

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

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS PARA ANÁLISE  
INORGÂNICA DE BIODIESEL, MATÉRIAS-PRIMAS E  
CO-PRODUTOS UTILIZANDO ESPECTROMETRIA ATÔMICA**

Eduardo Sidinei Chaves

Florianópolis  
2012



Eduardo Sidinei Chaves

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS PARA ANÁLISE  
INORGÂNICA DE BIODIESEL, MATÉRIAS-PRIMAS E  
CO-PRODUTOS UTILIZANDO ESPECTROMETRIA ATÔMICA**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Doutor em Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Adilson José Curtius

Coorientadores: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Vera L. A. Frescura Bascuñan e Prof. Dr. Frank Vanhaecke

Florianópolis  
2012

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária  
da  
Universidade Federal de Santa Catarina

C512d Chaves, Eduardo Sidinei

Desenvolvimento de métodos para análise inorgânica de biodiesel, matérias-primas e co-produtos utilizando espectrometria atômica [tese] / Eduardo Sidinei Chaves ; orientador, Adilson José Curtius. - Florianópolis, SC, 2012. 137 p.: il., grafs., tabs.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. Energia da biomassa. 3. Óleos vegetais como combustível. 4. Glicerina. 5. Análise espectral. I. Curtius, Adilson José. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

Eduardo Sidinei Chaves

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS PARA ANÁLISE  
INORGÂNICA DE BODIESEL, MATÉRIAS-PRIMAS E  
CO-PRODUTOS UTILIZANDO ESPECTROMETRIA ATÔMICA**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutor em Química”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Química.

Florianópolis, 16 de março de 2012.

---

Prof. Almir Spinelli, Dr.  
Coordenador do Curso

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Adilson J. Curtius, Dr.  
Orientador  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof.<sup>a</sup> Vera Lúcia A. F. Bascuñan, Dr.<sup>a</sup>  
Coorientadora  
Universidade Federal de Santa Catarina



---

Prof. Frank Vanhaecke, Dr.  
Coorientador  
Universidade de Gent

---

Prof. Joaquim A. Nóbrega, Dr.  
Universidade Federal de São Carlos

---

Prof.<sup>a</sup> Tatiana D. Saint’Pierre, Dr.<sup>a</sup>  
Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

---

Fernando Jorge Santos de Oliveira, Dr.  
Petróleo Brasileiro S.A.

---

Prof. Gustavo A. Micke, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. José Vladimir de Oliveira, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina





## Agradecimentos

Aos professores Adilson José Curtius, Vera Lúcia A. Frescura Bascuñan e Frank Vanhaecke pela orientação, amizade, confiança e exemplo de competência, seriedade e ética.

Aos professores membros da comissão examinadora deste trabalho, pelas valiosas sugestões.

À prof<sup>a</sup> Greet de Loos-Vollebregt da Universidade de Tecnologia de Delf da Holanda, pelos ensinamentos e valiosa contribuição para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus grandes amigos do laboratório de espectrometria atômica e massas pela amizade e o apoio durante esse período.

Agradeço especialmente ao Juliano, a Tatiane, a Daiane e a Jessee pela valiosa colaboração durante o desenvolvimento deste trabalho, mas principalmente pela amizade e companheirismo.

Aos meus amigos do laboratório de espectrometria de massa da Universidade de Gent na Bélgica, pelo companheirismo, amizade e bons momentos durante o período do doutorado *sandwich*.

Ao TECPAR, pelas amostras de biodiesel e em especial ao meu amigo Éder dos Santos por sua amizade e colaborações para o desenvolvimento deste trabalho.

Às pessoas especiais da minha vida, especialmente a minha família e a minha esposa Klaiani, pelo amor sincero, constante incentivo e compreensão.

Ao Departamento de Química da UFSC, especialmente aos amigos Grace e Jadir da secretaria de Pós-Graduação, pela sempre pronta ajuda durante esse período.

Ao CNPq pelo suporte financeiro durante o desenvolvimento deste trabalho.

Enfim, agradeço a Deus, pela minha existência e por todas as oportunidades à mim destinadas.



