

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM DIESEL E  
BODIESEL POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO  
ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA  
E ATOMIZAÇÃO ELETROTÉRMICA**

Dissertação de mestrado

Daiane Paula Cunha de Quadros

Florianópolis  
2011

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM DIESEL E  
BIODIESEL POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO  
ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA  
E ATOMIZAÇÃO ELETROTÉRMICA**

Daiane Paula Cunha de Quadros

Orientador: Prof. Dr. Daniel L. G. Borges

Co-orientador: Prof. Dr. Adilson José Curtius

Dissertação de mestrado apresentada ao  
Programa de pós-graduação em Química da  
Universidade Federal de Santa Catarina  
como requisito parcial para obtenção do  
título de Mestre em Química Analítica.

Florianópolis, fevereiro de 2011

Daiane Paula Cunha de Quadros

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM DIESEL E  
BIODIESEL POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO  
ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA  
E ATOMIZAÇÃO ELETROTÉRMICA**

Esta dissertação foi julgada e aprovada para obtenção do título de  
**Mestre em Química** no **Programa de Pós-Graduação em Química** da  
Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 23 de fevereiro de 2011

---

Prof. Dr. Almir Spinelli  
Coordenador do Programa de Pós-Graduação

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Daniel L. G. Borges  
Orientador

---

Prof. Dr. Adilson José Curtius  
Co-orientador

---

Profa. Dra. Cristiane Luisa Jost  
DQ - UFSC

---

Prof. Dr. Ivan Gonçalves de Souza  
DQ - UFSC

---

Prof. Dr. Luiz Augusto dos Santos  
Madureira  
DQ - UFSC

## **Agradecimentos**

- Ao professor Daniel L. G. Borges, meu orientador, professor Adilson J. Curtiu, co-orientador, e a professora Vera Lúcia A. Frescura, pela orientação, disponibilidade de realização deste trabalho, e principalmente pela amizade e confiança em mim depositada;
- Aos amigos do lab 211, Tatiane, Francini, Luciano, Rodolpho, Mauana, Jesse, Jairo, Juliano, Jefferson, Eduardo, Adriana, Raiza, Fábio, Roberto... pela amizade, carinho e companheirismo;
- As meus amigos do grupo de oração universitário Letícia, Rafael, Daniel, Hérica, André, Francielen, Larissa, Tiago, Pollyanna, Inessa, Clarissa, Sayonara, Luiz Alcides, Renatinho, Renatão, Adriana, Viviane, ... e tantos outros que não caberiam aqui nessas linhas, amo vocês;
- Às meninas da minha república Laura, Nicole, Cléo e Luciane, e a todas que lá já moraram e deixaram muita saudade, pelo apoio e alegrias compartilhadas;
- A todos os amigos do curso, das festas, das praias,... vocês são minhas alegrias;
- A todas as amigas, amigos da minha cidade, aos meus tios e primos, que sempre me apoiaram;
- Ao INCT e CAPES por ter concedido a bolsa e pelo incentivo à pesquisa;
- E por fim, mas não com menor importância quero agradecer minha mãe linda D. Cláudia, meu irmão Patrick e meu namorado Geovani, que me apoiaram, me incentivaram e me sustentaram com muito amor durante essa etapa da minha vida.

Acima de tudo, agradeço a Deus, meu porto seguro, meu tudo.

## SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS .....	ii
LISTA DE FIGURAS .....	iii
LISTA DE ABREVIACÕES .....	iv
RESUMO .....	v
ABSTRACT .....	vi
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Biodiesel .....</b>	<b>1</b>
<b>1.2. Diesel B5 .....</b>	<b>2</b>
<b>1.3. Presença de metais em biodiesel e diesel B5.....</b>	<b>4</b>
<b>1.4. Preparo de amostras e determinação de         metais traço em diesel e biodiesel .....</b>	<b>6</b>
<b>1.5. Espectrometria de absorção atômica de alta         resolução com fonte contínua .....</b>	<b>10</b>
<b>1.6. Espectrometria de absorção atômica com         atomização eletrotérmica (ET AAS) .....</b>	<b>12</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>14</b>
<b>2.1. Objetivos gerais .....</b>	<b>14</b>
<b>2.2. Objetivos específicos .....</b>	<b>14</b>
<b>3. MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>15</b>
<b>3.1. Instrumentação .....</b>	<b>15</b>
<b>3.2. Reagentes .....</b>	<b>16</b>
<b>3.3. Amostras .....</b>	<b>17</b>
<b>3.4. Procedimento experimental .....</b>	<b>17</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>19</b>
<b>4.1. Preparo de amostra .....</b>	<b>19</b>
<b>4.2. Curvas de pirólise e atomização .....</b>	<b>20</b>
4.2.1. Alumínio .....	20
4.2.2. Cobre e Ferro .....	24
4.2.3. Manganês .....	26
<b>4.3. Parâmetros de mérito .....</b>	<b>28</b>
<b>4.4. Verificação da exatidão .....</b>	<b>32</b>
<b>4.5. Aplicação analítica .....</b>	<b>36</b>
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>41</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>42</b>

## LISTA DE TABELA

<b>Tabela 1.</b> Programa de temperatura para a determinação de Al, Cu, Fe e Mn em amostras de diesel e biodiesel por HR-CS ET AAS .....	16
<b>Tabela 2.</b> Programa de temperatura para a deposição de 480 µg de Zr como modificador químico permanente sobre a plataforma de grafite.....	17
<b>Tabela 3.</b> Parâmetros de mérito obtidos para a determinação de Al, Cu, Fe e Mn em amostras de diesel B5 e biodiesel por HR-CS ET AAS .....	31
<b>Tabela 4.</b> Resultados obtidos para a determinação de Al, Cu, Fe e Mn em amostras de referência certificada biodiesel de soja (NIST 2772) e de sebo animal (NIST 2773) .....	33
<b>Tabela 5.</b> Resultados (µg g <sup>-1</sup> ) de testes de adição e recuperação obtidos para a determinação de Cu e Mn biodiesel de algodão e para Al e Cu em biodiesel de óleo de fritura .....	34
<b>Tabela 6.</b> Resultados de testes de adição e recuperação obtidos para a determinação de Al, Cu, Fe e Mn em diesel B5 comercial 4.....	35
<b>Tabela 7.</b> Concentrações (µg g <sup>-1</sup> ) obtidas para Al, Cu, Fe e Mn em amostras de biodiesel por HR-CS AAS .....	37
<b>Tabela 8.</b> Resultados (µg g <sup>-1</sup> ) obtidos para Al, Cu, Fe e Mn em amostras de diesel comercial adquiridas em diferentes postos de combustível da cidade de Florianópolis .....	39

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Representação esquemática do espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua .....	11
<b>Figura 2. (A):</b> Curvas de pirólise ( $T_a= 2500\text{ }^\circ\text{C}$ ) e atomização ( $T_p= 1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) para Al em solução aquosa , em amostra de biodiesel de borra de soja e amostra de diesel B5 comercial 2.....	22
<b>Figura 3.</b> Curvas de pirólise (em $T_a= 2200\text{ }^\circ\text{C}$ ) e atomização (em $T_p= 1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) para Fe e Cu em solução aquosa, amostras de biodiesel e amostra de diesel B5 comercial 2.....	25
<b>Figura 4.</b> Curvas de pirólise ( $T_a= 2200\text{ }^\circ\text{C}$ ) e atomização ( $T_p= 1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) para Mn em padrão aquoso, amostra de biodiesel de mamona e amostra de diesel B5 comercial 2.....	27
<b>Figura 5.</b> Sensibilidades relativas obtidas através de diferentes técnicas de calibração para a determinação de Al, Cu, Fe e Mn em amostras de biodiesel e diesel por HR-CS ET AAS, utilizando-se calibração com padrões aquosos como referência .....	29
<b>Figura 6.</b> Curvas de calibração para Al obtidas por HR-CS ET AAS sob diferentes condições: utilizando soluções aquosas, soluções em meio de etanol, adição de analito em amostra de biodiesel de soja, soluções em meio de n-propanol e adição de analito em amostra de diesel B5 comercial 2 .....	31

## LISTA DE ACRÔNIMOS E ABREVIACÕES

AAS - Espectrometria de absorção atômica (*Atomic absorption spectrometry*)

CCD – Dispositivo de carga acoplada (*Charge-coupled device*)

ET AAS – Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (*electrothermal atomic absorption spectrometry*)

ETV - Vaporização eletrotérmica (*Electrothermal vaporization*)

ETV-ICP-MS - Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com vaporização eletrotérmica (*Electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry*)

GC- Cromatografia gasosa (*Gas chromatography*)

F AAS – Espectrometria de absorção atômica em chama (*Flame atomic absorption spectrometry*)

F AES - Espectrometria de emissão atômica em chama (*Flame atomic emission spectrometry*)

HR-CS AAS – Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (*High-resolution continuum source atomic absorption spectrometry*)

HR-CS ET AAS – Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e atomização eletrotérmica (*High-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry*)

ICP-MS - Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (*Inductively coupled plasma mass spectrometry*)

ICP OES - Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (*Inductively coupled plasma optical emission spectrometry*)

LOD - Limite de detecção (*Limit of Detection*)

LOQ - Limite de quantificação (*Limit of Quantitation*)

OES- Espectrometria de emissão óptica (*Optical emission spectrometry*)

RSD – Desvio padrão relativo (*Relative standard deviation*)

## RESUMO

Este trabalho descreve uma metodologia simples, sensível e rápida para a determinação de Al, Cu, Fe e Mn em amostras de biodiesel proveniente de diferentes sementes oleaginosas e de diesel B5 comercial, utilizando a técnica de espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS ET AAS). O procedimento consiste na simples diluição das amostras em etanol ou n-propanol, seguidas da acidificação com HNO<sub>3</sub>. Calibração com padrões aquosos foi empregada para Cu, Fe e Mn, ao passo que soluções de calibração preparadas em etanol para biodiesel e n-propanol para diesel foram utilizadas para a determinação de Al. As curvas de pirólise e de atomização foram investigadas para padrões aquosos e amostras de diesel e biodiesel. Para Al foi realizado um estudo de modificadores, sendo 480 µg de Zr como modificador permanente adotado para as determinações. Para a determinação de Mn foi necessário o uso de modificador químico permanente apenas para a análise das amostras de diesel, a fim de minimizar o efeito de memória. As temperaturas de pirólise de 1000 °C para todos os elementos e de atomização em 2300 °C para Cu, Fe e Mn e 2500 °C para Al foram adotadas. Limites de quantificação de 13, 10, 7 e 3 ng g<sup>-1</sup> para Al, Cu, Fe e Mn, respectivamente, foram obtidos. Testes de adição levaram a recuperações variando entre 90 e 108% para as amostras de biodiesel e 95 a 112% para as amostras de diesel B5. O método mostrou ser rápido, preciso e exato, podendo ser estendido a outros elementos em diesel e biodiesel.

**Palavras-chave:** Biodiesel; Diesel B5; Elementos traço; HR-CS ET AAS.

## ABSTRACT

This work describes a simple, sensitive and rapid procedure for the determination of Al, Cu, Fe and Mn in biodiesel samples from different oilseeds and commercial diesel B5, using high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry (HR-CS ET AAS). The procedure consists on a simple dilution of the samples using ethanol or n-propanol, after acidification with HNO<sub>3</sub>. Calibration against aqueous standards could be employed for the determination of Cu, Fe and Mn, whereas calibration solutions prepared in ethanol for biodiesel analysis or n-propanol for diesel B5 analysis were used for the determination of Al. The pyrolysis and atomization curves were investigated for with the analytes prepared as aqueous solutions and for the samples of diesel and biodiesel. For Al, a study of modifiers was performed and 480 µg of Zr was adopted as a permanent chemical modifier for the determination. For the determination of Mn, it was necessary to use the Zr permanent modifier for diesel samples only, in order to minimize the memory effect. A pyrolysis temperature of 1000 °C for all elements and atomization at 2300 °C for Cu, Fe and Mn and 2500 °C for Al were adopted. The limits of quantification were determined as 13, 10, 7 and 3 ng g<sup>-1</sup> for Al, Cu, Fe and Mn, respectively. Recovery tests resulted in recovery values between 90 and 108% d for biodiesel samples and 95 and 112% for diesel samples. The method has proved to be fast, precise and accurate, and it can probably be extended to the determination of other elements in diesel and biodiesel.

**Keywords:** Biodiesel; Diesel B5; Trace elements; HR-CS ET AAS.

# 1 INTRODUÇÃO

A busca por fontes de energia renováveis tem sido motivada por problemas ambientais e também por possíveis alternativas para diminuir a dependência do petróleo e seus derivados. A introdução de biocombustíveis como o etanol e o biodiesel está se tornando muito importante para a matriz energética do país. O Brasil é um dos principais produtores, com a possibilidade de se tornar um importante exportador de biocombustíveis [1].

Segundo Suarez e Meneguetti [2], no país, há uma grande extensão de terras apropriadas para a agricultura com uma grande variedade de climas e solos que permite o cultivo de várias plantas oleaginosas e diferentes sementes utilizadas na produção de biodiesel, sem prejudicar a produção de alimentos [3]. O consumo de biodiesel no Brasil está crescendo rapidamente com a percentagem obrigatória de biodiesel no diesel, aumentando a sua produção [2].

