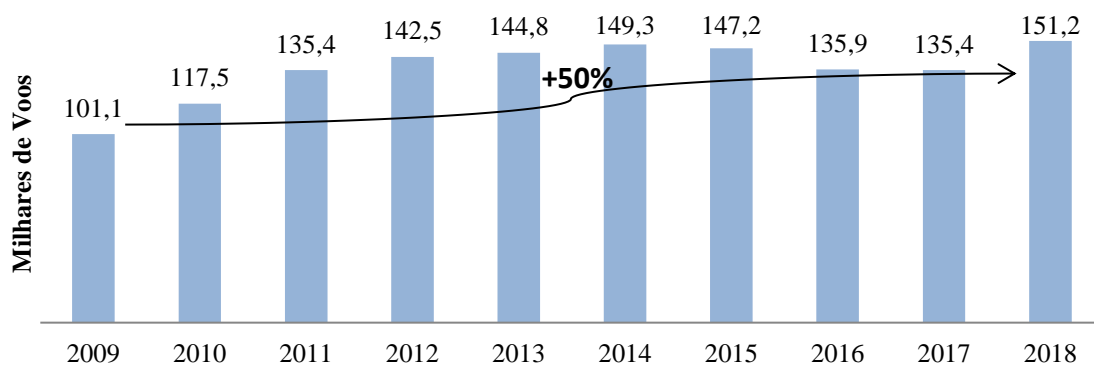


Figura 2. Evolução da quantidade de voos - mercado internacional, do ano de 2009 a 2018. Adaptado de ANAC, 2019²⁸.

Nos próximos 20 anos, a demanda por transporte aéreo no Brasil tem um crescimento estimado de, em média, 4,6% ao ano, considerando a expectativa

otimista de desenvolvimento econômico, refletido no PIB. Em 2033, a perspectiva é que essa demanda represente o dobro da atual²⁹.

3.2 Combustíveis para aviação

O petróleo bruto é constituído por uma mistura complexa de hidrocarbonetos. Dessa forma, para a obtenção de derivados com aplicação na indústria, os hidrocarbonetos devem ser separados em frações, de acordo com as faixas de temperatura de ebulição³⁰. Os produtos resultantes das torres de destilação do petróleo estão apresentados na Figura 3. Após a separação das frações, são realizados processos de tratamento químico, com a finalidade de adequar os produtos derivados de acordo com as especificações de qualidade exigidas pelo mercado³¹.

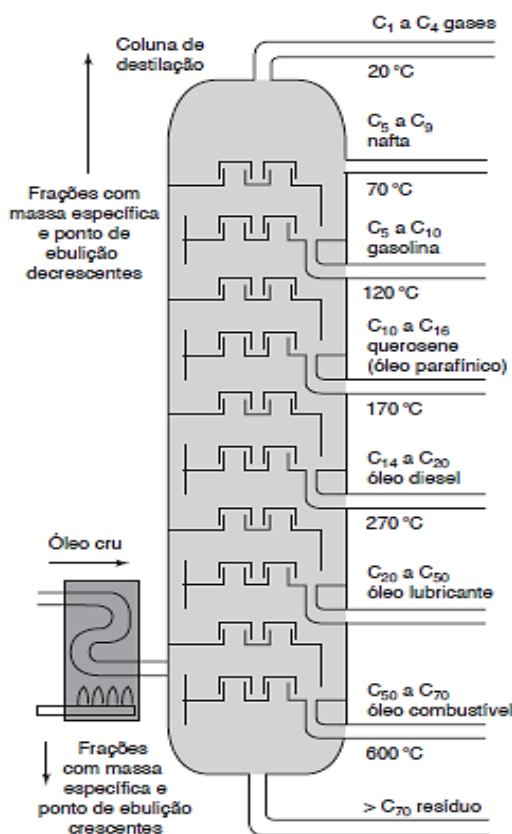


Figura 3. Configuração básica da torre fracionamento para destilação de petróleo³².

Entre os combustíveis comercializados, o querosene de aviação (QAV), empregado em motores movidos a turbina, e a gasolina de aviação (AVGAS), para motores de pistão, são amplamente utilizados em aeronaves^{1,33}.

O querosene é um combustível fóssil, obtido a partir da destilação direta do petróleo com faixa de temperatura de 150 a 300 °C. É constituído por uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos (*n*-alcanos, isoalcanos e cicloalcanos) e aromáticos, tendo suas cadeias de 9 a 15 átomos de carbono³⁴.

O querosene começou a ser utilizado no século XVIII para fins de iluminação, visto que produzia uma chama de forte luz quando em combustão. Somente no início do século XX, foi empregado como combustível para motores de aviação³⁵. O querosene de aviação diferencia-se do querosene comum apenas na qualidade, a qual é superior, devido ao maior controle de suas propriedades³⁶.

Há diversos tipos de querosene de aviação comercializados no mundo. As diferenças se dão principalmente com relação ao ponto de congelamento e ao ponto de fulgor. O combustível JET A, utilizado para aviação civil, apresenta um ponto de congelamento máximo de -40 °C. Por outro lado, o JET A1 possui uma temperatura de congelamento de -47 °C, sendo mais adequado para longos voos internacionais, especialmente nas rotas polares durante o inverno³⁷.

A gasolina de aviação é o combustível utilizado predominantemente em aeronaves de pequeno porte com motores de ignição por centelha, as quais são empregadas na aviação particular, agricultura, em treinamento de pilotos e em aviões experimentais e esportivos³⁸. É constituída por uma mistura de hidrocarbonetos de 5 a 10 átomos de carbono e sua obtenção se dá através de processos desenvolvidos para produção de compostos com alto número de octano¹. A AVGAS é classificada de acordo com a sua octanagem. No entanto, com a demanda decrescente desse combustível, atualmente duas classes principais são fornecidas: AVGAS 100 e AVGAS 100LL. A AVGAS 100 é um combustível de alta octanagem e apresenta um alto teor de chumbo, enquanto a AVGAS 100LL é a versão de baixo teor desse metal³⁹.

Os combustíveis de aviação devem ter características específicas, como apresentar alta densidade energética, possuir volatilidade adequada e baixo ponto de congelamento, não conter água em solução, ser quimicamente estável e apresentar baixa corrosividade. Para atender as especificações estabelecidas,

de modo que o combustível cumpra com as exigências de desempenho, transporte, armazenamento e segurança, geralmente são utilizados aditivos, como antidetonantes, antioxidantes, anticorrosivos e anticongelantes¹.

3.3 Impactos ambientais do setor aéreo

O setor de transporte aéreo é responsável por 2% das emissões globais de CO₂ (Figura 4) e o crescimento exponencial dessa categoria pode tornar essa parcela ainda mais significativa. De acordo com a Associação Internacional de Transporte Aéreo (IATA), em 2015 as companhias aéreas emitiram cerca de 781 milhões de toneladas de CO₂⁴⁰. Já em 2017, o valor aumentou para 859 milhões de toneladas, correspondendo a um crescimento de aproximadamente 10% com relação ao ano de 2015⁴¹.

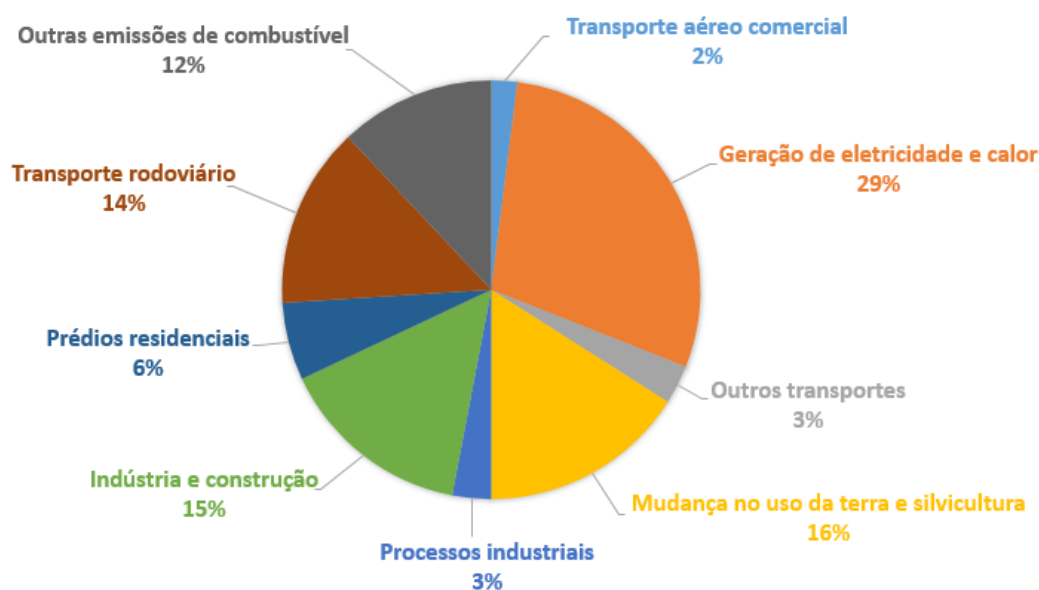


Figura 4. Gráfico das emissões globais de CO₂. Adaptado de ATAG, 2011⁷.

Tendo em vista o cenário de ampliação do setor aéreo e consequente aumento das emissões de gases do efeito estufa, em 2009 a Organização da Aviação Civil Internacional (ICAO) estabeleceu metas de limitação das emissões líquidas de carbono a partir de 2020 e de redução das mesmas pela metade até 2050, em comparação com 2005¹¹.

No Brasil, o acordo para redução de emissões foi assinado em 2015, na 21ª Conferência das Partes sobre Mudança do Clima (COP 21) que aconteceu

em Paris. Após ser aprovado pelo Congresso Nacional, o país concluiu, em 2016 o processo de legitimação do Acordo de Paris⁴². O Brasil comprometeu-se em reduzir suas emissões em 37% até 2025 e em 43% até 2030, em comparação às emissões verificadas em 2005^{11,42}.

Diante disso, os objetivos de redução das emissões de CO₂ no setor de transporte impulsionaram o estudo e desenvolvimento de biocombustíveis provenientes de fontes renováveis. De acordo com a Agência Internacional de Energia (IEA), a estimativa é de que até 2050 os biocombustíveis representarão 27% de todos os combustíveis no setor de transporte, particularmente com a participação do biodiesel e do bioquerosene⁴³.

Os biocombustíveis resultam em uma redução nas emissões de carbono quando a biomassa é utilizada, pois as plantas absorvem CO₂ para seu crescimento durante a fotossíntese. O carbono que é emitido para a atmosfera durante a combustão retorna às plantas, fechando o ciclo. Esse processo permite que o biocombustível receba a condição de carbono neutro durante seu ciclo de vida^{7,10}.

No entanto, as emissões geradas durante a produção do biocombustível, por meio de equipamentos necessários para o cultivo, transporte e refino devem ser consideradas. Todavia, mesmo quando esses fatores são contabilizados, a estimativa é de que o uso de biocombustíveis reduz as emissões globais do ciclo de vida do CO₂ em até 80% quando comparado aos combustíveis fósseis⁷.

3.4 Bioquerosene

De acordo com a Rede Brasileira de Bioquerosene e Hidrocarbonetos Sustentáveis para Aviação (RBQAV), o bioquerosene pode ser definido como um combustível renovável formado por uma mistura de hidrocarbonetos, tanto lineares quanto cíclicos, com uma composição semelhante à do querosene de origem fóssil. O bioquerosene de aviação ou querosene de aviação alternativo é definido pela resolução nº 778 de 2019 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) como combustível derivado de fontes alternativas, como biomassa, gases residuais, resíduos sólidos, carvão e gás natural, que pode ser utilizado em turbinas aeronáuticas ou, conforme regulamento, em outro tipo de aplicação que possa substituir parcial ou

totalmente o combustível de origem fóssil⁴⁴. Esta resolução também estabelece que o bioquerosene pode ser adicionado ao querosene de aviação até o limite máximo de 50% em volume.

A indústria tem apostado em biocombustíveis do tipo *drop-in*, definidos como bio-hidrocarbonetos líquidos que são funcionalmente equivalentes aos combustíveis tradicionais e totalmente compatíveis com a infraestrutura petrolífera existente, a fim de fornecer desempenho similar ao querosene sem a necessidade de alteração nos motores e na distribuição e armazenamento de combustível^{45,46}.

Atualmente, existem sete processos de obtenção de combustíveis alternativos *drop-in* para aviação certificados pela American Society for Testing and Materials (ASTM) e qualificados para uso comercial: querosene parafínico sintético por Fischer-Tropsch (FT-SPK), querosene parafínico sintético de ácidos graxos e ésteres hidroprocessados (HEFA-SPK), isoparafinas sintéticas de açúcares fermentados hidroprocessados (HFS-SIP), querosene parafínico sintético de álcool para jato (ATJ-SPK), querosene parafínico sintético por Fischer-Tropsch com maior conteúdo de aromáticos (FT-SPK/A), querosene sintetizado por hidrotermólise catalítica (CH-SK) e o querosene parafínico sintético de hidrocarbonetos bioderivados, ácidos graxos e ésteres hidroprocessados (HC-HEFA-SPK)⁴⁷.

O FT-SPK é um querosene parafínico sintético proveniente da gaseificação da biomassa, processo em que a matéria-prima é convertida em uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio. O gás de síntese é então convertido em alcanos de cadeia longa, olefinas e ceras parafínicas pelo processo Fischer-Tropsch. O produto bruto é posteriormente hidroprocessado por meio da reação com hidrogênio na presença de um catalisador. Por fim, realiza-se o fracionamento para a obtenção de um bioquerosene com as propriedades adequadas para utilização em motores de aeronaves^{7,48}. A Figura 5 esquematiza a produção de bioquerosene pelo processo Fischer-Tropsch.

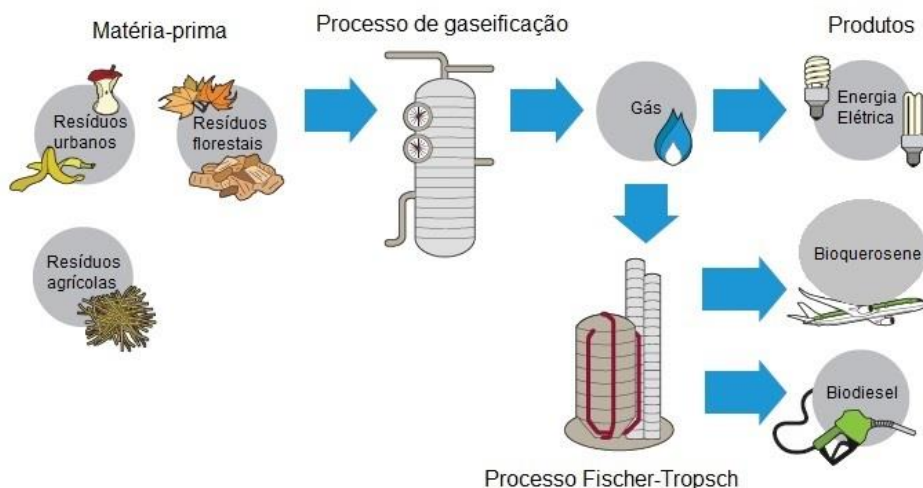


Figura 5. Esquema do processo de produção do bioquerosene pela rota FT, adaptado de ATAG, 2011⁷.

No processo HEFA (Figura 6), o óleo extraído de plantas e sementes é submetido a uma etapa de hidrotreatamento a altas temperaturas na presença de hidrogênio e catalisador^{7,48,49}. Essa etapa é responsável pela remoção de oxigênio e conversão dos ácidos graxos em hidrocarbonetos. Posteriormente, ocorre o craqueamento e isomerização do produto bruto, produzindo uma mistura de parafinas e isoparafinas. A mistura é então fracionada para a obtenção do querosene sintético⁴⁸.

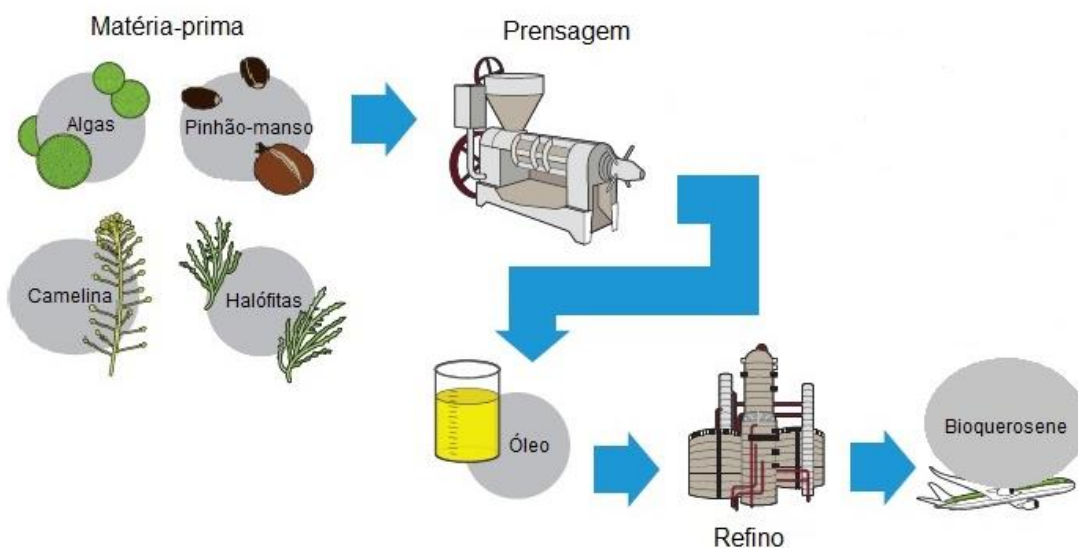


Figura 6. Esquema do processo de produção do bioquerosene pela rota HEFA, adaptado de ATAG, 2011⁷.

O HFS-SIP é constituído por hidrocarbonetos sintéticos, produzidos a partir do hidrocessamento e fracionamento do farneseno. Em um primeiro momento, microrganismos são utilizados para a fermentação da sacarose presente na matéria-prima, produzindo farneseno. O farneseno (Figura 7a) é então convertido em parafina através de uma reação catalítica com H_2 . O produto resultante é o farnesano (Figura 7b), o qual passa posteriormente por um processo de purificação para fins de adequação às especificações^{48,50}.

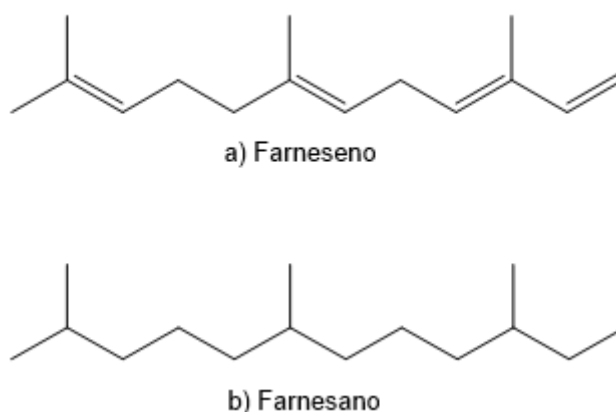


Figura 7. Representação estrutural das moléculas majoritárias formadas no processo HFS.

O ATJ-SPK é obtido a partir da fermentação alcoólica da biomassa ou outras matérias-primas ricas em açúcares. O álcool produzido (geralmente etanol ou butanol) é submetido aos processos de desidratação, oligomerização, hidrogenação e fracionamento^{50,51}. Na etapa de desidratação, o álcool é convertido em olefina por meio de uma reação catalítica, normalmente utilizando ácidos inorgânicos ou óxidos de metais. Posteriormente, a olefina de cadeia curta é fundida a moléculas mais longas pelo processo de oligomerização, seguida de uma etapa de hidrogenação para remoção das insaturações. Por fim, o produto é destilado para ser utilizado como biocombustível⁵⁰. O processo descrito acima está esquematizado na Figura 8.

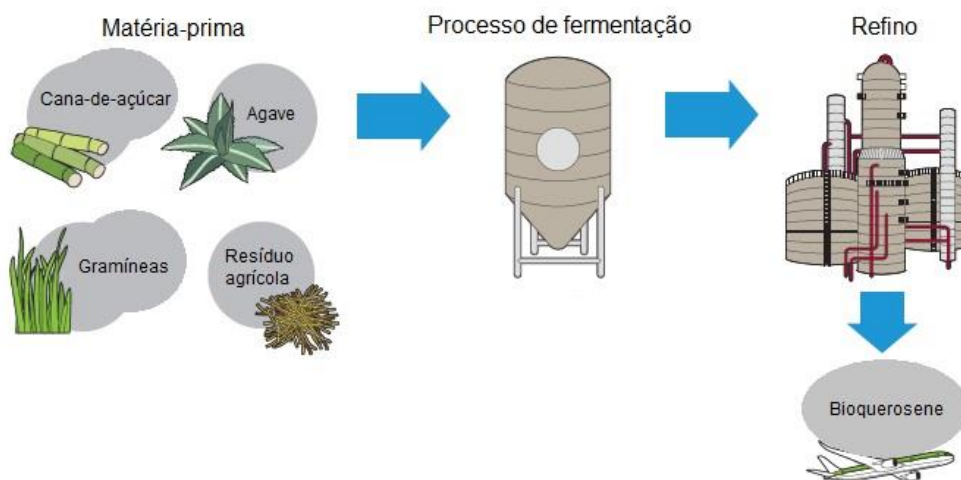


Figura 8. Esquema do processo de produção de bioquerosene via ATJ, adaptado de ATAG, 2011⁷.

O FT-SPK/A possui a primeira etapa do processo de produção idêntica à síntese via Fischer-Tropsch utilizando gás de síntese. No entanto, em um segundo momento é realizada uma reação de alquilação, utilizando principalmente benzeno não derivado do petróleo, a fim de obter-se uma mistura de hidrocarbonetos com maior teor de aromáticos. Os compostos aromáticos são necessários com uma porcentagem mínima de 8% em combustíveis de aviação para garantir o aumento da vedação no sistema de armazenamento e distribuição de combustível em aeronaves^{51,52}.

O CH-SK é um querosene constituído por uma mistura de parafinas, isoparafinas, cicloparafinas e aromáticos, produzido por meio da conversão hidrotérmica de ácidos graxos livres ou ésteres de ácidos graxos em conjunto com hidrotreatamento, hidrocraqueamento ou hidroisomerização e outros processos convencionais utilizados em refinarias, incluindo o fracionamento como etapa final⁴⁷.

Para a produção do HC-HEFA-SPK, hidrocarbonetos bioderivados, ácidos graxos e ésteres são tratados com hidrogênio para a remoção do oxigênio e outras moléculas menos desejáveis. Posteriormente, os hidrocarbonetos obtidos são submetidos aos processos de craqueamento e isomerização, resultando em um combustível sintético constituído por uma mistura de parafinas. Atualmente, as fontes reconhecidas de hidrocarbonetos bioderivados incluem apenas os triterpenos produzidos pelas espécies de algas *Botryococcus braunii*⁴⁷.

3.5 Bioquerosene constituído por ésteres

A primeira patente brasileira proveniente de um processo de transesterificação de fontes graxas foi descrita em 1980 através do documento intitulado como “Processo de produção de combustíveis a partir de frutos ou sementes de oleaginosas” PI - 8007957, do pesquisador Expedito José de Sá Parente^{53,54}. Expedito descreve a possibilidade de separação dos ésteres derivados do óleo de amêndoa do babaçu em frações leves e pesadas, por meio da destilação a vácuo. A fração leve serviria como potencial substituto do querosene fóssil e a fração mais pesada como alternativa ao diesel oriundo do petróleo⁵⁴.

Mediante acordo com o Tenente Brigadeiro Délio Jardim de Matos, Ministro da Aeronáutica, Parente desenvolveu o querosene de aviação de origem vegetal, inicialmente denominado Prosene. No final de 1982 o combustível já estava pronto, e após diversos testes foi aprovado e homologado pelo Centro Técnico Aeroespacial (CTA). Em outubro de 1983, uma aeronave nacional abastecida com Prosene decolou de São José dos Campos para sobrevoar Brasília^{1,53}.

A patente WO 2011143728 A1 da Petrobrás relata a síntese do bioquerosene utilizando como matéria-prima a gordura de babaçu, metanol e um catalisador alcalino podendo ser hidróxidos, metóxidos ou etóxidos de sódio ou de potássio. Após a transesterificação, os ésteres são submetidos a uma etapa de destilação a vácuo⁵⁵.

Em 2013, a patente de número WO 2013138891 A1⁵⁶ da Universidade Estadual de Campinas referente à síntese de bioquerosene constituído por ésteres foi registrada. Os autores reportaram a investigação da síntese de dois tipos de biocombustível de aviação: o bioquerosene oxigenado e o bioquerosene constituído por uma mistura de hidrocarbonetos.

O bioquerosene oxigenado, foi obtido através da transesterificação de óleos vegetais preferencialmente aqueles ricos em ácidos graxos de cadeia mais curta (entre 10 e 16 átomos de carbono) com álcoois de baixa massa molecular. Posteriormente, uma etapa de destilação possibilitou a obtenção de uma mistura de ésteres de baixa massa molecular. O resíduo da destilação, constituído por ésteres de maior massa molecular foi submetido a uma reação de

descarbonilação, utilizando zeólitas como catalisador. O produto resultante foi um bioquerosene composto por hidrocarbonetos com cadeias lineares e cíclicas⁵⁶.

A certificação do uso do bioquerosene constituído por ésteres é um processo de difícil consolidação, devido às rígidas especificações de segurança e qualidade do combustível de aviação. O bioquerosene oxigenado possui densidade energética muito baixa em comparação ao querosene fóssil, e por apresentar alto ponto de congelamento, torna-se inviável para voos em grandes altitudes⁵⁷. Além disso, o grupo éster presente nesse biocombustível o torna levemente polar, podendo levar à formação de emulsões dificultando a separação da água, o que contribui para o congelamento do combustível em elevadas altitudes⁸.

Com a finalidade de introduzir o uso do bioquerosene constituído por ésteres, alguns pesquisadores estudaram o comportamento de misturas contendo bioquerosene e querosene de origem fóssil, com o objetivo de adequá-las nas especificações existentes.

Llamas e colaboradores⁵⁸ produziram bioquerosene oxigenado a partir dos óleos de babaçu e camelina e avaliaram as propriedades físico-químicas de suas misturas com querosene de aviação nas proporções de 5, 10 e 20% (v/v). Os autores concluíram, a partir de resultados preliminares, que seria viável utilizar a mistura de até 10% (v/v) de bioquerosene em querosene fóssil.

Baroutian e colaboradores⁵⁹ sintetizaram bioquerosene por meio de reações de esterificação seguida por transesterificação de uma mistura de resíduos de óleos vegetais e de pinhão-manso (*Jatropha curcas*). Após a avaliação das propriedades físico-químicas das misturas com o querosene de aviação, os autores constataram que as misturas com biocombustível nas proporções de 10 e 20% apresentaram similaridade ao combustível de origem fóssil.

Ranucci e colaboradores⁶⁰ produziram ésteres metílicos a partir da transesterificação dos óleos de pinhão-manso, babaçu e palmiste e avaliaram as misturas do biocombustível com o querosene fóssil nas proporções de 5, 10 e 20% (v/v). De acordo com os autores, a mistura contendo 10% de bioquerosene apresentou propriedades semelhantes às do combustível de aviação comercial.