## RESUMO

A concentração de metais e outros elementos no biodiesel, suas matérias-primas e co-produtos depende de vários fatores, incluindo o processo de produção utilizado. A presença destes elementos como contaminantes inorgânicos é um dos fatores que influenciam no processo produtivo, nas propriedades e, conseqüentemente, na qualidade do biodiesel. Atualmente, os diversos processos de produção do biodiesel, aliados a grande demanda de comercialização deste biocombustível, fazem com que as agências reguladoras que controlam a qualidade do biodiesel sejam cada vez mais rigorosas quanto à qualidade do produto comercializado. Neste trabalho, são propostas metodologias analíticas para a análise inorgânica do biodiesel, matérias-primas (sementes oleaginosas e óleos vegetais) e da glicerina. As metodologias foram desenvolvidas utilizando diferentes técnicas espectrométricas e procedimentos de preparo das amostras. Posteriormente, os métodos desenvolvidos foram aplicados para avaliação da estabilidade dos metais no biodiesel e para determinação de elementos em diferentes etapas do processo de produção do biodiesel. As metodologias foram propostas para a determinação de 19 elementos (Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Rb, Sr e Zn) em sete diferentes sementes oleaginosas, utilizando as técnicas de ICP-MS e ICP-OES; para determinação de Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, Zn, P e S em óleos vegetais e biodiesel por ICP-OES, utilizando como procedimento de preparo das amostras a simples diluição em álcool (etanol ou 1-propanol) e para a determinação de Cr e Fe, utilizando ICP-DRC-MS. Além destas, foram avaliadas diferentes técnicas de calibração e modificadores para a determinação de Cd, Pb e Tl em biodiesel utilizando ET AAS. Para a glicerina, uma metodologia simples para a determinação de resíduos de catalisadores alcalinos (Na e K) utilizando F AES também foi desenvolvida. Todas as metodologias propostas foram simples e eficazes. A precisão de cada metodologia, avaliada através do desvio padrão relativo (RSD), assim como os limites de detecção ( $3s$ ,  $n = 10$ ) obtidos, foram adequados para as determinações. A verificação da exatidão para as metodologias propostas foi realizada através de testes de recuperação, comparação dos resultados entre diferentes técnicas analíticas e, quando possível, pela análise de material de referência certificado. A avaliação da estabilidade do Cu, Fe, Mn e Pb em diferentes amostras de biodiesel provenientes de diferentes fontes demonstrou que, nas condições estudadas, as concentrações destes

metais foram estáveis por um período de 19 meses. Estes resultados de estabilidade podem ser importantes para o futuro desenvolvimento de novas amostras de referência com concentrações certificadas para elementos de interesse. As metodologias mostraram ser adequadas para o monitoramento da concentração dos elementos em diferentes etapas do processo de produção do biodiesel, possibilitando a identificação das possíveis fontes destes elementos e um maior controle de qualidade em todo o processo de produção do biodiesel. Observou-se que o óleo vegetal extraído com solvente apresentou maiores concentrações dos analitos do que o óleo extraído por prensagem e que a purificação é uma etapa importante para redução dos contaminantes.

**Palavras-chave:** biodiesel, óleos vegetais, glicerina, espectrometria atômica.

## ABSTRACT

Metals and other elements concentrations in biodiesel, its raw materials and co-products depend on several factors, including the production process adopted. The presence of these elements, as inorganic contaminants, may affect the biodiesel production process and its properties, and consequently, the quality of the fuel. The great variety of raw materials and of production processes, as its high, spread and increasing consumption, is leading to stricter conditions by the fuel quality control agencies. In this work, analytical methods for the determination for inorganic analysis of biodiesel, raw materials (oilseeds and vegetable oils) and glycerin, which is the main co-product resulting from the biodiesel production, are proposed. The methodologies were developed using different procedures for sample preparation and different atomic spectrometric techniques for element determination. Additionally, the methods proposed were applied to evaluate the stability of some metals in the biodiesel matrix and for the determination of trace and others elements in different steps of the biodiesel production process. Methods are proposed for the determination of 19 elements (Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Rb, Sr and Zn) in seven different oilseeds, using ICP-MS and ICP-OES; for the determination of Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, Zn, P and S in vegetable oils and biodiesel by ICP -OES, using a simple dilution in alcohol (ethanol or 1-propanol), as sample preparation procedure and for the determination of Cr and Fe using ICP-DRC-MS. Moreover, different calibration techniques and modifiers were evaluated for the determination of Cd, Pb and Tl in biodiesel using ET AAS. A simple method for the determination of Na and K, as residues of the catalysts, in glycerin by F AES has also been developed. All proposed methods proved to be simple, accurate and precise for the determination of trace and other elements in the mentioned samples. The obtained limits of detection ( $3s$ ,  $n = 10$ ) were suitable for the intended analysis. The accuracy of the methods was evaluated by recovery tests, by comparing the results to the ones obtained using a different analytical technique and in, some cases, by the analysis of certified reference materials. The evaluation along the time of the concentrations of Cu, Fe, Mn and Pb in different samples of biodiesel obtained from different raw materials, has been shown that, under the applied conditions, the concentrations were stable within a period of 19 months. These results of metal stability in biodiesel samples may be important for the development of new reference samples with certified concentrations for elements of interest.

The methodology has shown to be suitable for monitoring the concentrations of trace and other elements in different steps of the biodiesel production process, enabling the identification of possible sources of these elements and allowing a better understanding of the presence and fate of the inorganic contaminants throughout the production process. It was found that the oil chemically extracted from the seeds is richer in the studied elements than the oil extracted under pressure and that oil purification is important to reduce the contaminants concentrations.