É importante conhecer a matriz do biodiesel, realizando a avaliação das concentrações de metais presentes, tendo em vista que este biocombustível já está sendo utilizado em pequenas proporções em misturas com o diesel de petróleo. Técnicas analíticas sensíveis são necessárias a fim de responder às inópias de mercado para a implantação deste biocombustível renovável.

## *1.1 Biodiesel*

Desde os primórdios, os óleos vegetais já eram reconhecidos como alternativa de fins energéticos para motores a diesel [4]. Curiosamente, Rudolf Diesel em uma de suas pesquisas utilizou o óleo de amendoim em motores a diesel em 1900, e afirmou em 1911 que “o motor diesel pode ser alimentado com óleos vegetais e ajudaria consideravelmente no desenvolvimento da agricultura dos países que o utilizarem” [5]. Atualmente, o biodiesel é o combustível mais amplamente aceito para aplicação a motores a diesel, devido às suas vantagens técnicas, ambientais e estratégicas [6].

O biodiesel é quimicamente composto de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeias longas derivados de biolipídios (óleo vegetal ou gordura animal) [7]. Normalmente, a produção de biodiesel envolve a transesterificação dos óleos vegetais ou gorduras animais. Essa reação é

catalisada por ácido ou base forte em meio alcoólico, resultando em metil ou etil ésteres contendo de 14 a 24 átomos de carbono e glicerina [7, 8]. As principais matérias-primas para a produção de biodiesel são os óleos vegetais produzidos a partir de uma variedade de plantas oleaginosas, incluindo soja, girassol, trigo, amendoim, babaçu, dendê e mamona, entre outros. Outras fontes de produção compreendem a gordura animal, incluindo bovinos, suínos, aves e até peixes, a partir de algas e do resíduo de óleos de fritura [9, 10].

Segundo o Decreto Nº 5.297 de 6 de dezembro de 2004 e a Lei Nº 11.097, de 13 de Janeiro de 2005 [11], o biodiesel é definido como “combustível para motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil”.

O biodiesel pode ser considerado uma fonte renovável de energia, capaz de ser usado diretamente em misturas com o óleo diesel sem prejudicar os motores a diesel. No entanto, devido à alta viscosidade, o óleo vegetal puro pode causar diversos prejuízos quando utilizado em motores a diesel através da injeção direta, como nebulização insuficiente do combustível nas câmaras de combustão do motor e problemas operacionais, tais como depósitos no motor [12]. Entretanto, esse biocombustível tem várias características promissoras como a redução da emissão de poluentes (monóxido e dióxido de carbono, dióxido de enxofre e compostos orgânicos voláteis) em comparação com o diesel. A formação de fumaça preta durante a combustão é reduzida, assim como a formação de material particulado. Ele tem a propriedade de melhorar a lubrificação de motores e peças de motores, devido à sua alta viscosidade. Em vista destas vantagens, vários governos e empresas têm promovido sua produção e utilização [8, 13, 14].

## *1.2 Diesel B5*

A energia consumida no mundo, em sua grande parte, origina-se do petróleo e do carvão. O óleo diesel é um combustível fóssil obtido a partir do processo de destilação fracionada do petróleo. Suas propriedades físico-químicas, bem como sua estrutura, são dependentes dos processos de obtenção e da origem do petróleo. O diesel é

constituído basicamente por hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos e aromáticos e, em menor quantidade, por substâncias cujas estruturas químicas contêm átomos de enxofre, nitrogênio, metais e oxigênio, entre outros [15].

A combustão do óleo diesel resulta na liberação de grande quantidade de gases poluentes na atmosfera, especialmente quando o motor não recebe a quantidade de ar suficiente para realizar a combustão completa. Os principais poluentes primários são os óxidos de carbono, óxidos de nitrogênio, alcoóis, aldeídos, cetonas, compostos sulfurados e hidrocarbonetos. Estes poluentes podem reagir entre si ou com a radiação solar para desenvolverem os chamados poluentes secundários, como ozônio e nitrato de peroxiacetila (PAN), entre outros. Em relação aos poluentes primários, os poluentes secundários podem ser mais nocivos para o meio ambiente [16].

Diversos compostos orgânicos e inorgânicos estão presentes na emissão proveniente da queima do diesel e estão particionados entre a fase gasosa e o material particulado. Em ambas as fases estão presentes moléculas carcinogênicas, como compostos carbonilados (aldeídos) e hidrocarbonetos monoaromáticos e nitro-poliaromáticos [16, 17]. O material particulado proveniente da queima do diesel contém, sobretudo, materiais carbonáceos, fração orgânica solúvel (do inglês SOF), sulfatos e traço de metais. Diversos constituintes da SOF como alguns poli-hidrocarbonetos aromáticos são mutagênicos e/ou carcinogênicos [17].

Diante desta perspectiva, busca-se o uso de biocombustíveis como alternativas para minimizar os impactos ambientais provocados pelas emissões decorrentes da combustão do diesel. Uma interessante alternativa são os combustíveis à base de ésteres obtidos de óleos vegetais, que já são utilizados em motores a diesel em pequenas misturas sem a necessidade de modificações consideráveis no motor. O biodiesel não possui compostos aromáticos e sulfurosos em concentrações apreciáveis em sua composição, sendo produzido a partir de fontes renováveis de energia e avaliado como não tóxico e biodegradável. [16, 17] Entretanto, estudos recentes demonstram que o diesel é menos corrosivo que o biodiesel quando em contato com aço inoxidável, avaliando-se os metais Al e Cu. A taxa de corrosão aumenta com o aumento do tempo de exposição da amostra metálica no combustível e a elevação da temperatura também pode ser um fator significativo. Fazal e colaboradores [18] consideraram os seguintes fatores no estudo da corrosão: a perda de massa da amostra, a densidade

da amostra, a área de superfície exposta e o tempo exposição. A presença de ácidos graxos livres, impurezas restantes após o processamento do biodiesel, moléculas de oxigênio e umidade são fatores que supostamente aumentam a corrosividade do biodiesel em comparação com o diesel [18]. Kaul e colaboradores [19] concluíram que o biodiesel é mais corrosivo devido à presença de maior concentração dos componentes ácidos insaturados. Na realização dos testes, relatou-se também que o aumento do número de acidez total no biodiesel (uma medida do grau de oxidação do combustível) indicou a oxidação das amostras de biodiesel após o contato com as amostras metálicas de teste. Entretanto, não houve formação de goma observada em qualquer um dos metais de teste e a oxidação do combustível estava dentro dos limites permitidos.

O diesel de petróleo é completamente miscível com biodiesel, permitindo a mistura dos dois combustíveis em qualquer proporção. Entretanto, motores convencionais de ciclo a diesel podem funcionar sem qualquer modificação com misturas de no máximo 20% (v/v) de biodiesel em diesel [15, 17]. A medida mais usual envolve a utilização de misturas de menores concentrações com diesel de petróleo. As misturas de biodiesel são tipicamente designadas como “BX”, onde “X” corresponde ao percentual de biodiesel contido na mistura. Por exemplo, B5 é uma mistura de 5% de biodiesel com 95% diesel de petróleo [20].

No Brasil, foi aprovada em setembro de 2009 a legislação que torna obrigatório o uso de diesel com 5% de biodiesel, o diesel comercial B5 [21]. Além do aspecto ambiental, a adição de biodiesel melhora as propriedades lubrificantes do combustível quando comparado ao diesel de petróleo puro.

### *1.3 Presença de metais em biodiesel e diesel B5*

Uma importante questão na utilização de um combustível é a avaliação qualitativa e quantitativa de metais em sua composição. A presença de metais no biodiesel pode ser proveniente de fontes naturais, como solo e clima nos quais as plantas oleaginosas e/ou sementes utilizados como matéria-prima para produção do biodiesel foram cultivadas. Outra fonte de metais nas sementes é constituída por pesticidas e fertilizantes utilizados na lavoura de produção das oleaginosas [22, 23]. Além disso, eles podem ser incorporados durante a

extração de óleo ou gordura e durante a produção, lavagem, refino, transporte e armazenamento do biodiesel. Eles também podem ser adicionados intencionalmente para melhorar o desempenho do biodiesel [13, 24, 25, 26]. Durante a combustão no motor, a presença de glicerina e materiais em suspensão, incluindo as cinzas que contêm metais, pode resultar na formação de compostos insolúveis (sabões e gomas). Estes compostos podem ser depositados na superfície, peças do motor e filtros, causando entupimento do sistema de injeção do combustível, podendo aumentar a deformação abrasiva, corrosão das partes metálicas e propiciar a formação de incrustações [9, 26, 27]. Os metais também podem desativar os conversores catalíticos, aumentando a emissão de poluentes [26].

O processo de extração do óleo vegetal de plantas oleaginosas e sementes pode ocorrer de duas formas: o processo mecânico, no qual o óleo de sementes é extraído por compressão; e o processo químico, realizado por meio de solventes. Alguns metais presentes nas sementes podem ser transportados para o óleo vegetal durante o processo de extração, juntamente com os metais introduzidos como contaminantes, e retransmitidos ao produto final [28]. No entanto, a maioria dos metais, incluindo os catalisadores, são removidos juntamente com a glicerina, durante a etapa de lavagem do biodiesel [9, 27]. Em princípio, os metais que ainda permanecem presentes no biodiesel, como Ca, Co, Fe, Mg, Mn e Ni, são capazes de proporcionar a degradação oxidativa do óleo combustível, enquanto que outros elementos, como As, Cd, Hg e Pb, dependendo de sua concentração no óleo, podem provocar efeitos tóxicos nos seres humanos [4, 29].

Os elementos Cu, Pb e Zn podem catalisar reações de oxidação quando estão em contato com o biodiesel, criando assim os resíduos e sedimentos. Quando estes metais estão presentes em diesel convencional e em misturas de diesel e biodiesel, como por exemplo, no diesel B5, podem levar a grande aumento da quantidade de sedimentos depositados no motor, provocando a obstrução dos filtros de combustível. Assim, as peças do sistema de combustível devem ser especialmente escolhidas por sua compatibilidade com o biodiesel [22, 30].

O manganês ocorre naturalmente em uma ampla faixa de concentração nos combustíveis, mas também é adicionado intencionalmente, como agente antidetonante na gasolina [31]. O cobre e o níquel promovem reações auto-oxidativas, principalmente de ligações insaturadas carbono-carbono, deteriorando a eficiência do

combustível devido à formação de “gomas” [32]. Cobre e níquel são fontes de desestabilização de produtos de petróleo durante a estocagem e provocam a corrosão dos componentes metálicos dos motores e caldeiras. Além disso, provocam o envenenamento dos catalisadores automotivos, ocasionando o aumento na emissão de monóxido de carbono e óxidos de enxofre e nitrogênio, contribuindo com a poluição ambiental [32]. Ferro, cobre, alumínio e cromo, provenientes dos tanques de destilação e armazenamento, também causam corrosão nos motores e caldeiras durante a queima do combustível [33, 34].

Vários metais podem estar na composição do material particulado liberado pela combustão de combustíveis [35]. No caso do biodiesel, a composição desse material particulado consiste de carbono elementar ( $\approx 31\%$ ), sulfatos e umidade ( $\approx 14\%$ ), combustível não queimado ( $\approx 7\%$ ), lubrificante não queimado (40%) e metais e demais substâncias que completam a composição [36].

O diesel, porém, é considerado a maior fonte de emissão de material particulado fino do ar urbano das grandes metrópoles. Frações desse material particulado têm alta probabilidade de se depositarem no trato respiratório e iniciarem, a longo prazo, doenças respiratórias, incluindo câncer [17, 37]. Os metais presentes nos materiais particulados provenientes da combustão incompleta dos combustíveis podem entrar nos organismos vivos através da respiração. Estes metais, quando em excesso, podem provocar uma série de complicações e distúrbios, principalmente no caso do alumínio [38].

#### *1.4 Preparo de amostras e determinação de metais traço em diesel e biodiesel*

Várias técnicas são empregadas para a determinação de metais em amostras de óleo diesel, óleo vegetal (matéria-prima do biodiesel) e biodiesel, tais como espectrometria de absorção molecular [39, 40, 41], técnicas eletroanalíticas [42, 43, 44], análise por ativação de nêutrons [45] e cromatografia [46]. Entretanto, apesar de estas técnicas apresentarem bons resultados, as técnicas de espectrometria atômica são as mais difundidas e utilizadas para a determinação de elementos traço em diesel, biodiesel e óleos vegetais [32, 47].

A espectrometria de absorção atômica em chama (F AAS) e a espectrometria de emissão atômica em chama (F AES) são empregadas

principalmente na determinação de metais alcalinos e alcalino-terrosos em amostras de biodiesel [48, 49].

Muitos trabalhos na literatura utilizam a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) para a determinação de diversos elementos traço em amostras de diesel, biodiesel e óleos vegetais, já que ambas as técnicas são multielementares [51- 57]. Porém, a técnica de ICP-MS requer cuidados adicionais em relação aos procedimentos de preparação da amostra e do modo de introdução da amostra. O ICP-MS, em especial, possui uma limitação quanto à introdução de amostras com alto teor de compostos orgânicos presentes, pois estes podem provocar a formação de depósitos de carbono nas partes do equipamento e a desestabilização ou extinção do plasma [50].

Devido ao alto conteúdo de compostos orgânicos em óleos vegetais e no biodiesel, frequentemente é necessário um pré-tratamento da amostra antes da análise. Entre os fatores que devem ser considerados nos procedimentos de pré-tratamento estão a técnica analítica a ser empregada, a natureza da amostra e as características e a concentração do analito. Além disso, a disponibilidade de equipamentos, de materiais e de reagentes e o custo associado a esta etapa devem ser avaliados [26].