Tendo em vista os altos custos de produção do bioquerosene a partir dos processos certificados pela ASTM e o investimento insuficiente dos órgãos governamentais para o desenvolvimento de novas tecnologias⁶¹, o uso do bioquerosene constituído por ésteres consiste em uma alternativa mais barata, pois requer a mesma tecnologia de produção do biodiesel⁶². Além disso, pode ser empregado na aviação agrícola, para o abastecimento de aeronaves de pequeno porte que voam em baixas altitudes, uma vez que não haverá problemas relacionados ao congelamento do combustível. Por fim, a presença de oxigênio no biocombustível tende a reduzir a formação de fuligem no motor e a emissão de material particulado na atmosfera⁶³, o que pode servir como argumento adicional para a utilização do bioquerosene oxigenado como componente de mistura do querosene de aviação comercial.

3.6 Matérias-primas para a produção de bioquerosene

Para que determinada matéria-prima seja viável para a produção de bioquerosene, deve apresentar as seguintes características: não ameaçar a biodiversidade, não interferir nos ecossistemas naturais, não necessitar de grandes quantidades de insumos agrícolas, produzir conteúdo energético igual ou superior ao combustível tradicional, não concorrer com o setor de alimentos, agregar valor socioeconômico às comunidades locais, ser cultivado em terras não utilizadas para a produção de alimentos e proporcionar redução das emissões de carbono comparado ao querosene de aviação⁴⁶.

Além das matérias-primas que são amplamente empregadas na produção de biodiesel no Brasil e no exterior, tais como soja, colza e sebo, outras fontes de óleo vegetal vêm sendo estudadas para a obtenção do bioquerosene de aviação¹. Palmáceas como babaçu e macaúba e oleaginosas como camelina, pinhão-manso e crambe são culturas que apresentam produtividade potencial, possibilidade de cultivo em áreas degradadas e que proporcionam uma composição adequada de ácidos graxos^{1,64}.

Os substratos que apresentam em sua composição ácidos graxos com tamanho de cadeia semelhantes à faixa de destilados equivalentes ao querosene fóssil (entre 8 e 16 átomos de carbono) têm se destacado como precursores para a obtenção de biocombustível de aviação⁶⁵. Óleos extraídos da

amêndoa de palmáceas como o babaçu e a macaúba são ricos em ácidos graxos de cadeia curta, especialmente ácido láurico^{66,67}. Matérias-primas com alto teor de ácido láurico (12 átomos de carbono), são ideais para produção de bioquerosene tendo em vista que ao utilizá-los, a etapa de craqueamento não se faz necessária, reduzindo assim ainda mais os custos de investimento⁶⁸.

3.6.1 Babaçu (*Orbignya oleífera*)

O babaçu é uma palmeira de grande porte da família das Arecaceae, presente em diversos países da América Latina. No Brasil, a maior incidência dessas palmeiras ocorre nos estados do Maranhão, Tocantins e Piauí, na região conhecida como Mata dos Cocais⁶⁹. No entanto, também podem ser localizadas nos estados do Ceará, Bahia, Pará, Goiás, Minas Gerais e Amazonas⁷⁰. As palmeiras de babaçu são encontradas principalmente em formações conhecidas como babaçuais que cobrem aproximadamente 196 mil km² do território brasileiro⁶⁹, podendo medir de 10 a 30 metros de altura, e entre 20 e 50 centímetros de diâmetro⁷¹.

O babaçu é um dos principais produtos extrativistas do Brasil, contribuindo de maneira significativa para a economia de algumas regiões do país⁷². Existem diversas aplicações da palmeira em atividades de subsistência. As folhas são utilizadas na produção de cestas e de coberturas de casas e servem de alimentação para o gado durante períodos de seca. A madeira é empregada nas construções rústicas e a seiva é coletada do tronco para a produção de uma bebida fermentada⁷³. A polpa retirada do fruto é utilizada na fabricação de farinhas e bolos⁷⁴.

No entanto, o principal produto extraído do babaçu de valor mercantil e industrial são as amêndoas contidas em seu fruto, cujo derivado predominante é o óleo cru ou bruto^{75,76}. A amêndoa do babaçu é empregada na alimentação *in natura*, e em diversos produtos como doces e farinhas. Na indústria, é utilizada na fabricação de cosméticos, produtos de limpeza, lubrificantes, manteigas e velas^{72,74}.

As amêndoas do babaçu representam cerca de 9% do peso da fruta e são constituídas por mais de 60% de óleo. O óleo de babaçu é rico em ácidos graxos saturados de cadeia curta, principalmente ácido láurico (C12:0) e ácido mirístico

(C14:0), que juntos correspondem a mais de 50% dos ácidos graxos totais⁶⁹. Dessa forma, o babaçu proporciona um óleo bem mais leve do que a maioria das outras fontes de óleos vegetais, tornando-o mais adequado para a síntese de bioquerosene¹. A Tabela 1 apresenta os teores de ácidos graxos presentes no óleo de babaçu.

Tabela 1. Composição química do óleo da amêndoa do babaçu⁷⁷.

| Ácido graxo | Estrutura | Valores de referência (%) |
|-----------------|-----------|---------------------------|
| Ácido caprílico | C8:0 | 2,6 – 7,3 |
| Ácido cáprico | C10:0 | 1,2 – 8,0 |
| Ácido láurico | C12:0 | 40,0 – 55,0 |
| Ácido mirístico | C14:0 | 11,0 – 27,0 |
| Ácido palmítico | C16:0 | 5,0 – 11,0 |
| Ácido esteárico | C18:0 | 1,8 – 7,4 |
| Ácido oleico | C18:1 | 9,0 – 20,0 |
| Ácido linoleico | C18:2 | 1,0 – 6,6 |

3.7 Determinação de metais em biocombustíveis

3.7.1 Origem e problemas associados aos compostos metálicos presentes em biocombustíveis

As espécies metálicas presentes nos biocombustíveis são normalmente oriundas do processo de produção ou da matéria-prima empregada em sua síntese^{17,78}. A concentração destas espécies no produto final pode ser influenciada por uma série de fatores, tais como: as características do solo, os processos de extração e purificação da matéria-prima, o método de produção além das condições de armazenamento do biocombustível¹⁴.

Os compostos inorgânicos podem estar presentes naturalmente em óleos e gorduras de origem vegetal, devido ao processo de absorção de minerais disponíveis no solo onde a planta foi cultivada^{17,78}. Além dos nutrientes provenientes da composição natural do solo, outros compostos metálicos podem estar presentes devido ao uso de fertilizantes, pesticidas ou por contaminação

ambiental^{79,80}. Durante o processo de extração da matéria-prima, geralmente das sementes oleaginosas, os metais podem então ser incorporados no óleo e, conseqüentemente, migrar para o biocombustível^{17,79}.

No processo de produção dos biocombustíveis, os compostos metálicos são agregados ao produto final principalmente como traços de catalisadores⁸⁰. No entanto, outros metais podem ser incorporados no biocombustível durante as etapas de processamento, através do contato com os equipamentos utilizados durante o refino, produção, armazenamento e transporte²². Ainda, outras espécies metálicas podem ser acrescentadas ao produto final como aditivos (anticongelantes, antioxidantes, antidetonantes, etc)⁷⁸.

Metais alcalino-terrosos como Ca e Mg geralmente são provenientes da matéria-prima oleaginosa¹⁴, da água empregada na etapa de lavagem do biocombustível ou oriundos de adsorventes utilizados em processos de purificação²⁰. A presença destes elementos em biocombustíveis podem levar a formação de sabões insolúveis e, conseqüentemente, a formação de depósitos nas peças dos motores, prejudicando o seu funcionamento^{17,20,23}. Já os metais alcalinos como Na e K frequentemente resultam do processo de catálise básica^{14,20}, empregada na síntese de bioquerosene constituído por ésteres. Assim como o Ca e Mg, os metais alcalinos também podem formar sabões insolúveis, além de sólidos abrasivos, contribuindo para o acúmulo de incrustações e podendo levar à corrosão de injetores, bombas de combustível, anéis e pistões²⁰.

Os elementos Cu e Fe podem ser oriundos da etapa de hidroxigenação catalítica na síntese de bioquerosene constituído por hidrocarbonetos de cadeia linear¹⁵. Além disso, Fe e Zn são os principais materiais de construção utilizados em tanques de armazenamento e de transporte de combustível. O Cu também pode ser introduzido no produto final durante o processo de destilação e refino²². Quando presentes no biocombustível, mesmo que em baixas concentrações, estes metais de transição podem catalisar reações de oxidação^{14,17}, afetando a sua estabilidade e promovendo sua degradação^{14,78}.

Dessa forma, é evidente a importância do controle de qualidade e do monitoramento destes elementos em biocombustíveis de aviação, a fim de garantir um produto com características físicas e químicas que estejam de

acordo com a legislação vigente no país. Permitindo assim, a sua comercialização em larga escala.

3.7.2 Técnicas analíticas

Diferentes técnicas analíticas são reportadas na literatura para a determinação elementar em amostras de biocombustíveis (biodiesel e bioquerosene)^{17,78,81,82}. Dentre elas, destacam-se a espectrometria de emissão ótica (OES) e a espectrometria de absorção atômica (AAS), as quais são recomendadas pela ANP com base em normativas nacionais⁸³⁻⁸⁶ e internacionais⁸⁷⁻⁸⁹.

3.7.2.1 Espectrometria de emissão ótica

A espectrometria de emissão ótica baseia-se na medida da intensidade de radiação emitida, em comprimentos de ondas específicos, por átomos ou íons excitados. Um plasma, geralmente de argônio, é frequentemente empregado como fonte de atomização e excitação⁹⁰. O plasma é formado em uma tocha, a qual consiste de três tubos de quartzo concêntricos, através dos quais passam fluxos de argônio. Na parte superior da tocha, uma bobina de indução conectada a um gerador de radiofrequência gera uma corrente alternada de alta frequência que induz a formação de um campo eletromagnético. Quando o argônio flui pela tocha, uma centelha produzida por uma bobina de Tesla é responsável pela ionização inicial do gás, gerando íons e elétrons que são acelerados e colidem com outros átomos de argônio. Esta reação em cadeia forma o plasma acoplado indutivamente (ICP, do inglês *Inductively Coupled Plasma*), com temperaturas que podem chegar a 10.000 K^{90,91}. As amostras são transportadas para a tocha por meio de nebulizadores, com o auxílio do fluxo de argônio, formando um aerossol com gotículas finamente divididas, o qual é carregado para o plasma⁹¹, onde ocorrerá os processos de dessolvatação, vaporização, atomização, ionização e excitação⁹⁰.

Algumas vantagens da técnica ICP-OES como a capacidade multielementar, alta sensibilidade e ampla faixa linear a tornam bastante utilizada

para a determinação de elementos traços em uma ampla gama de amostras^{90,91}. No entanto, a introdução de matrizes orgânicas no plasma requer alguns ajustes especiais, como o aumento da potência de radiofrequência e a diminuição do fluxo de gás do nebulizador. Além disso, um fluxo de oxigênio misturado ao argônio é necessário, para evitar a formação de depósitos de carbono na tocha e manter a estabilidade do plasma. Também podem ser requeridos nebulizadores, tubos e conectores especiais dependendo da compatibilidade do material com os solventes empregados^{90,92}. Apesar destes inconvenientes, são reportados na literatura diversos trabalhos que empregaram a técnica de ICP-OES para a determinação elementar em biocombustíveis^{17,78,81}.

3.7.2.2 Espectrometria de absorção atômica

A espectrometria de absorção atômica (AAS) é uma técnica amplamente empregada para análise de traços, a qual possibilita a determinação de mais de 70 elementos em diferentes tipos de amostra⁹³. A AAS é baseada no princípio de que átomos livres no estado gasoso são capazes de absorver radiação eletromagnética em comprimentos de onda específicos^{94,95}. Neste contexto, um feixe de radiação monocromática, proveniente de uma fonte externa, incide sobre a amostra previamente atomizada (nuvem atômica), fornecendo energia para os átomos, que se encontram em seu estado mais baixo de energia (estado fundamental). Este estímulo resulta na transição eletrônica da população atômica para um estado de maior energia (estado excitado)⁹³.

Para que a absorção de radiação ocorra, a energia do feixe incidente deve ser exatamente igual a diferença de energia entre o estado fundamental e um estado excitado^{91,93}. Uma vez que um átomo só pode absorver determinadas quantidades definidas de energia (energia quantizada), cada espécie atômica apresenta um espectro de absorção característico⁹⁶. Sendo assim, a espectrometria de absorção atômica apresenta alta especificidade para cada elemento determinado, tendo em vista que é possível diferenciá-los pelos comprimentos de onda específicos em que ocorre a absorção da radiação⁹⁵. O princípio da absorção atômica descrito acima é demonstrado na Figura 9.

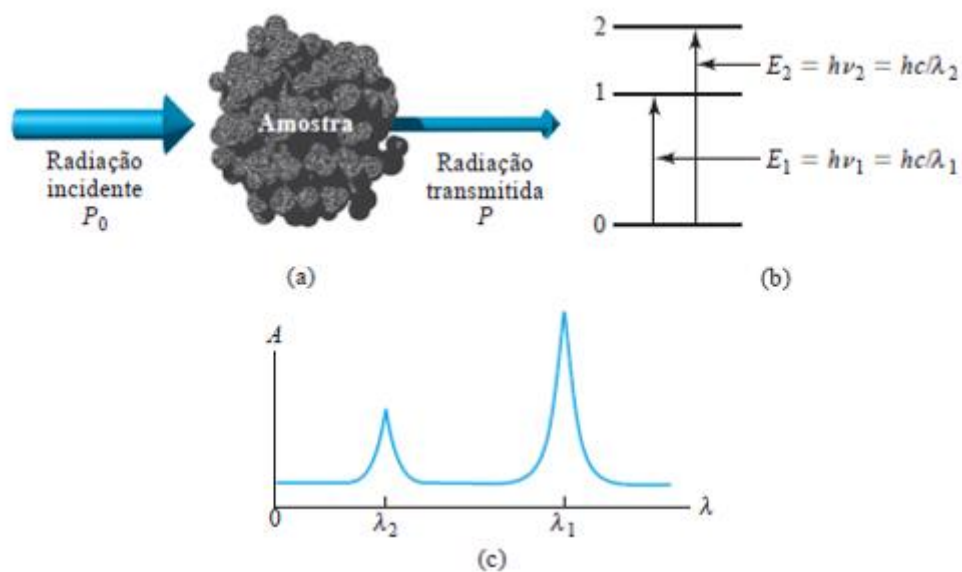


Figura 9. Representação do princípio da espectrometria de absorção atômica. a) Feixe de radiação incidindo na nuvem atômica. b) Transições eletrônicas e c) Espectro de absorção resultante em função do comprimento de onda. Adaptado de Skoog *et al.*, 2013⁹³.

De acordo com a lei de Beer-Lambert, a quantidade de radiação absorvida (absorvância) é diretamente proporcional a quantidade de átomos absorventes ao longo do caminho óptico. Esta relação é descrita na Equação 1, onde A é a absorvância, a qual é o logaritmo negativo da transmitância; ε corresponde a absorvidade molar; b é o comprimento do percurso óptico e c é a concentração da espécie absorvente^{91,93}.

$$A = -\log T = \varepsilon bc \quad \text{Equação 1}$$

A resposta (sinal analítico) fornecida pelo espectrômetro é a absorvância, obtida pela conversão eletrônica da razão entre as medidas das intensidades dos feixes de radiação (transmitância) pelo sistema de processamento do equipamento.

Um espectrômetro de absorção atômica possui como componentes básicos uma fonte de radiação, lentes colimadoras, um sistema de atomização, um monocromador, um detector, um sistema de processamento do sinal e um

computador para armazenamento de dados⁹³. Esta instrumentação está apresentada na Figura 10 de forma esquemática.

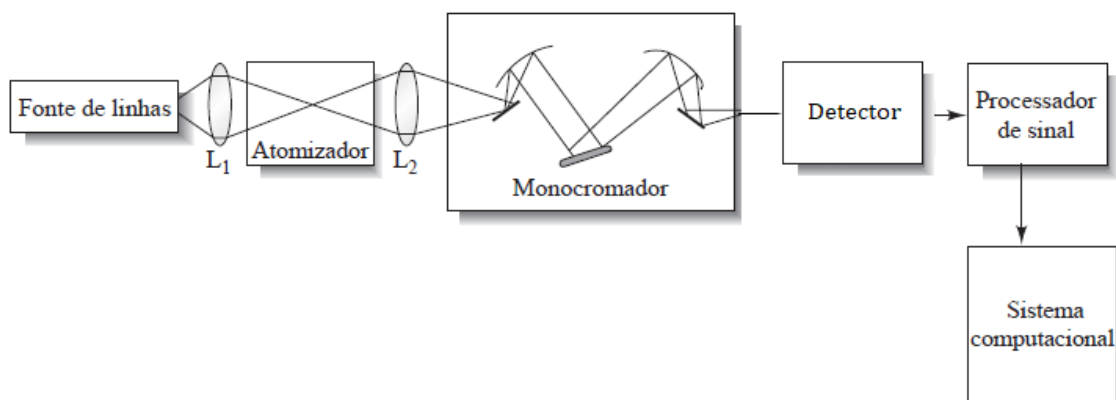


Figura 10. Representação esquemática dos principais componentes de um espectrômetro de absorção atômica. Adaptado de Skoog *et al.*, 2013⁹³.

A fonte de radiação mais empregada na espectrometria de absorção é a lâmpada de cátodo oco (HCL)^{93,96}. Esta, também conhecida como fonte de linha (LS), é constituída por um ânodo de tungstênio e um cátodo revestido com o próprio analito selados em um bulbo de vidro, o qual é preenchido com um gás inerte (Ar ou Ne)^{93,96}.

O atomizador é um componente fundamental na AAS, uma vez que para medir a absorção de radiação das espécies de interesse se faz necessária a sua conversão em átomos livres no estado gasoso^{93,95}. Há diferentes tipos de atomizadores, no entanto os mais comuns são a chama e os fornos de grafite⁹¹.

Na atomização por chama normalmente são empregados queimadores de pré-mistura, onde são misturados o combustível, o oxidante e a amostra. A solução da amostra é aspirada para um nebulizador pneumático pelo fluxo do gás oxidante (geralmente ar) e o líquido se dispersa como uma fina névoa, a qual é direcionada em alta velocidade sobre uma pérola de impacto. Como consequência, as gotículas se dispersam em partículas ainda menores. A nevoa, o oxidante e o combustível fluem pelos defletores, promovendo uma homogeneização adicional e evitando a passagem de gotas maiores. Estas, são coletadas no fundo da câmara de nebulização e eliminadas por um dreno⁹⁷. Devido a todos esses processos de separação na câmara, apenas 5% do volume da amostra aspirada chega ao atomizador^{95,97}. Na Figura 11 está apresentado um queimador típico empregado em AAS.

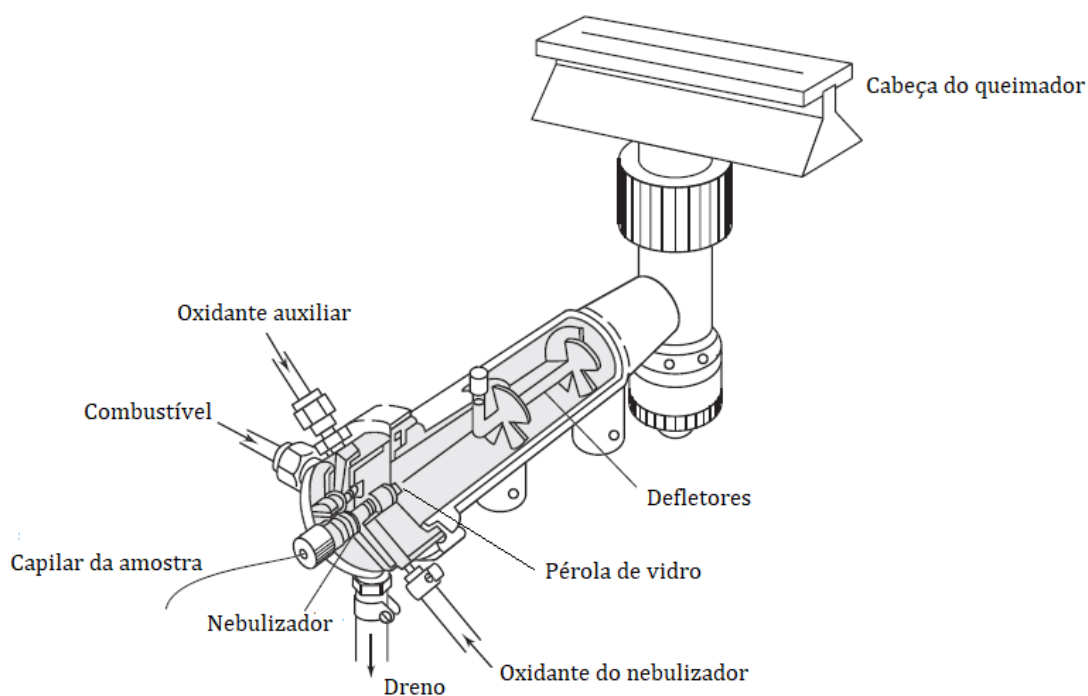


Figura 11. Queimador de pré-mistura empregado em AAS. Adaptado de Skoog, *et al.*, 2013⁹³.

O transporte da amostra até o atomizador geralmente é o processo que provoca maior variação na sensibilidade da técnica de espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS), tendo em vista que mudanças nas propriedades físicas das soluções introduzidas no equipamento, tais como viscosidade, densidade e tensão superficial, influenciam na vazão de aspiração do nebulizador e no tamanho das gotículas formadas pelo processo descrito anteriormente. No entanto, este tipo de interferência pode ser contornado através de técnicas de calibração adequadas⁹⁵. Na literatura são reportados diversos trabalhos utilizando F AAS para determinação elementar em biocombustíveis^{17,78,81}.

3.7.2.3 Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua

A espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS) surgiu na década de 1990, época em que as dificuldades associadas ao uso de fontes contínuas em AAS foram superadas. No entanto, o primeiro modelo comercial deste equipamento foi introduzido no mercado

apenas em 2004⁹⁴. O desenvolvimento dessa técnica analítica surgiu com a busca de alternativas para contornar algumas limitações da espectrometria de absorção atômica convencional, como a necessidade de utilização de uma lâmpada de cátodo oco para cada elemento, a falta de informações sobre o ambiente espectral e a restrição dos métodos de correção de interferências^{94,98}.

As principais mudanças instrumentais com relação ao equipamento de AAS convencional foram a substituição das lâmpadas de cátodo oco por uma única lâmpada de arco curto de xenônio, do monocromador de média resolução por um monocromador duplo de alta resolução e da fotomultiplicadora por um detector multicanal de silício com 588 pixels⁹⁴.

A lâmpada de arco curto de xenônio de alta pressão é uma fonte de radiação de alta intensidade, cuja emissão compreende a faixa contínua entre 190 e 850 nm. É constituída por dois eletrodos de tungstênio separados por uma distância de 1 mm e opera em modo *hot spot* a uma potência de 300 W^{94,98}. Este modo de descarga é caracterizado pelo aparecimento de um pequeno ponto de plasma próximo a superfície do cátodo⁹⁸. A intensidade de emissão dessa lâmpada é de 1 a 3 ordens de magnitude maior em relação às lâmpadas de cátodo oco. Sendo assim, há uma melhora na razão sinal-ruído (S/N) e como consequência, a técnica atinge limites de detecção inferiores em comparação aos da AAS convencional⁹⁴.

O monocromador duplo de alta resolução (*double echelle monochromator* – DEMON) é constituído por um prisma e por uma rede de difração *echelle*, em arranjo Littrow^{94,98}. O prisma é responsável pela pré-dispersão, selecionando a parte de interesse do espectro, e a rede *echelle* fornece a alta resolução do intervalo espectral selecionado⁹⁴. O comprimento de onda de interesse é selecionado pela rotação do prisma e da rede *echelle* através de motores de passos, os quais são regulados por meio de um sistema de ajuste automático promovido pelo monitoramento de linhas específicas geradas a partir de uma lâmpada interna de neônio^{94,98}.

O detector empregado na HR-CS AAS é constituído por um arranjo linear de dispositivos de carga acoplada (CCD, do inglês, *charge coupled device*) que opera com 588 pixels, cada um atuando como um detector independente. No entanto, apenas 200 pixels são utilizados para fins analíticos, os demais são usados para monitoramento e ajuste de componentes internos do

equipamento^{94,99}. A utilização do CCD como detector possibilita a visualização da vizinhança espectral da linha de interesse, tornando possível a obtenção de informações da região, as quais eram indisponíveis em instrumentos convencionais⁹⁴. Isto é possível devido a introdução de uma terceira dimensão (comprimento de onda) à medida do sinal de absorvância pelo tempo, resultando em um espectro tridimensional^{94,99}. Além disso, é possível selecionar o número de pixels ideal para a leitura do sinal analítico, uma vez que cada pixel faz sua própria medição e cálculo da absorvância¹⁰⁰.

Na Figura 12 é demonstrado o arranjo típico de um espectrômetro de alta resolução com fonte contínua. Com essa configuração, outras vantagens podem ser citadas: (i) capacidade de realizar análises multielementares (sequencial ou simultânea); (ii) correção automática dos eventos contínuos que influenciam todos os pixels do detector da mesma forma; (iii) melhor desempenho analítico na determinação de elementos traço em amostras complexas; (iv) ampliação da faixa linear de trabalho⁹⁴.

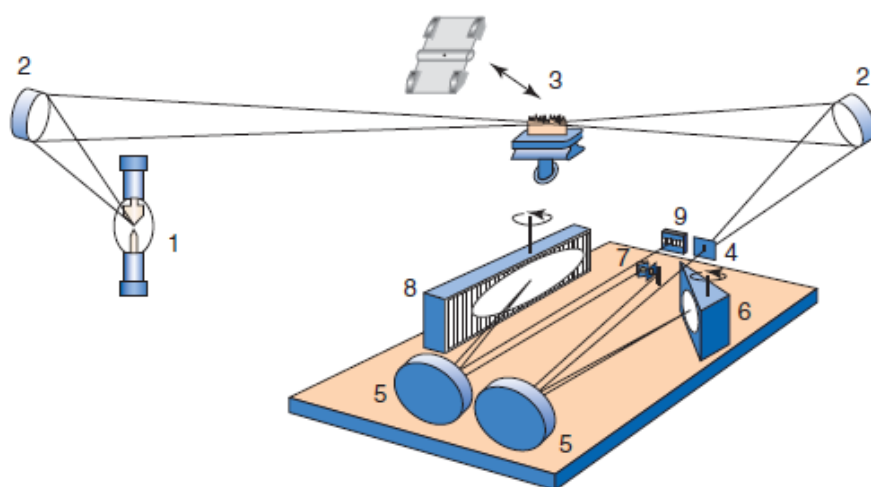


Figura 12. Esquema ilustrativo da configuração típica de um HR-CS AAS. (1) lâmpada de arco curto de xenônio; (2) espelhos elípticos; (3) atomizador de chama ou forno de grafite; (4) fenda de entrada; (5) espelhos parabólicos; (6) prisma; (7) espelhos dobráveis e fenda intermediária; (8) rede echelle; (9) detector CCD. Adaptado de Welz, *et al.*, 2005⁹⁸.