**Keywords:** biodiesel, vegetable oils, glycerin, atomic spectrometry.

## Lista de tabelas

<b>Tabela 1.</b> Composição (%) dos principais ácidos graxos presentes em óleos vegetais. ....	30
<b>Tabela 2.</b> Potenciais interferentes espectrais para alguns isótopos.....	50
<b>Tabela 3.</b> Parâmetros instrumentais do ICP-MS. ....	60
<b>Tabela 4.</b> Parâmetros instrumentais do ICP-OES.....	60
<b>Tabela 5.</b> Parâmetros de mérito obtidos para determinação de metais em oleaginosas por ICP-OES e ICP-MS utilizando calibração externa com padrões aquosos. ....	63
<b>Tabela 6.</b> Resultados (média $\pm$ intervalo de confiança para 95%) obtidos, certificados e da literatura para Pine Needles NIST 1575.....	65
<b>Tabela 7.</b> Resultados obtidos para concentração (média $\pm$ intervalo de confiança para 95%) em peso seco para os elementos presentes nas diferentes oleaginosas analisadas. ....	66
<b>Tabela 8.</b> Parâmetros instrumentais utilizados para análise do biodiesel e óleos vegetais por ICP-OES utilizando diluição em etanol ou 1-propanol.....	69
<b>Tabela 9.</b> Limites de detecção obtidos para biodiesel diluído em etanol ou em 1-propanol utilizando nebulizador concêntrico e câmara de nebulização ciclônica resfriada (-5 °C). Os LODs publicados na literatura para análise de biodiesel por ICP-OES são também apresentados. ....	77
<b>Tabela 10.</b> Concentrações ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) determinadas nas amostras NIST SRM 2772 e 2773 diluídas em etanol ou 1-propanol, utilizando calibração externa com padrões inorgânicos e Y como padrão interno. (Média $\pm$ desvio padrão, n=3). ....	78
<b>Tabela 11.</b> Recuperações para adição de padrões orgânicos e inorgânicos no biodiesel de colza e óleo de soja purificado (P2) (Média $\pm$ desvio padrão, n=3).....	79

<b>Tabela 12.</b> Valores de concentração ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) obtidos em amostras de biodiesel e óleos vegetais por ICP-OES utilizando diluição com 1-propanol. (Media $\pm$ intervalo de confiança de 95%).	81
<b>Tabela 13.</b> Parâmetros instrumentais do ICP-DRC-MS para determinação de Cr e Fe.	83
<b>Tabela 14.</b> Potencial de ionização, isótopos, abundâncias e possíveis íons poliatômicos interferentes do Cr e Fe em determinações por ICP-MS <sup>92,108</sup>	85
<b>Tabela 15.</b> Valores de concentração e recuperação para Cr em amostras de biodiesel por ICP-DRC-MS.	90
<b>Tabela 16.</b> Valores de concentração e recuperação para Fe em amostras de biodiesel por ICP-DRC-MS e valores de referência obtidos por ICP-OES.	91
<b>Tabela 17.</b> Programa de temperaturas para determinação de Cd, Pb e Tl em amostras de biodiesel na forma de solução de três componentes por ET AAS.	92
<b>Tabela 18.</b> Programa de temperatura para recobrimento da plataforma de L'vov no tubo de grafite com modificadores Pd ou Ru.	94
<b>Tabela 19.</b> Parâmetros de mérito para a determinação de Cd, Pb e Tl por GF AAS com diferentes técnicas de calibração: calibração aquosa (AQ), simulação de matriz (SM) e adição do analito (AA).	100
<b>Tabela 20.</b> Concentrações, em $\text{ng g}^{-1}$ , de Cd e Pb (média $\pm$ intervalo de confiança, $n = 3$ ), medidas por calibração com soluções aquosas (AQ), simulação da matriz (SM) e adição do analito (AA). As concentrações de Tl foram menores do que o LOQ em todas as amostras.	100
<b>Tabela 21.</b> Valores de recuperação e precisão (RSD, $n=3$ ) do método proposto.	101
<b>Tabela 22.</b> Concentração para Na e K ( $\text{mg g}^{-1}$ , media $\pm$ intervalo de confiança (95%) para $n=3$ ) em amostras de glicerina bruta digeridas e diluídas em 1-propanol 30% v/v.	105



**Tabela 23.** Parâmetros de mérito para a determinação de Na e K em glicerina bruta..... 108

**Tabela 24.** Concentrações de Na e K em amostras de glicerina bruta provenientes do processo de produção do biodiesel, utilizando catálise alcalina com NaOH ou KOH. .... 109