O preparo de amostras viscosas e complexas, tais como amostras de combustíveis, em geral, não é uma tarefa simples. Os procedimentos de decomposição do diesel e biodiesel são aplicados para possibilitar a eliminação total ou parcial do conteúdo orgânico contido nas amostras antes da sua análise. A simplificação da matriz desses combustíveis diminui as possibilidades de interferências durante as medidas instrumentais e facilita a introdução da amostra. A matriz orgânica geralmente é convertida em soluções aquosas que podem ser, em princípio, analisadas por qualquer técnica espectrométrica e possibilitar a utilização de soluções de calibração aquosas [57, 58].

A utilização da digestão ácida assistida em microondas é um dos processos de decomposição da amostra e tem sido descrita como um assistente de sucesso para o preparo de amostras com alto teor de compostos orgânicos em química analítica. Ela tem sido usada para acelerar certas reações orgânicas, tais como hidrólise, e também para melhorar a dissolução de amostras [59, 60]. Para realizar a abertura das amostras através da radiação de microondas, geralmente aplica-se como reagentes  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , assim como suas misturas.

Utiliza-se sistema fechado para evitar perdas de compostos voláteis e também reduzir a quantidade de reagentes necessários para preparação de amostras e o risco de contaminação. Esse preparo de amostra promove a obtenção de uma solução translúcida, diferentemente dos processos realizados em vaso aberto, demonstrando que o carbono orgânico foi mais eficientemente removido [22]. Assim, alguns autores têm proposto o uso de digestão assistida por microondas para o pré-tratamento de amostras de biodiesel e óleo vegetais precursores do biodiesel [32, 61, 62]. Porém, este procedimento envolve muitas etapas de preparo, podendo aumentar as chances de contaminação. Além disso, a digestão ácida resulta na diluição da amostra, ampliando o limite de detecção o que é indesejável já que na maioria das amostras de diesel e biodiesel a concentração de metais presentes é relativamente baixa.

Outros procedimentos de preparo que podem ser aplicados a amostras de diesel e biodiesel incluem a emulsificação e microemulsificação. Devido às características físico-químicas e ao tamanho das gotículas em solução, podem-se estabelecer diferenças entre uma emulsão e uma microemulsão. As microemulsões são formadas a partir de microgotículas que são estabilizadas em micelas ou em vesículas produzidas pela dispersão de uma fase hidrofóbica, sem ou com presença de um surfactante. No caso de microemulsões sem surfactante, utiliza-se um co-solvente com a finalidade de homogeneizar o sistema, estabelecendo a ligação entre a fase aquosa e a fase orgânica. Em geral, as microemulsões são sistemas de três componentes termodinamicamente estáveis e apresentam-se em geral, como soluções transparentes, sendo uma técnica de preparo de amostra bastante simples. Assim, as calibrações com padrões aquosos inorgânicos sob a forma de microemulsão, em geral, podem ser utilizadas, a partir de otimizações preliminares [63, 68].

No caso de uma emulsão, pode-se identificar nitidamente um sistema de duas fases líquidas, compreendendo uma substância orgânica finamente dispersa na forma de gotículas micrométricas em uma porção aquosa, seja de óleo em água (o/w) ou água em óleo (w/o). A interação entre água e óleo é facilitada pela adição de um surfactante. Isto forma um sistema heterogêneo que contém a fase oleosa dispersa uniformemente na fase aquosa, permitindo a redução da viscosidade da solução, reduzindo a tensão superficial da água e tornando as características das emulsões semelhantes às de soluções aquosas [50, 56, 64]. A emulsão direta de amostras oleosas como o diesel e o biodiesel

com um surfactante em água permite agilidade no preparo das amostras e reduz o tempo de análise, tendo em vista que a matriz orgânica da amostra não precisa ser destruída. O procedimento de emulsificação da amostra foi utilizado por Chaves *et al.* [50] para a determinação de Co, Cu, Fe, Mn, Ni e V em amostras de diesel e biodiesel por ETV-ICP-MS. Ressalta-se que um vaporizador eletrotérmico foi utilizado, de modo a possibilitar a análise por ICP-MS.

O processo de introdução direta de amostra no atomizador constitui uma alternativa viável e é considerada uma técnica de introdução de amostra fácil e simples para análise de óleo cru, diesel e biodiesel, pois não requer diluição da amostra, apresenta baixo limite de detecção, permitindo análises mais rápidas e reduzindo o risco de contaminação ou perda de analito [69, 65]. Entretanto, a introdução direta de amostras de diesel e biodiesel para a determinação de metais traço por ET AAS apresenta problemas de ordem geral, relacionadas ao seu conteúdo orgânico e grande viscosidade da amostra. Outro problema relacionado a este procedimento de introdução de amostra é a necessidade de um amostrador para sólidos acoplado ao ET AAS e microbalança analítica, ou um amostrador para análise de sólidos automático, tornando o custo de análise mais elevado.

Um procedimento mais simples, fácil e rápido foi estudado para realizar a determinação de elementos traço em diesel B5 e biodiesel por HR-CS ET AAS, que consiste na diluição direta da amostra em solventes orgânicos. A diluição da amostra com um solvente apropriado, como xileno, tolueno, querosene, metil iso-butilcetona (MIBK), etanol, entre outros, podem superar os problemas associados à elevada viscosidade das amostras de óleo diesel e biodiesel, facilitando a introdução da amostra [22, 51, 55, 66]. O procedimento é atraente, pois é simples, rápido e não requer muitas etapas de preparo, evitando os riscos de contaminação.

Santos *et al.* [51], propuseram um método prático e rápido para a determinação simultânea de Ca, P, Mg, K e Na em biodiesel por ICP OES através de uma simples diluição da amostra em etanol. A calibração foi realizada com padrões inorgânicos em meio de etanol com adição de Y como padrão interno [51].

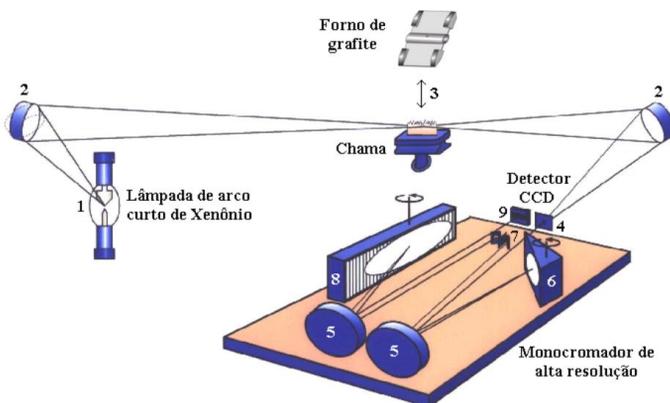
Ghisi *et al.* [67] utilizaram a solubilização do biodiesel em água com a adição de hidróxido de tetrametilamônio (TMAH) para a determinação de Cu e Fe por ET AAS. Esse procedimento possibilitou a redução do conteúdo orgânico das amostras, embora envolva diversas

etapas de preparo, que incluem tempo de aquecimento e sonificação. A calibração só foi possível com a adição de TMAH aos padrões aquosos, que levou a resultados com boa exatidão.

A espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ET AAS) foi a técnica escolhida para o desenvolvimento deste trabalho por permitir a introdução da amostra de maneira simples e permitir baixos limites de detecção. Alguns trabalhos na literatura reportam a utilização da técnica de ET AAS para a determinação de metais em amostras de biodiesel, demonstrando a boa aplicabilidade da técnica para análise dessas amostras [68-70]. [67, 68, 69]

### *1.5 Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS)*

Um novo conceito instrumental em espectrometria atômica foi desenvolvido por físicos do grupo de Becker-Ross, no ISAS, em Berlim. A técnica é conhecida como espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS), e consiste em uma remodelação dos espectrômetros que operavam com fontes de linha, começando pela fonte contínua de radiação, depois pelo espectrômetro com monocromador de alta resolução, chegando, finalmente, ao detector de dispositivo de carga acoplada. A Figura 1 representa esquematicamente o HR-CS AAS.



**Figura 1.** Representação esquemática do espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua: (1) Lâmpada de arco curto de xenônio – 190 a 850 nm, (2) Jogo de espelhos elípticos, (3) atomizador, (4) fenda do monocromador, (5) espelhos parabólicos, (6) prisma, (7) fenda intermediária, (8) rede echelle, (9) detector CCD.

Dentre as diferenças instrumentais do HR-CS AAS em relação a instrumentos convencionais, inclui-se a fonte contínua de radiação (1), que consiste em uma lâmpada de arco curto de xenônio de alta intensidade que emite uma radiação contínua desde 190 a 850 nm, um monocromador *double-echelle* (8) que fornece uma resolução em torno de 2,4 pm por pixel e um dispositivo com arranjo de carda acoplada como detector (9), cujos pixels (200 pixels fotossensíveis) são avaliados de maneira independente e simultânea [70, 71].

Vista como uma técnica extremamente promissora, a HR-CS AAS possui muitas vantagens que podem ser citadas, sendo as principais:

- Possibilidade de realizar determinações multielementares, com a utilização de um detector adequado;
- Melhor eficiência na razão sinal-ruído proporcionada pela alta intensidade de emissão da lâmpada de arco curto de xenônio;
- Melhor desempenho analítico na determinação de elementos traço em amostras de matriz complexa;

- Toda a região espectral na vizinhança da linha analítica pode ser visualizada, permitindo a avaliação de muitos efeitos, por exemplo, sobre a natureza do fundo causado pela matriz da amostra;
- O monocromador oferece uma alta resolução no intervalo espectral avaliado, melhor que 2 pm por pixel, em 200 nm;
- Correção automatizada para eventos que afetam todos os pixels do detector, como absorção molecular e outros fenômenos em banda larga como emissão do atomizador;
- O *software* armazena automaticamente todos os espectros gerados de cada medida de absorção, permitindo o acesso aos espectros 3D e transiente [72].

Uma das grandes vantagens atribuída à técnica de HR-CS AAS resulta do seu sistema de correção de fundo. A inigualável combinação de uma fonte contínua, um monocromador de alta resolução e um detector CCD viabiliza a avaliação do ambiente espectral tridimensionalmente e em alta resolução, promovendo ainda a separação temporal e espectral entre o sinal do fundo e o sinal atômico, desde que um *software* adequado seja utilizado. Isso facilita o desenvolvimento de métodos analíticos devido à grande quantidade de informações que são disponibilizadas [72].

Geralmente, 200 pixels são utilizados para avaliação do ambiente espectral. Entretanto, somente cerca de 1 – 3 são utilizados para fazer a medida do sinal de absorção atômica. Os outros 197 pixels podem ser empregados para avaliar a vizinhança da linha analítica e corrigir eventos espectrais indesejáveis, como a instabilidade do arco curto de xenônio ou a presença de fundo [70,73].

### 1.6 Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ET AAS)

Boris L’Vov, em 1959, desenvolveu um experimento que usava um forno de grafite baseado no modelo de King o qual era aquecido lentamente [74]. Ele sugeriu o uso de um forno de grafite como atomizador para absorção atômica, onde a amostra era depositada sobre um eletrodo de grafite [75], sendo o primeiro pesquisador a utilizar um forno eletricamente aquecido como atomizador e estabeleceu seus princípios teóricos [78].

Atualmente, os fornos de grafite são essencialmente baseados no forno de Massmann. O aquecimento resistivo do forno permite a aplicação de diferentes temperaturas em diferentes estágios, originando um programa de temperatura. Este programa é constituído geralmente de etapas de secagem, pirólise, atomização e limpeza. A secagem tem como função eliminar o solvente utilizado no preparo da amostra e nas soluções de calibração, e deve ser feita lentamente para evitar respingos da solução no atomizador. A pirólise é empregada para eliminar ao máximo possível a matriz da amostra sem que ocorra perda do analito, minimizando possíveis interferências durante a etapa de medida. A atomização é a etapa na qual a medida é realizada, sendo, portanto, responsável pela formação da nuvem de átomos. Finalmente, a limpeza tem como função eliminar qualquer resíduo da matriz ou do analito do interior do forno antes da leitura seguinte. Todas estas etapas ocorrem sob a presença de um fluxo de gás inerte, geralmente argônio, para eliminar os vapores gerados e com a finalidade de proteger do forno de grafite. Porém, na etapa de atomização o fluxo de gás é interrompido para aumentar o tempo de residência do analito no caminho óptico e, conseqüentemente, a sensibilidade da medida [78].

Os fornos de grafite que são utilizados em espectrometria de absorção atômica podem apresentar duas configurações distintas: aquecidos longitudinalmente ou aquecidos transversalmente. O aquecimento longitudinal do forno de grafite propicia uma boa sensibilidade, porém, devido à disposição do analito no interior do tubo, este modelo não propicia um ambiente termicamente homogêneo na etapa de vaporização/atomização, podendo o analito migrar para a extremidade mais fria do tubo, provocando a dispersão da nuvem atômica e eventuais processos de recombinação do átomo. Já o forno de grafite aquecido transversalmente com uma plataforma de grafite integrada proporciona uma atmosfera mais termicamente homogênea, sendo que a plataforma de grafite ajuda a manter o menor contato possível do analito com o tubo de grafite. Assim, o analito é aquecido por irradiação, sendo que toda a alíquota inserida no forno aquece igualmente ao mesmo tempo.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 *Objetivo geral*

Desenvolvimento de uma metodologia analítica sensível, exata, precisa e rápida para a determinação de alumínio, cobre, ferro e manganês em amostras de diesel B5 e biodiesel por HR-CS ET AAS, utilizando a diluição direta em etanol e n-propanol como estratégias de preparo de amostra.