O equipamento é controlado por um *software* que permite o reprocessamento total dos dados após a leitura, o que é particularmente útil tendo em vista que uma grande quantidade de informações é obtida com apenas

uma mensuração^{94,98}. Outra vantagem proporcionada pelo *software* consiste no armazenamento de espectros de referência para correção de interferências de fundo estruturado pelo método dos mínimos quadrados (LSBC, do inglês, *least-squares background correction*)^{94,100}. Estas interferências são geradas normalmente por moléculas diatômicas que possuem uma banda de absorção com estrutura fina rotacional dentro da faixa espectral de absorção do analito¹⁰⁰.

Devido as suas características, a HR-CS AAS é especialmente útil na análise de amostras complexas⁹⁴ e vem sendo aplicada na determinação de diferentes elementos nas mais variadas matrizes^{94,100}. É possível encontrar na literatura alguns trabalhos utilizando esta técnica para a análise de traços em biodiesel^{80,101–104}. No entanto, ainda não há publicações para amostras de bioquerosene.

3.7.3 Métodos de preparo de amostra

O pré-tratamento da amostra é uma etapa fundamental e provavelmente a mais crítica da análise elementar, tendo em vista que é responsável por aproximadamente 60% do tempo total da análise e onde a possibilidade de ocorrência de erros é maior¹⁰⁵. Amostras de biocombustíveis apresentam matrizes complexas e diferentes viscosidades, portanto a determinação de elementos-traço por espectrometria atômica requer atenção especial em relação aos procedimentos de preparo e introdução da amostra no equipamento¹⁷. Diversos métodos de pré-tratamento de amostra podem ser empregados para a determinação elementar em biocombustíveis e a sua escolha deve levar em consideração alguns fatores, tais como a técnica instrumental que será utilizada, as propriedades físico-químicas da amostra, o analito e sua concentração, a precisão e exatidão requeridas, a disponibilidade de equipamentos e o tempo de preparação^{17,78,81}. Neste tópico, serão abordadas as seguintes formas de preparo de amostra relatadas na literatura para a determinação de elementos-traço em biocombustíveis por diferentes técnicas espectrométricas: análise direta, diluição com solventes orgânicos, decomposição ácida, emulsificação e microemulsificação.

A introdução direta de amostras de biocombustíveis para a determinação de elementos-traço é pouco relatada na literatura^{17,78,81}. A análise deste tipo de matriz sem qualquer tratamento prévio geralmente apresenta alguns problemas relacionados ao alto conteúdo orgânico e viscosidade das amostras. Como consequência, em técnicas como a F AAS há a formação de uma chama rica em combustível e instável, além da dificuldade de introdução da amostra por aspiração pneumática e variação na taxa de aspiração, dificultando a análise¹⁷. Por outro lado, em técnicas que utilizam atomização eletrotérmica como GF AAS a introdução é mais fácil, mas podem ocorrer problemas como o espalhamento excessivo da amostra durante o tratamento térmico, prejudicando a eficiência da atomização^{17,22}.

O método de diluição com um solvente orgânico adequado pode ser uma alternativa para resolver o problema de introdução de amostra em instrumentos que utilizam nebulização pneumática, por meio da redução considerável da viscosidade dos biocombustíveis. Solventes como etanol^{106,107}, querosene¹⁰⁸ e xileno¹⁰⁴ são citados na literatura como diluentes para a determinação elementar em biocombustíveis por espectrometria atômica. Apesar de ser um método simples e rápido, apresenta algumas desvantagens que devem ser consideradas: a concentração do analito pode variar devido à evaporação do solvente, é necessário o uso de padrões orgânicos para a calibração, os quais são relativamente caros e podem exibir sensibilidades diferentes dos compostos metálicos presentes no combustível, além da utilização de solventes com ação conhecida carcinogênica^{17,22}. Nas técnicas que utilizam ICP, configurações especiais das tochas, nebulizadores e modificações no fluxo de argônio podem ser necessárias, devido à natureza volátil dos solventes orgânicos¹⁰⁹. Além disso, podem ocorrer depósitos de resíduos de carbono nos componentes do espectrômetro e extinção ou desestabilização do plasma^{17,22}. Já em F AAS, os solventes orgânicos podem produzir chamas ricas em combustível e instáveis, problema que pode ser resolvido com a redução do fluxo de acetileno ou aumento do fluxo de ar. Apesar dos inconvenientes supracitados, a diluição com solvente é o método oficial proposto em normas técnicas brasileiras, americanas e europeias para a determinação elementar em biocombustíveis^{83–86,88,110–113}.

De acordo com as normas da ABNT (NBR 15554, NBR 15555 e NBR 15556)⁸³⁻⁸⁵, a recomendação é que amostras de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos sejam diluídas em xileno para a determinação de sódio⁸³, potássio⁸⁴, cálcio e magnésio⁸⁵ por F AAS, utilizando padrões orgânicos e óleo mineral para a calibração do método. Já a norma ABNT NBR 15553⁸⁶ sugere um método para determinação dos teores de cálcio, magnésio, sódio, fósforo e potássio por ICP OES empregando xileno ou querosene para diluição de amostras de biodiesel.

Outro método de preparo de amostra bastante relatado na literatura para a determinação elementar em biocombustíveis é a decomposição ácida^{17,78,81}, que tem como objetivo eliminar totalmente ou parcialmente o conteúdo orgânico da amostra e solubilizar o analito antes da análise¹⁷. Este procedimento pode ser realizado por via úmida ou por combustão^{17,105,114}. A decomposição por via úmida consiste no aquecimento da amostra na presença de um ácido forte. O aquecimento pode ser realizado em chapas convencionais ou blocos digestores no caso de sistemas abertos, ou assistido por micro-ondas em sistemas fechados. Por outro lado, na decomposição por combustão a amostra é incinerada em forno mufla na presença de oxigênio¹¹⁴. Ao final do processo, obtém-se um resíduo inorgânico, na forma de cinzas, o qual é solubilizado em um ácido mineral diluído¹¹⁵. Um aspecto geral positivo dos métodos de decomposição ácida é que a solução resultante é compatível com a maioria das técnicas analíticas e permite o uso de soluções padrão em meio aquoso para a calibração^{17,22}. Além disso, matrizes mais simples diminuem as chances de interferência durante a análise e facilitam a introdução da amostra no instrumento¹⁷. No entanto, o tempo relativamente longo dos procedimentos, os riscos de perdas de analito por volatilização e contaminação, além do elevado consumo de ácidos inorgânicos quando se trabalha em sistemas abertos, são relatados como as principais desvantagens desse método^{22,105}.

Uma alternativa interessante que vem sendo utilizada como método de preparo de amostras com aplicação para biocombustíveis são os sistemas de dispersão, como as emulsões e microemulsões^{17,19,81,116}. As dispersões são sistemas polifásicos formados por uma fase dispersa (na forma de gotículas, partículas ou gás) e uma fase contínua. Quando dois líquidos imiscíveis são colocados em um recipiente e agitados, ambas as fases tendem a se dispersar

uma na outra através da formação de gotículas. Dependendo do tamanho destas gotículas, da estabilidade termodinâmica e de aspectos microscópicos e macroscópicos, esse sistema pode ser classificado em emulsão ou microemulsão¹¹⁶.

As emulsões são sistemas com tamanho das gotículas dispersas que variam entre 0,5 e 50 μm e podem ser de dois tipos: I) óleo em água (O/A), onde gotículas de óleo estão dispersas em água (fase contínua) e II) água em óleo (A/O), em que gotículas de água estão dispersas em óleo¹⁹. As emulsões apresentam aspecto turvo e leitoso e são termodinamicamente instáveis, uma vez que após um curto período de tempo ocorre a separação das fases¹⁷. Por se tratar de sistemas que não apresentam estabilidade termodinâmica, as emulsões não são formadas espontaneamente, sendo necessária a utilização de agitação manual ou mecânica¹⁹. Além disso, a estabilidade de uma emulsão pode ser aumentada pela adição de um surfactante, que irá atuar reduzindo a tensão superficial entre as fases¹¹⁶.

Os surfactantes são compostos orgânicos que apresentam em suas estruturas moleculares uma região hidrofílica e polar e outra hidrofóbica e apolar. Normalmente a sua estrutura pode ser representada na forma R-X, onde R é uma cadeia linear de carbonos e X é o grupo polar. De acordo com a natureza do grupo X, os surfactantes podem ser classificados como não-iônicos, catiônicos, aniônicos ou anfóteros¹⁸. A escolha do surfactante adequado depende de alguns fatores como o balanço hidrofílico-lipofílico (HLB), solubilidade, entre outros¹¹⁶.

Sistemas emulsificados, quando devidamente estabilizados, são compatíveis com diferentes técnicas analíticas, tais como F AAS, ICP OES, GF AAS, entre outras, além de possibilitar o uso de padrões inorgânicos para calibração^{17,19,116}. Outra vantagem é a diminuição da viscosidade e da carga orgânica do sistema sem a necessidade de decomposição da matriz, mantendo a integridade do analito como na amostra original. A probabilidade de contaminação também é reduzida, tendo em vista que o manuseio da amostra e a adição de reagentes são minimizados¹⁹.

Outro método de sistema de dispersão que tem se destacado como pré-tratamento de amostras é a microemulsificação^{17,19,78,81}. As microemulsões, assim como as emulsões, são constituídas por uma fase oleosa e outra aquosa

e um surfactante, e também podem ser classificadas em dois tipos: O/A ou A/O^{17-19,116}, conforme demonstrado na Figura 13. No entanto, as principais diferenças em relação às emulsões são: a adição de um co-surfactante, geralmente um álcool de cadeia entre 2 e 10 átomos de carbono^{18,19}; e o tamanho das gotículas dispersas, que variam de 0,01 a 0,10 µm (cerca de 500 vezes menor do que as formadas nas emulsões)¹¹⁶. Os co-surfactantes auxiliam no aumento da estabilidade do sistema, visto que são responsáveis pela redução adicional da tensão interfacial, tornando-o termodinamicamente estável. Além disso, impede a elevação da viscosidade do sistema e pode auxiliar na solubilidade entre as fases oleosa e aquosa¹⁸.

As microemulsões são opticamente transparentes, se formam espontaneamente com uma leve agitação manual e são estáveis por um período de tempo indeterminado^{17-19,116}. Além do tamanho das gotículas e da aparência visual, as microemulsões diferem das emulsões em outras propriedades físico-químicas. Em um sistema microemulsificado, a tensão interfacial é cerca de 1000 vezes menor e a área de superfície é maior quando comparada aos sistemas emulsificados¹⁹.

Ainda que os surfactantes sejam geralmente considerados como um componente necessário nas microemulsões, estudos demonstraram que é possível prepará-las na ausência desse reagente. Essas microemulsões são denominadas como *surfactant-free microemulsions* (SFMEs)¹¹⁷⁻¹¹⁹. As SFMEs também são formadas por dois líquidos imiscíveis, geralmente água e óleo, e um solvente anfílico completamente ou parcialmente miscível em ambas as fases^{117,118}, sendo este normalmente o próprio co-surfactante. O comportamento desse sistema é similar ao observado nas microemulsões que possuem surfactante em sua composição¹¹⁸, e a redução do número de reagentes a ser adicionado torna-o mais atrativo para o preparo de amostras.

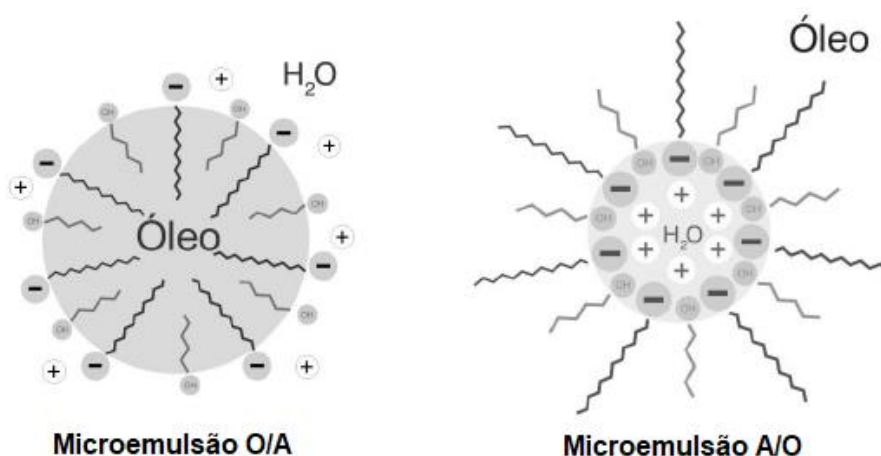


Figura 13. Representação esquemática das microemulsões O/A e A/O, empregando surfactante aniônico e álcool de cadeia média¹⁸.

Para a identificação dos componentes mais adequados e suas proporções relativas na microemulsão, a fim de se obter um sistema fisicamente estável, geralmente são construídos diagramas de fases ternários. Estes diagramas apresentam a forma de um triângulo equilátero, onde em cada vértice são representados os componentes puros e cada lado corresponde às diferentes frações mássicas destes componentes na mistura¹⁸. A confecção de um diagrama de fases ternário é um processo demorado, tendo em vista que requer o delineamento de um amplo número de amostras^{18,120}. No entanto, é uma etapa fundamental para encontrar a região de existência da microemulsão e estudar o efeito de diferentes proporções mássicas de surfactante ou co-surfactante adicionado¹²⁰, além do estabelecimento da região de transição entre as emulsões e microemulsões. A composição ideal de uma microemulsão dependerá das propriedades físico-químicas desejadas e da sua aplicação¹⁸.

Dentre as principais vantagens dos sistemas microemulsificados como método de pré-tratamento de amostras, pode-se mencionar a estabilidade dos analitos na solução, uma vez que ácidos inorgânicos podem ser adicionados à fase aquosa da microemulsão, evitando a adsorção dos analitos nas paredes dos frascos e recipientes em que são preparados e armazenados^{20,23,121}. Além disso, tem se destacado por ser um método simples e rápido quando comparado à digestão ácida, e por não necessitar o uso de solventes carcinogênicos^{20,23,121-}

Outras vantagens mencionadas na literatura são referentes a possibilidade da utilização de padrões inorgânicos na calibração, tornando-a mais simples^{21,23,103,121-125}, diminuição da viscosidade e da carga orgânica do sistema, permitindo a introdução de amostras em equipamentos que utilizam nebulizadores pneumáticos¹²⁶, além da minimização dos riscos de perdas de analito por volatilização e de contaminação¹¹⁶.

A utilização de microemulsões como método de preparo de amostras para a análise elementar em biocombustíveis tem sido bastante relatada na literatura^{17,19,78,81}, e vem sendo empregada em diferentes técnicas analíticas, tais como F AAS, F AES, GF AAS, ICP OES e ICP-MS. Na Tabela 2 são descritas algumas metodologias que foram propostas.

Tabela 2. Determinação de elementos-traço em biocombustíveis utilizando microemulsão como método de preparo de amostra.

| Analitos | Técnica analítica | Preparo da amostra | Método de calibração | Limites de detecção | Ref. |
|------------------------------------|-------------------|--|--|--|------------------------------------|
| Na e K | F AAS | Biodiesel + <i>n</i> -pentanol + Triton® X-100 + HNO ₃ diluído | Equiparação de matriz (microemulsões com óleo mineral e padrões inorgânicos) | 0,1; 0,06 µg g ⁻¹ | Jesus <i>et al.</i> ¹²¹ |
| Na, K, Ca e Mg | F AAS | Biodiesel + <i>n</i> -propanol + HNO ₃ conc. + solução de HNO ₃ e supressor iônico | Equiparação de matriz (microemulsões com padrões em óleo mineral) | 0,1; 0,01; 0,04; 0,004 µg g ⁻¹ | Lyra <i>et al.</i> ²⁰ |
| Ca, Mg e Zn | F AAS | Biodiesel + <i>n</i> -propanol + solução 20 % (v/v) de HNO ₃ + Triton® X-100 | Equiparação de matriz (microemulsões com óleo mineral e padrões inorgânicos) | 0,11; 0,03; 0,08 mg L ⁻¹ | Amais <i>et al.</i> ¹²⁵ |
| Cd | GF AAS | Biodiesel + <i>n</i> -propanol + solução 10 % (v/v) de HNO ₃ | Calibração externa com padrões inorgânicos | 0,2 µg kg ⁻¹ | Lima <i>et al.</i> ¹²⁶ |
| Zn, Fe, Mg, Cu, Na, K, Cr, Al e Ca | HR-CS F AAS | Biodiesel + <i>n</i> -propanol + solução 10 % (v/v) de HNO ₃ | Equiparação de matriz (microemulsões com ácido oleico e padrões inorgânicos) | 0,09; 0,31; 0,03; 0,05; 0,08; 0,08; 1,00; 2,06; 0,07 mg kg ⁻¹ | Jesus <i>et al.</i> ¹⁰³ |

Cabe salientar que estudos relacionados a determinação sequencial de elementos-traço em bioquerosene ainda não foram reportados na literatura. Isto, somado à importância do monitoramento e controle de qualidade destes biocombustíveis, são fatores que justificam o desenvolvimento de novos métodos analíticos para a determinação de metais neste tipo de amostra, como o proposto neste trabalho.

4. Parte experimental

4.1 Síntese de bioquerosene

4.1.1 Reagentes

Para a síntese dos bioquerosenes utilizados no presente trabalho, foi empregada a gordura de coco do babaçu comercial refinada (Campestre, São Bernardo do Campo, Brasil). Hidróxido de sódio P.A. (Dinâmica, Indaiatuba, Brasil), etanol (Êxodo, Sumaré, Brasil) e glicerol (Nuclear, Brasil) foram utilizados para a síntese do sal empregado como catalisador em uma das rotas sintéticas. Hidróxido de potássio (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) e ácido sulfúrico (FMAia, Cotia, Brasil) foram empregados como catalisadores nas reações de transesterificação em duas etapas (TDSP). Metanol P.A. (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) foi utilizado como solvente das reações em ambas as rotas sintéticas. A síntese foi realizada em parceria com o grupo de pesquisa do CEPED (Ulbra, Canoas, Brasil).

4.1.2 Transesterificação da gordura de babaçu empregando gliceróxido de sódio como catalisador

Previamente à síntese do bioquerosene de babaçu (BIOQ1), foi preparado um sal de glicerol, a fim de utilizá-lo como catalisador homogêneo na reação de transesterificação do babaçu por rota metílica. Sendo assim, 40 g (1,0 mol) de NaOH foram dissolvidos em 1 L de etanol em temperatura ambiente com agitação magnética. Após completa solubilização, foram adicionados 138 g (1,5 mol) de glicerol. Depois de alguns instantes, observou-se a formação de um precipitado de coloração branca. A mistura permaneceu sob agitação por 10 min. Posteriormente, o sólido obtido foi separado por filtração à pressão reduzida, e lavado com etanol gelado (3 x 15 mL). O produto foi então armazenado em dessecador à pressão reduzida para posterior utilização¹²⁷.

Em um segundo momento, o bioquerosene de babaçu (BIOQ1) foi sintetizado de acordo com o seguinte procedimento: 8 g (70,1 mmol) de gliceróxido de sódio ($C_3H_7O_3Na$) foram dissolvidos em 227 mL (5,6 mol) de

metanol em um balão de fundo redondo de 1 L, com auxílio de agitação magnética. Após a solubilização do sólido, adicionou-se 400 g (0,47 mol) de gordura de babaçu previamente aquecida em forno de micro-ondas até fusão completa. A mistura foi mantida sob agitação magnética na temperatura de ebulição do álcool (65 °C) em aparelhagem de refluxo por 60 min. Após o término da reação, observou-se a formação de duas fases: a fase mais densa contendo glicerina e a fase menos densa, o bioquerosene. A mistura foi então transferida para um funil de separação para remoção do glicerol. Posteriormente, o bioquerosene foi lavado com água quente (3 x 200 mL) e transferido para um béquer para secagem em chapa de aquecimento com agitação magnética. Por fim, o produto foi filtrado com auxílio de funil e algodão¹²⁷. Repetiu-se o procedimento até a obtenção de uma quantidade adequada de amostra para as análises.

4.1.3 Síntese de biocombustível metílico da gordura de babaçu através do processo de transesterificação em duas etapas (TDSP)

Para a síntese do bioquerosene de babaçu pela rota TDSP (BIOQ2), foram adicionados, em um balão de fundo redondo de 1 L, 300 g (0,35 mol) de gordura de babaçu previamente aquecida em forno de micro-ondas até fusão completa. Em seguida, 3,6 g (64,3 mmol) de KOH foram dissolvidos em 143 mL (3,5 mol) de metanol e a solução foi transferida para o balão sob aquecimento a 65 °C. A mistura foi mantida sob agitação vigorosa em sistema de refluxo por 30 min. A seguir, uma solução contendo 214 mL (5,3 mol) de metanol e 4,9 mL (91,5 mmol) de H₂SO₄ (18 mol L⁻¹) foi adicionada ao balão e manteve-se a reação nas mesmas condições iniciais por mais 1 h. Posteriormente, o sistema foi resfriado à temperatura ambiente e observou-se a separação de fases. Os produtos foram então transferidos para um funil de separação para remoção da glicerina. A fase superior, contendo o bioquerosene, foi lavada com água quente (3 x 100 mL) e transferida para um béquer para secagem em chapa de aquecimento. Em um segundo momento, o produto foi filtrado com auxílio de funil e algodão¹²⁸. O procedimento foi repetido até a obtenção de uma quantidade adequada de amostras para as análises.

4.2 Caracterização dos ésteres metílicos de babaçu

4.2.1 Análise de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹H)

A análise de RMN ¹H foi utilizada para avaliar o teor dos ésteres metílicos (T_{ME}). Para o ensaio, aproximadamente 50 mg das amostras foram pesadas em tubos de RMN (uma replicata para cada amostra) e diluídas em 0,4 mL de clorofórmio deuterado ($CDCl_3$). Os espectros foram obtidos em um espectrômetro Varian Mercury operando na frequência de 400 MHz.

Os resultados foram calculados de acordo com a Equação 2:

$$T_{ME} = 100 \times \left(\frac{I_{ME}}{\frac{I_{\alpha-CH_2}}{2}} \right) \quad \text{Equação 2}$$

Onde I_{ME} corresponde ao valor da integral do sinal dos hidrogênios do grupo metoxila (OCH_3) do éster metílico e $I_{\alpha-CH_2}$ é o valor da integral dos hidrogênios do grupo metileno adjacente ao grupo carbonila. Este sinal foi escolhido como referência para o cálculo tendo em vista que está presente em todos os derivados de triglicerídeos que podem ser formados durante a reação, incluindo ésteres metílicos, mono e diglicerídeos, além do óleo que não reagiu. Os fatores de divisão 3 e 2 correspondem respectivamente ao número de átomos de hidrogênio dos grupos metoxila e metileno α -carbonila¹²⁸.

4.2.2 Viscosidade cinemática

As viscosidades cinemáticas dos ésteres metílicos foram determinadas de acordo com a norma ASTM D445-06¹³¹. Aproximadamente 5 mL das amostras de biocombustível de aviação foram transferidas para um viscosímetro capilar Cannon-Fenske N° 75, o qual estava imerso em banho-maria a 40 °C.

O líquido foi succionado, com auxílio de uma tetina de silicone, até o bulbo superior do aparato e mediu-se o tempo necessário para o fluido escoar do menisco superior (A) até o menisco inferior (B), conforme é representado na Figura 14.

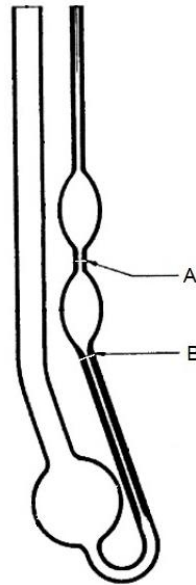


Figura 14. Representação esquemática do viscosímetro Cannon-Fenske, adaptado de Viswanath *et al.*, 2007¹³².

O experimento foi realizado em triplicata para cada amostra de biocombustível, e as viscosidades cinemáticas médias foram calculadas através da seguinte expressão:

$$\eta = C \times t \quad \text{Equação 3}$$

Onde η é a viscosidade cinemática do líquido ($\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$), C é a constante de calibração do viscosímetro ($\text{mm}^2 \text{s}^{-2}$) e t é tempo de escoamento (s)¹³².

4.2.3 Massa específica

As massas específicas dos ésteres metílicos foram determinadas de acordo com a norma ABNT NBR 7148¹³⁴, por meio de um densímetro de vidro. Para a realização deste ensaio, esperou-se as amostras refrigeradas atingirem a temperatura de 20 °C e, posteriormente, estas foram transferidas para uma proveta de 1000 mL. O densímetro foi então mergulhado nas amostras, de forma a flutuar livremente. Após o sistema alcançar a temperatura de equilíbrio, foi feita a leitura, observando-se o menisco correspondente à altura da superfície do

líquido marcada no densímetro. As leituras foram feitas em triplicatas para todas as amostras.

4.3 Determinação de elementos-traço em bioquerosene

4.3.1 Instrumentação

O espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua modelo contrAA 300 (Analytik Jena AG, Alemanha) foi empregado para a determinação sequencial de Zn, Fe, Mg, Cu, Ca, Na e K em amostras de bioquerosene. Este instrumento é equipado com uma lâmpada de arco curto de xenônio de alta intensidade, operando no modo *hot-spot* e emitindo um espectro contínuo entre 190 e 900 nm. A alta resolução foi obtida mediante um monocromador duplo (*double echelle monochromator* – DEMON) composto por um prisma e uma rede *echelle* e um detector constituído por um arranjo linear de dispositivos de carga acoplada (CCD) com 588 pixels, dos quais 200 são utilizados para fins analíticos, exibindo o ambiente espectral adjacente à linha de absorção analítica, enquanto os demais são usados para o monitoramento e ajuste de componentes internos do equipamento. A resolução é de cerca de 1,5 pm por pixel a 200 nm.

As análises foram realizadas utilizando uma chama como atomizador, na qual o ar comprimido, proveniente de um compressor odontológico isento de óleo Fiac CD TOP 50 V (Maringá, Brasil), com uma vazão de 470 L h⁻¹ e o acetileno com 99,0% (v/v) de pureza da White Martins (São Paulo, Brasil) foram empregados como gás oxidante e combustível, respectivamente. Os parâmetros instrumentais utilizados estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros instrumentais para as medidas por HR-CS F AAS.

| Analito | Comprimento de onda (nm) | Sensibilidade relativa (%) | Vazão de C ₂ H ₂ (L h ⁻¹) | Altura de leitura (mm) | nº de Pixels |
|---------|--------------------------|----------------------------|---|------------------------|--------------|
| Zn | 213,857 | 100 | 60 | 7 | 3 |
| Fe | 248,327 | 100 | 60 | 6 | 3 |
| Mg | 285,212 | 100 | 65 | 6 | 3 |
| Cu | 324,754 | 100 | 60 | 4 | 3 |
| Ca | 422,672 | 100 | 40 | 4 | 5 |
| Na | 589,592 | 50 | 80 | 6 | 7 |
| K | 766,490 | 100 | 70 | 4 | 3 |

Uma válvula de injeção de fluxo SFS 6 (Analytik Jena AG, Alemanha) foi utilizada para a introdução das soluções no equipamento, possibilitando que a área do pico de absorção atômica fosse empregada para a quantificação do sinal analítico (transiente). A taxa de aspiração foi de aproximadamente 2,1 mL min⁻¹. O tempo de injeção e o tempo de preenchimento do capilar foram de 1,0 e 20 s respectivamente. O tempo de integração foi de 10 s para cada analito e as medidas foram realizadas em quadruplicata.