**Tabela 25.** Programa de temperatura do forno de grafite para determinação de Cu, Fe, Mn e Pb em amostras de biodiesel. .... 111

## Lista de figuras

- Figura 1.** Reação de transesterificação de óleos e/ou gorduras.<sup>32</sup> .....33
- Figura 2.** Esquema geral do processo de produção do biodiesel através da transesterificação de óleos e/ou gorduras .....34
- Figura 3.** Esquema básico da espectrometria de massa.<sup>84</sup> .....45
- Figura 4.** Sistemas de introdução da amostra no plasma (esquerda) e o diagrama esquemático de um ICP-MS quadrupolar. As linhas pontilhadas representam a amostra introduzida na forma de vapor e as linhas cheias na forma de aerossol. Adaptada de 86. ....47
- Figura 5.** Esquema de um espectrômetro de massa com setor magnético de duplo foco configuração reversa Nier-Johnson.<sup>94</sup> .....51
- Figura 6.** Comparação de resolução de um espectrômetro (a) quadrupolar com (b) espectrômetro de alta resolução com setor magnético na interferência por íons poliatômicos  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$  sobre o  $^{56}\text{Fe}$ .<sup>94</sup> .....53
- Figura 7.** Esquema de um instrumento com célula de reação/colisão.<sup>94</sup> .....55
- Figura 8.** Eliminação do interferente  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$  na célula dinâmica de reação com a utilização de  $\text{NH}_3$ .<sup>94</sup> .....56
- Figura 9.** Otimizações para o gás de nebulização e potência da radiofrequência para biodiesel de colza diluído (20% m/v) em etanol e 1-propanol. ....71
- Figura 10.** Fundo estruturado resultante de compostos de carbono em torno da linha analítica do P 177,495 nm, para amostra de biodiesel de colza diluída em etanol e adicionada de  $15 \text{ mg L}^{-1}$  de P. Introdução da amostra com nebulizador concêntrico e câmara ciclônica, com sistema de resfriamento operando a temperatura ambiente,  $-5 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ . ....73

**Figura 11.** Espectro de emissão para amostras de biodiesel e óleo vegetal diluídas em 1-propanol nas vizinhanças do comprimento de onda do S 180,731 nm: A- amostra de referência de biodiesel NIST SRM 2772 e B - Óleo vegetal (óleo de soja C1). Espectros de emissão sem correção e corrigidos pelo sistema *Smart BG Correction*. Espectro de referência obtido com 1-propanol + 1% HNO<sub>3</sub> v/v. Condições instrumentais apresentadas na Tabela 8. .... 75

**Figura 12.** Efeito da vazão na NH<sub>3</sub> sobre as intensidades e razão sinal/ruído do biodiesel diluído em 1-propanol e solução de 1-propanol, após adição de 50 µg L<sup>-1</sup> de Cu e Fe. Condições instrumentais da Tabela 13 e RPq = 0,45. .... 87

**Figura 13.** Efeito do parâmetro de rejeição RPq sobre a razão sinal/ruído do biodiesel diluído em 1-propanol e solução 1-propanol, após adição de 50 µg L<sup>-1</sup> de Cu e Fe. Condições instrumentais da Tabela 13. .... 89

**Figura 14.** Curvas de pirólise e atomização para as microemulsões de biodiesel de sebo bovino: sem modificador (—■—); com Pd em solução (—○—); com Pd permanente (—●—); com Ru em solução (—△—) e com Ru permanente (—▲—). .... 97

**Figura 15.** Efeito da adição do 1-propanol sobre a tensão superficial, viscosidade (25,0 ± 0,1 °C) e sinal analítico. .... 104

**Figura 16.** Estabilidade para Na e K para: (-■-) Glicerina bruta diluída em meio de 1-propanol 30% v/v e (-△-) padrões aquosos contendo 0,5 mg L<sup>-1</sup> de Na e K. .... 106

**Figura 17.** Estabilidade do Cu, Fe, Mn e Pb em diferentes amostras de biodiesel ..... 113

**Figura 18.** Desvio percentual em relação a média das concentrações do Cu, Fe, Mn e Pb em diferentes amostras de biodiesel, em função do tempo. .... 114

**Figura 19.** Concentrações obtidas para amostras de óleo vegetal, biodiesel e glicerina provenientes do processo 1. .... 117

**Figura 20.** Concentrações obtidas para amostras de soja, farelos de prensagem e extração, óleos vegetais, biodiesel e glicerina provenientes do processo 2.....119