### 2.2 *Objetivos específicos*

- Avaliar os parâmetros referentes ao procedimento de diluição das amostras de diesel e biodiesel em n-propanol e etanol, respectivamente;
- Desenvolver um programa de temperaturas adequado à determinação de Al, Cu, Fe e Mn, através da avaliação de curvas de pirólise e atomização para padrões aquosos, para as amostras de biodiesel diluídas em etanol e amostras de diesel B5 diluídas em n-propanol;
- Investigar modificadores químicos para a determinação de Al e Mn por HR-CS ET AAS;
- Investigar potenciais interferências inerentes ao procedimento analítico;
- Avaliar diferentes técnicas de calibração e definir a técnica adequada às determinações;
- Verificar a exatidão do método proposto através de testes de adição e recuperação, análise de materiais de referência certificados e comparação de resultados com metodologias distintas;
- Determinar Al, Cu, Fe e Mn em amostras de biodiesel proveniente de diferentes fontes e em amostras de diesel B5 comercializadas na cidade de Florianópolis.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Instrumentação

Para o desenvolvimento do trabalho foi usado um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua, modelo ContrAA 700 (Analytik Jena AG, Jena, Alemanha), constituído por um monocromador duplo, similar ao sistema descrito por Becker-Ross e colaboradores [70]. As medidas foram realizadas nos comprimentos de onda principais para Al, Cu, Fe e Mn, em 309,271 nm, 324,754 nm, 248,330 nm e 279,482 nm, respectivamente. O instrumento possui uma largura de banda por pixel variável para cada elemento. Para Al, Cu, Fe e Mn a largura de banda corresponde a 2,21, 1,94, 1,36 e 1,63 pm por pixel, respectivamente, de modo que a avaliação simultânea de 200 pixels corresponde a um intervalo espectral de aproximadamente  $\pm 0,2$  nm nas adjacências da linha analítica, em relação ao pixel central do detector CCD (pixel número 100). Os sinais de absorvância integrada para Al, Cu, Fe e Mn foram medidos sobre três pixels (pixel central  $\pm 1$ , ou CP  $\pm 1$ ), ou seja, a medida de absorvância foi obtida sobre um intervalo espectral de 6,63, 5,82, 4,08 e 4,89 pm, respectivamente.

Todos os experimentos foram realizados usando tubos de grafite eletrolítico com recobrimento pirolítico aquecidos transversalmente e plataforma integrada (“PIN”) com recobrimento de grafite pirolítico (Analytik Jena, Part No. 407-A81.025). A introdução da amostra foi realizada utilizando um amostrador automático para forno de grafite MPE-5 (Analytik Jena). Frascos de polipropileno (BD, Franklin Lakes, NJ, EUA) foram utilizados para o preparo das soluções para a curva de calibração e preparo de amostras.

Argônio com uma pureza de 99,996% (White Martins, São Paulo, Brasil) foi usado como gás de proteção e purga. O programa de temperatura do forno de grafite utilizado para a determinação de Al, Cu, Fe e Mn é apresentado na Tabela 1.

**Tabela 1.** Programa de temperatura para a determinação de Al, Cu, Fe e Mn em amostras de diesel e biodiesel por HR-CS ET AAS.

<b>Etapas</b>	<b>Temperatura / °C</b>	<b>Rampa / °C s<sup>-1</sup></b>	<b>Tempo de permanência / s</b>	<b>Vazão de Ar / L min<sup>-1</sup></b>
Secagem 1	90	5	20	2,0
Secagem 2	150	10	20	2,0
Secagem 3	300	10	10	2,0
Pirólise	1000	500	20	2,0
Atomização	2300 <sup>a</sup> /2500 <sup>b</sup>	1500	6	0
Limpeza	2550	500	4	2,0

<sup>a</sup> Temperatura para Cu, Fe e Mn.

<sup>b</sup> Temperatura para Al.

O programa de temperatura do forno de grafite foi composto por três etapas de secagem, uma etapa de pirólise, uma etapa de atomização e limpeza.

### 3.2 Reagentes

Foram usados reagentes de, no mínimo, grau analítico. A água com uma resistividade de 18,2 MΩ cm foi deionizada em um sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA). Ácido nítrico foi purificado pela destilação dupla em destilador de quartzo (Küner Analysentechnik, Rosenheim, Alemanha), com aquecimento abaixo do ponto de ebulição. As soluções de calibração de Al, Cu, Fe e Mn foram preparadas a partir de soluções estoque de 1000 mg L<sup>-1</sup> (Merck, Darmstadt, Alemanha). Como solvente para a diluição das amostras de biodiesel foi utilizado etanol de alta pureza (JT Baker, Cidade do México, México) e para a diluição das amostras de diesel foi utilizado o solvente n-propanol (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil), sem purificação adicional. Para o estudo de modificadores químicos foi utilizado nitrato de magnésio e misturas de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 2,5 g L<sup>-1</sup> (Merck) como modificadores químicos em solução. O Zr foi usado como modificador químico permanente para Al (em amostras de diesel B5 e biodiesel) e Mn (em diesel) e foi depositado termicamente sobre a plataforma de grafite do tubo, realizando-se 12 injeções de 40 µL da solução estoque 1000 mg L<sup>-1</sup> (SPEX- Eddison, NJ, USA). Para realizar a deposição do modificador químico permanente Zr foi aplicado o programa de temperatura apresentado na Tabela 2.

**Tabela 2.** Programa de temperatura para a deposição de 480 µg de Zr como modificador químico permanente sobre a plataforma de grafite por HR-CS ET AAS.

Etapas	Temperatura / °C	Rampa / °C s <sup>-1</sup>	Tempo de permanência / s	Vazão de Ar / L min <sup>-1</sup>
Secagem	130	5	30	2,0
Pirólise	300	30	20	2,0
Atomização	1000	50	10	0
Limpeza	2000	1000	3	2,0

### 3.3 Amostras

Foram analisadas 6 amostras de biodiesel de origem vegetal, provenientes de óleo de fritura, algodão, nabo forrageiro, mamona, soja e borra de soja. Quatro amostras de diesel B5 (adicionadas de 5% de biodiesel) comercializadas em postos de gasolina locais foram também analisadas, após coletadas em frascos de polipropileno. As amostras de diesel B5 serão, a partir deste ponto, nomeadas como comercial 1, comercial 2, comercial 3 e comercial 4.

Para realizar a verificação da exatidão, foram analisados dois materiais de referência certificados, de biodiesel de soja NIST 2772 e de sebo animal NIST 2773, provenientes do National Institute of Standards and Technology (Gaithersburg, EUA) e do Instituto Nacional de Metodologia (INMETRO).

### 3.4 Procedimento experimental

Para a análise do biodiesel, aproximadamente 0,5 g de cada amostra foi utilizada. Foram adicionados 1,0 mL de etanol às amostras e 25 µL de HNO<sub>3</sub> concentrado, resultando em uma concentração final de 0,14 mol L<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub> (que corresponde a 1% v/v), e avolumadas para um volume final de 2,5 mL.

O preparo das amostras para a determinação de Al e Mn em diesel B5 seguiu o mesmo procedimento mencionado para as amostras de biodiesel, mas utilizando n-propanol como diluente. Devido à maior concentração de Cu e Fe em algumas amostras de diesel B5, foram necessárias diluições de uma até cinco vezes maiores que a prevista

acima, antes da análise quantitativa. Os materiais de referência certificados foram preparados conforme os procedimentos realizados para as amostras de biodiesel.

Os procedimentos de preparo e os testes de recuperação foram realizados em triplicata, e as determinações foram realizadas com calibração com padrões aquosos para Cu, Fe e Mn em diesel e biodiesel. Para a determinação de Al nas amostras de biodiesel foi utilizada calibração com padrões inorgânicos em meio de etanol, e para as amostras de diesel B5 foi utilizada calibração com padrões inorgânicos em meio de n-propanol.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Preparo de amostra

O desenvolvimento do método teve início com as otimizações e testes para o preparo de amostra de biodiesel em meio de etanol e em meio de n-propanol. Testes preliminares não indicaram diferenças significativas na magnitude dos sinais analíticos obtidos em um ou outro solvente, mas observou-se que durante as etapas de pirólise e atomização a quantidade de fumaça liberada do forno de grafite era superior para as amostras preparadas em meio de n-propanol. O resultado obtido corrobora com o fato de este solvente ser menos volátil e conter mais carbono que etanol e, portanto, ser eliminado significativamente apenas na etapa de pirólise, pois a temperatura de ebulição do etanol é cerca de 78,5 °C e do n-propanol é cerca de 97,1 °C [76]. Optou-se por utilizar etanol para o preparo das amostras de biodiesel, principalmente devido à relação custo/benefício. Além disso, o etanol também pode ser obtido de fontes renováveis contribuindo para a preservação do meio ambiente.

Para as amostras de diesel B5 não foi possível realizar a diluição direta em etanol, uma vez que a separação de fases era observada poucos segundos após a mistura. A matriz orgânica do diesel é composta basicamente por hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos e aromáticos e, em menor quantidade, por substâncias cujas fórmulas químicas contêm átomos de enxofre, nitrogênio, metais, oxigênio etc. Esses hidrocarbonetos são formados por moléculas constituídas de 8 a 40 átomos de carbono nas suas estruturas químicas [77], o que torna essas moléculas mais apolares quando comparadas à matriz do biodiesel. Entretanto, não foi observada a separação de fases quando utilizado o n-propanol como solvente para a diluição do diesel B5, e optou-se pela diluição em n-propanol para a análise desta amostra.

## 4.2 Curvas de pirólise e atomização

### 4.2.1 Alumínio

A otimização do programa de temperatura do forno de grafite foi realizada inicialmente para padrão aquoso de Al, através de curvas de pirólise e atomização. Para analisar o comportamento do analito nas amostras de biodiesel e diesel B5, também foram realizadas curvas de pirólise e atomização para a amostra de biodiesel de borra de soja e diesel B5 comercial 2.

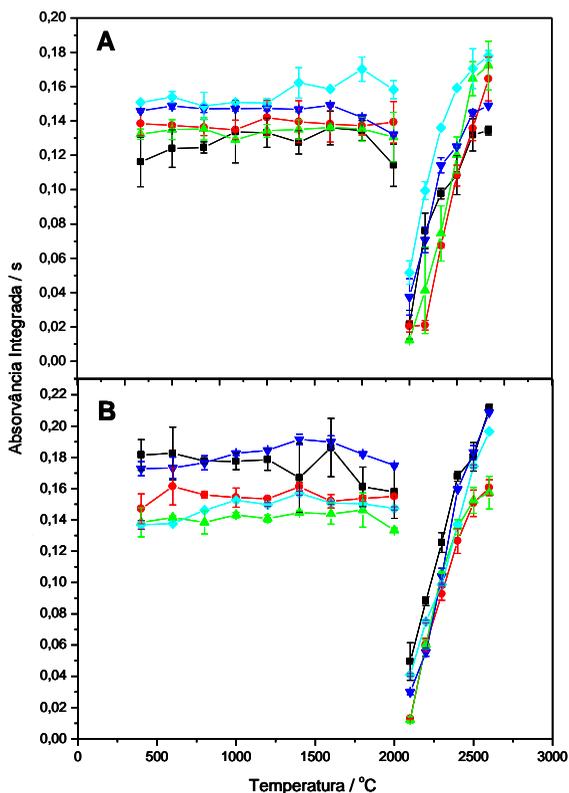
Devido ao teor orgânico das amostras de diesel B5 e biodiesel, foi necessário introduzir três etapas de secagem antes da pirólise. Estas etapas possuem um aquecimento relativamente brando, a fim de evitar que parte da amostra seja projetada nas paredes do tubo de grafite ou até mesmo nas janelas de quartzo, o que poderia ocasionar a perda do analito e prejudicaria a precisão das análises.

Curvas de pirólise e atomização foram realizadas utilizando padrão aquoso contendo  $20 \mu\text{g L}^{-1}$  de Al, padrão em meio de etanol, amostra de biodiesel e amostra de diesel B5 sem modificador químico a fim de investigar as temperaturas ótimas do forno de grafite para a determinação. Porém, observou-se que na ausência de modificador a repetitividade era seriamente comprometida, de modo que valores de RSD em torno de 10-15% eram tipicamente obtidos. Credita-se este fato ao mecanismo de atomização do Al, que pode envolver a formação de carbeto, sugerindo a interação significativa do analito com o grafite da plataforma, dificultando a atomização. A matriz do biodiesel é constituída basicamente por matéria orgânica oleaginosa, e assume-se que, apesar da decomposição ocorrer durante a etapa de pirólise, uma grande quantidade de carbono encontra-se disponível para interagir com Al. Entretanto, a interação direta com a plataforma pode acarretar em intercalação do carbeto formado na estrutura do grafite dificultando sua atomização, o que explicaria a baixa precisão observada.

Para tentar inibir a interação do Al livre com a estrutura de grafite da plataforma, diferentes modificadores químicos foram utilizados, com o intuito de melhorar a repetitividade entre as medidas. Alguns pesquisadores descreveram o uso de modificadores para a determinação de Al. Welz *et al.* [78] sugeriram a utilização de

Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ou da mistura Pd-Mg como modificadores químicos em solução para a determinação de Al por ET AAS. Pereira *et al.* [79] realizaram uma investigação apenas utilizando modificadores químicos permanentes depositados termicamente na plataforma do forno de grafite e identificaram o modificador Zr como sendo aquele que permitiu melhores resultados para a determinação de Al em amostras de água [79].