Uma balança analítica modelo ATX224 (Shimadzu, Kyoto, Japão) com resolução de 0,0001 g foi usada para pesar amostras e reagentes.

4.3.2 Reagentes, soluções e amostras

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico e com água ultrapura obtida através de um sistema Milli-Q® (Millipore - Bedford, EUA), com resistividade específica de 18,2 MΩ cm a 25 °C. Para o preparo das microemulsões foram utilizados *n*-propanol (Fisher Scientific, Nova Jersey, Estados Unidos), ácido nítrico (Química moderna, Barueri, Brasil) e as amostras de bioquerosene previamente sintetizadas. O ácido nítrico foi purificado por destilação *sub-boiling* em um destilador de quartzo (Marconi, São Paulo, Brasil).

O ácido láurico (Dinâmica, Indaiatuba, Brasil) dissolvido em *n*-propanol (Fisher Scientific), o ácido oleico das marcas Synth (Diadema, Brasil) e Nuclear (São Paulo, Brasil), e a amostra de bioquerosene de babaçu (BIOQ2) foram

investigados como fase óleo das microemulsões para o preparo das curvas de calibração por equiparação de matriz com padrões inorgânicos. Soluções-padrão de 100 mg L⁻¹ foram preparadas para cada analito a partir da diluição das soluções-padrão estoque de 1000 mg L⁻¹ de Zn, Fe, Cu, Ca e Na da Specsol® (Quimlab, Jacareí, Brasil) e de Mg e K (SCP Science, Quebec, Canadá) em HNO₃ 1,4 mol L⁻¹. Diferentes soluções-padrão multielementares em HNO₃ 0,14 mol L⁻¹, contendo os analitos investigados, foram preparadas para cada ponto das curvas de calibração a partir das soluções individuais de 100 mg L⁻¹ e adicionadas nas microemulsões como fase aquosa. Soluções de calibração em HNO₃ 1,4 mol L⁻¹ também foram preparadas a partir dos padrões de 100 mg L⁻¹ para construção de curvas de calibração externa para fins de comparação.

O biodiesel metílico de óleo de soja (Bianchini, Canoas, Brasil) e a amostra de bioquerosene (BIOQ2), foram utilizados como fase óleo das microemulsões nas curvas de calibração por equiparação de matriz com padrões orgânicos.

A exatidão do método foi avaliada por meio de testes de recuperação e pela determinação da concentração dos analitos em três materiais de referência certificados: SRM Metals in Biodiesel (Ref: 150-441-095) com 50 mg kg⁻¹ de Mg e Ca, SRM Metals in Biodiesel (Ref: 150-441-060) com 50 mg kg⁻¹ de K e Na, ambos da Conostan® (SCP Science, Quebec, Canadá) e SRM 1084a Wear-metals in lubricating oil (NIST, Gaithersburg, Estados Unidos), com 100 mg kg⁻¹ de Fe, Mg e Cu. O biodiesel de óleo de soja (Bianchini) foi empregado para solubilizar e diluir os SRMs. O padrão orgânico de Zn Specsol® (Quimlab, Jacareí, Brasil) de 1000 mg kg⁻¹ foi utilizado para fortificar os SRMs de biodiesel. O SRM 1083 Wear-metals in lubricating oil (NIST, Gaithersburg, Estados Unidos), com baixo teor dos analitos, sendo para a maioria destes abaixo dos LODs, foi utilizado para verificar possíveis efeitos de matriz na análise do SRM 1084a (NIST).

Alíquotas dos padrões orgânicos de Zn e K Specsol® (Quimlab), Fe (Merck) e Mg, Ca, Na Conostan® (SCP Science) de concentração 1000 mg kg⁻¹ e de Cu Conostan® (SCP Science) de concentração 5000 mg kg⁻¹ (dissolvidos em óleo mineral) foram pesadas e diluídas no biodiesel de óleo de soja (Bianchini), para o preparo de soluções intermediárias utilizadas nas curvas de

calibração com padrões orgânicos e para fortificar a amostra BIOQ2 para o teste de recuperação.

A amostra de bioquerosene de babaçu (BIOQ1) obtida por transesterificação metílica empregando gliceróxido de sódio como catalisador foi analisada. A síntese desta amostra foi descrita no início deste capítulo (item 4.1.2).

4.3.3 Limpeza e descontaminação do material

Todos os recipientes e tubos utilizados no preparo e armazenamento de soluções passaram por um processo de limpeza e descontaminação. Os materiais foram previamente lavados com uma solução 1,0 % (v/v) de Triton[®] X-100 (Dinâmica, Indaiatuba, Brasil) e água deionizada. Posteriormente, introduziu-se nestes uma solução 1,4 mol L⁻¹ de HNO₃, ficando em contato por 48 horas. Após esse período, a solução ácida era retirada dos frascos e estes eram enxaguados, por pelo menos três vezes, com água ultrapura. As demais vidrarias utilizadas no preparo das soluções foram lavadas com Triton[®] X-100 e água deionizada e inseridas em uma solução de HNO₃ 1,4 mol L⁻¹, seguindo o mesmo procedimento descrito acima.

4.3.4 Procedimento experimental

4.3.4.1 Preparo das microemulsões

Para o preparo das microemulsões, a amostra de bioquerosene (BIOQ1) foi inicialmente pesada diretamente em um frasco de polipropileno Corning[®] (Nova Iorque, Estados Unidos) de 15 mL e em seguida misturada com água acidificada (0,14 mol L⁻¹ de HNO₃). Por fim foi adicionado *n*-propanol em quantidade suficiente para um volume final de 10 mL. Logo após, o frasco foi fechado e foi realizada agitação manual por alguns segundos, até a visualização de uma solução límpida e transparente. Este procedimento foi realizado a temperatura de 25 °C, mantido pelo sistema de refrigeração do laboratório. Diferentes proporções de amostra, HNO₃ diluído e *n*-propanol foram misturados, sendo a formação da microemulsão evidenciada quando uma única fase

transparente e estável era observada. Através das diferentes proporções de reagentes misturados, foi construído um diagrama de fases ternário, que será apresentado e discutido posteriormente. A composição adotada para o preparo da microemulsão foi de 3,5 g de amostra, 1,0 mL de HNO₃ diluído e 5,0 mL de *n*-propanol, a fim de completar um volume final de 10 mL.

4.3.4.2 Preparo das curvas analíticas

Uma vez que o ácido láurico se encontra em maior quantidade na gordura de babaçu, a qual foi empregada na síntese do bioquerosene, inicialmente foi avaliada a sua utilização no preparo dos padrões para a construção das curvas analíticas, com a finalidade de simular a fase óleo nas microemulsões. Por se tratar de um reagente sólido, o ácido láurico foi previamente dissolvido em *n*-propanol (3,5 g em 5,5 mL) por meio de agitação vigorosa e aquecimento. Posteriormente, a microemulsão foi preparada transferindo a solução resultante para um frasco de polipropileno e adicionando 1,0 mL de ácido nítrico diluído contendo os padrões inorgânicos (fase aquosa).

O ácido oleico também foi testado para simular a fase óleo nas microemulsões de calibração. No entanto, devido a diferença de viscosidade entre as amostras e o ácido oleico, uma massa de 2,1 g deste reagente foi utilizada, a fim de se obter a mesma taxa de aspiração medida para as microemulsões preparadas com as amostras.

Em um segundo momento, foi feito o estudo de quatro métodos de calibração, a fim de avaliar qual era o mais adequado para as análises: (i) equiparação de matriz com bioquerosene e padrões inorgânicos (EMBQ-INO); (ii) calibração externa com padrões inorgânicos (CE-INO); (iii) equiparação de matriz com biodiesel e padrões orgânicos (EMBD-ORG) e (iv) equiparação de matriz com bioquerosene e padrões orgânicos (EMBQ-ORG). As curvas analíticas foram preparadas em diferentes meios, conforme demonstrado na Figura 15.

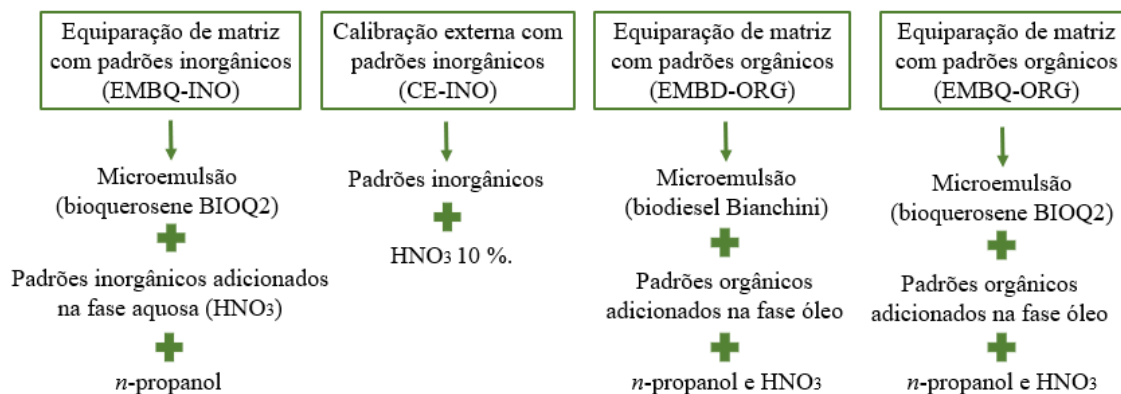


Figura 15. Representação esquemática dos diferentes métodos de calibração investigados.

Para as curvas de calibração externa com padrões inorgânicos (CE-INO), as soluções padrão de trabalho foram preparadas a partir de diluições dos padrões de 100 mg L^{-1} dos analitos investigados em HNO_3 $1,4 \text{ mol L}^{-1}$. Já para as curvas por matrização com bioquerosene e padrões inorgânicos (EMBQ-INO), as soluções de calibração foram preparadas por meio da diluição dos padrões de 100 mg L^{-1} em HNO_3 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ para cada ponto da curva. Destas soluções intermediárias, alíquotas de 1 mL foram adicionadas às microemulsões como fase aquosa.

Para as duas curvas de calibração com padrões orgânicos (EMBD-ORG e EMBQ-ORG), as soluções de trabalho foram preparadas a partir de diluições sucessivas dos padrões de 1000 mg kg^{-1} de Zn, Fe, Mg, Ca, Na e K e de 5000 mg kg^{-1} de Cu. Primeiramente alíquotas destes padrões orgânicos foram pesadas e diluídas em biodiesel de soja (Bianchini). A partir desta solução multielementar, preparam-se as soluções de trabalho pesando-se diferentes alíquotas do padrão em biodiesel e completando a massa da fase óleo da microemulsão com biodiesel ou com bioquerosene. As faixas de concentração das soluções padrão utilizadas para a construção das diferentes curvas de calibração estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4. Faixas de concentração utilizadas para as diferentes curvas de calibração investigadas.

| Analito | Padrões inorgânicos (mg L ⁻¹) | | Padrões orgânicos (mg L ⁻¹) | |
|-----------|---|-------------------------|---|-------------------------|
| | Externa | Matrização Bioquerosene | Matrização Biodiesel | Matrização Bioquerosene |
| Zn | 0,1 – 0,9 | 0,1 – 0,9 | 0,1 – 0,9 | 0,1 – 0,6 |
| Fe | 0,6 – 5,4 | 0,6 – 5,4 | 0,6 – 5,7 | 0,6 – 3,4 |
| Mg | 0,1 – 0,5 | 0,1 – 0,5 | 0,1 – 0,5 | 0,1 – 0,5 |
| Cu | 0,8 – 3,8 | 0,8 – 3,8 | 0,7 – 4,0 | 0,7 – 4,0 |
| Ca | 0,2 – 1,2 | 0,2 – 1,2 | 0,2 – 1,4 | 0,3 – 1,4 |
| Na | 0,2 – 1,2 | 0,2 – 1,2 | 0,2 – 1,3 | 0,2 – 1,4 |
| K | 0,1 – 0,5 | 0,1 – 0,5 | 0,1 – 0,6 | 0,1 – 0,6 |

4.3.4.3 Limites de detecção e quantificação

Os limites de detecção (LODs) instrumentais foram calculados para os diferentes métodos de calibração investigados, de acordo com a orientação do INMETRO¹³⁵, através de dez medidas do branco da amostra (mesmo branco das curvas de calibração), conforme a Equação 4:

$$LOD = \frac{3,3 \times SD}{a} \quad \text{Equação 4}$$

onde, SD é o desvio padrão (n=10) e a é a inclinação da curva de calibração. Da mesma forma, os limites de quantificação (LOQs) instrumentais foram calculados de acordo com a seguinte expressão:

$$LOQ = \frac{10 \times SD}{a} \quad \text{Equação 5}$$

Para estimar os limites de detecção e quantificação do método, foi considerada a massa utilizada no preparo da amostra (3,5 g de bioquerosene) e o volume final da microemulsão (10 mL).

4.3.4.4 Testes de recuperação

Ensaio de recuperação em cinco níveis de concentração (Tabela 5) foram utilizados para avaliar a exatidão do método proposto neste trabalho. A amostra de bioquerosene BIOQ2 foi fortificada com uma solução padrão orgânica multielementar. Para o preparo desta solução, pesaram-se alíquotas dos padrões orgânicos de 1000 mg kg⁻¹ de Zn, Fe, Mg, Ca, Na e K e de 5000 mg kg⁻¹ de Cu e estes foram diluídos para uma massa final de 5 g com biodiesel de óleo de soja (livre de analitos). A concentração dos analitos no padrão multielementar foi calculada considerando o fator de diluição final no preparo da microemulsão, para que estivesse dentro da faixa de trabalho instrumental.

Tabela 5. Concentrações dos analitos adicionadas na amostra BIOQ2 para os ensaios de recuperação.

| Analito | Concentrações adicionadas (mg L ⁻¹) | | | | |
|---------|---|-----|-----|-----|-----|
| | P1 | P2 | P3 | P4 | P5 |
| Zn | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,6 |
| Fe | 0,6 | 1,3 | 2,0 | 2,6 | 3,4 |
| Mg | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 |
| Cu | 0,7 | 1,5 | 2,3 | 3,1 | 3,9 |
| Ca | 0,3 | 0,5 | 0,8 | 1,1 | 1,4 |
| Na | 0,3 | 0,5 | 0,8 | 1,1 | 1,3 |
| K | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,6 |

4.3.4.5 Materiais de referência certificados

Os materiais de referência certificados Metals in Biodiesel (Ref: 150-441-095), Metals in Biodiesel (Ref: 150-441-060), ambos da Conostan[®] e o SRM NIST 1084a (Wear-metals in lubricating oil), também foram empregados como forma de avaliar a exatidão do método proposto. Uma vez que não há valor certificado para Zn nestes materiais, foi feita uma fortificação dos SRMs de biodiesel com o padrão orgânico de Zn para que todos os analitos investigados pudessem ser determinados. Dessa forma, alíquotas dos SRMs 150-441-095 e

150-441-060 e do padrão de Zn foram pesadas e diluídas para uma massa final de 15 g com biodiesel de óleo de soja (Bianchini). A massa do padrão e SRMs pesadas foram calculadas de forma que a concentração dos analitos estivesse dentro da faixa de trabalho instrumental na diluição final (microemulsão). A partir desta solução de SRM fortificado, alíquotas de 3,6 g foram pesadas para o preparo das microemulsões. Devido à alta concentração dos analitos no SRM 1084a, uma diluição com o biodiesel de óleo de soja (Bianchini) também foi realizada, e a partir desta solução, a microemulsão foi preparada.

Além disso, para investigar possíveis efeitos de matriz na análise do SRM 1084a com matriz de óleo lubrificante, foram feitos testes de recuperação utilizando o material de referência certificado NIST SRM 1083 (Wear-metals in lubricating oil) com baixa concentração dos analitos (concentração abaixo do LOD para a maioria dos elementos investigados). Padrões inorgânicos com concentrações referentes ao ponto intermediário das curvas de calibração foram adicionados à fase aquosa das microemulsões, as quais foram preparadas a partir da amostra BIOQ2 e do SRM 1083.

5. Resultados e discussão

Na primeira parte deste tópico serão apresentados e discutidos os resultados referentes à síntese e caracterização dos bioquerosenes de babaçu, a qual foi avaliada por meio da análise do teor de ésteres graxos por RMN ^1H , das viscosidades cinemáticas e massas específicas.

Posteriormente, serão discutidos os resultados obtidos relativos aos estudos de formação da microemulsão e a sua aplicação como método de preparo de amostras para a determinação de Zn, Fe, Mg, Cu, Ca, Na e K em bioquerosene. Também serão apresentados e discutidos os resultados referentes ao estudo das otimizações das condições instrumentais para as análises, o estabelecimento dos parâmetros de mérito e os diferentes métodos de calibração avaliados. Por fim, serão discutidos os resultados referentes a exatidão do método proposto, que foi avaliada por meio de testes de recuperação e análise de materiais de referência certificados.

5.1 Síntese dos ésteres metílicos de babaçu

Para o desenvolvimento do método analítico, duas amostras de bioquerosene foram preparadas por transesterificação, empregando a gordura da amêndoa de babaçu como fonte de ácidos graxos. Optou-se pela sua utilização como matéria-prima para a síntese, tendo em vista que a gordura de babaçu apresenta em sua composição teores elevados de ácidos graxos com tamanhos de cadeia semelhantes aos hidrocarbonetos obtidos na faixa de destilação do querosene (entre 8 e 16 átomos de carbono). Alternativamente, óleos extraídos da amêndoa de palmáceas como a macaúba e o dendê também poderiam ser empregados para a síntese de bioquerosene, uma vez que, assim como a gordura de babaçu, são ricos em ácidos graxos de cadeia curta, tornando-os adequados para esta finalidade.

A reação de transesterificação foi realizada por duas metodologias distintas, a fim de avaliar a presença de Na e K como contaminantes metálicos nas amostras de bioquerosene sintetizadas, os quais poderiam ser provenientes dos catalisadores empregados. O primeiro método que foi utilizado é conhecido como TDSP (do inglês, Transesterification Double Step Process). Na primeira

etapa da reação, a transesterificação é realizada por catálise básica, por meio da utilização de hidróxido de potássio. Em seguida, promove-se a catálise ácida, através da adição de ácido sulfúrico no meio reacional. Ao inverter o pH na segunda etapa, ocorre a conversão dos ácidos graxos livres que não reagiram na primeira etapa em ésteres, resultando em maiores taxas de conversão da reação. Dessa forma, a metodologia TDSP elimina problemas de formação de emulsões, além de permitir a utilização de materiais não anidros e óleos ou gorduras com maior índice de acidez. Na segunda metodologia, gliceróxido de sódio foi empregado como catalisador homogêneo alcalino. Sua utilização apresenta várias vantagens, tais como ser de fácil preparo e manipulação, estável e de baixo custo. Além disso, faz uso do glicerol, o qual é produto da própria transesterificação de óleos e gorduras, e o tempo de reação é menor quando comparado à TDSP. Os bioquerosenes obtidos foram denominados de BIOQ1 (obtido pela catálise homogênea com gliceróxido de Na) e BIOQ2 (obtido por TDSP).

5.2 Caracterização dos ésteres metílicos de babaçu

5.2.1 Avaliação do teor de ésteres graxos por Análise de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹H)

Uma forma de avaliar a eficiência de conversão dos triglicerídeos da gordura de babaçu em ésteres metílicos é através da técnica de RMN ¹H. As Figuras 16a e 16b correspondem a um detalhe ampliado dos espectros obtidos para os biocombustíveis metílicos sintetizados.

Através dos espectros evidenciou-se a formação dos ésteres metílicos por meio de um sinal simpleto que pode ser visualizado em aproximadamente 3,7 ppm, o qual é característico dos hidrogênios do grupo metoxila (OCH₃) do éster metílico. A taxa de conversão dos triglicerídeos em ésteres está relacionada com a intensidade relativa deste pico, ou seja, quanto maior a sua intensidade maior será o teor destes no produto formado¹³⁶. Outro sinal importante para avaliação da taxa de conversão pode ser verificado como um tripleto em 2,3 ppm, o qual corresponde aos hidrogênios do grupo metileno α-carbonila (α-CH₂). Este grupo

está presente em todas as moléculas derivadas dos triglicerídeos, incluindo os ésteres metílicos, além dos triglicerídeos que não reagiram¹²⁸.

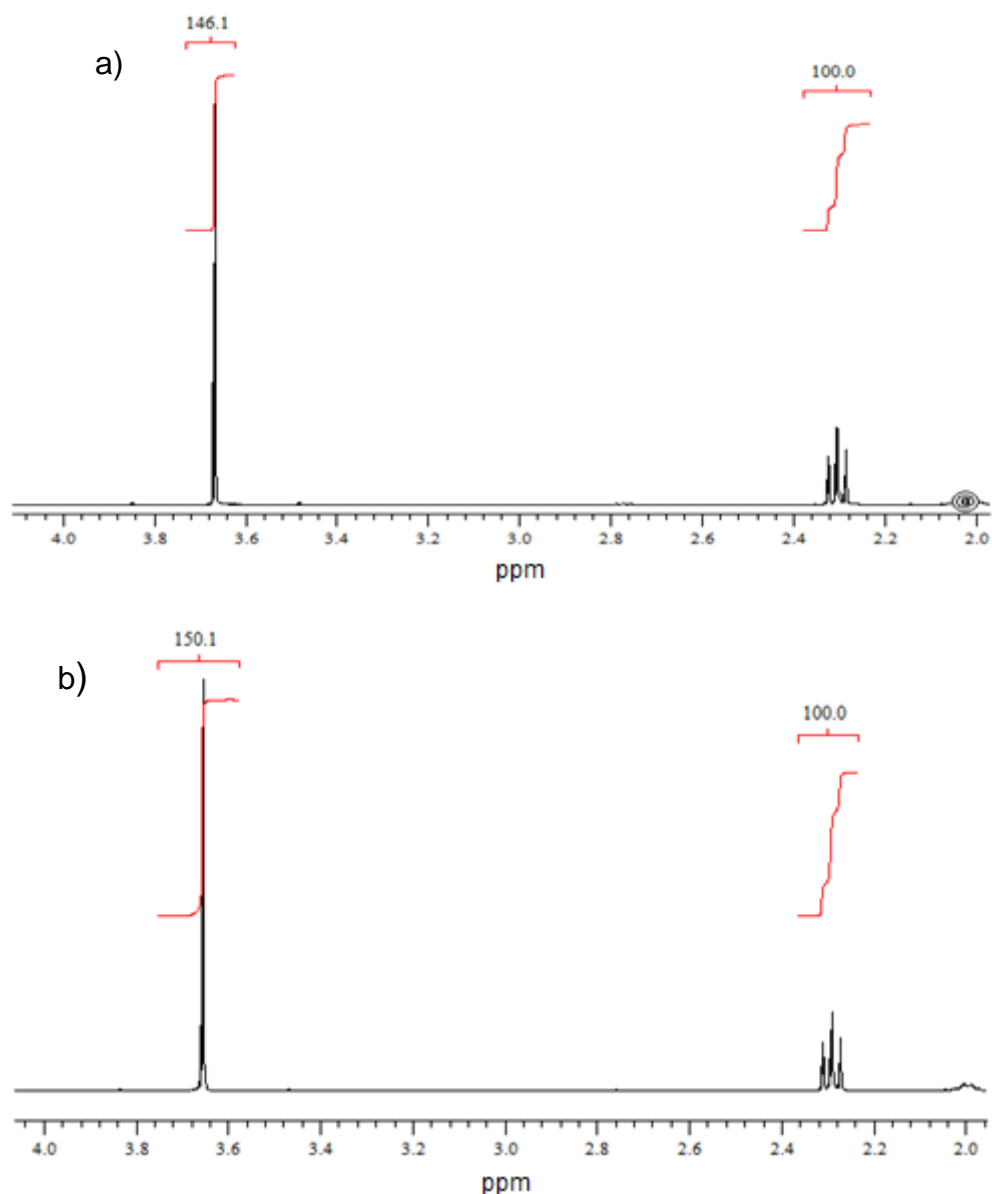


Figura 16. Detalhe ampliado dos espectros de RMN ¹H dos biocombustíveis metílicos de gordura de babaçu: a) BIOQ1 e b) BIOQ2. Varian Mercury 400 MHz (CDCl₃).

A taxa de conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos foi então calculada através da relação entre as áreas dos sinais gerados pelos grupos metoxila e metileno α -carbonila. Foram realizadas quatro diferentes edições do mesmo arquivo de decaimento de indução livre (FID, do inglês Free Induction

Decay) contendo os espectros, no programa MestRe-C. Sendo assim, para cada edição, ocorre uma pequena correção das áreas para os sinais medidos, fazendo com que os valores das integrais sejam ligeiramente diferentes. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Resultados referentes à taxa de conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos de babaçu, expressos como média \pm desvio padrão (n=4).

| Amostra | Média \pm SD (%) |
|----------------|--------------------------------------|
| BIOQ1 | 98,1 \pm 1,0 |
| BIOQ2 | 99,0 \pm 0,8 |

Os resultados indicaram taxas de conversão satisfatórias dos triglicerídeos constituintes da gordura de babaçu em ésteres (98,1 e 99,0 %), comprovando a eficiência das metodologias aplicadas para a síntese de bioquerosene. Além disso, os valores obtidos estão em conformidade com a resolução ANP N^o 45¹³⁷, que estabelece um teor mínimo de ésteres de 96,5 % para o biodiesel. Ainda não há uma legislação para bioquerosene constituído por ésteres.

Santos¹²⁷ determinou o teor de ésteres graxos do biocombustível metílico de palmiste por RMN ¹H, obtido por transesterificação empregando gliceróxido de sódio como catalisador. A taxa de conversão foi de 99,5 %, valor semelhante ao obtido neste trabalho para o bioquerosene BIOQ1, o qual foi sintetizado pela mesma rota.

Guzatto *et al.*¹²⁸ determinaram a taxa de conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos por RMN ¹H, os quais foram sintetizados a partir de três diferentes óleos via transesterificação em duas etapas (TDSP). As taxas de conversão foram de 97 % para óleo de cozinha residual e para óleo de soja e de 98 % para o óleo de linhaça. Braun¹³⁸ avaliou a taxa de conversão dos ésteres etílicos de babaçu e palmiste, também sintetizados pela rota TDSP. Os resultados obtidos foram de 98,2 % para o biocombustível de palmiste e 99,4 % para o de babaçu. Os valores apresentados em ambos os trabalhos foram semelhantes ao resultado obtido para o bioquerosene BIOQ2, sintetizado pela mesma rota no presente trabalho.

5.2.2 Viscosidade cinemática

A viscosidade cinemática é um parâmetro importante no monitoramento de qualidade dos biocombustíveis, tendo em vista que influencia na operação de injeção de combustível no motor, principalmente em baixas temperaturas, quando o aumento da viscosidade afeta a fluidez do combustível^{130,139}. Quando a viscosidade é elevada, a eficiência de atomização na câmara de combustão diminui, ocasionando deposição de resíduos na parte interna do motor¹⁶. A baixa eficiência de atomização está diretamente relacionada à viscosidade, tendo em vista que quanto maior for a viscosidade, maior será o tamanho médio das gotículas do spray combustível na câmara. Como consequência, a queima do combustível é mais lenta, prejudicando a ignição e a eficiência da combustão¹⁴⁰.