## Lista de abreviaturas

**AAS:** Espectrometria de absorção atômica;  
**AGL:** Ácidos graxos livres;  
**ANP:** Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis;  
**DRC:** Célula de reação dinâmica;  
**EDL:** Lâmpada de descarga sem eletrodo;  
**ETV:** Vaporização eletrotérmica;  
**F AAS:** Espectrometria de absorção atômica em chama;  
**F AES:** Espectrometria de emissão atômica em chama;  
**GC:** Cromatografia gasosa;  
**HG AAS:** Espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos;  
**ET AAS:** Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica;  
**HCL:** Lâmpada de cátodo oco;  
**HPLC:** Cromatografia líquida de alta eficiência;  
**HR-CS AAS:** Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua;  
**HR-ICP-MS:** Espectrometria de massa de alta resolução com plasma indutivamente acoplado;  
**ICP-OES:** Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado;  
**ICP-MS:** Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado;  
**ICP-DRC-MS:** Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com célula dinâmica de reação;  
**LA:** Ablação a laser;  
**LOD:** Limite de detecção;  
**LOQ:** Limite de quantificação;  
**R:** Coeficiente de correlação linear;  
**RSD:** Desvio padrão relativo;  
**m/z:** Razão massa-carga;  
**S/N:** Razão sinal –ruído.

## Sumário

1 INTRODUÇÃO .....	25
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	27
2.1 Biocombustíveis – Biodiesel.....	27
2.1.1 <i>Matérias-primas.</i> .....	29
2.1.2 <i>Co-produtos</i> .....	31
2.2 Processos de obtenção do biodiesel.....	32
2.3 Efeitos de constituintes inorgânicos.....	35
2.3.1 <i>Na produção do biodiesel</i> .....	36
2.3.2 <i>Estabilidade do combustível</i> .....	37
2.3.3 <i>Desempenhos do combustível e partes do motor</i> .....	38
2.4 Técnicas analíticas para a determinação de elementos traço..	38
2.5 Espectrometria de absorção atômica.....	42
2.6 Espectrometria de emissão atômica.....	43
2.7 Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado.....	45
2.7.1 <i>Interferências em ICP-MS</i> .....	48
2.7.2 <i>Interferências não espectrais</i> .....	48
2.7.3 <i>Interferências espectrais</i> .....	49
2.7.4 <i>Redução das interferências em ICP-MS</i> .....	50
3 OBJETIVOS .....	58
3.1 Geral.....	58
3.2 Específicos.....	58
4 SEMENTES OLEAGINOSAS .....	59
4.1 Determinação de metais e fósforo em sementes oleaginosas utilizadas como matérias-primas para produção do biodiesel por ICP-MS e ICP-OES.....	59
4.1.1 <i>Metodologia</i> .....	59
4.1.2 <i>Resultados</i> .....	61
5 ÓLEOS VEGETAIS E BIODIESEL.....	68
5.1 Determinação de elementos traço em biodiesel e óleo vegetal por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado após diluição com álcool.....	68
5.1.1 <i>Metodologia</i> .....	68
5.1.2 <i>Resultados</i> .....	71
5.2 Determinação de Cr e Fe em biodiesel por ICP-DRC-MS.....	82

5.2.1 Metodologia .....	82
5.2.2 Resultados .....	84
5.3 Estudo de técnicas de calibração e modificadores para o desenvolvimento de método para a determinação de Cd, Pb e Tl em amostras de biodiesel por ET AAS.....	92
5.3.1 Metodologia .....	92
5.3.2 Resultados .....	94
5.4 Método simples e rápido para determinação de resíduos de catalisadores alcalinos em glicerina bruta proveniente da produção do biodiesel utilizando F AES.....	101
5.4.1 Metodologia .....	101
5.4.2 Resultados .....	102
6 APLICAÇÃO ANALÍTICA .....	110
6.1 Avaliação da estabilidade do Cu, Fe, Mn e Pb em biodiesel proveniente de diferentes matérias-primas.....	110
6.1.1 Metodologia .....	110
6.1.2 Resultados .....	112
6.2 Determinação de Ca, Cu, Fe, K, Mg , Na , P e Zn em óleos vegetais, biodiesel e glicerina provenientes do mesmo processo.....	115
6.2.1 Amostras .....	115
6.2.2 Resultados .....	115
7 CONCLUSÕES.....	121
8 REFERÊNCIAS.....	123
ANEXOS.....	136





## 1 INTRODUÇÃO

A grande demanda energética mundial ainda é por energia proveniente de fontes não renováveis, principalmente dos combustíveis fósseis, tais como o carvão, o petróleo e seus derivados.<sup>1</sup> Entretanto, os combustíveis fósseis são os principais responsáveis pela emissão de gases do efeito estufa durante a combustão. Assim, as questões ambientais envolvidas na utilização de combustíveis fósseis e as reservas limitadas destas fontes, têm impulsionado as pesquisas e o desenvolvimento de fontes alternativas de energia.<sup>2</sup> Nesse contexto, o biodiesel tem se destacado como uma excelente alternativa ao diesel derivado do petróleo.