Sendo assim, o estudo de modificadores foi realizado através de curvas de pirólise e atomização utilizando-se 50 µg de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ou a mistura de 25 µg de Pd e igual quantidade de Mg no forno como modificadores químicos em solução. Foi avaliado, ainda, o desempenho de 480 µg de Zr termicamente depositados sobre a plataforma de grafite como modificador químico permanente. As curvas são mostradas na Figura 2, para o padrão inorgânico contendo 20 µg L<sup>-1</sup> (A) e amostras de biodiesel de borra de soja e diesel B5 comercial 2 (B).



**Figura 2.** (A): Curvas de pirólise ( $T_a=2500\text{ }^\circ\text{C}$ ) e atomização ( $T_p=1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) para padrão  $20\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$  de Al sem modificador ( $\blacksquare$ ), com  $25\text{ }\mu\text{g}$  de Pd-Mg ( $\bullet$ ), com  $50\text{ }\mu\text{g}$  de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  ( $\blacktriangle$ ), com  $480\text{ }\mu\text{g}$  de Zr 500 depositado termicamente ( $\blacktriangledown$ ) e padrão  $20\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$  Al em meio de etanol com  $480\text{ }\mu\text{g}$  de Zr como modificador permanente ( $\blacklozenge$ ). (B): Curvas de pirólise ( $T_a=2500\text{ }^\circ\text{C}$ ) e atomização ( $T_p=1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) para amostra de biodiesel de borra de soja sem modificador ( $\blacksquare$ ), com  $25\text{ }\mu\text{g}$  Pd-Mg ( $\bullet$ ), com  $50\text{ }\mu\text{g}$   $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  ( $\blacktriangle$ ), com  $480\text{ }\mu\text{g}$  Zr depositado termicamente ( $\blacktriangledown$ ) e amostra de diesel B5 comercial 2 com  $480\text{ }\mu\text{g}$  Zr ( $\blacklozenge$ ).

Na Figura 2, é possível observar que a precisão (barras de erro) obtida sem a adição do modificador químico é consideravelmente inferior às demais condições. Com a adição dos modificadores químicos em solução  $Mg(NO_3)_2$  e mistura de Pd e Mg, houve melhora na repetitividade entre as medidas, como pode ser observado. O uso de modificador químico permanente propiciou um pequeno ganho na sensibilidade e uma melhora significativa na precisão entre as medidas de absorvância. O recobrimento da plataforma utilizando 480  $\mu g$  de Zr mostrou ser a melhor condição para a determinação de Al por HR-CS ET AAS, além de fornecer ao tubo de grafite uma maior durabilidade, como é característico da maioria dos modificadores químicos. Portanto, todas as medidas de absorvância integrada para amostras e curvas de calibração para Al foram realizadas utilizando Zr como modificador químico permanente depositado sobre a plataforma de grafite. É notável, também, a semelhança entre os perfis das curvas de pirólise e atomização para diferentes amostras e sob diferentes condições, o que leva a crer que a presença de matrizes distintas não exerce influência significativa no comportamento térmico do analito.

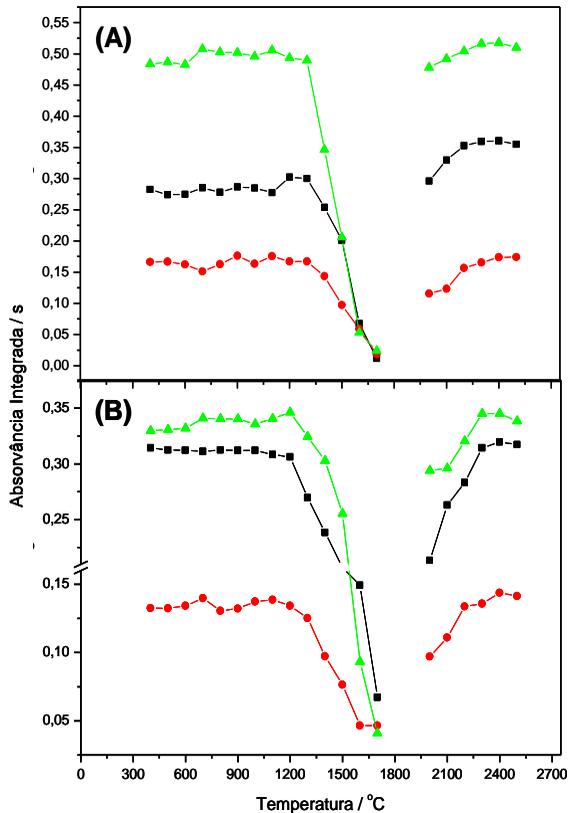
O Al é um elemento formador de compostos refratários [80], que incluem os carbetos e óxidos como o  $Al_2O_3$ , de alta estabilidade térmica e baixa volatilidade. Devido a essas características, foi observada nas temperaturas de pirólise uma alta estabilidade térmica, até aproximadamente 1800 °C, com pequeno declínio a partir de 1800 °C, inclusive para as curvas sem adição de modificador químico. Entretanto, o uso de temperaturas de pirólise superiores a 1000 °C não resultou em nenhum benefício adicional, pois a matriz do biodiesel, assim como a matriz do diesel, são completamente decompostas e volatilizadas em temperaturas inferiores a 1000 °C. O uso de temperaturas demasiadamente altas poderia, ainda, reduzir o tempo de vida útil do tubo de grafite. Adotou-se, então, a temperatura de compromisso de pirólise de 1000 °C.

As curvas de atomização possuem perfil ascendente, com aumento aproximadamente linear de sinal ao aumentar a temperatura gradativamente. Esse fenômeno também é atribuído às características do Al de ser um elemento formador de compostos refratários. Como um compromisso entre maior sensibilidade e manutenção de tempo de vida do tubo de grafite, a atomização foi mantida em 2500 °C.

#### 4.2.2 Cobre e ferro

Curvas de pirólise e atomização para Cu e Fe foram construídas, de forma semelhantemente ao descrito para Al, com o analito em solução aquosa e nas amostras de biodiesel e diesel B5. Na Figura 3 são apresentadas as curvas de pirólise e atomização para Cu (A) e Fe (B).

A Figura 3 permite observar que Cu e Fe possuem grande estabilidade térmica, sendo possível utilizar temperatura de pirólise de aproximadamente 1300 °C para Cu e 1200 °C para Fe, sem perda de analito durante esta etapa de pirólise. Mesmo sem o uso de modificadores químicos, boa repetitividade foi alcançada ( $RSD < 5\%$ ) e, semelhantemente ao descrito anteriormente para Al, o uso de temperatura de pirólise superior a 1000 °C não trouxe benefícios ao procedimento. Sendo assim, a temperatura de 1000 °C foi utilizada como temperatura de compromisso. Deve-se ressaltar que mesmo em temperaturas de pirólise baixa, como 300 – 400 °C, com a presença de alto teor de matéria orgânica proveniente da matriz da amostra dentro do atomizador ainda não pirolisada eficientemente, o sinal do analito não era significativamente prejudicado. Isso porque em HR-CS AAS há um poderoso sistema de correção de fundo que corrige automaticamente todos os eventos contínuos caracterizados como fenômenos de banda larga (que atingem vários pixels), como espalhamento de radiação causado por partículas ou absorção molecular.

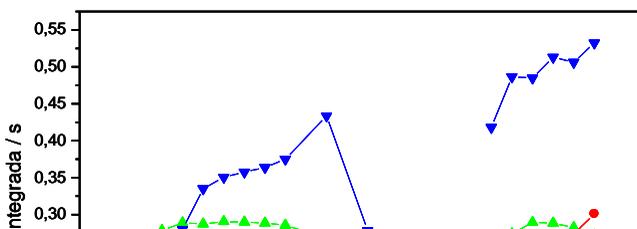


**Figura 3.** Curvas de pirólise (em  $T_a= 2200\text{ }^\circ\text{C}$ ) e atomização (em  $T_p= 1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) para amostra de biodiesel de mamona para Cu (A) e biodiesel de borra de soja para Fe (B) (—●—) e curvas para padrão aquoso (—■—)  $20\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$  para Cu e Fe e para amostra de diesel B5 comercial 2 (—▲—).

As curvas de atomização possuem um perfil ascendente para ambos os analitos e após a temperatura de  $2300\text{ }^\circ\text{C}$  o valor de absorvância integrada para ambos manteve-se praticamente estável, tanto em soluções aquosas como nas amostras. Assim, a temperatura selecionada de atomização foi de  $2300\text{ }^\circ\text{C}$  para Cu e Fe. Observa-se, semelhantemente ao descrito para Al, que a presença da matriz orgânica não exerce influência significativa sobre o comportamento térmico dos analitos, o que é característico de compostos termicamente estáveis como Cu e Fe.

#### 4.2.3 Manganês

As curvas de pirólise para Mn, mostradas na Figura 4, mostram que o elemento se manteve estável termicamente até aproximadamente 1000 °C, com queda gradual de sinal em temperaturas superiores para padrão aquoso de Mn e amostra de biodiesel em meio de etanol. Porém, quando a mesma curva de pirólise foi construída utilizando a amostra de diesel B5 em meio de n-propanol foi verificado um fenômeno intrigante. Conforme aumentava-se o valor da temperatura de pirólise e atomização, a absorvância integrada da amostra aumentava gradativamente, o que não foi observado nos casos anteriores. Mesmo aumentando a temperatura da etapa de limpeza o sinal de absorvância continuava aumentando a cada injeção de amostra. Esse fenômeno também foi observado na otimização da temperatura de atomização, sendo que no início das análises eram obtidos sinais de absorvância próximas a 0,25 s e ao final da curva de atomização a absorvância integrada para a amostra chegava a 0,5 s.



**Figura 4.** Curvas de pirólise ( $T_a = 2200\text{ }^\circ\text{C}$ ) e atomização ( $T_p = 1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) para padrão aquoso de Mn  $5\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$  (—■—), amostra de biodiesel de mamona (—●—), amostra B5 comercial 2 enriquecida com  $6\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$  de Mn utilizando  $480\text{ }\mu\text{g}$  de Zr (—▲—) e amostra diesel B5 comercial 2 enriquecida com  $6\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$  de Mn sem modificador químico (—▼—).

Este comportamento é altamente sugestivo de efeito de memória, em que o analito se acumula na estrutura do grafite após a execução do programa de temperaturas e é gradativamente liberado para a fase gasosa em análises subseqüentes, ocasionando sinais erroneamente altos. Para verificar e comprovar esta hipótese, fez-se a verificação da absorvância do tubo de grafite após a introdução de n-propanol, apenas, e surpreendentemente foi obtido um sinal de absorvância superior a 1,6 s, mesmo sem a presença de analito. Comprovava-se, então, o efeito de memória, neste caso associado exclusivamente ao uso de n-propanol, que comprometeria a determinação de Mn nas amostras de diesel B5. Acredita-se que o n-propanol seja capaz de infiltrar-se nos poros da plataforma de grafite, conduzindo o Mn da fase condensada para o interstício do grafite, provocando o acúmulo do metal e conseqüentemente o efeito de memória. A situação é agravada pela capacidade de formar carbetos, inerente ao Mn submetido a altas temperaturas. Entretanto, uma explicação mais detalhada certamente iria requerer um estudo mais aprofundado sobre o mecanismo de atomização do Mn em presença de solventes orgânicos, como o n-propanol, o que foge aos objetivos deste trabalho.

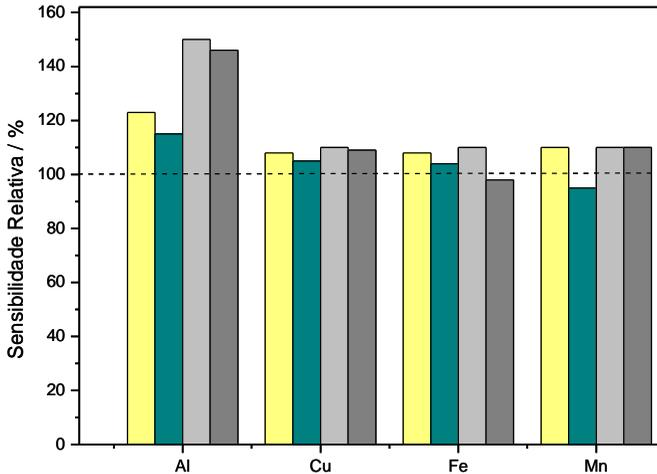
Visando contornar esta dificuldade, reduzindo o efeito de memória, foi necessária a utilização de um modificador químico formador de carbeto capaz de inibir a migração do Mn para o interstício do carbono da plataforma de grafite e a interação entre sítios reativos do grafite com o analito. Curvas de pirólise e atomização foram realizadas para a amostra da diesel B5 usando 480 µg de Zr termicamente depositado como modificador químico permanente e bons resultados foram obtidos, reduzindo o efeito de memória a níveis aceitáveis e levando a precisão (medida pelo RSD) a níveis inferiores a 5%. Por fim, as temperaturas selecionadas para pirólise e atomização de Mn foram 1000 °C e 2300 °C, respectivamente. A determinação de Mn em diesel B5 comercial foi realizada utilizando 480 µg de Zr como modificador químico permanente, enquanto que para a determinação em biodiesel não foi necessário o uso de modificador, uma vez que o efeito de memória não foi observado.