Os bioquerosenes constituídos por ésteres possuem valores de viscosidade cinemática superiores aos do querosene de origem fóssil, devido a capacidade dos ésteres de formar interações intermoleculares decorrentes da sua leve polaridade, diferente do querosene fóssil que é constituído por hidrocarbonetos¹⁴¹.

Os resultados referentes às viscosidades cinemáticas médias à 40 °C obtidas para as amostras de bioquerosene sintetizados por transesterificação empregando gliceróxido de sódio como catalisador (BIOQ1) e transesterificação em duas etapas (BIOQ2) estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Resultados experimentais das viscosidades cinemáticas médias a 40 °C obtidas para os bioquerosenes de babaçu (n=3).

| Amostra | Tempo de escoamento (s) | | | Viscosidade média* (mm ² s ⁻¹) |
|---------|-------------------------|-------------|-------------|---|
| | Replicata 1 | Replicata 2 | Replicata 3 | |
| BIOQ1 | 475 | 475 | 474 | 3,14 ± 0,01 |
| BIOQ2 | 492 | 498 | 500 | 3,28 ± 0,03 |

*O valor da constante do viscosímetro utilizado foi de 0,00661 mm² s⁻².

Os valores encontrados para as viscosidades cinemáticas das amostras de bioquerosene estão dentro da faixa especificada pela resolução ANP N^o 45¹³⁷ para o biodiesel, na qual se estabelece que os valores devem variar de 3,0 a 6,0 mm² s⁻¹, para os ensaios realizados a 40 °C. Por outro lado, não há uma

especificação para o bioquerosene de aviação puro, apenas para misturas com o querosene de origem fóssil. Além disso, a temperatura especificada na legislação para a análise da viscosidade cinemática em querosene e misturas, de acordo com a resolução ANP N^o 778⁴⁴, é de -20 °C impossibilitando a comparação dos valores obtidos no presente trabalho com o limite especificado (no máximo 8,0 mm² s⁻¹).

Ranucci e colaboradores⁶⁰ determinaram a viscosidade cinemática do éster metílico de babaçu a 40 °C e de suas misturas com querosene fóssil (JET A1) a -20 °C. O biocombustível foi misturado ao querosene nas proporções de 5, 10 e 20 % (v/v). O valor da viscosidade obtido a 40 °C para o biocombustível puro foi de 4,7 mm² s⁻¹, o qual foi superior aos encontrados neste trabalho. Já para as misturas com o querosene fóssil, os autores apresentam apenas os valores das viscosidades a -20 °C, obtidos através da extrapolação dos resultados a 40 °C. Esta estimativa foi possível tendo em vista que os dados apresentaram uma relação linear entre a viscosidade e a fração de bioquerosene adicionada à mistura. Os valores obtidos foram de 6,8; 7,2 e 8,3 mm² s⁻¹ para as proporções de 5, 10 e 20 % (v/v) respectivamente. Sendo assim, as misturas com até 10 % de bioquerosene estão em conformidade com a legislação.

Portanto, com base nos estudos de Ranucci *et al.*⁶⁰, pode-se estimar que os resultados obtidos neste trabalho também estejam em conformidade com a legislação, para misturas de pelo menos 10 % de ésteres metílicos/querosene, tendo em vista que os valores de viscosidade cinemática a 40 °C encontrados para o biocombustível puro foram menores do que o obtido no referido trabalho.

5.2.3 Massa específica

Outro parâmetro importante no controle de qualidade de biocombustíveis é a massa específica, a qual está diretamente relacionada ao teor energético contido em uma determinada massa de combustível, influenciando nos processos de injeção e sua preparação para a ignição automática⁶⁰. Esta propriedade físico-química afeta a massa de combustível injetada na câmara de combustão e, conseqüentemente, a relação ar-combustível¹⁴². O aumento da massa específica pode acarretar no enriquecimento desta mistura, causando

maior emissão de fumaça. Por outro lado, quando os valores são muito baixos, há perda de energia e de eficiência do motor já que este utiliza combustível como controle de vazão na bomba injetora⁶⁰.

A massa específica de um biocombustível está diretamente relacionada com a estrutura molecular dos ésteres presentes em sua composição. Quanto maior for o comprimento das cadeias carbônicas dos ácidos graxos constituintes, maior será a massa específica. Por outro lado, o valor diminui à medida que se aumenta o número de insaturações presentes na molécula¹³⁰.

Ambos os bioquerosenes sintetizados neste trabalho apresentaram um valor referente a massa específica de 868,0 kg m⁻³, o qual está em conformidade com o limite especificado pela resolução ANP N° 45¹³⁷, que estabelece que a massa específica a 20 °C para o biodiesel deve variar de 850,0 a 900,0 kg m⁻³. Além disso, o valor obtido foi semelhante àqueles descritos na literatura para ésteres metílicos e etílicos da gordura de babaçu^{60,143-148}.

Ranucci e colaboradores⁶⁰ determinaram a massa específica a 20 °C do éster metílico da gordura de babaçu e suas misturas com querosene de aviação. O valor obtido para o biocombustível puro foi de 871,5 kg m⁻³, resultado semelhante ao encontrado no presente trabalho. Já para as misturas bioquerosene/querosene nas proporções de 5, 10 e 20 % (v/v), os valores variaram de 797,1 a 808,4 kg m⁻³, todos dentro do limite estabelecido de acordo com a resolução ANP N° 778⁴⁴, a qual determina que a massa específica a 20 °C para querosene de aviação e misturas com bioquerosene deve variar de 771,3 a 836,6 kg m⁻³. Com base nestes resultados, pode-se estimar que o resultado obtido no presente trabalho também esteja em conformidade com a legislação para misturas de pelos 20% de ésteres metílicos/querosene, já que o valor de densidade obtido para o biocombustível puro foi menor do que o encontrado no referido trabalho.

5.3 Determinação de Zn, Fe, Mg, Cu, Ca, Na e K em amostras de bioquerosene por HR-CS F AAS

5.3.1 Formação da microemulsão

Os estudos de formação das microemulsões foram baseados no trabalho de Antunes, *et al.*²¹ Esses autores utilizaram microemulsões como método de preparo de amostras para a determinação de Fe, Cu, Zn, Al e Cr em biodiesel por F AAS. A formação das microemulsões foi investigada através da construção de um diagrama de fases ternário e a composição adotada foi de 1,7 g de biodiesel, 1100 μL de HNO_3 1,4 mol L^{-1} e *n*-propanol, adicionado para completar um volume final de 10 mL (aproximadamente 5,4 g). Após a adição dos componentes, o sistema foi agitado manualmente por alguns segundos.

Neste trabalho, misturas de diferentes proporções de bioquerosene, ácido nítrico 0,14 mol L^{-1} e *n*-propanol (co-surfactante) foram preparadas, com a finalidade de determinar a região de formação das microemulsões, através da construção de um diagrama de fases ternário (Figura 17). Para este estudo, foi utilizada a amostra BIOQ1, tendo em vista que neste momento era a única amostra que já havia sido sintetizada e caracterizada. Inicialmente, foi testada a condição experimental proposta por Antunes *et al.*²¹, a fim de verificar se haveria formação de microemulsão naquelas proporções. Posteriormente, cada ponto referente à fronteira entre as regiões de microemulsão e emulsão foi plotado fixando-se a massa de amostra e o volume de *n*-propanol e variando-se o volume de HNO_3 diluído, o qual era adicionado de 100 em 100 μL até a visualização de uma solução de aspecto turvo, indicando a formação de um sistema emulsionado. Esse procedimento foi feito para diferentes massas de amostra, até que toda região de fronteira fosse delimitada.

O diagrama de fases obtido está apresentado na Figura 17. Os eixos representam a fração mássica de cada componente, e cada ponto deste diagrama corresponde a uma mistura em que a soma das frações é igual a 1. Cada mistura, emulsificada ou microemulsificada, possui características físico-químicas próprias. No entanto, podem ser distinguidas visualmente já que emulsões apresentam aspecto turvo e leitoso enquanto as microemulsões

possuem aparência límpida, transparente e estável, sendo muitas vezes confundidas com soluções.

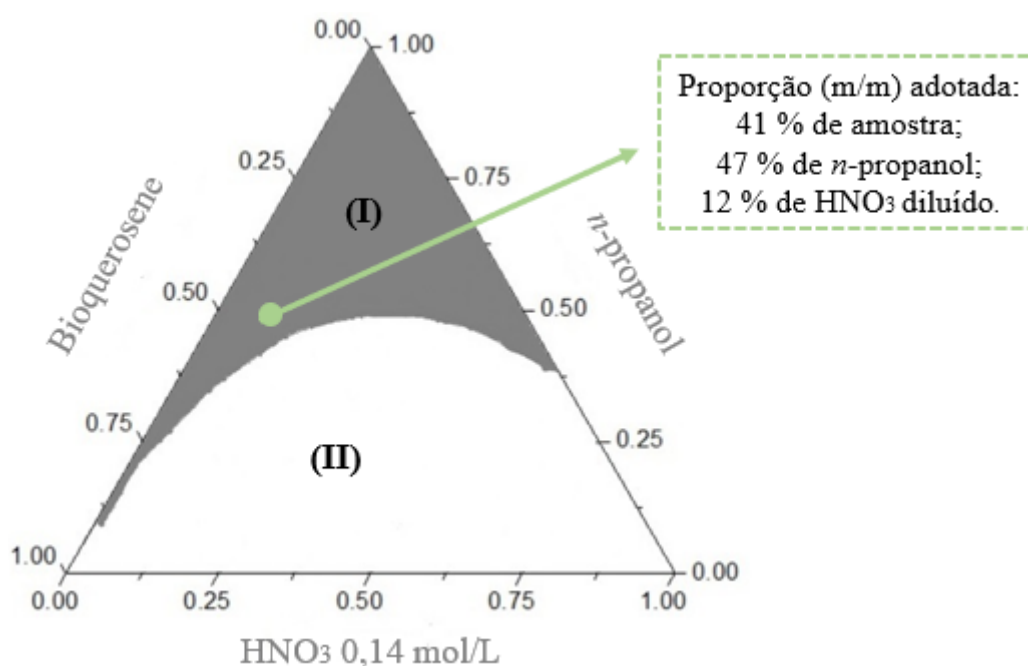


Figura 17. Diagrama de fases ternário para bioquerosene, 0,14 mol L⁻¹ de HNO₃ e *n*-propanol, misturados a 25 °C. Região (I): microemulsão; região (II): emulsão.

Na Figura 17 são visualizadas duas regiões distintas: a região I, em que se observou a formação de misturas límpidas e estáveis (microemulsão) e a região (II), que representa misturas que formam emulsões. Comparando o diagrama de fases obtido no presente trabalho para bioquerosene com o diagrama apresentado no trabalho de Antunes *et al.*²¹ para o biodiesel, notou-se que as regiões de formação das microemulsões são semelhantes, visto que as amostras em questão apresentam certa similaridade em sua estrutura química. A composição da microemulsão utilizada neste trabalho foi de 3,5 g de bioquerosene, 4,0 g de *n*-propanol e 1,02 g de HNO₃ 0,14 mol L⁻¹, que corresponde à proporção mássica de 41 % de amostra, 47 % de *n*-propanol e 12 % de HNO₃ diluído. Esta condição foi escolhida, pois mesmo que ocorra uma pequena variação na composição do sistema, a microemulsão não será desestabilizada. Além disso, buscou-se uma situação em que fosse possível utilizar uma maior quantidade de amostra, a fim de melhorar os limites de detecção da análise, e também uma maior quantidade de água acidificada, de

modo a possibilitar o emprego de padrões aquosos na calibração, além de estabilizar os analitos na microemulsão devido à presença de ácido. A composição da microemulsão adotada pode ser classificada como do tipo w/o (água em óleo, do inglês *water-in-oil*), pois o percentual hidrofóbico é maior do que o aquoso e as gotículas de água estão dispersas na fase óleo.

5.3.2 Otimização dos parâmetros instrumentais

A otimização dos parâmetros instrumentais foi realizada com uma microemulsão enriquecida com padrões inorgânicos contendo todos os analitos e preparada com a amostra BIOQ2. A composição da chama e a altura do queimador foram inicialmente otimizadas automaticamente pelo *software* do equipamento (Aspect CS 2.1.2.0 – Analytik Jena) em modo de fluxo contínuo (sinal medido em altura) tendo como critério a máxima absorvância.

A taxa de aspiração foi otimizada manualmente com água e ajustada ao máximo possível ($5,7 \text{ mL min}^{-1}$), tendo em vista que posteriormente uma válvula de injeção SFS 6 seria utilizada para a introdução das soluções no equipamento. A taxa de aspiração medida para as microemulsões na condição adotada foi de $2,1 \text{ mL min}^{-1}$.

Para os elementos Zn, Fe, Mg, Cu, Ca e K foram utilizadas as linhas de absorção principais, devido à ausência de interferências espectrais e à máxima sensibilidade relativa. Já para o Na, foi utilizada a linha com 50 % de sensibilidade relativa com comprimento de onda de 589,592 nm, tendo em vista que na linha principal havia muito ruído na linha de base, o que prejudicaria a análise.

Inicialmente três pixels (100, 101 e 102) foram selecionados para a detecção, já que estes são sugeridos pelo próprio *software* do equipamento. Após a otimização das demais condições instrumentais e estabelecimento dos parâmetros de mérito, o número de pixels foi avaliado e os parâmetros de mérito foram recalculados, conforme será discutido posteriormente.

Em um segundo momento foi realizada a otimização manual das condições da chama para cada analito empregando a válvula SFS 6 (sinal transiente), a fim de verificar se os parâmetros otimizados automaticamente eram os mais adequados ao se utilizar a válvula de injeção. Para esta avaliação,

levou-se em consideração não só a absorvância máxima, mas também o perfil de pico e o desvio padrão relativo (RSD). Os resultados demonstraram condições de altura do queimador e composição da chama semelhantes em ambas as otimizações (automática e manual). As condições adotadas estão apresentadas na parte experimental (Tabela 3). O uso da válvula SFS 6 possibilita o controle de injeção da solução, passando da amostra para a água Milli-Q® (solução de limpeza) e vice-versa, evitando a instabilidade da chama, uma vez que não é aspirado ar entre as soluções¹⁰³. Além disso, há redução do consumo de amostra, o que é vantajoso para o método, tendo em vista que são estudados sete elementos.

Os volumes de injeção da válvula foram testados para os seguintes tempos: 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 segundos, com a finalidade de estabelecer uma condição em que o sinal de absorvância integrada apresentasse um melhor perfil de pico, com formato mais próximo ao gaussiano. Na Figura 18 estão apresentados os sinais transientes obtidos para os diferentes tempos testados.

O tempo de injeção de 1,0 s foi escolhido como condição compromisso para todos os analitos, uma vez que os sinais obtidos apresentaram perfis mais próximos ao formato gaussiano e os valores de desvio padrão relativo para as replicatas foram satisfatórios. Tempos de injeção maiores não foram investigados a fim de evitar o maior consumo de amostra e o aumento no tempo de análise.

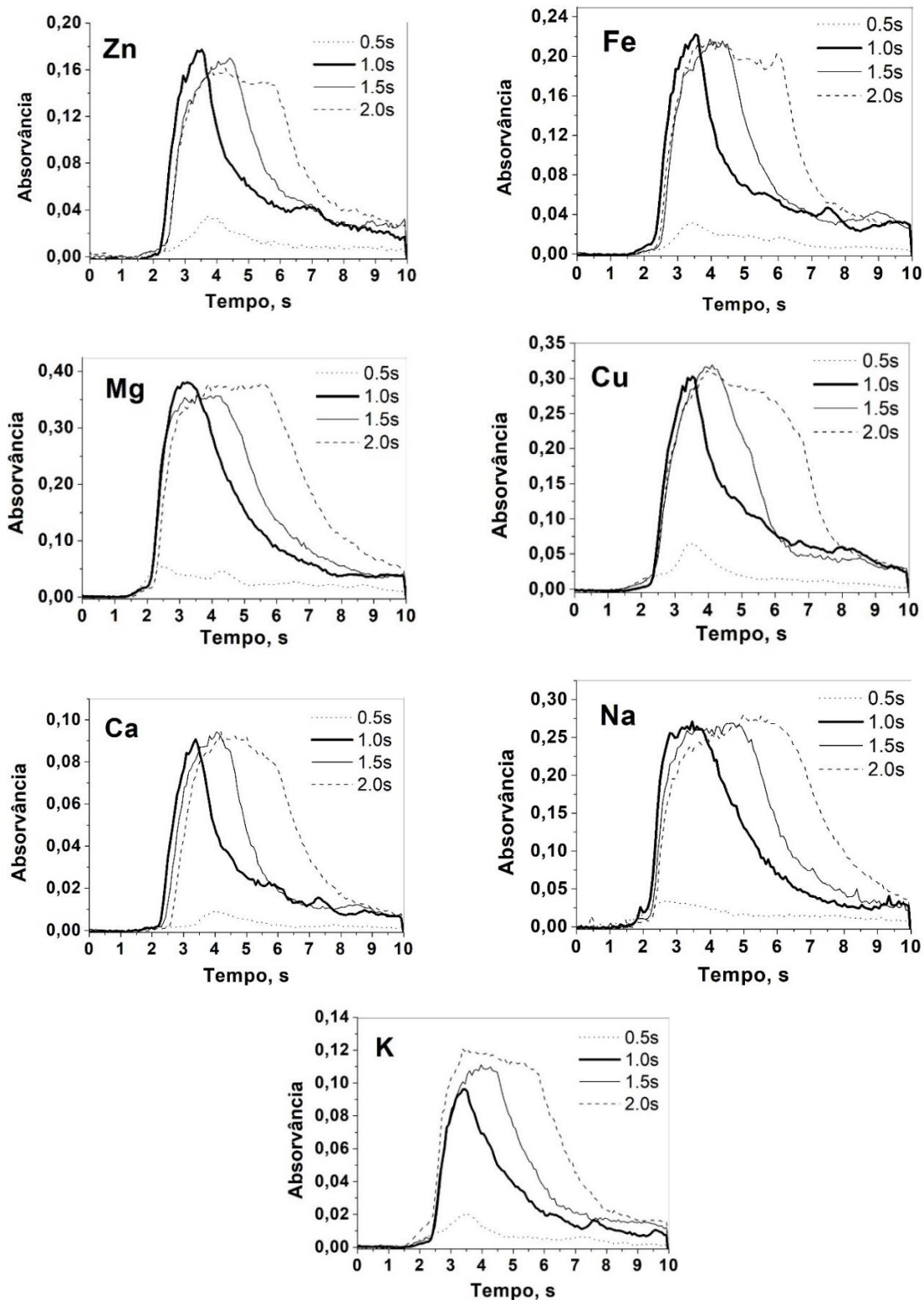


Figura 18. Sinais transientes em diferentes tempos de injeção, obtidos a partir de uma microemulsão enriquecida com padrões inorgânicos resultando em $0,7 \text{ mg L}^{-1}$ de Zn, $4,2 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe, $0,4 \text{ mg L}^{-1}$ de Mg e K, $3,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Cu e $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Ca e Na, preparada com a amostra BIOQ2.

5.3.3 Técnicas de calibração

Para evitar interferências de transporte em F AAS, as soluções de calibração devem ter características físicas muito semelhantes às da amostra, uma vez que mudanças nas propriedades físicas das soluções introduzidas no equipamento, como viscosidade e tensão superficial, influenciam no processo de nebulização^{21,78}. Uma vez que o ácido láurico se encontra em maior quantidade no óleo de babaçu, o qual foi empregado na síntese das amostras de bioquerosene, inicialmente foi avaliada a sua utilização no preparo dos padrões para a construção das curvas analíticas, com a finalidade de simular a matriz dos biocombustíveis nas microemulsões. No entanto, por se tratar de um reagente sólido com solubilidade moderada em *n*-propanol e por apresentar elevado ponto de ebulição quando comparado a este álcool, ao introduzir a solução microemulsificada no equipamento, ocorreu a formação de depósitos na câmara de nebulização e obstrução do sistema de introdução de amostra, inviabilizando sua utilização.

Em um segundo momento, o ácido oleico também foi testado como fase óleo das microemulsões de calibração. Primeiramente, soluções em branco foram preparadas, utilizando ácido nítrico diluído, *n*-propanol e ácido oleico de diferentes datas de fabricação das marcas Synth e Nuclear, disponíveis no laboratório. No entanto, todas apresentaram contaminação por sódio, provenientes do ácido oleico. Sendo assim, sua utilização foi descartada.

Posteriormente, foram investigados neste trabalho outras formas de calibração, a fim de avaliar qual seria a mais adequada para a análise. Sendo assim, os métodos de calibração externa e matrização, além do uso de padrões inorgânicos e orgânicos foram avaliados, a partir do preparo de quatro diferentes curvas analíticas: (i) calibração por equiparação de matriz com bioquerosene e padrões inorgânicos (EMBQ-INO); (ii) calibração externa com padrões inorgânicos (CE-INO); (iii) calibração por equiparação de matriz com bioquerosene e padrões orgânicos (EMBQ-ORG), e (iv) equiparação de matriz com biodiesel e padrões orgânicos (EMBD-ORG). A utilização do biodiesel para simular a fase óleo na microemulsão foi testada devido à semelhança física e química com as amostras e a sua disponibilidade. Além disso, as amostras de bioquerosene (BIOQ2) e de biodiesel (Bianchini), as quais foram empregadas no

preparo das soluções de calibração foram previamente analisadas e não apresentaram teores significativos de analitos (concentrações abaixo do LOD).

Para avaliar a possibilidade de equivalência entre os quatro métodos de calibração propostos, foi realizada a comparação dos coeficientes angulares (sensibilidades) e interceptos por análise de covariância (ANCOVA)¹⁴⁹. Este teste estatístico permite verificar, de forma simultânea, a igualdade entre coeficientes de regressão quando mais de dois métodos de calibração precisam ser avaliados, o que não seria possível por meio da aplicação do teste t de Student¹⁴⁹. O teste ANCOVA emprega a análise de regressão linear múltipla através da utilização de variáveis *dummy*, e segue o modelo descrito a seguir¹⁴⁹:

$$y = b_0 + b_1x + b_2w_1 + b_3w_1x + \dots + b_{2i-2}w_{i-1} + b_{2i-1}w_{i-1}x \quad \text{Equação 6}$$

Onde b são os coeficientes de regressão, w é uma variável *dummy* que assume valores de 0 e 1, i é o número de *slopes*, $b_i \cdot w$ são termos lineares e $b_i \cdot w_i \cdot x$ são termos cruzados.

Para o estudo, a seguinte inferência estatística foi feita: (i) teste de coincidência, em que a coincidência das quatro linhas de regressão foi avaliada testando a hipótese nula $H_0 : b_2 = b_3 = \dots = b_{2i-2} = b_{2i-1} = 0$ e (ii) teste de paralelismo, o qual consistiu em testar a significância do termo de interação $x \cdot w$ por meio da hipótese nula $H_0 : b_3 = \dots = b_{2i-1}$. No teste de coincidência, caso a hipótese nula seja aceita, os termos lineares ($b_i \cdot w$) e cruzados ($b_i \cdot w_i \cdot x$) são nulos e, portanto, os coeficientes angulares e interceptos são estatisticamente iguais, ou seja, as linhas de regressão são coincidentes. Do mesmo modo, no teste de paralelismo, se a hipótese nula não for rejeitada, apenas os termos cruzados ($b_i \cdot w_i \cdot x$) são nulos e, portanto, as linhas de regressão são paralelas, ou seja, os coeficientes angulares são estatisticamente iguais, porém os interceptos são diferentes¹⁴⁹.

Os testes foram realizados através do *software* Excel, a um nível de 95 % de confiança e a curva de calibração por matrização com bioquerosene e padrões inorgânicos (EMBQ-INO) foi utilizada como parâmetro. As regressões lineares empregadas no teste ANCOVA, as quais foram obtidas pelos diferentes métodos de calibração avaliados, estão apresentadas na Tabela 8.

Tabela 6. Diferentes curvas de calibração obtidas por HR-CS F AAS.

| Analito | Método de calibração | Equação da regressão linear | R² |
|----------------|-----------------------------|------------------------------------|----------------------|
| Zn | EMBQ-INO | $y = 0,6242x + 0,0089$ | 0,9969 |
| | CE-INO | $y = 0,6764x + 0,0178$ | 0,9948 |
| | EMBD-ORG | $y = 0,4242x - 0,0049$ | 0,9985 |
| | EMBQ-ORG | $y = 0,4941x - 0,0015$ | 0,9993 |
| Fe | EMBQ-INO | $y = 0,1169x + 0,0067$ | 0,9981 |
| | CE-INO | $y = 0,0973x + 0,0179$ | 0,9928 |
| | EMBD-ORG | $y = 0,0958x + 0,0082$ | 0,9986 |
| | EMBQ-ORG | $y = 0,1148x - 0,0002$ | 0,9982 |
| Mg | EMBQ-INO | $y = 2,7175x + 0,0041$ | 0,9987 |
| | CE-INO | $y = 2,9070x + 0,0563$ | 0,9954 |
| | EMBD-ORG | $y = 1,7863x - 0,0035$ | 0,9999 |
| | EMBQ-ORG | $y = 2,0178x - 0,0032$ | 0,9985 |
| Ca | EMBQ-INO | $y = 0,1852x + 0,0024$ | 0,9963 |
| | CE-INO | $y = 0,1509x + 0,0079$ | 0,9972 |
| | EMBD-ORG | $y = 0,1674x + 0,0002$ | 0,9964 |
| | EMBQ-ORG | $y = 0,1794x + 0,0015$ | 0,9992 |
| Cu | EMBQ-INO | $y = 0,2906x - 0,0091$ | 0,9993 |
| | CE-INO | $y = 0,2165x - 0,0063$ | 0,9994 |
| | EMBD-ORG | $y = 0,1985x - 0,0284$ | 0,9959 |
| | EMBQ-ORG | $y = 0,2119x - 0,0110$ | 0,9989 |
| Na | EMBQ-INO | $y = 0,7669x + 0,0272$ | 0,9984 |
| | CE-INO | $y = 0,8541x - 0,0115$ | 0,9979 |
| | EMBD-ORG | $y = 0,6782x - 0,0114$ | 0,9985 |
| | EMBQ-ORG | $y = 0,7298x + 0,0517$ | 0,9980 |
| K | EMBQ-INO | $y = 0,5617x + 0,0060$ | 0,9997 |
| | CE-INO | $y = 0,5318x + 0,0066$ | 0,9973 |
| | EMBD-ORG | $y = 0,5738x - 0,0021$ | 0,9998 |
| | EMBQ-ORG | $y = 0,5948x - 0,0020$ | 0,9983 |

EMBQ-INO: equiparação de matriz com bioquerosene e padrões inorgânicos; CE-INO: calibração externa com padrões inorgânicos; EMBD-ORG: equiparação de matriz com biodiesel e padrões orgânicos; EMBQ-ORG: equiparação de matriz com bioquerosene e padrões orgânicos; R²: coeficiente de determinação.