Produzido a partir de óleos vegetais ou gordura animal, o biodiesel é um combustível biodegradável, não tóxico e que tem como característica a baixa emissão de poluentes.<sup>3</sup> Os óleos e gorduras vegetais e animais são constituídos de moléculas de triacilglicerídeos, os quais são compostos por três ácidos graxos de cadeia longa ligados na forma de éster a uma molécula de glicerol.<sup>4</sup> A composição básica dos óleos e gorduras são os triglicerídeos, ésteres de glicerol e os ácidos graxos. Estes podem ser provenientes de diversas fontes, tais como mamona, soja, milho, polpa do dendê, amêndoa do coco de dendê, babaçu, girassol, caroço de algodão, amendoim, canola, pinhão manso, tungue, linhaça, nabo forrageiro, crambe, entre outras. Entre as gorduras animais, destaca-se o sebo bovino. Além disso, óleos e gorduras residuais, resultantes de processamento doméstico, comercial e industrial, também podem ser utilizados como matéria-prima para produção do biodiesel.<sup>5</sup>

Geralmente, o processo mais utilizado para a produção do biodiesel envolve a transesterificação dos ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras, na presença de um catalisador em meio alcoólico, originando alquil ésteres derivados dos ácidos graxos e glicerina como principal co-produto.<sup>3,6,7</sup> Este co-produto, representa cerca de 10% do produto formado na reação de obtenção deste biocombustível.<sup>8</sup> A glicerina pode ser utilizada em quase todas as indústrias, e o seu uso na indústria de alimentos, medicamentos e cosméticos tem crescido nos últimos anos.<sup>9</sup> Entretanto, a sua utilização nesses setores industriais é condicionada ao grau de pureza, que deve estar usualmente acima de 95%. Além disso, a glicerina bruta é cotada com valores cerca de três vezes menor que a glicerina bidestilada e em média 500 vezes inferior à glicerina farmacêutica, as quais apresentam maior grau de pureza.<sup>8,9</sup> As

principais impurezas presentes na glicerina bruta são incorporadas durante o processo de produção do biodiesel ou originadas dos catalisadores, álcoois e ácidos graxos. Entretanto, a concentração e o tipo de impureza dependem da natureza da oleaginosa e do tipo de catálise empregada na preparação do biodiesel.<sup>8, 10</sup>

Os diferentes métodos de produção do biodiesel, aliados à grande demanda pela comercialização deste biocombustível, fazem com que as agências reguladoras, que controlam a qualidade deste produto, sejam cada vez mais rigorosas. Contaminantes inorgânicos são um dos principais fatores que podem influenciar em todo o processo produtivo do biodiesel, principalmente na qualidade do produto final e, conseqüentemente, no seu desempenho durante a combustão. Nesse sentido, a quantificação e o monitoramento de elementos que possam interferir no processo ou na qualidade final do produto, tais como os metais e metaloides, são de fundamental importância. Entretanto, o desenvolvimento de metodologias para a determinação de elementos em matrizes complexas, como as de sementes oleaginosas, biodiesel e glicerina, não é uma tarefa fácil. Estas metodologias devem proporcionar sensibilidade e precisão adequadas para o controle de qualidade do produto ou processo, garantindo a confiabilidade dos resultados, e conseqüentemente, as especificações e a qualidade do produto final.

Os métodos analíticos baseados nas técnicas de espectrometria de absorção atômica (AAS), espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) têm sido desenvolvidos para a determinação de elementos metálicos e semi-metálicos em nível de traço em amostras complexas, tais como combustíveis e biocombustíveis, solos e sedimentos, entre outras matrizes ambientais. Em ICP-MS e ICP-OES, o grande desafio é viabilizar a introdução de amostras com alto teor orgânico, tais como o glicerol e o biodiesel, no plasma. Assim, a utilização de diferentes procedimentos de preparo de amostras, tais como a formação de emulsões, micro-emulsão e, principalmente, a diluição com álcool, podem ser boas alternativas principalmente para a análise inorgânica do biodiesel e óleos vegetais. Sistemas alternativos de introdução de amostra que permitem a redução do teor de orgânicos no plasma, tais como micronebulizadores, câmaras de nebulização com resfriamento e o vaporizador eletrotérmico (ETV), também merecem ser avaliados.