#### *4.2 Parâmetros de mérito*

Após o estudo das condições ótimas do programa de temperatura para os diferentes analitos nas soluções de calibração e nas amostras, avaliou-se as técnicas de calibração com padrões aquosos, em meio de etanol, em meio de n-propanol e a calibração por adição de analito, visando determinar o procedimento mais adequado para quantificação. A sensibilidade relativa obtida com os diferentes processos de calibração para cada um dos analitos é mostrado na Figura 5, usando a sensibilidade obtida com as diferentes técnicas de calibração, mantendo a calibração com padrões aquosos como referência.

As curvas de calibração foram realizadas todas no mesmo dia e sob as mesmas condições de análise. Os resultados obtidos para a curva em meio de etanol e por adição de analito comparadas com a curva de calibração obtida através de padrões aquosos para os analitos Cu, Fe e Mn demonstram que não houve diferença significativa de sensibilidade, já que esta foi inferior a 10%. Deve-se ressaltar que a sensibilidade obtida através de calibração por adição de analito é bastante semelhante à sensibilidade obtida utilizando-se calibração com padrões aquosos, indicando que esta última poderia ser utilizada para uma determinação livre de interferências. Portanto, a curva de calibração utilizando

padrões aquosos foi empregada para as determinações de Cu, Fe e Mn em biodiesel sem comprometer a exatidão das determinações.



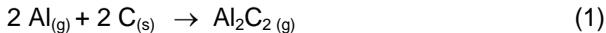
**Figura 5.** Sensibilidades relativas obtidas através de diferentes técnicas de calibração para a determinação de Al, Cu, Fe e Mn em amostras de biodiesel e diesel por HR-CS ET AAS. Barra amarela: calibração usando padrões etanólicos; barra verde: calibração por adição de analito em biodiesel; barra cinza claro: calibração usando padrões em n-propanol; barra cinza escuro: calibração por adição de analito em diesel. A linha tracejada indica a sensibilidade obtida utilizando-se calibração com padrões aquosos, usada como referência.

Para Al, entretanto, foi verificada diferença significativa na inclinação das curva de calibração, chegando a valores superiores a 18% comparando a calibração com padrões em meio aquoso e em meio de etanol, e sensibilidade superior a 33% quando comparada a obtida com calibração com padrões em meio de n-propanol. Este fato impossibilitou realizar a calibração com padrões em meio aquoso para a análise de diesel B5 e biodiesel. A sensibilidade da curva em meio aquoso ficou inferior à das curvas de adição de analito e com padrões inorgânicos em meio de etanol e n-propanol.

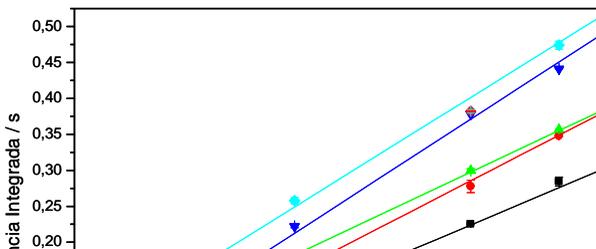
Esse fato é consequência do mecanismo de atomização do Al, que passa pela formação de carbetos [78]. A matriz do diesel e do biodiesel, bem como o solvente etanol e n-propanol, disponibilizam uma quantidade considerável de carbono para o analito, podendo ocasionar

esse aumento de sensibilidade no momento da atomização. Tais resultados parecem estar de acordo com expectativa, pois como a força de ligação entre o Al e do carbono é moderadamente alta ( $280 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) [81], a atomização de Al a partir de soluções contendo carbono deverá ter eficiência distinta quando comparada com a atomização a partir das soluções aquosas.

A formação de carbetos foi estudada por diversos pesquisadores e em uma das reações sugeridas por L'vov [78] há a formação do carbeto de alumínio seguida pela atomização do analito, conforme Equação 1 e 2.



As curvas de calibração para Al utilizando  $480 \mu\text{g}$  de Zr como modificador químico permanente com diferentes técnicas de calibração são apresentadas na Figura 6. As curvas de calibração com padrões em meio de n-propanol e adição de analito em diesel B5 apresentaram as maiores sensibilidades. Esse fato pode estar associado à matriz do diesel e ao solvente n-propanol, que disponibilizam uma quantidade considerável de carbono para o analito podendo acarretar esse acréscimo na sensibilidade do alumínio no momento da atomização. Ressalta-se, entretanto, que a diferença de sensibilidade observada para a curva de calibração com padrões alcoólicos e para as curvas com adição de analito, para diesel e biodiesel, foi inferior a 8%, demonstrando que a calibração com padrões alcoólicos é eficiente.



**Figura 6.** Curvas de calibração para Al obtidas por HR-CS ET AAS sob diferentes condições: utilizando soluções aquosas (—■—), soluções em meio de etanol (—●—), adição de analito em amostra de biodiesel de soja (—▲—), soluções em meio de n-propanol (—▼—) e adição de analito em amostra de diesel B5 comercial 2 (—◆—).

Após a definição das curvas de calibração em meio alcoólico para Al e com padrões aquosos para Cu, Fe e Mn, os parâmetros de mérito do método foram determinados e estão apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Parâmetros de mérito obtidos para a determinação de Al, Cu, Fe e Mn em amostras de diesel B5 e biodiesel por HR-CS ET AAS.

Parâmetros	Al	Cu	Fe	Mn
Faixa de calibração / $\mu\text{g L}^{-1}$	5 – 50	5 – 40	5 – 40	2 – 10
Sensibilidade / $\text{s pg}^{-1}$	* $3,2 \times 10^{-4}$ ** $3,9 \times 10^{-4}$	$9,3 \times 10^{-4}$	$8,5 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-3}$
$R^2$	0,9991	0,9999	0,9999	0,9989
LOQ / $\text{ng g}^{-1}$	13	10	6	3
RSD / %	1 – 5	1 – 5	2 – 6	2 – 7
$m_0$ / pg	*14 / **11	5	5	2

\* Dados para a determinação de Al em biodiesel diluído em etanol

\*\* Dados para a determinação de Al em diesel B5 diluídos em n-propanol

O limite de detecção foi calculado como sendo três vezes o desvio padrão obtido de 10 leituras consecutivas do branco, dividido pela inclinação da curva de calibração (coeficiente angular) e o limite de quantificação (LOQ) é 3,3 vezes o valor do LOD. O LOD do instrumento é dado em  $\mu\text{g L}^{-1}$  e o do método em  $\text{ng g}^{-1}$ . Ambos os

métodos apresentaram uma boa linearidade ( $R > 0,999$ ), LOQ inferiores a  $13 \text{ ng g}^{-1}$  e uma boa precisão com RSD menores que 7%, adequados para as determinações no biodiesel.

A massa característica ( $m_0$ ) é a massa do elemento que produz 1% de absorção ou 99% de transmitância, o que corresponde a uma absorvância integrada de 0,0044 s. Ela é determinada pela razão entre 0,0044 e a inclinação da curva de calibração e serve para testar as condições de operação do instrumento, comparando-se a massa característica obtida com a fornecida pelo fabricante ou pela literatura [78]. Comparada a massa característica desses métodos com a massa característica fornecida pelo fabricante, observou-se uma pequena variação entre elas, inferior a 10%, o que é aceitável (desvios de até 20% são toleráveis).

### 4.3 Verificação da exatidão

Recentemente, o National Institute of Standards and Technology (NIST) introduziu dois materiais de referência certificados para o biodiesel (NIST 2772 e NIST 2773). No entanto, as concentrações dos analitos estudados não estão certificadas, e as concentrações determinadas para Cu e Fe nas amostras certificadas estão abaixo dos limites de detecção do método utilizado pelo NIST, que são até duas ordens de grandeza maiores do que os limites de detecção obtidos pelo procedimento proposto neste trabalho. Entretanto, os materiais de referência certificados foram analisados, sendo possível determinar Cu e Fe nas amostras. Os valores encontrados para Cu e Fe estão abaixo do limite de quantificação do método desenvolvido pelo NIST, cujo LOQ é  $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$  para Cu e Fe, cerca de 20 vezes maior que o LOQ obtido nesse trabalho, confirmando a boa sensibilidade do método proposto. Para os elementos Al e Mn não há valores certificados e os valores obtidos pelo método proposto estão abaixo do limite de quantificação do método.

Os resultados da análise das amostras NIST 2772 e NIST 2773 são apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Resultados obtidos para a determinação de Al, Cu, Fe e Mn em amostras de referência certificada biodiesel de soja (NIST 2772) e de sebo animal (NIST 2773); média em  $\mu\text{g g}^{-1}$   $\pm$  intervalo a um nível de confiança de 95% ( $n = 3$ ).

Amostras	Al	Cu	Fe	Mn
Soja (NIST 2772)	<0,013	$0,03 \pm 0,006$	$0,063 \pm 0,006$	< 0,003
Sebo Animal (NIST 2773)	< 0,013	< 0,01	$0,014 \pm 0,0006$	< 0,003

Para realizar a avaliação da exatidão e precisão do método proposto para todos os analitos investigados, foram realizados testes de adição e recuperação em amostras de diesel B5 e biodiesel. As concentrações de analito adicionadas às amostras provinham de padrão inorgânico, cujas concentrações eram conhecidas.

Os testes resultaram em boa exatidão e precisão, expressa como RSD. Os valores de recuperação obtidos para Al, Cu, Fe e Mn em amostras de biodiesel apresentaram-se entre 90-105%, 95-105%, 99-106% e 96-108% respectivamente. Os valores de recuperação obtidos para Al, Cu, Fe e Mn em amostras de diesel B5 estiveram entre 98-107%, 95-106%, 103-112% e 100-109%, respectivamente. Estes valores são aceitáveis e mostram que o método é eficiente e adequado para análise de amostras de diesel B5 e biodiesel por HR-CS AAS. Os valores detalhados obtidos a partir dos testes de adição e recuperação são apresentados nas Tabelas 5 e 6, para as amostras de biodiesel e diesel B5, respectivamente.

## Resultados e discussões

**Tabela 5.** Resultados de testes de adição e recuperação obtidos para a determinação de Cu e Mn em biodiesel de algodão e para Al e Cu em biodiesel de óleo de fritura; média em  $\mu\text{g g}^{-1} \pm$  intervalo a um nível de confiança de 95% ( $n = 3$ ).

Al			Cu			Fe			Mn		
Adicionado	Recuperado	%	Adicionado	Recuperado	%	Adicionado	Recuperado	%	Adicionado	Recuperado	%
0	0,051 ± 0,005	-	0	0,010 ± 0,002	-	0	0,030 ± 0,005	-	0	0,004 ± 0,001	-
0,050	0,090 ± 0,002	90	0,020	0,028 ± 0,001	95	0,050	0,082 ± 0,004	101	0,008	0,013 ± 0,0004	108
0,100	0,158 ± 0,004	105	0,040	0,042 ± 0,002	105	0,100	0,129 ± 0,004	99	0,016	0,015 ± 0,0008	96
0,150	0,198 ± 0,004	99	0,080	0,082 ± 0,002	103	0,150	0,191 ± 0,005	106	0,024	0,026 ± 0,001	107

## Resultados e discussões

**Tabela 6.** Resultados de testes de adição e recuperação obtidos para a determinação de Al, Cu, Fe e Mn em diesel B5 comercial 4; média em  $\mu\text{g g}^{-1} \pm$  intervalo a um nível de confiança de 95% ( $n = 3$ ).

Al			Cu			Fe			Mn		
Adicionado	Recuperado	%									
0	0,116 ± 0,014	-	0	0,109 ± 0,001	-	0	0,147 ± 0,020	-	0	< 0,002	-
0,050	0,163 ± 0,011	98	0,050	0,169 ± 0,006	106	0,050	0,222 ± 0,013	112	0,020	0,020 ± 0,002	100
0,100	0,219 ± 0,037	101	0,100	0,212 ± 0,023	101	0,100	0,272 ± 0,014	110	0,040	0,037 ± 0,005	108
0,200	0,337 ± 0,064	107	0,150	0,246 ± 0,022	95	0,150	0,305 ± 0,029	103	0,060	0,055 ± 0,005	109

Além da análise das amostras certificadas e testes de adição e recuperação, a exatidão do procedimento foi também verificada por comparação com os resultados publicados anteriormente para as mesmas amostras de biodiesel utilizando o procedimento proposto por Ghisi e colaboradores [67], que descreveram a determinação de apenas Cu e Fe em amostras de biodiesel. Estes resultados podem ser vistos na Tabela 7.

Os resultados mostram que uma boa concordância, para um nível de confiança estatística de 95%, foi obtida para Cu e Fe, de acordo com os resultados anteriormente publicados por Ghisi e colaboradores [67] como comprovado pelo teste t pareado entre duas médias experimentais.

#### *4.4 Aplicação analítica*

O método proposto foi aplicado para a análise de seis amostras de biodiesel provenientes de diferentes sementes oleaginosas, utilizando-se as condições estabelecidas, após diluição da amostra de biodiesel com etanol. Os valores determinados para Al, Cu, Fe e Mn estão apresentados na Tabela 7.

## Resultados e discussões

**Tabela 7.** Concentrações obtidas para Al, Cu, Fe e Mn em amostras de biodiesel por HR-CS AAS; média em  $\mu\text{g g}^{-1} \pm$  intervalo a um nível de confiança de 95% ( $n = 3$ ).