De acordo com os resultados do teste estatístico ANCOVA, para os analitos Zn, Mg e Cu todas as curvas de calibração investigadas apresentam interceptos iguais, mas sensibilidades diferentes, ou seja, as regressões não são coincidentes ou paralelas, uma vez que apenas os termos lineares são nulos (p-valor > 0,05). Já para Fe, Ca e Na os interceptos são estatisticamente iguais para

as quatro curvas investigadas, e as sensibilidades das curvas por matrização com bioquerosene e padrões inorgânicos e matrização com bioquerosene e padrões orgânicos (EMBQ-INO e EMBQ-ORG), ambas preparadas com a amostra BIOQ2, são equivalentes, tendo em vista que os termos lineares e cruzados são nulos (p -valor $> 0,05$). Sendo assim, os resultados indicam que para estes dois métodos as regressões lineares são coincidentes para estes três analitos. Para K, os interceptos das quatro curvas são estatisticamente iguais, e as sensibilidades das curvas por matrização com bioquerosene e padrões inorgânicos (EMBQ-INO) e das curvas por calibração externa com padrões inorgânicos (CE-INO) e equiparação de matriz com biodiesel e padrões orgânicos (EMBD-ORG) são equivalentes. Dessa forma, para este analito estas três curvas de calibração são coincidentes.

Tendo em vista que para a comparação simultânea dos quatro métodos de calibração investigados pelo teste ANCOVA a curva de calibração por matrização com bioquerosene e padrões inorgânicos (EMBQ-INO) foi utilizada como parâmetro, novos testes ANCOVA foram realizados em um segundo momento, com a finalidade de comparar separadamente as curvas, fixando-se o tipo de padrões utilizados (inorgânicos ou orgânicos) e comparando os métodos de calibração por equiparação de matriz com bioquerosene (EMBQ-INO e EMBQ-ORG) variando os padrões empregados (inorgânicos ou orgânicos). Ao fixar a utilização de padrões inorgânicos, foram comparados os métodos de calibração externa (CE-INO) e equiparação de matriz com bioquerosene (EMBQ-INO). Os resultados indicaram que para Zn, Mg e K as curvas apresentam sensibilidades e interceptos iguais (são coincidentes), e para Fe, Ca, Cu e Na os interceptos são iguais, porém as sensibilidades são estatisticamente diferentes. Já ao fixar a utilização de padrões orgânicos, foram comparados os métodos de calibração por equiparação de matriz com biodiesel (EMBD-ORG) e equiparação de matriz com bioquerosene (EMBQ-ORG). Os resultados mostraram que para os analitos Zn, Fe e Mg os interceptos são iguais e as sensibilidades diferentes, enquanto para Ca, Cu e K as curvas são coincidentes. Somente para o Na os valores de intercepto e sensibilidade são estatisticamente diferentes. Estes resultados indicam que o meio em que os analitos estão presentes irá influenciar de forma significativa nas medidas na maioria dos casos, o que pode ser justificado pelas diferenças das propriedades físico-químicas das diferentes

soluções de calibração preparadas, afetando a nebulização e o transporte destas até a chama. Dessa forma, é necessário utilizar um método em que a matriz da amostra esteja presente, para evitar este tipo de interferências.

Com relação ao teste ANCOVA para comparação dos métodos de calibração por equiparação de matriz com bioquerosene (EMBQ-INO e EMBQ-ORG) variando os padrões empregados (inorgânicos ou orgânicos), os resultados demonstraram que para os analitos Zn, Mg, Cu e K, os interceptos são equivalentes mas as sensibilidades diferentes, enquanto que para Fe, Ca e Na as curvas são coincidentes, com sensibilidades e interceptos equivalentes, indicando que para estes elementos padrões inorgânicos ou organometálicos poderiam ser utilizados. No entanto, como a metodologia proposta no presente trabalho consiste em uma análise multielementar sequencial, o método de calibração utilizado deve ser satisfatório para todos os elementos investigados. Uma vez que para Zn, Mg, Cu e K os dois métodos são significativamente diferentes, com base apenas nestes resultados, ainda não foi possível identificar qual era o método de calibração mais adequado para as análises, fazendo-se necessária a avaliação de ensaios de exatidão, tópico que será discutido nas Seções 5.2.6 e 5.2.7.

5.3.4 Avaliação da influência do número de pixels na sensibilidade e limite de detecção

Uma vez que cada pixel de uma matriz CCD atua como um detector individual e independente, é possível somar as absorvâncias medidas em mais de um pixel⁹⁶. Dessa forma, quando um número crescente de pixels é utilizado para a detecção, a sensibilidade pode ser melhorada dependendo da largura do pico⁹⁸. No entanto, também deve-se considerar como critério para a seleção do número de pixels a razão sinal/ruído, tendo em vista que cada pixel contribui para o nível de ruído, refletindo na elevação dos valores de limites de detecção⁹⁶.

No presente estudo, foram avaliados 1, 3, 5 e 7 pixels para todos os analitos. As medidas dos brancos e das curvas de calibração foram reprocessadas pelo *software* do equipamento, e os parâmetros de mérito foram então recalculados para cada pixel. Nas Figuras 19 e 20 é possível observar graficamente os resultados obtidos referentes às sensibilidades e aos limites de

detecção. Para a escolha do número de pixels utilizado para as medições, foi considerado como critério a máxima sensibilidade sem que houvesse um aumento significativo do limite de detecção.

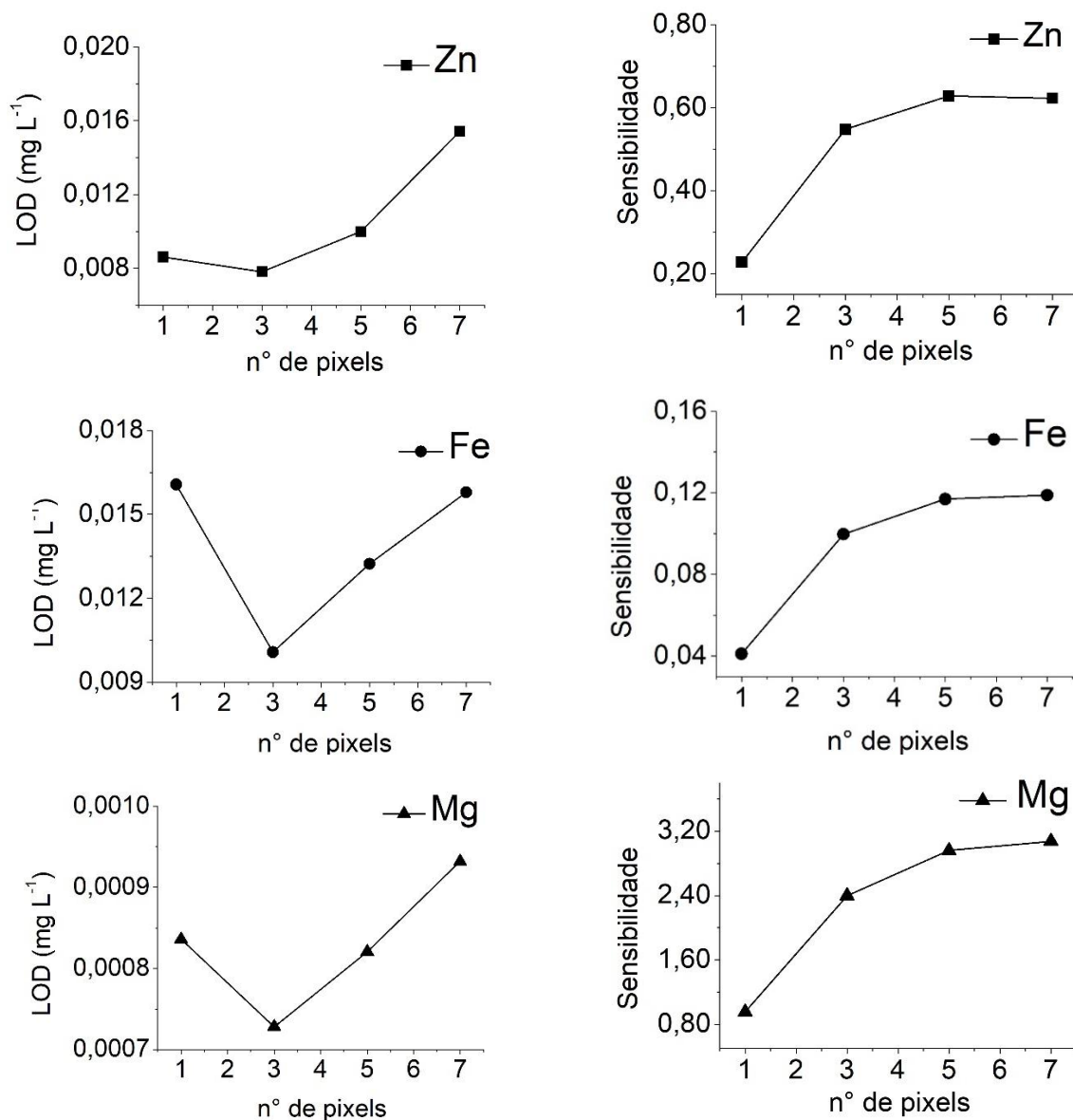


Figura 19. Otimização do número de pixels através da avaliação dos limites de detecção e sensibilidades para os analitos Zn, Fe e Mg, obtidos para as curvas de calibração por matrização com bioquerosene e padrões inorgânicos (EMBQ-INO).

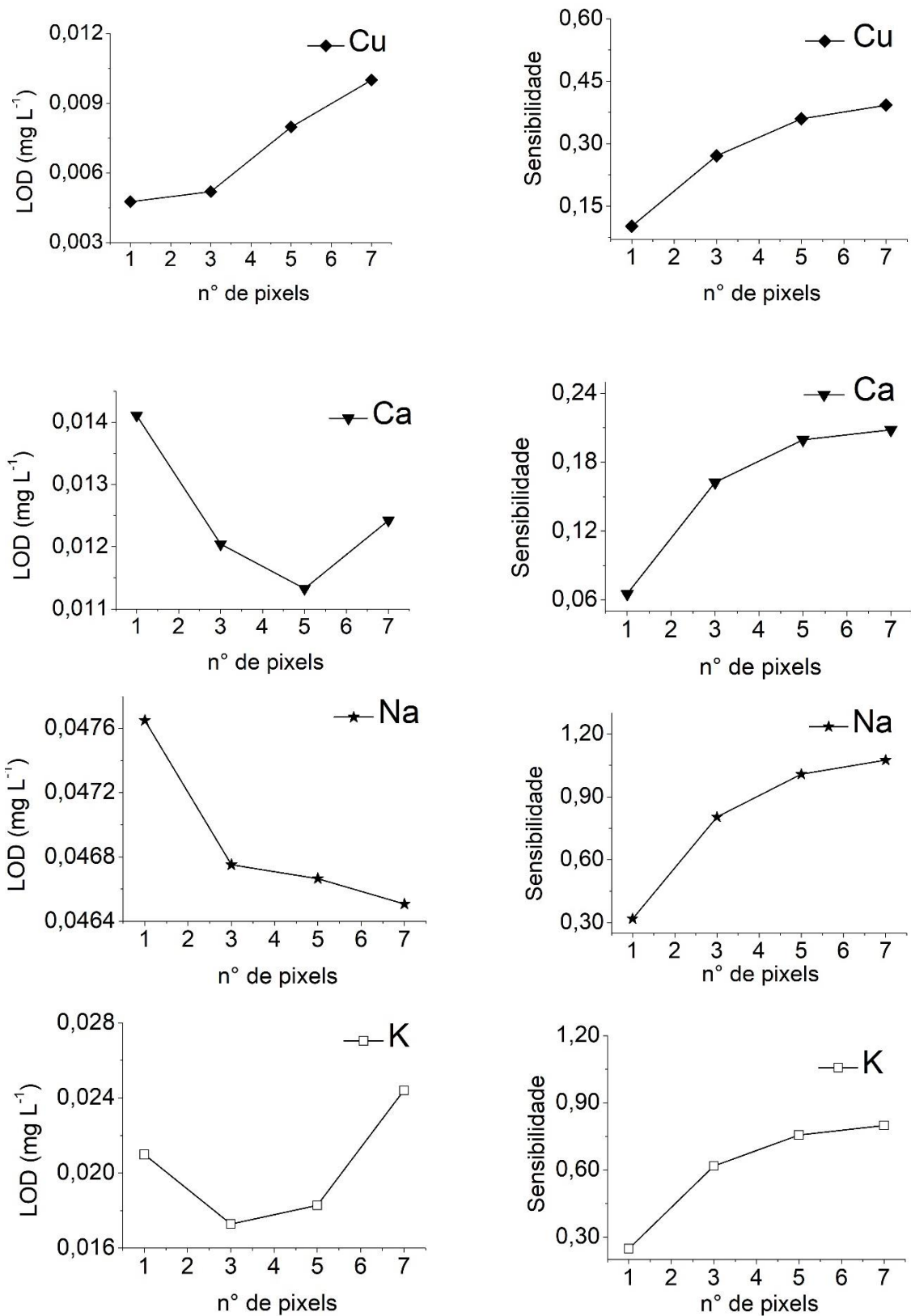


Figura 20. Otimização do número de pixels através da avaliação dos limites de detecção e sensibilidades para os analitos Cu, Ca, Na e K, obtidos para as curvas de calibração por matrização com bioquerosene e padrões inorgânicos (EMBQ-INO).

Para os analitos Zn, Fe, Mg, Cu e K foi definido o uso de 3 pixels ($CP_{\pm 1}$) para as medidas de absorvância, uma vez que menores LODs foram obtidos, exceto para o Cu, que apresentou limite de detecção ligeiramente menor em 1 pixel. Porém, como esta diferença não foi muito significativa e a sensibilidade em 3 pixels aumentou consideravelmente, optou-se por utilizar $CP_{\pm 1}$ para este elemento. Sensibilidades mais elevadas são observadas em 5 e 7 pixels. No entanto, limites de detecção maiores foram obtidos para esses analitos, indicando que há um aumento significativo do ruído nestas condições. Por outro lado, para o Ca definiu-se a utilização de 5 pixels ($CP_{\pm 2}$) enquanto para o Na, optou-se por utilizar 7 pixels ($CP_{\pm 3}$), tendo em vista que menores limites de detecção foram obtidos nestas condições. Pode-se concluir então que para estes dois analitos, o aumento na sensibilidade compensa o aumento do ruído, possibilitando a utilização de mais pixels para as medidas de absorvância. Isto ocorre, pois estes elementos apresentam linhas de absorção mais largas, resultando em uma área de absorção integrada maior sem que ocorra integração do ruído.

Esses resultados mostraram que o estudo do número de pixels utilizados para a detecção é de grande relevância no desenvolvimento de um método analítico, tendo em vista que este parâmetro pode influenciar diretamente na sensibilidade e na faixa linear de trabalho.

5.3.5 Parâmetros de mérito

Após a otimização das condições instrumentais, incluindo a avaliação do número de pixels e do estudo das estratégias de calibração, os parâmetros de mérito foram determinados e podem ser observados na Tabela 9. Para fins de comparação, são descritas as sensibilidades, coeficientes de determinação, limites de detecção e quantificação do método e as concentrações características obtidas para os diferentes métodos de calibração investigados.

Tabela 7. Parâmetros de mérito para as diferentes curvas de calibração investigadas, obtidos por HR-CS F AAS.

| Analito | Método de calibração | Sensibilidade, s L mg ⁻¹ | R ² | LOD*, mg kg ⁻¹ | LOQ*, mg kg ⁻¹ | C ₀ , mg L ⁻¹ |
|---------|----------------------|-------------------------------------|----------------|---------------------------|---------------------------|-------------------------------------|
| Zn | EMBQ-INO | 0,5480 | 0,9969 | 0,02 | 0,07 | 0,008 |
| | CE-INO | 0,5938 | 0,9948 | 0,03 | 0,10 | 0,007 |
| | EMBD-ORG | 0,3724 | 0,9985 | 0,04 | 0,14 | 0,012 |
| | EMBQ-ORG | 0,4338 | 0,9993 | 0,02 | 0,08 | 0,010 |
| Fe | EMBQ-INO | 0,0997 | 0,9981 | 0,03 | 0,08 | 0,044 |
| | CE-INO | 0,0830 | 0,9928 | 0,04 | 0,13 | 0,053 |
| | EMBD-ORG | 0,0817 | 0,9986 | 0,03 | 0,10 | 0,054 |
| | EMBQ-ORG | 0,0980 | 0,9993 | 0,03 | 0,09 | 0,045 |
| Mg | EMBQA-INO | 2,3983 | 0,9987 | 0,002 | 0,006 | 0,002 |
| | CE-INO | 2,5655 | 0,9954 | 0,002 | 0,006 | 0,002 |
| | EMBD-ORG | 1,5764 | 0,9999 | 0,001 | 0,004 | 0,003 |
| | EMBQ-ORG | 1,7807 | 0,9985 | 0,002 | 0,008 | 0,002 |
| Cu | EMBQ-INO | 0,2711 | 0,9963 | 0,01 | 0,04 | 0,016 |
| | CE-INO | 0,2020 | 0,9994 | 0,02 | 0,08 | 0,022 |
| | EMBD-ORG | 0,1852 | 0,9959 | 0,03 | 0,09 | 0,024 |
| | EMBQ-ORG | 0,1977 | 0,9989 | 0,02 | 0,06 | 0,024 |
| Ca | EMBQ-INO | 0,1995 | 0,9963 | 0,03 | 0,09 | 0,022 |
| | CE-INO | 0,1626 | 0,9963 | 0,03 | 0,11 | 0,027 |
| | EMBD-ORG | 0,1804 | 0,9964 | 0,02 | 0,06 | 0,024 |
| | EMBQ-ORG | 0,1933 | 0,9992 | 0,03 | 0,10 | 0,023 |
| Na | EMBQ-INO | 1,0752 | 0,9984 | 0,12 | 0,39 | 0,004 |
| | CE-INO | 1,1974 | 0,9979 | 0,03 | 0,09 | 0,004 |
| | EMBD-ORG | 0,9508 | 0,9985 | 0,05 | 0,15 | 0,005 |
| | EMBQ-ORG | 1,0231 | 0,9980 | 0,12 | 0,41 | 0,004 |
| K | EMBQ-INO | 0,6182 | 0,9997 | 0,04 | 0,14 | 0,007 |
| | CE-INO | 0,5853 | 0,9973 | 0,03 | 0,11 | 0,008 |
| | EMBD-ORG | 0,6316 | 0,9998 | 0,04 | 0,15 | 0,007 |
| | EMBQ-ORG | 0,6547 | 0,9983 | 0,04 | 0,14 | 0,007 |

EMBQ-INO: equiparação de matriz com bioquerosene e padrões inorgânicos; CE-INO: calibração externa com padrões inorgânicos; EMBD-ORG: equiparação de matriz com biodiesel e padrões orgânicos; EMBQ-ORG: equiparação de matriz com bioquerosene e padrões orgânicos; R²: coeficiente de determinação; LOD: limite de detecção, LOQ: limite de quantificação, C₀: concentração característica. *Os LODs e LOQs do método foram calculados considerando a massa utilizada no preparo da amostra (3,5 g de bioquerosene) e o volume final da microemulsão (10 mL). *Limite máximo de metais permitido pela legislação para bioquerosene: 0,1 mg kg⁻¹ por metal⁴⁴.

Como já foi discutido anteriormente, as sensibilidades obtidas para os diferentes métodos de calibração investigados apresentaram, no geral,

diferenças significativas entre si para os elementos investigados. Além disso, a partir dos resultados apresentados na Tabela 9 pode-se observar que as curvas construídas com soluções-padrão inorgânicas apresentaram maiores sensibilidades quando comparadas as curvas que foram obtidas utilizando padrões orgânicos, para os analitos Zn, Mg e Na. Já para Fe, Cu, Ca e K, os valores de sensibilidade são mais próximos entre si. Sendo assim, estes resultados indicam que a forma em que os analitos se encontram nos padrões e nas amostras irão influenciar diretamente na análise, e que é necessário investigar a compatibilidade do analito adicionado na curva de calibração com o possível analito presente nas amostras.

Os limites de detecção e quantificação foram determinados de acordo com a orientação do INMETRO¹³⁵, conforme descrito na seção experimental. Para estimar os LODs e LOQs do método proposto, foi considerada a massa utilizada no preparo da amostra (3,5 g de bioquerosene) e o volume final da microemulsão (10 mL).

A partir dos resultados demonstrados na Tabela 9, observou-se que os limites de detecção e quantificação obtidos para os métodos de calibração investigados foram, no geral, diferentes entre si para os analitos, indicando que a escolha do método de calibração afetará este parâmetro de forma significativa para a maioria dos elementos investigados. As maiores variações nos valores de limite de detecção e quantificação foram observadas para o Na, em que LODs e LOQs superiores foram encontrados para as curvas EMBQ-INO e EMBQ-ORG em comparação aos valores obtidos para as curvas CE-INO e EMBD-ORG. Isto pode ser justificado pelos valores mais elevados dos brancos para a amostra de bioquerosene (BIOQ2) utilizada no preparo destas curvas, o que levou a um maior desvio padrão das medidas em comparação aos desvios das demais curvas.

Ainda não há uma legislação específica para bioquerosene de aviação constituído por ésteres. No entanto, de acordo com as resoluções N° 778 e N° 45 da ANP^{44,137} os limites máximos permitidos para todos os elementos investigados em bioquerosene de aviação sintetizados através dos métodos certificados pela ASTM é de 0,1 mg kg⁻¹ por metal, enquanto que para o biodiesel o valor máximo estabelecido para as somas de Na e K e Ca e Mg é de 5 mg kg⁻¹. Dessa forma, os limites de detecção e quantificação para os analitos Na, K,

Ca e Mg nas diferentes curvas de calibração estão de acordo com a legislação para amostras de biodiesel. Da mesma forma, para os analitos Mg e Cu foi possível obter limites de detecção e quantificação dentro do estabelecido para o bioquerosene de aviação parafínico em todas as curvas de calibração estudadas. Já para Fe e Ca, apenas os limites de quantificação da curva CE-INO ficaram acima do valor estabelecido. Além disso, para o Zn apenas o limite de quantificação da curva EMBD-ORG ficou acima do valor máximo estipulado pela legislação. Para o Na, foram obtidos limites de detecção inferiores ou equivalentes a $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ para todos os métodos de calibração investigados. Ainda, para o K os limites de quantificação para as quatro curvas de calibração investigadas foram equivalentes ao limite estabelecido pela ANP.

Os valores de limite de detecção e quantificação obtidos para os analitos Zn, Fe, Mg, Cu, Ca e K no presente trabalho, para os quatro métodos de calibração investigados, foram inferiores aos resultados reportados por Jesus *et al.*¹⁰³ para amostras de biodiesel utilizando HR-CS F AAS e microemulsões como método de preparo de amostra. No entanto, para Na apenas os valores de LOD e LOQ obtidos para as curvas CE-INO e EMBD-ORG foram menores do que os reportados pelos autores.

A concentração característica (C_0) é a concentração do analito correspondente a uma absorvância integrada de 0,0044 s ou 1% de absorção. Os resultados relativos a este parâmetro não apresentaram diferenças significativas para as diferentes curvas de calibração na maioria dos casos. Além disso, os valores obtidos foram semelhantes às concentrações características reportadas por Welz *et al.*⁹⁸ ($0,007 \text{ mg L}^{-1}$, $0,044 \text{ mg L}^{-1}$, $0,003 \text{ mg L}^{-1}$, $0,018 \text{ mg L}^{-1}$, $0,030 \text{ mg L}^{-1}$, $0,002 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,005 \text{ mg L}^{-1}$, para Zn, Fe, Mg, Cu, Ca, Na e K respectivamente) e por Jesus *et al.*¹⁰³ para amostras de biodiesel utilizando HR-CS F AAS e microemulsões como método de preparo de amostra ($0,01 \text{ mg L}^{-1}$, $0,06 \text{ mg L}^{-1}$, $0,001 \text{ mg L}^{-1}$, $0,01 \text{ mg L}^{-1}$, $0,01 \text{ mg L}^{-1}$, $0,004 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,004 \text{ mg L}^{-1}$, para Zn, Fe, Mg, Cu, Ca, Na e K respectivamente).

5.3.6 Avaliação da exatidão por meio de ensaios de recuperação

A fim de avaliar a exatidão do método e verificar qual a técnica de calibração era a mais adequada para as análises, foram realizados ensaios de recuperação. A amostra BIOQ2 foi fortificada com padrões orgânicos em cinco níveis de concentração. Os valores adicionados estão descritos na Tabela 5, na seção experimental. Nas Figuras 21 e 22 estão apresentados os resultados de recuperação obtidos para os diferentes métodos de calibração investigados.

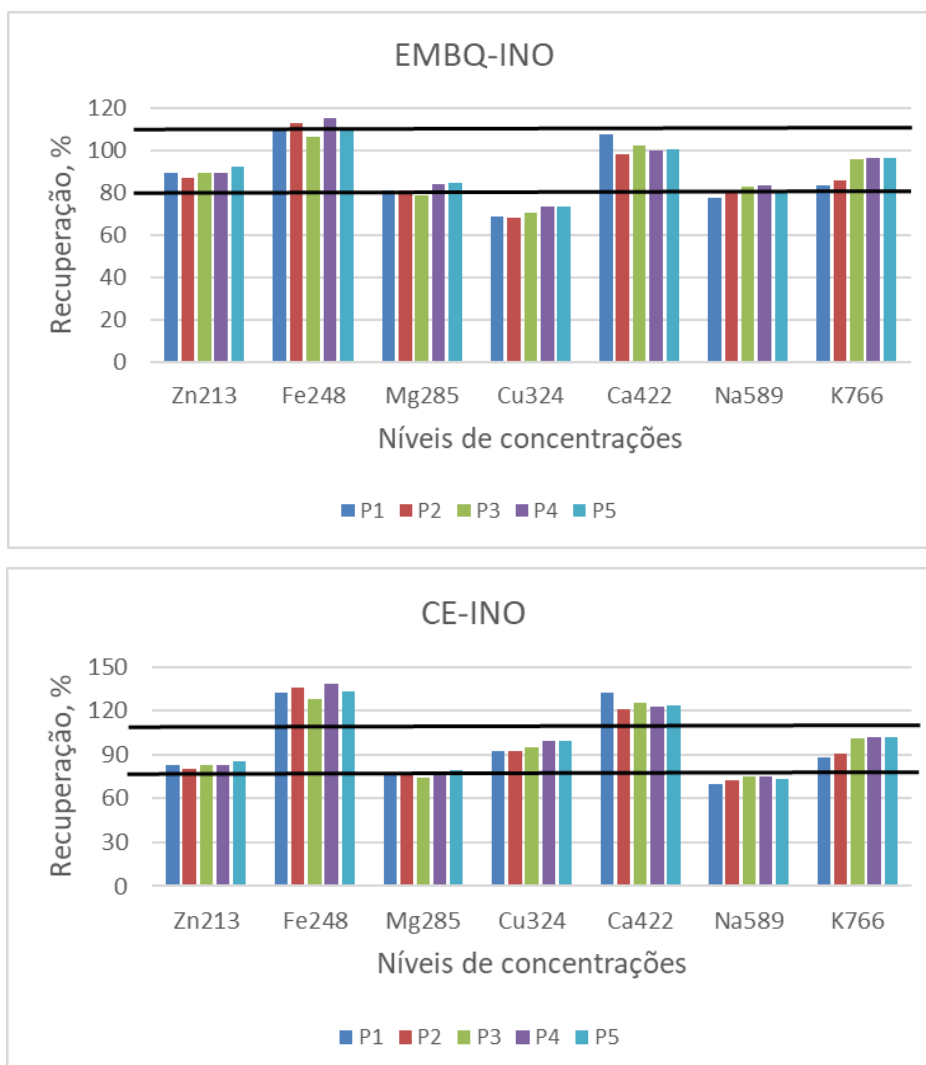


Figura 21. Resultados dos ensaios de recuperação em cinco níveis de concentração para a amostra BIOQ2 obtidos para as curvas EMBQ-INO e CE-INO.