A presente proposta de trabalho pretende desenvolver novas metodologias analíticas para análise inorgânica do biodiesel, matérias-primas e co-produtos utilizando espectrometria atômica, explorando as vantagens inerentes a cada uma das técnicas utilizadas. Com isso, estabelecer metodologias analíticas simples e precisas que facilitem o monitoramento de elementos e controle de qualidade do processo de produção do biodiesel.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Biocombustíveis – Biodiesel**

Além das reservas finitas de petróleo, atualmente um dos principais fatores que incentivam a procura por novos combustíveis, é a queima do petróleo e seus derivados, sendo este um dos principais responsáveis pela emissão de gases poluentes nos centros urbanos. Uma crescente preocupação com o meio ambiente requer opções de energia com menor potencial poluidor e de fontes renováveis. Os biocombustíveis, líquidos ou gasosos, são produzidos a partir de fontes renováveis, tais como as provenientes da agricultura (incluindo substâncias vegetais e animais), da silvicultura e das indústrias conexas, bem como da fração biodegradável dos resíduos industriais e urbanos. Dentre os principais biocombustíveis, destacam-se o biodiesel, o biogás (metano) e o etanol (álcool de cana).<sup>11,12</sup> Os biocombustíveis podem ser classificados como primários e secundários. Biocombustíveis primários são aqueles utilizados sem nenhum tipo de processamento, tais como lenha, dejetos de animais etc. Os biocombustíveis produzidos através do processamento da biomassa tais como o etanol e o biodiesel são classificados como secundários. Além disso, os biocombustíveis secundários líquidos estão subdivididos em primeira, segunda e terceira geração. Dentre os biocombustíveis de primeira geração mais conhecidos estão o etanol, produzido pela fermentação da cana de açúcar, e o biodiesel, geralmente obtido por transesterificação ou craqueamento de óleos vegetais. A segunda geração dos biocombustíveis é geralmente produzida através de processos biológicos e termoquímicos, utilizando biomassa de lignocelulose, resíduos ou plantas não utilizadas para alimentação. Os biocombustíveis de terceira geração são aqueles obtidos especificamente a partir de micro-organismos ou microalgas.<sup>13</sup>

Embora durante a combustão dos biocombustíveis ocorra a emissão de CO<sub>2</sub>, o qual é considerado um dos maiores responsáveis pelo efeito estufa, o mesmo é reabsorvido na biossíntese durante a produção das fontes renováveis utilizadas. Entretanto, a energia proveniente de biocombustíveis ainda é muito pequena comparada à produção de energia mundial.<sup>14</sup>

A inclusão do biodiesel na matriz energética tem sido destaque em vários países e blocos comerciais. O aumento na demanda do biodiesel se deve, principalmente, a vantagens como os benefícios ao meio ambiente, proporcionado pela redução das emissões e a reutilização do CO<sub>2</sub> pelos vegetais utilizados como matéria-prima, bem como a sua biodegradabilidade.<sup>15</sup> O biodiesel é uma fonte de energia limpa, não poluente e que pode ser utilizada pura ou misturada com o diesel derivado do petróleo. A utilização do biodiesel em um motor diesel convencional proporciona, quando comparado com a queima do diesel, uma redução das emissões de gases poluentes.<sup>11,16</sup> Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), através da resolução nº 7 de 19/03/2008, é definido como biodiesel (B100) o combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gordura animal, e a mistura óleo diesel/biodiesel (BX), o combustível comercial composto de (100-X)% em volume de óleo diesel, conforme especificação da ANP, e X% em volume do biodiesel.<sup>17</sup> A emissão de CO<sub>2</sub>, pode ser reduzida em até 7% com a utilização de B5 (5% de biodiesel e 95% de diesel), 9% na utilização de B20 (20% de biodiesel e 80% de diesel) e 46% no caso do uso de biodiesel puro (B100). Isso ocorre porque há uma reciclagem do CO<sub>2</sub> emitido para a atmosfera. As emissões de materiais particulados e fuligens são reduzidas em até 68% com o uso de biodiesel e há queda de 36% dos hidrocarbonetos não queimados. A redução nos gases de enxofre, que são os causadores da chuva ácida, também é significativa, cerca de 17% para o B5, 25% para o B20 e 100% para o biodiesel puro, uma vez que, diferentemente do diesel de petróleo, o biodiesel não contém enxofre em quantidades significativas.<sup>11,16</sup> O biodiesel tem despontado como o combustível do futuro, não somente devido aos seus benefícios ao meio ambiente, mas também por poder ser utilizado nos motores a diesel sem nenhuma modificação.<sup>18</sup>

Entretanto, o biodiesel apresenta uma desvantagem, que é a relação inversa entre a estabilidade oxidativa, a qual é favorecida pela maior concentração de ácidos graxos saturados, e as propriedades à baixa temperatura, como o ponto de névoa e o ponto de entupimento

(favorecidos pela maior concentração de ácidos graxos insaturados). Do ponto de vista econômico, para que o biodiesel possa ter um papel significativo no cenário energético, os custos de produção devem ser reduzidos e o produto deve atender às especificações nacionais e internacionais.<sup>15</sup>