Amostras	Al	Cu		Fe		Mn
	Determinado	Determinado	Referência*	Determinado	Referência*	Determinado
<b>Nabo</b>	$0,038 \pm 0,006$	$0,194 \pm 0,005$	$0,182 \pm 0,011$	$5,180 \pm 0,800$	$4,940 \pm 0,650$	$0,012 \pm 0,0006$
<b>Fritura</b>	$0,051 \pm 0,05$	$0,020 \pm 0,004$	$< 0,046$	$0,030 \pm 0,005$	$< 0,073$	$< 0,003$
<b>Soja</b>	$0,040 \pm 0,005$	$< 0,010$	$< 0,046$	$0,023 \pm 0,001$	$< 0,073$	$< 0,003$
<b>Borra de Soja</b>	$0,148 \pm 0,009$	$0,126 \pm 0,001$	$0,130 \pm 0,004$	$0,086 \pm 0,004$	$0,086 \pm 0,006$	$< 0,003$
<b>Mamona</b>	$0,130 \pm 0,017$	$0,015 \pm 0,001$	$< 0,046$	$1,480 \pm 0,183$	$1,350 \pm 0,160$	$0,037 \pm 0,004$
<b>Algodão</b>	$0,044 \pm 0,002$	$0,010 \pm 0,002$	$< 0,046$	$0,029 \pm 0,001$	$< 0,073$	$0,004 \pm 0,001$

\*Extraído da ref. [67]

As amostras de biodiesel analisadas apresentaram concentrações de Al entre 0,038 e 0,148  $\mu\text{g g}^{-1}$  nas amostras de biodiesel de nabo e borra de soja, respectivamente. As concentrações de Cu obtidas para as amostras ficaram entre 0,010 e 0,194  $\mu\text{g g}^{-1}$  para as amostras de biodiesel de algodão e nabo forrageiro, respectivamente. A concentração de Cu na amostra de biodiesel de soja foi determinada como abaixo do LOQ.

Para Fe, todas as amostras apresentaram concentrações acima do limite de detecção. A amostra de biodiesel de nabo forrageiro apresentou a maior concentração de Fe com 5,183  $\mu\text{g g}^{-1}$  e a amostra de biodiesel de soja apresentou a menor concentração de Fe com 0,023  $\mu\text{g g}^{-1}$ . As concentrações de Fe foram bastante elevadas em duas das amostras, uma vez que este elemento é muito abundante na crosta terrestre, a contaminação da amostra durante a produção do biodiesel não deve ser desconsiderada, já que o biodiesel é submetido a diversos processos antes da obtenção do produto final.

Para Mn, apenas nas amostras de biodiesel de algodão, nabo forrageiro e mamona as concentrações puderam ser determinadas. A determinação de Mn nas demais amostras de biodiesel não foi possível, pois as concentrações foram inferiores ao LOQ.

Como mostrado na Tabela 7, as concentrações dos analitos são bastante baixas, exigindo uma técnica com alta capacidade de detecção, como a utilizada neste trabalho. A maioria das concentrações está em torno de algumas dezenas de  $\text{ng g}^{-1}$ . É interessante notar que as concentrações mais baixas para os analitos estudados foram encontradas na amostra de biodiesel proveniente de óleo de soja, o que pode estar relacionado com as concentrações elementares no solo e na água onde o vegetal foi cultivado.

A aplicação do método proposto para amostras de diesel utilizaram o diesel B5, já que o biodiesel puro ainda não é comercializado, apenas em misturas com o diesel comercial. Os resultados obtidos para as concentrações de Al, Cu, Fe e Mn em amostras de diesel B5 estão apresentados na Tabela 8.

**Tabela 8.** Resultados obtidos para Al, Cu, Fe e Mn em amostras de diesel comercial adquiridas em diferentes postos de combustível da cidade de Florianópolis; média em  $\mu\text{g g}^{-1} \pm$  intervalo a um nível de confiança de 95% ( $n = 3$ ).

Diesel	Al	Cu	Fe	Mn
<b>Comercial 1</b>	$0,169 \pm 0,015$	$0,097 \pm 0,003$	$1,403 \pm 0,052$	$0,013 \pm 0,0002$
<b>Comercial 2</b>	$0,116 \pm 0,014$	$0,337 \pm 0,022$	$0,271 \pm 0,024$	$< 0,003$
<b>Comercial 3</b>	$< 0,013$	$0,448 \pm 0,010$	$4,192 \pm 0,126$	$0,014 \pm 0,002$
<b>Comercial 4</b>	$0,032 \pm 0,003$	$0,110 \pm 0,001$	$0,148 \pm 0,020$	$< 0,003$

Para a determinação de Al nas amostras de diesel B5 os valores situaram-se entre  $0,032$  e  $0,169 \mu\text{g g}^{-1}$ . A concentração de Al na amostra de diesel B5 comercial 3 situou-se abaixo do LOQ. Todas as concentrações de Cu e Fe obtidas para as amostras de diesel ficaram acima do LOQ do método. Para Cu as concentrações apresentaram valores entre  $0,097$  e  $0,448 \mu\text{g g}^{-1}$ . Para Fe, a amostra de diesel B5 comercial 3 apresentou a maior concentração com  $4,192 \pm 0,126 \mu\text{g g}^{-1}$  e a amostra de diesel B5 comercial 4 apresentou a menor concentração de Fe com  $0,148 \pm 0,020 \mu\text{g g}^{-1}$ .

As concentrações de Mn obtidas para as amostras de diesel B5 comercial 1 e comercial 3 situaram-se muito próximas,  $0,013$  e  $0,014 \mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente. As demais amostras de diesel B5 comercial apresentaram concentrações inferiores ao LOQ.

Os distribuidores das amostras de diesel B5 não informaram a origem da matéria-prima utilizada para a produção do biodiesel que foi misturado ao diesel comercial, alegando sigilo comercial.

Foi possível observar que as concentrações dos metais presentes nas amostras de diesel B5, em geral, foram superiores aos valores encontrados nas amostras de biodiesel, embora com algumas exceções. Isto corrobora com o fato de o biodiesel ser considerado uma fonte energética mais “limpa”, pelo menos para estes metais. Entretanto, uma avaliação geral das amostras analisadas indicou que de fato o biodiesel

ainda não pode ser considerado um combustível completamente livre de metais quando comparado ao diesel. Acredita-se que a concentração de metais em diesel e biodiesel, além de relacionada aos processos de obtenção e extração, dependem também de fatores como transporte, armazenamento e distribuição.

## 5 CONCLUSÕES

O procedimento de preparação de amostras proposto demonstrou ser muito rápido e extremamente simples, exigindo apenas a mistura da amostra de diesel B5 e biodiesel com n-propanol e etanol, respectivamente, à temperatura ambiente. Desta forma, puderam-se evitar procedimentos complicados de preparo de amostra, como digestão, que frequentemente necessitam de ácidos fortes e aquecimento. Além disso, a diluição das amostras com n-propanol e etanol é menos propensa à contaminação e, se necessário, os solventes orgânicos podem ser facilmente purificados e a diluição pode ser facilmente ajustada à concentração esperada dos elementos de interesse. O procedimento analítico é preciso, exato e permitiu a determinação dos elementos na maioria das amostras de diesel e biodiesel. O uso de Zr como modificador permanente mostrou-se necessário à determinação de Al em diesel e biodiesel e à determinação de Mn em diesel, permitindo melhor repetitividade e redução de efeitos de memória. Os demais elementos não requereram uso de modificador, o que simplifica ainda mais o procedimento. A calibração pôde ser conduzida com padrões aquosos para Cu, Fe e Mn, ao passo que soluções de calibração em n-propanol e etanol são necessárias para a determinação de Al em amostras de diesel B5 e biodiesel, respectivamente. As concentrações encontradas dos elementos estudados nas amostras de biodiesel fabricado a partir de diferentes matérias-primas foram, em geral, muito baixas. O procedimento proposto pode certamente ser aplicado para a determinação de outros elementos em biodiesel. Baixos limites de quantificação e a boa recuperação dos analitos demonstraram que o método desenvolvido é uma excelente ferramenta para a determinação de Al, Cu, Fe e Mn em amostras de diesel B5 e biodiesel.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. E. L. Rovere, M. Obemaier, Alternativa Sustentável? Scientific American Brasil. Edição especial, 32, 2009, p. 68-75.
2. P. A. Z. Suarez, S. M. P. Meneguetti, 70º Aniversário do Biodiesel em 2007: Evolução Histórica e Situação Atual no Brasil. Química Nova, 30, 8, 2007, p. 2068-2071.
3. L. P. Ramos, H. M. Wilhelm, Current status of biodiesel development in Brazil. Applied Biochemistry and Biotechnology, Totowa, NJ, USA, 121-124, 2005, p. 807-820.
4. M. Balat, Production of biodiesel from vegetable oils: A survey. Energy Sources, Part A, 29, 2007, p. 895-913.
5. F. M. Vichi, M. T. C. Mansor. Energia, meio ambiente e economia: o Brasil no contexto mundial. Química Nova, 32, 3, 2009, p. 757-767.
6. P. Benjumea, J. Agudelo, A. Agudelo, Basic properties of palm oil biodiesel-diesel blends. Fuel, 87, 2008, p. 2069-2075.
7. A. Demirbas, BIODIESEL: A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines. Londres: Springer-Verlag, 4, 2008, p. 114-118.
8. M. S. Graboski; R. L. McCormick, Combustion of Fat and Vegetable Oil Derived Fuels in Diesel Engines. Progress in Energy and Combustion Science. 24, 2, 1998, p. 125-164.
9. G. Knothe; J. V. Gerpen; J. Krahl; L. P. Ramos, Manual de Biodiesel. São Paulo: Edgard Blücher, 4, 2006, p. 41-5.
10. P. T. Vasudevan, M. Briggs, Biodiesel production - current state of the art and challenges. Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology, 35, 2008, p. 421-430.
11. BRASIL. Decreto n. 5.297, de 6 de janeiro de 2004. Dispõe sobre os coeficientes de redução das alíquotas da Contribuição para o PIS/PASEP e da COFINS incidentes na produção e na comercialização

de biodiesel, sobre os termos e as condições para a utilização das alíquotas diferenciadas, e dá outras providências. Ministério de Minas e Energia, 2004.

12. A. Demirbas, Recent developments in biodiesel fuels. *International Journal of Green Energy*, 4, 2007, p. 15-26.

13. A. C. Pinto, L. L. N. Guarieiro, M. J. C. Resende, N. M. Ribeiro, E. A. Torres, W. A. Lopes, Biodiesel: an Overview. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 16, 2005, p. 1313-1330.

14. S. Bhattacharyya, C. S. Reddy, Vegetable Oils as Fuels for Internal Combustion Engines: a Review. *Journal of Agriculture Engineering Resources*. 57, 1994, p. 157-166.

15. D. Altiparmak, A. Keskin, A. Koca, M. Guru, Alternative fuel properties of tall oil fatty acid methyl ester-diesel fuel blends. *Bioresource Technology* , 98, 2007, p. 241-246.

16. S. M. Correa, G. Arbilla, Aromatic hydrocarbons emissions in diesel and biodiesel exhaust. *Atmospheric Environment*, 40, 2006, p. 6821-6826.

17. L. Turrio-Baldassarria, C. L. Battistelli, L. Contia, R. Crebellia, B. Berardisa, A. L. Iamicelia, M. Gambinob, S. Iannaccone, Emission comparison of urban bus engine fueled with diesel oil and 'biodiesel' blend. *Science of the Total Environmental*, 327, 2004, p. 147-162.

18. M. A. Fazal, A. S. M. A. Haseeb, H. H. Masjuki, Comparative corrosive characteristics of petroleum diesel and palm biodiesel for automotive materials. *Fuel Processing Technology*, 91, 2010, p. 1308-1315.

19. S. Kaul, R. C. Saxena, A. Kumar, M. S. Negi, A. K. Bhatnagar, Corrosion behavior of biodiesel from seed oils of Indian origin on diesel engine parts, *Fuel Processing Technology*, 88, 2007, p. 303-307.

20. E. S. Chaves, E. J. dos Santos, R. G. O. Araujo, J. V. Oliveira, V. L. A. Frescura, A. J. Curtius, Metals and phosphorus determination in vegetable seeds used in the production of biodiesel by ICP OES and ICP-MS. *Microchemical Journal (Print)*, 2010, p. 71-76.
21. RESOLUÇÃO No 6, DE 16 DE SETEMBRO DE 2009. Estabelece em cinco por cento, em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, de acordo com o disposto no art. 2o da Lei no 11.097, de 13 de janeiro de 2005.
22. F. G. Lepri, E. S. Chaves, M. A. Vieira, A. S. Ribeiro, A. J. Curtius, L. C. C. Oliveira, R. C. Campos, Determination of trace elements in vegetable oils and biodiesel by atomic spectrometric techniques – A Review, *Applied Spectroscopy Reviews*, **DOI:** 10.1080/05704928.2010.529628.
23. R. Ansari, T. G. Kazi, M. K. Jamali, M. B. Arain, M. D. Wagan, N. Jalbani, H. I. Afridi, A. Q. Shah, Variation in accumulation of heavy metals in different varieties of sunflower seed oil with the aid of multivariate technique. *Food Chemistry*, 115, 2009, p. 318–323.
24. F. Ma, M. A. Hanna, Biodiesel Production: a Review. *Bioresource Technology*, 70, 1999, p. 1-15.
25. J. M. Marchetti, V. U. Miguel, A. F. Errazu, Possible Methods for Biodiesel Production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 11, 2007, p. 1300-1311.
26. M. G. A. Korn, D. S. S. Santos, B. Welz, M. G. R. Vale, A. P. Teixeira, D. C. Lima, S. L. C. Ferreira, Atomic Spectrometric Methods for the Determination of Metals and Metalloids in Automotive Fuels: a Review. *Talanta*. 73, 2007, p.1-11.
27. A. R. P. Ambrozin, S. E. Kuri, M. R. Monteiro, Corrosão Metálica Associada ao Uso de Combustíveis Minerais e Biocombustíveis. *Química Nova*. 32, 7, 2009, p. 1910-1916.