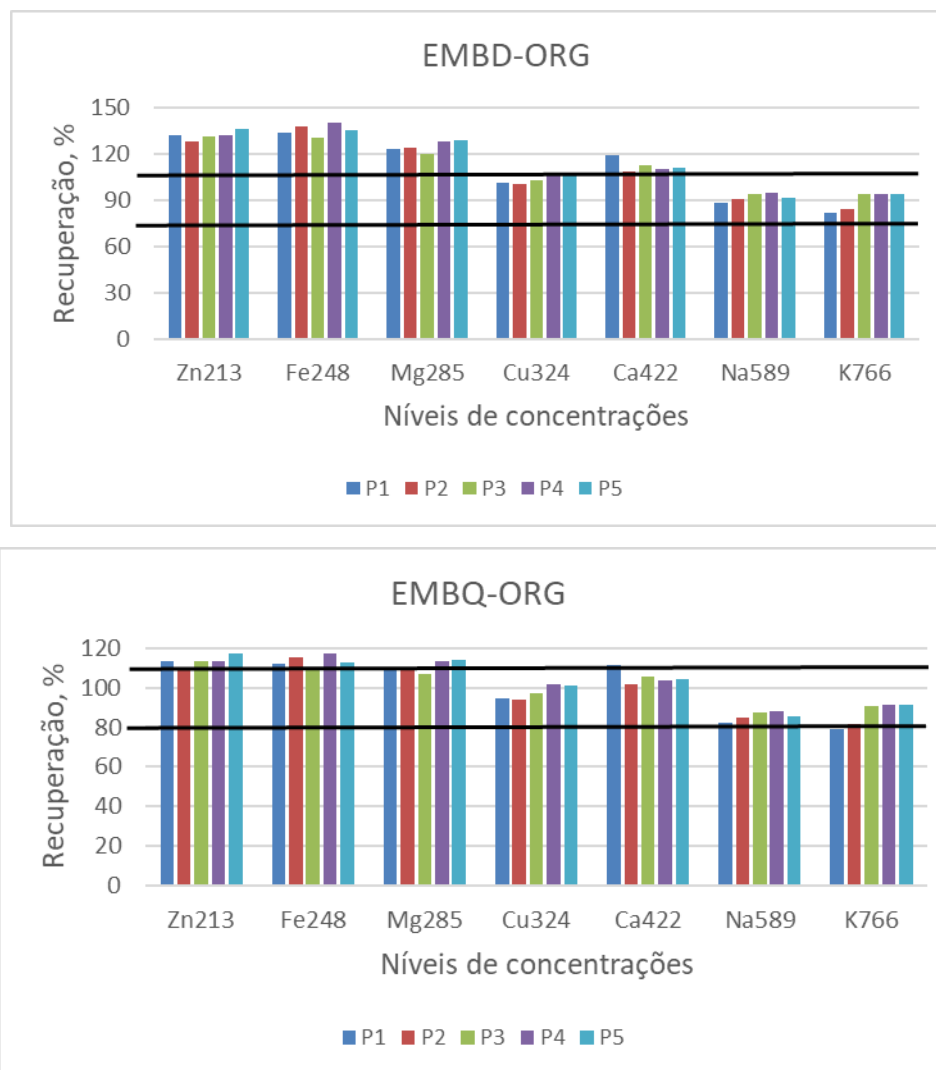


Figura 22. Resultados dos ensaios de recuperação em cinco níveis de concentração para a amostra BIOQ2 obtidos para as curvas EMBD-ORG e EMBQ-ORG.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 21, é possível observar uma semelhança entre as recuperações obtidas para as curvas EMBQ-INO e CE-INO. Isto pode ser explicado pela tendência de as curvas de calibração apresentarem sensibilidades mais próximas entre si quando o mesmo tipo de padrão (inorgânicos ou orgânicos) é utilizado para o preparo das soluções de calibração. A mesma semelhança também é observada entre as curvas EMBD-ORG e EMBQ-ORG (Figura 22). Uma exceção ocorre para o K, em que para todas as curvas de calibração as recuperações obtidas foram semelhantes, uma vez que para este analito, as quatro curvas investigadas apresentaram coeficientes de regressão muito próximos entre si. Além disso, verifica-se que

dentre os métodos de calibração estudados, a equiparação de matriz com bioquerosene e padrões inorgânicos (EMBQ-INO), a qual foi preparada utilizando a amostra BIOQ2, resultou em recuperações mais satisfatórias para todos os analitos nos diferentes níveis de concentração, as quais estão de acordo com a faixa estabelecida pelo INMETRO¹³⁵ (80-110%), com exceção do Cu, em que os valores de recuperação variaram de 69 a 74%. Recuperações satisfatórias também foram obtidas para a curva por equiparação de matriz com bioquerosene e padrões orgânicos (EMBQ-ORG), neste caso para todos os analitos. No entanto, este resultado já era esperado uma vez que as soluções de calibração são as mesmas que foram utilizadas para os ensaios de recuperação.

Com relação a curva de calibração externa (CE-INO), as recuperações foram satisfatórias apenas para Zn, Cu e K. Além disso, ao observar os resultados referentes à curva por equiparação de matriz com biodiesel e padrões orgânicos (EMBD-ORG), apenas para os analitos Cu, Na e K obteve-se recuperações adequadas. Estes resultados evidenciam mais uma vez que o meio em que os analitos se encontram poderá influenciar de forma significativa nas medidas por HR-CS F AAS, o que pode ser explicado pelas diferentes propriedades físico-químicas das soluções de calibração e das amostras, resultando em interferências físicas, as quais podem ser evitadas por meio da utilização de um método de calibração em que a matriz da amostra esteja presente.

Dessa forma, o método de calibração por equiparação de matriz com bioquerosene e padrões inorgânicos (EMBQ-INO) foi escolhido para a realização das análises, uma vez que a própria amostra foi utilizada nas soluções de calibração e que recuperações médias satisfatórias foram obtidas para os analitos investigados (com exceção do cobre).

A Figura 23 mostra o perfil do sinal analítico tridimensional obtido por injeção em fluxo (empregando válvula SFS 6) da amostra BIOQ2 fortificada com 0,56 mg L⁻¹ de Zn, 2,00 mg L⁻¹ de Fe, 0,32 mg L⁻¹ de Mg, 2,33 mg L⁻¹ de Cu, 0,83 mg L⁻¹ de Ca, 0,80 mg L⁻¹ de Na e 0,34 mg L⁻¹ de K. É possível observar o ambiente espectral ao redor das linhas analíticas, evidenciando a ausência de interferências espectrais para todos os elementos investigados.

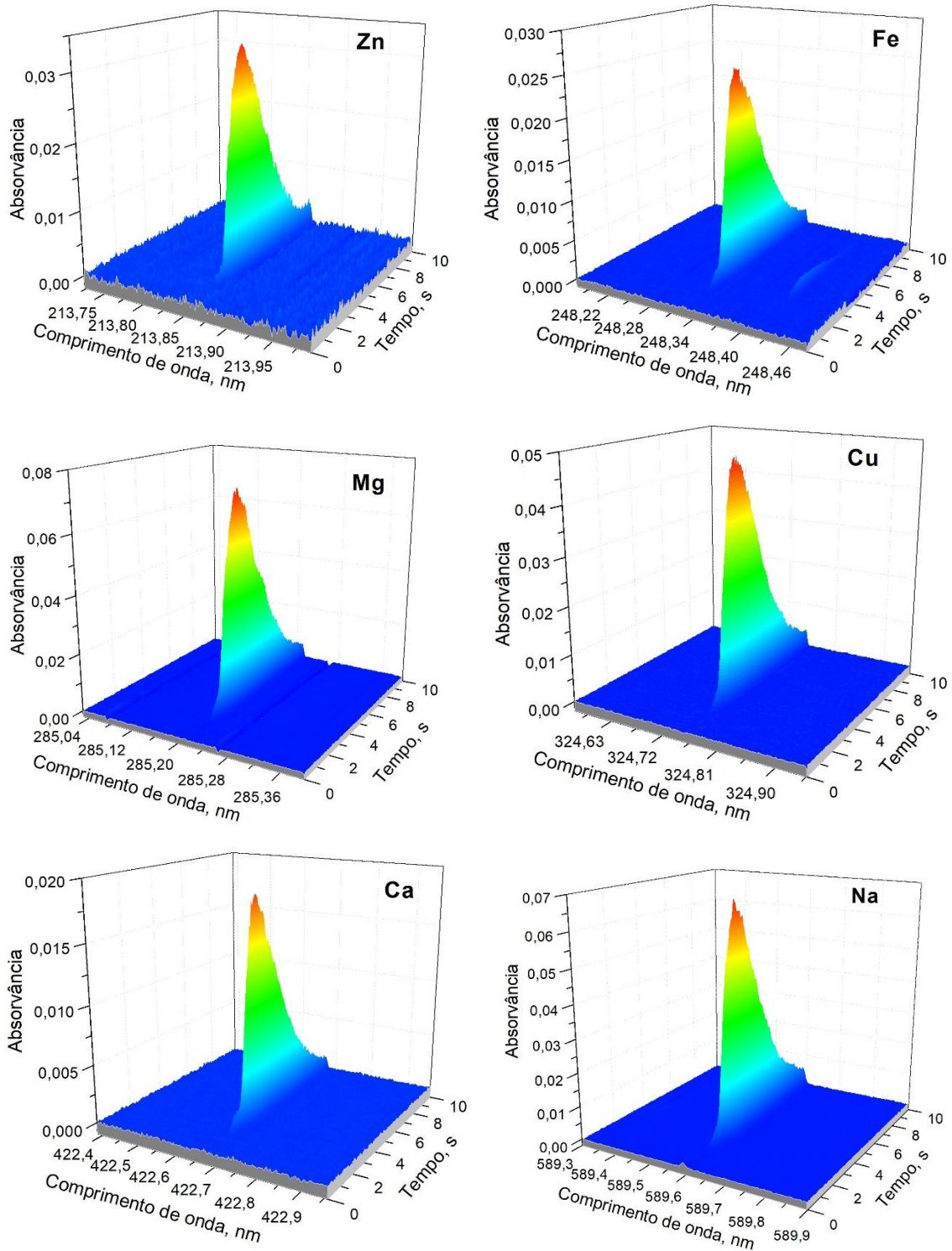


Figura 23. Perfil analítico dos elementos investigados na amostra BIOQ2 fortificada com padrões orgânicos, obtidos em condições otimizadas por HR-CS F AAS utilizando modo de injeção em fluxo.

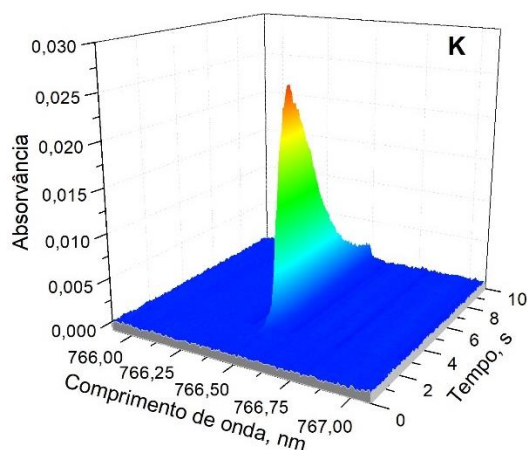


Figura 24. Continuação.

5.3.7 Avaliação da exatidão por meio da análise de materiais de referência certificados

A exatidão do método foi avaliada mediante a análise de dois SRMs de biodiesel (SRM 150-441-095 metals in biodiesel e SRM 150-441-060 metals in biodiesel), os quais foram preparados em um mesmo frasco pela solubilização em uma amostra de biodiesel com concentrações dos analitos abaixo do LOD, e um SRM de óleo lubrificante - (SRM 1084a wear-metals in lubricating oil), também preparado pela solubilização em biodiesel. Uma vez que os materiais analisados não continham valores certificados para Zn, uma alíquota do padrão orgânico deste elemento na concentração de 50 mg kg^{-1} foi adicionada e solubilizada juntamente na solução dos SRMs de biodiesel.

A fim de investigar a ocorrência de possíveis interferências físicas na análise do SRM 1084a devido a diferença de matriz, estudos de recuperação foram realizados com o material de referência certificado SRM NIST 1083 de óleo lubrificante. Padrões inorgânicos foram adicionados à fase aquosa da microemulsão. Os resultados obtidos para a curva de calibração por equiparação de matriz com bioquerosene e padrões inorgânicos (EMBQ-INO) estão apresentados na Tabela 10. A descrição da preparação dos SRMs está detalhada na parte experimental (item 4.3.4.5).

Tabela 8. Resultados do teste de recuperação para o SRM NIST 1083, obtidos pelo método de calibração por equiparação de matriz com bioquerosene e padrões inorgânicos (EMBQ-INO). Valores expressos como média \pm desvio padrão (n=4, uma alíquota em quadruplicata).

| Analito | Adicionado (mg L⁻¹) | Encontrado (mg L⁻¹) | Recuperação, % |
|----------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|
| Zn | 0 | <LOD | 106 \pm 1 |
| | 0,50 | 0,53 \pm 0,01 | |
| Fe | 0 | <LOD | 106 \pm 2 |
| | 3,00 | 3,18 \pm 0,05 | |
| Mg | 0 | <LOD | 97 \pm 4 |
| | 0,30 | 0,29 \pm 0,01 | |
| Cu | 0 | 0,03 \pm 0,00 | 104 \pm 2 |
| | 2,25 | 2,34 \pm 0,05 | |
| Ca | 0 | <LOD | 96 \pm 3 |
| | 0,75 | 0,72 \pm 0,02 | |
| Na | 0 | <LOD | 95 \pm 1 |
| | 0,75 | 0,71 \pm 0,01 | |
| K | 0 | <LOD | 108 \pm 2 |
| | 0,30 | 0,33 \pm 0,01 | |

Os resultados apresentados na Tabela 10 demonstram que recuperações satisfatórias, com valores médios variando de 95 a 108%, foram obtidas pelo método de calibração por equiparação de matriz com bioquerosene e padrões inorgânicos (EMBQ-INO). Sendo assim, estes resultados evidenciam a ausência de efeito de matriz na análise de lubrificantes para os sete elementos investigados por este método.

Na Tabela 11 estão apresentadas as concentrações obtidas para Fe, Mg, Cu, Ca, Na e K empregando o método de calibração por equiparação de matriz com bioquerosene e padrões inorgânicos (EMBQ-INO) nos diferentes SRMs analisados. Os valores estão expressos como média \pm desvio padrão.

Tabela 9. Determinação dos elementos investigados em diferentes materiais de referência certificados por HR-CS F AAS, empregando o método de calibração por equiparação de matriz com bioquerosene e padrões inorgânicos (EMBQ-INO). Resultados expressos como média \pm desvio padrão.

| SRM | Analito | Certificado (mg kg ⁻¹) | Encontrado (mg kg ⁻¹) | Concordância (%) |
|----------------------------|---------|------------------------------------|-----------------------------------|------------------|
| 150-441-095 ^{a,b} | Mg | 50,0 \pm 1,0 | 48,0 \pm 2,0 | 96 \pm 4 |
| | Ca | 50,0 \pm 1,0 | 40,8 \pm 3,1 | 82 \pm 6 |
| 150-441-060 ^{a,b} | Na | 50,0 \pm 1,0 | 42,5 \pm 1,2 | 85 \pm 3 |
| | K | 50,0 \pm 1,0 | 46,0 \pm 3,3 | 92 \pm 7 |
| 1084a ^c | Fe | 98,9 \pm 1,4 | 95,4 \pm 1,6 | 96 \pm 2 |
| | Mg | 99,5 \pm 1,7 | 96,9 \pm 0,8 | 97 \pm 1 |
| | Cu | 100,0 \pm 1,9 | 63,6 \pm 4,7 | 64 \pm 5 |

^a Incerteza associada de \pm 2%; ^b três alíquotas em quadruplicata (n=12); ^c uma alíquota em quadruplicata (n=4).

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 11, é possível verificar que os valores de concentração obtidos para todos os analitos apresentaram viés negativo com relação aos valores certificados. Melhores resultados foram obtidos para Mg e Fe no SRM 1084a, para K no SRM 150-441-060 e para Mg no SRM 150-441-095, com concordância entre valores encontrados e certificados acima de 91%. Já para Ca e Na, as concordâncias obtidas foram um pouco menores. Para o Cu, a diferença entre o valor certificado e o encontrado foi bastante significativa, resultando em uma baixa concordância. Com relação ao Zn, a concentração obtida foi de 48,9 \pm 2,3 mg kg⁻¹, resultando em uma concordância de 97 \pm 4% entre o valor adicionado e o encontrado. Sendo assim, estes resultados evidenciam a exatidão do método proposto para os analitos Zn, Fe, Ca, Mg, Na e K. Além disso, os valores de RSD para as concentrações obtidas para os analitos nos materiais de referência certificados variaram de 1 a 8%, indicando uma precisão adequada da metodologia desenvolvida.

5.3.8 Análise de metais em amostra de bioquerosene

Devido à ausência de amostras de bioquerosene oriundas de estabelecimentos comerciais, foi realizada a análise da amostra BIOQ1, a qual foi previamente sintetizada por transesterificação metílica empregando gliceróxido de sódio como catalisador e a gordura de babaçu como matéria-prima, como já descrito anteriormente.

Na Tabela 12 são descritas as concentrações de Zn, Fe, Mg, Ca, Na e K obtidas para a amostra analisada. De acordo com os resultados, é possível observar que a amostra BIOQ1 apresentou concentrações de Zn, Fe, Ca, Na e K abaixo dos limites de detecção do método, enquanto para Mg a concentração estava acima do limite de quantificação do método.

O resultado referente à concentração de Cu na amostra não foi apresentado, uma vez que não foi possível validar a metodologia proposta para este analito.

Tabela 10. Resultados da determinação multielementar em amostra de bioquerosene por HR-CS F AAS, empregando o método de calibração por equiparação de matriz com bioquerosene e padrões inorgânicos (EMBQ-INO) (n=3).

| Amostra | Concentrações, mg kg ⁻¹ (média ± SD) | | | | | |
|---------|---|---------------------|---------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | Zn | Fe | Mg | Ca | Na | K |
| BIOQ1 | <0,020 [†] | <0,025 [†] | 0,013 ± 0,001 | <0,028 [†] | <0,116 [†] | <0,043 [†] |

[†] Valores abaixo do LOD do método.

Com base nestes resultados, as concentrações de Zn, Fe, Mg, Ca, Na e K na amostra BIOQ1 estavam todas abaixo da concentração máxima permitida pela legislação vigente (0,1 mg kg⁻¹ por metal)⁴⁴. Além disso, foi possível verificar a eficiência da etapa de lavagem do bioquerosene posteriormente a sua síntese, uma vez que não foram encontradas concentrações elevadas para os elementos investigados, principalmente para Na, o qual estava presente no catalisador utilizado (gliceróxido de sódio) na reação de transesterificação para a síntese do BIOQ1.

6. Conclusões

Neste trabalho, amostras de bioquerosene foram sintetizadas com o propósito de desenvolver um método analítico para determinação multielementar de metais neste tipo de matriz.

Um procedimento de preparo de amostras utilizando microemulsões aplicado à bioquerosene foi desenvolvido no presente trabalho. O método mostrou-se simples, rápido e de fácil preparação, além de possibilitar a utilização de padrões inorgânicos na calibração e de reduzir o consumo de reagentes.

Dentre os métodos de calibração investigados, a calibração por equiparação de matriz com bioquerosene e padrões inorgânicos (EMBQ-INO) mostrou-se a mais adequada, uma vez que melhores resultados de exatidão foram obtidos. Os limites de detecção alcançados foram inferiores ou equivalentes aos estabelecidos pela legislação vigente para bioquerosene. Os resultados dos testes de recuperação e análise de materiais de referência certificados foram satisfatórios, demonstrando a exatidão do método, com exceção do cobre, em que os valores ficaram abaixo da faixa estabelecida pelo INMETRO.

A amostra de bioquerosene (BIOQ1) analisada apresentou concentrações dos analitos abaixo do valor máximo permitido pela legislação vigente.

Em suma, o procedimento proposto é uma alternativa viável para a determinação de elementos traço em matrizes complexas, como as amostras de biocombustíveis a base de ésteres graxos, visto que o emprego de microemulsões aliado a HR-CS F AAS possibilitou a análise multielementar sequencial de seis elementos com boas sensibilidades e amplas faixas de trabalho.

7. Referências bibliográficas

- (1) CGEE. Biocombustíveis Aeronáuticos: Progressos e Desafios. *Série Doc. Técnicos* **2010**, 08, 1–55.
- (2) Rodrigue, J.-P. *The Geography of Transport Systems*, Fifth edit.; Routledge: New York, 2020.
- (3) Industry High-level Group. *Aviation Benefits Report*, 2019.
- (4) ATAG. Facts & Figures <https://www.atag.org/facts-figures.html> (accessed Dec 15, 2021).
- (5) Gutiérrez-Antonio, C.; Gómez-Castro, F. I.; de Lira-Flores, J. A.; Hernández, S. A Review on the Production Processes of Renewable Jet Fuel. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, 79 (October 2016), 709–729. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.108>.
- (6) Segovia-Hernández, J. G.; Ramírez-Márquez, C.; Sánchez-Ramírez, E. Present and Future of Biofuels. *Process Syst. Eng. Biofuels Dev.* **2020**, 341–355. <https://doi.org/10.1002/9781119582694.ch13>.
- (7) ATAG. Beginner ' s Guide to Aviation Biofuels http://www.enviro.aero/content/upload/file/beginnersguide_biofuels_webres.pdf.
- (8) Chevron Global Aviation. *Alternative Jet Fuels*; 2006. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-815605-6.00010-x>.
- (9) Zhang, L.; Butler, T. L.; Yang, B. Recent Trends, Opportunities and Challenges of Sustainable Aviation Fuel. *Green Energy to Sustain.* **2020**, 85–110. <https://doi.org/10.1002/9781119152057.ch5>.
- (10) ICAO. *Sustainable Aviation Fuels Guide*; 2017. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-34181-1>.
- (11) ANAC. Conexão Internacional. 2018.
- (12) Le Feuvre, P. Are aviation fuels ready for take off? <https://www.iea.org/commentaries/are-aviation-biofuels-ready-for-take-off> (accessed Dec 16, 2021).
- (13) Cortez, Luís Augusto Barbosa; Nigro, Francisco Emílio Baccaro; Nassar, André M; Cantarella, Heitor; Nogueira, Luiz Augusto Horta; Leal, Márcia Azanha Ferraz Dias de Moraes; Leal, Rodrigo Lima Verde; Franco, Telma Teixeira; Schuchardt, U. *Roadmap for Sustainable Aviation Biofuels for*

- Brazil: A Flightpath to Aviation Biofuels in Brazil.*; Cortez, L. A. B., Ed.; Edgard Blücher: São Paulo, 2014.
- (14) De Quadros, D. P. C.; Chaves, E. S.; Silva, J. S. A.; Teixeira, L. S. G.; Curtius, A. J.; Pereira, P. A. P. Biodiesel: Contaminants and Quality Control. *Rev. Virtual Quim.* **2011**, *3* (5), 376–384.
<https://doi.org/10.5935/1984-6835.20110042>.
- (15) Arun, N.; Sharma, R. V.; Dalai, A. K. Green Diesel Synthesis by Hydrodeoxygenation of Bio-Based Feedstocks: Strategies for Catalyst Design and Development. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, *48*, 240–255. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.03.074>.
- (16) Lobo, I. P.; Ferreira, S. L. C.; Cruz, R. S. Da. Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos. *Quim. Nova* **2009**, *32* (6), 1596–1608.
<https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000600044>.
- (17) Lepri, F. G.; Chaves, E. S.; Vieira, M. A.; Ribeiro, A. S.; Curtius, A. J.; De Oliveira, L. C. C.; De Campos, R. C. Determination of Trace Elements in Vegetable Oils and Biodiesel by Atomic Spectrometric Techniques - A Review. *Appl. Spectrosc. Rev.* **2011**, *46* (3), 175–206.
<https://doi.org/10.1080/05704928.2010.529628>.
- (18) da Silva, J. D. F.; da Silva, Y. P.; Piatnicki, C. M. S.; Böckel, W. J.; Mendonça, C. R. B. Microemulsões: Componentes, Características, Potencialidades Em Química de Alimentos e Outras Aplicações. *Quim. Nova* **2015**, *38* (9), 1196–1296.
- (19) Burguera, J. L.; Burguera, M. Analytical Applications of Emulsions and Microemulsions. *Talanta* **2012**, *96*, 11–20.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.01.030>.
- (20) Lyra, F. H.; Carneiro, M. T. W. D.; Brandão, G. P.; Pessoa, H. M.; de Castro, E. V. Determination of Na, K, Ca and Mg in Biodiesel Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry (F AAS) Using Microemulsion as Sample Preparation. *Microchem. J.* **2010**, *96* (1), 180–185.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2010.03.005>.
- (21) Antunes, G. A.; Dos Santos, H. S.; Da Silva, Y. P.; Silva, M. M.; Piatnicki, C. M. S.; Samios, D. Determination of Iron, Copper, Zinc, Aluminum, and Chromium in Biodiesel by Flame Atomic Absorption Spectrometry Using a Microemulsion Preparation Method. *Energy and Fuels* **2017**, *31* (3),

- 2944–2950. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b03360>.
- (22) Korn, M. das G. A.; Santos, D. S. S. dos; Welz, B.; Vale, M. G. R.; Teixeira, A. P.; Lima, D. de C.; Ferreira, S. L. C. Atomic Spectrometric Methods for the Determination of Metals and Metalloids in Automotive Fuels - A Review. *Talanta* **2007**, 73 (1), 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.03.036>.
- (23) De Jesus, A.; Zmozinski, A. V.; Barbará, J. A.; Vale, M. G. R.; Silva, M. M. Determination of Calcium and Magnesium in Biodiesel by Flame Atomic Absorption Spectrometry Using Microemulsions as Sample Preparation. *Energy and Fuels* **2010**, 24 (3), 2109–2112. <https://doi.org/10.1021/ef9014235>.
- (24) Canal Jornal da bioenergia. Bioquerosene: Produção não avança <https://www.canalbioenergia.com.br/producao-de-bioquerosene-nao-decola/> (accessed Apr 29, 2022).
- (25) da Silva, Odair Vieira; Parra, C. de S. A História e a Importância Do Transporte Para o Turismo. *Rev. CIENTÍFICA ELETRÔNICA Tur. – ISSN 1806-9169* **2009**.
- (26) Bonser, M. P. Global Aviation System: Towards Sustainable Development. *Int. J. Aviat. Aeronaut. Aerosp.* **2019**, 6 (3). <https://doi.org/10.15394/ijaaa.2019.1356>.
- (27) ABEAR. Voar Por Mais Brasil: Os Benefícios Da Aviação Nos Estados. **2016**, 50.
- (28) ANAC. Anuário Do Transporte Aéreo 2018. **2019**, 99–101.
- (29) MTPA. Plano Aeroviário Nacional. **2018**, 140.
- (30) ANP. Petróleo e derivados <http://www.anp.gov.br/carregamento-comercializacao-autoprodutor-autoimportador-consumo-em-refinarias-e-fafens/2-uncategorised/709-petroleo-e-derivados> (accessed Mar 11, 2020).
- (31) Petrobrás. Refino <https://petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/refino/> (accessed Mar 20, 2020).
- (32) Claus Borgnakke, R. E. S. *Fundamentos Da Termodinâmica*, 8ª Ed.; John Wiley & Sons, Ed.; 2013. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-74648-5>.
- (33) Velázquez, R. S. G.; Kubotani, R. T.; Velázquez, S. M. S. G. Novos Combustíveis Para a Aviação – Um Estudo de Caso. *Rev. Mackenzie*

- Eng. e Comput.* **2012**, 12, 77–93.
- (34) Petrobrás. Querosene de Aviação - Assistência Técnica. **2014**.
- (35) Maurice, L. Q.; Lander, H.; Edwards, T.; Harrison, W. E. Advanced Aviation Fuels: A Look Ahead via a Historical Perspective. *Fuel* **2001**, 80 (5), 747–756. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00142-3](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00142-3).
- (36) Farah, M. A. *Petróleo e Seus Derivados*; LTC, Ed.; 2012.
- (37) Chevron Global Aviation. Aviation Fuels Technical Review. **2006**.
- (38) Petrobrás. Gasolina de aviação <https://petrobras.com.br/pt/produtos-e-servicos/produtos/aviacao/gasolina-de-aviacao/> (accessed Mar 20, 2020).
- (39) Shell. Avgas <https://www.shell.com/business-customers/aviation/aviation-fuel/avgas.html> (accessed Mar 20, 2020).
- (40) ATAG. Aviation benefits beyond borders https://aviationbenefits.org/media/149668/abbb2016_full_a4_web.pdf (accessed Mar 24, 2020).
- (41) IATA. Climate change <https://www.iata.org/en/iata-repository/pressroom/fact-sheets/fact-sheet---climate-change/> (accessed Mar 23, 2020).
- (42) Ministério do Meio Ambiente. Acordo de Paris <https://www.mma.gov.br/clima/convencao-das-nacoes-unidas/acordo-de-paris> (accessed Mar 25, 2020).
- (43) IEA. *Technology Roadmap - Biofuels for Transport*, 2011.
- (44) BRASIL. Agência Nacional Do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). *Resolução ANP Nº 778, de 05.04.2019. Estabelece as Especificações Do Querosene de Aviação, Querosenes de Aviação Alternativos e Do Querosene de Aviação C*; 2019.
- (45) IEA. *“Drop-in” Biofuels*; 2019.
- (46) ICAO. *Environmental Report*, 2010.
- (47) CAAFI. Commercial aviation alternative fuels initiative https://www.caafi.org/focus_areas/fuel_qualification.html (accessed Apr 4, 2022).
- (48) Lufthansa. *High Biofuel Blends in Aviation*; 2012.
- (49) IRENA. *Biofuels for Aviation*; 2017. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-809806-6.00012-2>.
- (50) Neuling, U.; Kaltschmitt, M. Conversion Routes for Production of

- Biokerosene - Status and Assessment. *Biomass Convers. Biorefinery* **2014**, 5 (4), 367–385. <https://doi.org/10.1007/s13399-014-0154-2>.
- (51) ICAO. *Status of Technical Certification of Aviation Alternative Fuels*; 2017.
- (52) CAAFI. Qualificação de combustível http://www.caafi.org/focus_areas/fuel_qualification.html (accessed Apr 4, 2020).
- (53) Parente, E. J. S. *Biodiesel: Uma Aventura Num País Engraçado*; 2003.
- (54) Dabdoub, M. J.; Bronzel, J. L. Biodiesel: Visão Crítica Do Status Atual e Perspectivas Na Academia e Na Indústria. *Quim. Nova* **2009**, 32 (3), 776–792. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000300021>.
- (55) Vieira, J. A. V.; Rocha, M. I.; Carvalho, R. L.; Alves, M. V. Processo de Produção de Bioquerosene de Aviação e Composição de Querosene de Aviação, 2011.
- (56) Filho, R. M.; da Silva, N. L.; Batistella, C. B.; Maciel, M. R. W. Processo de Produção de Bioquerosene Em Rota Integrada e Bioquerosenes Assim Obtidos, 2013.
- (57) Hileman, J. I.; Ortiz, D. S.; Bartis, J. T.; Wong, H. M. Donohoo, P. E.; Weiss, M. A.; Waitz, I. A. *Near-Term Feasibility of Alternative Jet Fuels - Technical Report*; 2009.
- (58) Llamas, A.; Al-Lal, A. M.; Hernandez, M.; Lapuerta, M. .; Canoira, L. Biokerosene from Babassu and Camelina Oils: Production and Properties of Their Blends with Fossil Kerosene. *Energy & Fuels* **2012**, 26 (9), 5968–5976. <https://doi.org/10.1021/ef300927q>.
- (59) Baroutian, S.; Aroua, M. K.; Raman, A. A. A.; Shafie, A.; Ismail, R. A.; Hamdan, H. Blended Aviation Biofuel from Esterified Jatropha Curcas and Waste Vegetable Oils. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2013**, 44 (6), 911–916. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.02.007>.
- (60) Ranucci, C. R.; Alves, H. J.; Monteiro, M. R.; Kugelmeier, C. L.; Bariccatti, R. A.; de Oliveira, C. R.; da Silva, E. A. Potential Alternative Aviation Fuel from Jatropha (*Jatropha Curcas* L.), Babassu (*Orbignya Phalerata*) and Palm Kernel (*Elaeis Guineensis*) as Blends with Jet-A1 Kerosene. *J. Clean. Prod.* **2018**, 185, 860–869. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.084>.

- (61) Gegg, P.; Budd, L.; Ison, S. The Market Development of Aviation Biofuel: Drivers and Constraints. *J. Air Transp. Manag.* **2014**, *39*, 34–40. <https://doi.org/10.1016/j.jairtraman.2014.03.003>.
- (62) Saifuddin, N.; Fazlili, A. S.; Kumaran, P.; Pei-Jua, N.; Priathashini, P. The Production of Biodiesel and Bio-Kerosene from Coconut Oil Using Microwave Assisted Reaction. *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* **2016**, *32*. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/32/1/012039>.
- (63) Marsh, G. Biofuels: Aviation Alternative? *Renew. Energy Focus* **2008**, *9* (4), 48–51. [https://doi.org/10.1016/S1471-0846\(08\)70138-0](https://doi.org/10.1016/S1471-0846(08)70138-0).
- (64) Ubrabio. Bioquerosene No Brasil. 2017.
- (65) Llamas, A.; García-Martínez, M. J.; Al-Lal, A. M.; Canoira, L.; Lapuerta, M. Biokerosene from Coconut and Palm Kernel Oils: Production and Properties of Their Blends with Fossil Kerosene. *Fuel* **2012**, *102*, 483–490. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.06.108>.
- (66) Coimbra, M. C.; Jorge, N. Characterization of the Pulp and Kernel Oils from *Syagrus Oleracea*, *Syagrus Romanzoffiana*, and *Acrocomia Aculeata*. *J. Food Sci.* **2011**, *76* (8), 1156–1161. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2011.02358.x>.
- (67) Machado, G. C.; Chaves, J. B. P.; Antoniassi, R. Composição Em Ácidos Graxos e Caracterização Física e Química de Óleos Hidrogenados de Coco Do Babaçu. *Rev. Ceres* **2006**, *53* (308), 463–470.
- (68) Hong, T. D.; Soerawidjaja, T. H.; Reksowardojo, I. K.; Fujita, O.; Duniani, Z.; Pham, M. X. A Study on Developing Aviation Biofuel for the Tropics: Production Process - Experimental and Theoretical Evaluation of Their Blends with Fossil Kerosene. *Chem. Eng. Process.* **2013**, *74*, 124–130. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2013.09.013>.
- (69) Carrazza, L. R.; Ávila, J. C. C.; Silva, M. L. *Manual Tecnológico de Aproveitamento Integral Do Fruto Do Babaçu*; 2012.
- (70) Zylbersztajn, D. *Reorganização Do Agronegócio Do Babaçu No Estado Do Maranhão*; Administração, F. I. de, Ed.; São Paulo, 2000.
- (71) Lorenzi, H. *Flora Brasileira: Arecaceae (Palmeiras)*, 1ª Edição.; São Paulo: Nova Odessa, 2010.
- (72) Lorenzi, H.; de Souza, H. M.; de Medeiros-Costa, J. T.; Cerqueira, L. S. C. *Palmeiras No Brasil: Nativas e Exóticas*; Nova Odessa, 1996.

- (73) May, P. H.; Anderson, A. B.; Balick, M. J.; Frazão, J. M. F. Subsistence Benefits from the Babassu Palm. *Econ. Bot.* **1985**, *39* (2), 113–129. <https://doi.org/10.1007/BF02907831>.
- (74) da Silva, D. B.; da Silva, J. A.; Junqueira, N. T. V.; de Andrade, L. R. M. *Frutas Do Cerrado*; Tecnológica, E. I., Ed.; Brasília, 2001.
- (75) Embrapa. Aproveitamento do babaçu: alimento, carvão e até biodiesel <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/29905163/aproveitamento-do-babacu-alimento-carvao-e-ate-biodiesel> (accessed Apr 16, 2020).
- (76) Carvalho, J. D. V. *Cultivo de Babaçu e Extração Do Óleo*; 2007.
- (77) AOCS. *Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats and Waxes*, 3^a ed.; Firestone, D., Ed.; 2013.
- (78) Sánchez, R.; Sánchez, C.; Lienemann, C. P.; Todolí, J. L. Metal and Metalloid Determination in Biodiesel and Bioethanol. *J. Anal. At. Spectrom.* **2015**, *30* (1), 64–101. <https://doi.org/10.1039/c4ja00202d>.
- (79) Chaves, E. S.; dos Santos, E. J.; Araujo, R. G. O.; Oliveira, J. V.; Frescura, V. L. A.; Curtius, A. J. Metals and Phosphorus Determination in Vegetable Seeds Used in the Production of Biodiesel by ICP OES and ICP-MS. *Microchem. J.* **2010**, *96* (1), 71–76. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2010.01.021>.
- (80) Quadros, D. P. C.; Rau, M.; Idrees, M.; Chaves, E. S.; Curtius, A. J.; Borges, D. L. G. A Simple and Fast Procedure for the Determination of Al, Cu, Fe and Mn in Biodiesel Using High-Resolution Continuum Source Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **2011**, *66* (5), 373–377. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2011.04.002>.
- (81) Martínez, S.; Sánchez, R.; Lefevre, J.; Todolí, J.-L. Multi-Elemental Analysis of Oil Renewable Fuel Feedstock. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **2022**, *189* (December 2021), 106356. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2021.106356>.
- (82) Almeida, E. S.; Richter, E. M.; Munoz, R. A. A. Voltammetric Lead Determination in Aviation Fuel Samples Using a Screen-Printed Gold Electrode and Batch-Injection Analysis. *Electroanalysis* **2016**, *28* (3), 633–639. <https://doi.org/10.1002/elan.201500466>.

- (83) ABNT. *NBR 15554. Produtos Derivados de Óleos e Gorduras - Ésteres Metílicos/Etílicos de Ácidos Graxos - Determinação Do Teor de Sódio Por Espectrometria de Absorção Atômica*; 2008.
- (84) ABNT. *NBR 15555 Produtos Derivados de Óleos e Gorduras - Ésteres Metílicos/Etílicos de Ácidos Graxos - Determinação Do Teor de Potássio Por Espectrometria de Absorção Atômica*; 2008.
- (85) ABNT. *NBR 15556. 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*; 2020.
- (86) ABNT. *NBR 15553. Biodiesel - Determinação Dos Teores de Cálcio, Magnésio, Sódio, Fósforo e Potássio Por Espectrometria de Emissão Ótica Com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES)*; 2019.
- (87) ASTM. *UOP389-15. Trace Metals in Organics by ICP-OES.*; 2015.
- (88) ASTM. *ASTM D7111. Standard Test Method for Determination of Trace Elements in Middle Distillate Fuels by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES)*; 2016.
- (89) ASTM. *ASTM D3237. Standard Test Method for Lead in Gasoline by Atomic Absorption Spectrometry.*; 2017.
- (90) Wang, T. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. In *Analytical Instrumentation Handbook, Third Edition*; Cazes, J., Ed.; Marcel Dekker: New York, 2005. <https://doi.org/10.1201/9781315118024>.
- (91) SKOOG, Douglas A.; HOLLER, F. James; NIEMAN, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*, 5ª edição.; Bookman, 2002.
- (92) Leclercq, A.; Nonell, A.; Todolí Torró, J. L.; Bresson, C.; Vio, L.; Vercouter, T.; Chartier, F. Introduction of Organic/Hydro-Organic Matrices in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry and Mass Spectrometry: A Tutorial Review. Part II. Practical Considerations. *Anal. Chim. Acta* **2015**, *885*, 57–91. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.04.039>.
- (93) Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Couch, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*, 8ª edição.; Cengage Learning: São Paulo, 2013.
- (94) Borges, D. L. G.; Curtius, A. J.; Welz, B.; Heitmann, U. Fundamentos Da Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução Com Fonte Contínua. *Rev. Anal.* **2005**, *1* (18), 58–67.

- (95) Welz, B.; Sperling, M. *Atomic Absorption Spectrometry*, 3rd editio.; Wiley-VCH: Weinheim, 1999.
- (96) Welz, B.; Vale, M. G. R. Atomic Absorption Spectrometry and Related Techniques. In *Analytical Instrumentation Handbook, Third Edition*; Cazes, J., Ed.; Marcel Dekker: New York, 2005.
- (97) Harris, D. C. *Análise Química Quantitativa*. LTC: Rio de Janeiro 2012.
- (98) Welz, B.; Becker-Ross, H.; Florek, S.; Heitmann, U. *High-Resolution Continuum Source AAS: The Better Way to Do Atomic Absorption Spectrometry*, 1st editio.; Wiley-VCH: Weinheim, Alemanha, 2005.
<https://doi.org/10.1002/3527606513.ch1>.
- (99) Welz, B.; Vale, M. G. R.; Florek, S.; Okruss, M.; Huang, M.; Becker-Ross, H. High-Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry – Theory and Applications. *Encycl. Anal. Chem.* **2010**.
- (100) Welz, B.; Vale, M. G. R.; Pereira, É. R.; Castilho, I. N. B.; Dessuy, M. B. Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry: Past, Present and Future Aspects - A Critical Review. *J. Braz. Chem. Soc.* **2014**, *25* (5), 799–821. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20140053>.
- (101) De Campos, R. C.; Correia, C. L. T.; Vieira, F.; Saint’Pierre, T. D.; Oliveira, A. C.; Gonçalves, R. Direct Determination of P in Biodiesel by High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **2011**, *66* (5), 352–355. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2011.05.003>.
- (102) Almeida, J. S.; Brandão, G. C.; Dos Santos, G. L.; Teixeira, L. S. G. Fast Sequential Determination of Manganese and Chromium in Vegetable Oil and Biodiesel Samples by High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. *Anal. Methods* **2016**, *8* (15), 3249–3254. <https://doi.org/10.1039/c6ay00165c>.
- (103) de Jesus, A.; Zmozinski, A. V.; Laroque, D. O.; da Silva, M. M. Sequential Multi-Element Determination of Trace-Metals in Biodiesel Samples Using HR-CS FAAS. *Quim. Nova* **2021**, *44* (2), 205–210.
- (104) Oliveira, L. C. C. De; Vieira, M. A.; Ribeiro, A. S.; Baptista, P. M.; Campos, R. C. De. Determination of Na, K, Mg and Ca in Biodiesel by LS F AAS and HR-CS F AAS: Studies That Supported the Proposal of the ABNT NBR 15556 Norm. **2012**, *23* (7), 1400–1408.

- (105) de Oliveira, E. Sample Preparation for Atomic Spectroscopy: Evolution and Future Trends. *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, *14* (2), 174–182.
<https://doi.org/10.1590/s0103-50532003000200004>.
- (106) Barros, A. I.; De Oliveira, A. P.; De Magalhães, M. R. L.; Villa, R. D. Determination of Sodium and Potassium in Biodiesel by Flame Atomic Emission Spectrometry, with Dissolution in Ethanol as a Single Sample Preparation Step. *Fuel* **2012**, *93*, 381–384.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.08.060>.
- (107) Chaves, E. S.; De Loos-Vollebregt, M. T. C.; Curtius, A. J.; Vanhaecke, F. Determination of Trace Elements in Biodiesel and Vegetable Oil by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry Following Alcohol Dilution. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **2011**, *66* (9–10), 733–739. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2011.09.006>.
- (108) Edlund, M.; Visser, H.; Heitland, P. Analysis of Biodiesel by Argon-Oxygen Mixed-Gas Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **2002**, *17* (3), 232–235.
<https://doi.org/10.1039/b111476j>.
- (109) Kingston, H. M.; Haswell, S. J. *Microwave Enhanced Chemistry: Fundamentals, Sample Preparation and Applications*; American Chemical Society: Washington, DC, 2007.
- (110) EN. EN 14538. *Fat and Oil Derivatives - Fatty Acid Methyl Ester (FAME) - Determination of Ca, K, Mg and Na Content by Optical Emission Spectral Analysis with Inductively Coupled Plasma (ICP OES)*; 2006.
- (111) EN. EN 14108. *Fat and Oil Derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of Sodium Content by Atomic Absorption Spectrometry*; 2015.
- (112) EN. EN 14109. *Fat and Oil Derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of Potassium Content by Atomic Absorption Spectrometry*; 2003.
- (113) EN. EN 14107. *Fat and Oil Derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of Phosphorus Content by Inductively Coupled Plasma (ICP) Emission Spectrometry*; 2003.
- (114) Mitra, S. *Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry*; Mitra, S., Ed.; John Wiley & Sons, 2003.

- (115) Krug, F. J. *Métodos de Preparo de Amostras: Fundamentos Sobre Preparo de Amostras Orgânicas e Inorgânicas Para Análise Elementar*, 1ª Edição.; Piracicaba, 2008.
- (116) Valasques, G. S.; dos Santos, A. M. P.; Teixeira, L. S. G.; da Mata Cerqueira, U. M. F.; de Souza, V. S.; Bezerra, M. A. Applications of Emulsified Systems in Elemental Analysis by Spectroanalytical Techniques. *Appl. Spectrosc. Rev.* **2017**, *52* (8), 729–753. <https://doi.org/10.1080/05704928.2017.1294599>.
- (117) Hou, W.; Xu, J. Surfactant-Free Microemulsions. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2016**, *25*, 67–74. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2016.06.013>.
- (118) Liu, Y.; Xu, J.; Deng, H.; Song, J.; Hou, W. A Surfactant-Free Microemulsion Composed of Isopentyl Acetate, n-Propanol, and Water. *RSC Adv.* **2018**, *8* (3), 1371–1377. <https://doi.org/10.1039/c7ra12594a>.
- (119) Xu, J.; Yin, A.; Zhao, J.; Li, D.; Hou, W. Surfactant-Free Microemulsion Composed of Oleic Acid, n-Propanol, and H₂O. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117* (1), 450–456. <https://doi.org/10.1021/jp310282a>.
- (120) Berkman, M.; Güleç, K. Pseudo Ternary Phase Diagrams: A Practical Approach for the Area and Centroid Calculation of Stable Microemulsion Regions. *İstanbul J. Pharm.* **2021**, *51* (1), 42–49. <https://doi.org/10.26650/istanbuljpharm.2020.0090>.
- (121) de Jesus, A.; Silva, M. M.; Vale, M. G. R. The Use of Microemulsion for Determination of Sodium and Potassium in Biodiesel by Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Talanta* **2008**, *74* (5), 1378–1384. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.09.010>.
- (122) Amais, R. S.; Garcia, E. E.; Monteiro, M. R.; Nogueira, A. R. A.; Nóbrega, J. A. Direct Analysis of Biodiesel Microemulsions Using an Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Microchem. J.* **2010**, *96* (1), 146–150. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2010.02.017>.
- (123) Chaves, E. S.; Saint’Pierre, T. D.; Dos Santos, E. J.; Tormen, L.; Bascuñan, V. L. A. F.; Curtius, A. J. Determination of Na and K in Biodiesel by Flame Atomic Emission Spectrometry and Microemulsion Sample Preparation. *J. Braz. Chem. Soc.* **2008**, *19* (5), 856–861. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532008000500008>.

- (124) Vieira, M. A.; De Oliveira, L. C. C.; Goncalves, R. A.; De Souza, V.; De Campos, R. C. Determination of as in Vegetable Oil and Biodiesel by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. *Energy and Fuels* **2009**, 23 (12), 5942–5946. <https://doi.org/10.1021/ef900709q>.
- (125) Amais, R. S.; Garcia, E. E.; Monteiro, M. R.; Nóbrega, J. A. Determination of Ca, Mg, and Zn in Biodiesel Microemulsions by FAAS Using Discrete Nebulization. *Fuel* **2012**, 93, 167–171. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.10.042>.
- (126) Lima, A. S.; Silva, D. G.; Teixeira, L. S. G. Determination of Cadmium in Biodiesel Using Microemulsion and Electrothermal Atomization Atomic Absorption Spectrometry. *Environ. Monit. Assess.* **2015**, 187 (1), 1–8. <https://doi.org/10.1007/s10661-014-4122-x>.
- (127) Santos, S. J. Avaliação Do Gliceróxido de Sódio Como Catalisador Na Transesterificação Metílica de Óleo de Soja Por Planejamento Experimental Doehlert a Duas Variáveis. Trabalho de Conclusão de Curso, Química Industrial, ULBRA: Canoas, 2017.
- (128) Guzatto, R.; De Martini, T. L.; Samios, D. The Use of a Modified TDSP for Biodiesel Production from Soybean, Linseed and Waste Cooking Oil. *Fuel Process. Technol.* **2011**, 92 (10), 2083–2088. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.06.013>.
- (129) Sariyerli, G. S.; Sakarya, O.; Akcadag, U. Y. Comparison Tests for the Determination of the Viscosity Values of Reference Liquids by Capillary Viscometers and Stabinger Viscometer SVM 3001. *Int. J. Metrol. Qual. Eng.* **2018**, 9 (7). <https://doi.org/10.1051/ijmqe/2018004>.
- (130) Knothe, G. Dependence of Biodiesel Fuel Properties on the Structure of Fatty Acid Alkyl Esters. *Fuel Process. Technol.* **2005**, 86 (10), 1059–1070. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2004.11.002>.
- (131) ASTM D445-06, Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity).
- (132) Viswanath, D. S.; Ghosh, T. K.; Dutt, N. V. K.; Rani, K. Y. *Viscosity of Liquids - Theory, Experiment and Data*; Springer: Dordrecht, Netherlands, 2007. <https://doi.org/10.1038/129125d0>.
- (133) Kegl, B.; Kegl, M.; Pehan, S. *Green Diesel Engines - Biodiesel Usage in Diesel Engines*; Springer: London, 2013; Vol. 93.

- https://doi.org/10.1007/978-3-319-52968-4_20.
- (134) ABNT NBR 7148, Petróleo e Produtos Do Petróleo - Determinação Da Massa Específica, Densidade Relativa e °API - Método Do Densímetro.
- (135) INMETRO. *DOQ-CGCRE-008. Orientação Sobre Validação de Métodos Analíticos*; Brasil, 2016; p 31.
- (136) Ranucci, C. R. *Transesterificação Seguida de Destilação Para a Obtenção de Bioquerosene de Pinhão Manso (Jatropha Curcas L.), Babaçu (Orbignya Phalerata) e Palmiste (Elaeis Guineenses)*, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2015.
- (137) BRASIL. ANP. *Resolução ANP Nº 45, de 25.08.2014. Regulamenta as Especificações Do Biodiesel*; Brasil, 2014.
- (138) Braun, J. V. *Obtenção de Um Potencial Substituto Para o Querosene Por Transesterificação Etilica de Gorduras de Palmiste e Babaçu*, Universidade Luterana do Brasil, Canoas, 2015.
- (139) Demirbas, A. Biodiesel Production from Vegetable Oils via Catalytic and Non-Catalytic Supercritical Methanol Transesterification Methods. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2005**, 31 (5–6), 466–487.
<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2005.09.001>.
- (140) Teixeira, C. V.; Colaço, M. J.; Caldeira, A. B. Viscosidade e Desempenho de Misturas Diesel / Biodiesel Em Um Motor Monocilíndrico. **2013**, 3–12.
- (141) da Ponte, F. A. F. *Obtenção de Bioquerosene a Partir de Resíduos Dos Óleos de Babaçu e Coco via Catálise Heterogênea*, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.
- (142) Refaat, A. A. Correlation between the Chemical Structure of Biodiesel and Its Physical Properties. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2009**, 6 (4), 677–694.
<https://doi.org/10.1007/BF03326109>.
- (143) Da Rós, P. C. M.; Silva, W. C. e.; Grabauskas, D.; Perez, V. H.; de Castro, H. F. Biodiesel from Babassu Oil: Characterization of the Product Obtained by Enzymatic Route Accelerated by Microwave Irradiation. *Ind. Crops Prod.* **2014**, 52, 313–320.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.11.013>.
- (144) Andrade, G. S. S.; Carvalho, A. K. F.; Romero, C. M.; Oliveira, P. C.; De Castro, H. F. *Mucor Circinelloides Whole-Cells as a Biocatalyst for the Production of Ethyl Esters Based on Babassu Oil. Bioprocess Biosyst.*

- Eng.* **2014**, 37 (12), 2539–2548. <https://doi.org/10.1007/s00449-014-1231-4>.
- (145) Moreira, K. S.; Moura, L. S.; Monteiro, R. R. C.; de Oliveira, A. L. B.; Valle, C. P.; Freire, T. M.; Fachine, P. B. A.; de Souza, M. C. M.; Fernandez-Lorente, G.; Guisan, J. M.; dos Santos, J. C. S. Optimization of the Production of Enzymatic Biodiesel from Residual Babassu Oil (*Orbignya Sp.*) via RSM. *Catalysts* **2020**, 10 (4). <https://doi.org/10.3390/catal10040414>.
- (146) de Oliveira, V. F.; Parente, E. J. S.; Manrique-Rueda, E. D.; Cavalcante, C. L.; Luna, F. M. T. Fatty Acid Alkyl Esters Obtained from Babassu Oil Using C1–C8 Alcohols and Process Integration into a Typical Biodiesel Plant. *Chem. Eng. Res. Des.* **2020**, 160, 224–232. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.05.028>.
- (147) da Silva, R. B.; Lima Neto, A. F.; Soares dos Santos, L. S.; de Oliveira Lima, J. R.; Chaves, M. H.; dos Santos, J. R.; de Lima, G. M.; de Moura, E. M.; de Moura, C. V. R. Catalysts of Cu(II) and Co(II) Ions Adsorbed in Chitosan Used in Transesterification of Soy Bean and Babassu Oils - A New Route for Biodiesel Syntheses. *Bioresour. Technol.* **2008**, 99 (15), 6793–6798. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.01.047>.
- (148) Lima, J. R. D. O.; Da Silva, R. B.; Da Silva, C. C. M.; Dos Santos, L. S. S.; Dos Santos, J. R.; Moura, E. M.; De Moura, C. V. R. Biodiesel de Babaçu (*Orbignya Sp.*) Obtido Por via Etanólica. *Quim. Nova* **2007**, 30 (3), 600–603. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000300019>.
- (149) Andrade, J. M.; Estévez-Pérez, M. G. Statistical Comparison of the Slopes of Two Regression Lines: A Tutorial. *Anal. Chim. Acta* **2014**, 838, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.04.057>.