28. W. M. J. Achten, L. Verchot, Y. J. Franken, E. Mathijs, V. P. Singh, R. Aerts, B. Muys, *Jatropha bio-diesel production and use – Review, Biomass and Bioenergy*, 32, 2008, p. 1063–1084.
29. A. Demirbas, Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. *Energy Conversion and Management*, 43, 2002, p. 2349–2356.
30. M. Mittelbach, S. Schober, The influence of antioxidants on the oxidation stability of biodiesel. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 80, 2003, p. 817-823.
31. G. P. Brandão, R. C. Campos, E. V. R. Castro, H. C. Jesus, Determination of Manganese in Diesel, Gasoline and Naphtha by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry Using Microemulsion Medium for Sample Stabilization. *Spectrochimica Acta Part B*. 63, 2008, p. 880-884.
32. M. N. M. Reyes, R. C. Campos, Determination of Copper and Nickel in Vegetable Oils by Direct Sampling Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. *Talanta*. 70, 2006, p. 929-932.
33. G. Knothe, R. O. Dunn, Dependence of Oil Stability Index of Fatty Compounds on Their Structure and Concentration and Presence of Metals. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 80, 2003, p. 10.
34. R. Pillar, M. Ginic-Markovic, S. Clarke, J. Matison, Effect of Alkyl Chain Unsaturation on Methyl Ester Thermo-Oxidative Decomposition and Residue Formation. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 86, 2009, p. 363-373.
35. D. Dwivedia, A. K. Agarwalb, M. Sharma, Particulate emission characterization of a biodiesel vs diesel-fuelled compression ignition transport engine: A comparative study. *Atmospheric Environment*, 40, 2006, p. 5586-5595.

36. A. K. Agarwal, *Biofuels (Alcohols and Biodiesel) Applications as Fuels for Internal Combustion Engines*. *Progress in Energy and Combustion Science*, 33, 2007, p. 233-271.
37. S. Sidhu, J. Graham, R. Striebich, Semi-volatile and particulate emissions from the combustion of alternative diesel fuels. *Chemosphere*, 42, 2001, p. 681-690.
38. G. F. Nordberg, B. A. Fowler, M. Nordberg, L. T. Friberg, *Handbook on the Toxicology of Metal. Ecotoxicology of metals – sources, transport, and effects in the ecosystem*, 3.ed. San Diego, California: Elsevier, 2007. 13, p. 251-280.
39. Z. Kowalewska, B. Izgi, S. Saracogulo, S. Gucer, Application of liquid-liquid extraction and adsorption on activated carbon of the determination of different forms of metals present in edible oils. *Analytical Chemistry*, 50, 2005, p. 1007-1019.
40. P. C. A. G. Pinto, M. L. M. F. S. Sariava, J. L. F. C. Lima, A flow sampling strategy for the analysis of oil samples without pre-treatment in a sequential injection analysis system. *Analytica Chimica Acta*, 555, 2006, p. 377-383.
41. R.E. Deck, K. K. Kaiser, Analytical method for determining copper in edible shortenings and oils. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 47, 1970, p. 126-128.
42. F. Lo Coco, L. Ceccon, L. Ciruolo, V. Novelli, Determination of cadmium(II) and zinc(II) in olive oils by derivative potentiometric stripping analysis. *Food Control*, 14, 2003, p. 55-59.
43. J. C. Cypriano, M. A. C. Matos, R. C. Matos, Ultrasound-assisted treatment of palm oil samples for the determination of copper and lead by stripping chronopotentiometry, *Microchemical Journal*, 90, 2008, p. 26-30.

- 44 M. K. Amini, T. Momeni-Isfahani, J. H. Khorasani, M. Pourhossein, Development of an optical chemical sensor based on 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-(diethylamino)phenol in Nafion for determination of nickel ion. *Talanta*, 63, 2004, p. 713-720.
45. A. L. Obi, S. A. Jonah, I. Umar, Determination of trace elements in some Nigerian vegetable based oils by neutron activation analysis, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 249, 2001, p. 669-671.
46. P. L. Buldina, D. Ferrib, J. L. Sharmac, Determination of some inorganic species in edible vegetable oils and fats by ion chromatography. *Journal of Chromatography A*, 789, 1997, p. 549-555.
- 47, M. N. M. Reyes, R. C. Campos, Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometric Determination of Ni and Pb in Diesel and Gasoline Samples Stabilized as Microemulsion Using Conventional and Permanent Modifiers. *Spectrochimica Acta Part B*. 60, 2005, p. 615-624.
48. E. S Chaves, T. D. Saint’Pierre, E. J. dos Santos, L. Tormen, V. L. A. Frescura, A. J. Curtius, Determination of Na and K in Biodiesel by Flame Atomic Emission Spectrometry and Microemulsion Sample Preparation. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 19, 5, 2008, p. 856-861.
49. F. H. Lyra, M. T. W. D. Carneiro, G. P. Brandão, H. M. Pessoa, E. V. de Castro, Determination of Na, K, Ca and Mg in biodiesel samples by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) using microemulsion as sample preparation. - *Microchemical Journal*, 96, 2010, p. 180-185.
50. E. S. Chaves, F. G. Lepri, J.S.A. Silva, D.P.C. Quadros, T.D. Saint’Pierre, A.J. Curtius, Determination of Co, Cu, Fe, Mn, Ni and V in diesel and biodiesel samples by ETV-ICP-MS. *Journal of Environmental Monitoring*, 10, 2008, p. 1211-1216.

51. E. J. Santos, A. B. Herrmann, E. S. Chaves, W. W. D. Vechiatto, A. C. Schoemberger, V. L. A. Frescura, A. J. Curtius, Simultaneous determination of Ca, P, Mg, K and Na in biodiesel by axial view inductively coupled plasma optical emission spectrometry with internal standardization after multivariate optimization. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 22, 2007, p. 1300-1303.
52. G. Lan, X. Ming-Yong, Y. Ai-Ping, X. Jian-Yun, Simultaneous analysis of multi-elements in vegetation oils by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Spectroscopy Spectral Analysis*, 27, 11, 2007, p. 2345-2348.
53. A. González, M. E. Ghanjaoui, M. El Rhazi, M. De la Guardia, Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy determination of trace element composition of argan oil. *Food Science and Technology International*, 16, 2010, p. 65-71.
54. J. L. Fischer, C. J. Rademeyer, Direct determination of metals in oils by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using high temperature nebulization. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 9, 1994, p. 623-628.
55. M. Edlund, H. Visser, P. Heitland, Analysis of biodiesel by argon-oxygen mixed-gas inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17, 2002, p. 232-235.
56. R. M. Souza, L. G. Leocadio, C. L. P. Silveira, ICP OES simultaneous determination of Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, and P in biodiesel by axial and radial inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. *Analytical Letters*, 41, 2008, p. 1614-1621.
57. M. G. A Korn, E. S. B. Mort, D. C. M. B. Dos Santos, J. T. Castro, J. T. P. Barbosa, A. P. Teixeira, A. P. Fernandes, B. Welz, W. P. C. Dos Santos, E. B. G. N Dos Santos, M. Korn, Sample preparation for the determination of metals in food samples using spectroanalytical methods - A Review. *Applied Spectroscopy Reviews*, 43, 2, 2008, p. 67-92.

58. J. Sneddon, C. Hardaway, K. K. Bobbadi, A. K. Reddy, Sample Preparation of solid samples for metal determination by atomic spectroscopy - An overview and selected recent applications. *Applied Spectroscopy Reviews*, 41, 1, 2006, p. 1-14.
59. I. V. Kubrakova, T. F. Kudinova, E. B. Stavnivenk, N. M. Kuzmin, Microwave radiation as a factor intensifying sample preparation: Analysis of samples with an organic matrix. *Analytical Chemistry*, 52, 6, 1997, p. 522-527.
60. M. Burguera, J. L. Burguera, Microwave sample pretreatment in analytical systems. A review. *Quim. Anal.*, 15, 2, 1996, p. 112-122.
61. F. A. Lobo, D. Goveia, A. P. Oliveira, E. R. Pereira-Filho, L. F. Fraceto, N. L. F. Dias, A. H. Rosa, Comparison of the univariate and multivariate methods in the optimization of experimental conditions for determining Cu, Pb, Ni and Cd in biodiesel by GF AAS. *Fuel*, 88, 2009, p. 1907-1914.
62. M. Zeiner, I. Steffan, I. J. Cindric, Determination of trace elements in olive oil by ICP-AES and ETA-AAS: A pilot study on the geographical characterization. *Microchemical Journal*, 81, 2005, p. 171-176.
63. R. S. Amais, E. E. Garcia, M. R. Monteiro, A. R. A. Nogueira, J. A. Nóbrega, Direct analysis of biodiesel microemulsions using an inductively coupled plasma mass spectrometry. *Microchemical Journal*, 96, 2010, p. 146-150.
64. R. P. Aranda, H. P. Pacheco, A. R. Olsina, D. L. Martinez, A. R. Gil, Total and inorganic mercury determination in biodiesel by emulsion sample introduction and FI-CV-AFS after multivariate optimization. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 24, 2009, p. 1441-1445.
65. I. M. Dittert, J. S. A. Silva, R. G. O. Araújo, A. J. Curtius, B. Welz, H. Bechker-Ross, Direct and Simultaneous Determination of Cr and Fe in Crude Oil Using High-Resolution Continuum Source Graphite

---

Furnace Atomic Absorption Spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, 64, 2009, p. 537-543.

66. R. Marfil, C. Cabrera-Vique, R. Giménez, P. R. Bouzas, O. Martinez, J. A. Sánchez, Metal content and physicochemical parameters used as quality criteria in virgin argan oil: influence of the extraction method. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 2008, p. 7279-7284.

67. M. Ghisi, E. S. Chaves, D. P. C. Quadros, E. P. Marques, A. J. Curtius, A. L. B. Marques, Simple method for the determination of Cu and Fe by electrothermal atomic absorption spectrometry in biodiesel treated with tetramethylammonium hydroxide. *Microchemical Journal*, 98, 2011, Pages 62-65.

68. J. A. S. Silva, E. S. Chaves, E. J. Santos, T. D. Saint'Pierre, V. L. A. Frescura, A. J. Curtius, Calibration techniques and modifiers for the determination of Cd, Pb and Tl in biodiesel as microemulsion by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Journal of Brazilian Chemical Society*, 21, 2010, p. 620-626.

69. F. H. Lyra, M. T. W. D. Carneiro, G. P. Brandão, H. M. Pessoa, E. V. R. Castro, Direct determination of phosphorus in biodiesel samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry using a solid sampling accessory. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 24, 2009, p. 1262-1266.

70. B. Welz, H. Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann, M. G. R. Vale, High – Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry – What Can We Expect? *Journal of Brazilian Chemical Society*, 14, 2003, p. 220-229.

71. B. Welz, M. G. R. Vale, D. L. G. Borges, U. Heitmann, Progress in Direct Solid Sampling Analysis Using Line Source and High-Resolution Continuum Source Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 389, 2007, p. 2085-2095.

72. D. L. G. Borges, A. J. Curtius, B. Welz, U. Heitmann, Fundamentos da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua. *Revista Analytica*, 18, 2005, p. 58 -67.
73. B. Welz, H. Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann, High-Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry – The Better Way to do Atomic Absorption Spectrometry, Weinheim: Wiley – VCH, 2005.
74. F. G. Lepri, M. B. Dessuy, M. G. R. Vale, D. L. G. Borges, B. Welz, U. Heitmann, Investigation of chemical modifiers in a graphite furnace using high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, 61 (2006) 934 – 944.
75. B.V. L'Vov, Atomic Absorption Spectrochemical Analysis, Adam Hilger Ltd, London, 1970.
76. R. C. Weast, CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data. Boca Raton: CRC Press, 80, 1982,
77. F. Payri, V. R. Bermúdez, B. Tormos, W. G. Linares. Hydrocarbon emissions speciation in diesel and biodiesel exhausts. *Atmospheric Environment*, 43, 6, 2009, p. 1273-1279.
78. B. Welz, M. Sperling, Atomic Absorption Spectrometry – Thisd, Completely Revised Edition, Weinheim: Wiley – VCH, 1999.
79. L. de A. Pereira, I. G. de Amorim, J. B. B. da Silva, Development of methodologies to determine aluminum, cadmium, chromium and lead in drinking water by ET AAS using permanent modifiers. *Talanta*, 64, 2, 2004, p. 395-400.
80. A. B Volynsky, Graphite atomizers modified with high-melting carbides for electrothermal atomic absorption spectrometry. II. Practical aspects. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 53, 12, 1998, p. 1607-1644.

81. H. A. Wriedt. Binary Alloy Phase Diagrams. In: ASM International, USA, v. 1, p. 177, 1990.