### 21.1 Matérias-primas.

Em todo o mundo, os óleos vegetais purificados são os mais amplamente utilizados para a produção do biodiesel. Entretanto, as matérias-primas utilizadas variam de uma região para outra, de acordo com a sua disponibilidade, assumindo-se uma relação inversa entre a oferta e o custo.<sup>9</sup> O Brasil apresenta grande área territorial, e as matérias-primas utilizadas para a produção do biodiesel também variam em função da região. No norte do país, destacam-se a palma (*Elaeis guineensis*) e a soja (*Glycine max*), enquanto no nordeste, além da palma e da soja, são mais cultivados o algodão (*Gossypium hirsutum*), a mamona (*Ricinus communis*) e o babaçu (*Orbignya phalerata*). Já nas regiões Centro-Oeste e Sudeste do país, a soja, o algodão e o girassol (*Helianthus annuus*) são os principais cultivares. Na região sul, a produção é principalmente de girassol, soja, milho (*Zea mays*), algodão e a colza (*Brassica napus*). Entretanto, a soja se destaca em todo território nacional, sendo responsável por cerca de 90% do total de óleo vegetal produzido.<sup>2</sup>

Fontes alternativas para extração de óleos vegetais visando à produção do biodiesel vêm sendo estudadas. Dentre as novas opções destacam-se o pinhão manso (*Jatropha curcas*), o nabo forrageiro (*Raphanus sativus*) e o crambe (*Crambe abyssinica*). O pinhão manso é considerado uma excelente opção agrícola para a região nordeste por ser uma espécie nativa, resistente à seca e que requer bastante insolação. Esta oleaginosa pode produzir cerca de duas toneladas de óleo bruto por hectare, levando de 3 a 4 anos para atingir a idade produtiva, a qual pode se estender por 40 anos.<sup>19</sup> O crambe merece destaque, devido às suas características e baixo custo de produção. Esta planta é recomendada para as regiões sul e cerrado, abrangendo Mato Grosso do Sul, norte do Paraná e oeste/norte de São Paulo.<sup>20</sup> O tungue (*Aleurites fordii*), uma espécie nativa da Ásia, está sendo cultivado no estado do Rio Grande do Sul. O óleo de tungue já é utilizado na indústria de tintas e resinas, devido a sua característica de secagem rápida, e demonstra grande potencial para produção do biodiesel.<sup>19</sup> Além destes, óleos residuais de

frituras e gorduras animais, principalmente sebo bovino, também são potenciais fontes para a produção do biodiesel.<sup>7,9</sup>

Os óleos vegetais provenientes de diferentes fontes apresentam também diferentes composições de ácidos graxos, tanto em relação ao tamanho da cadeia quanto ao grau de insaturação ou à presença de outras funções químicas. Normalmente, o biodiesel obtido a partir de matéria-prima contendo ácidos graxos de cadeia longa ou saturados apresenta maior índice de cetano. O número de cetano está relacionado à qualidade de ignição de um combustível e tem influência direta na partida do motor e no seu funcionamento. Entretanto, a utilização de matéria-prima rica em ácidos insaturados produz um biodiesel com baixo número de cetano e baixa estabilidade frente à oxidação. Geralmente, o número de cetano, o calor de combustão e a viscosidade do biodiesel aumentam com o tamanho da cadeia e diminuem com o aumento das insaturações.<sup>2</sup> A Tabela 1 ilustra as concentrações de alguns dos principais ácidos graxos presentes em diferentes óleos extraídos de diferentes oleaginosas e também no sebo bovino.

**Tabela 1.** Composição (%) dos principais ácidos graxos presentes em óleos vegetais e no sebo bovino.

Óleo vegetal	Palmítico 16:0	Esteárico 18:0	Oléico 18:1	Linoléico 18:2	Ricínico 12-OH - oléico	Euríico 22:1	Ref.
Algodão	28,0	1,0	13,0	58	-	-	21
Girassol	6,0	3,0	17,0	74,0	-	-	21
Mamona	-	3,0	3,0	1,2	89,5	-	2
Milho	12,0	2,0	25,0	6,0	-	-	21
Nabo	7,9	3,1	29,1	16,3	-	-	24
forrageiro							
Pinhão manso	14,1-15,3	3,7- 9,8	34 - 45	29 - 44	-	-	22, 23
Sebo	29,0	24,5	44,5	-	-	-	2
Soja	12,0	3,0	23,0	55,0	-	-	21

Entretanto, não se pode desconsiderar a composição mineral destes óleos, uma vez que estes podem exercer grande influência sobre a qualidade do biodiesel, principalmente quanto à estabilidade oxidativa dos ésteres. A estabilidade do biodiesel pode ser afetada por vários fatores, tais como temperatura, luz e a presença de metais e de outros elementos, sendo que estes podem acelerar os processos oxidativos.<sup>25-27</sup>

Assim, a caracterização mineral das sementes oleaginosas é uma etapa fundamental, já que, possivelmente, os metais presentes nas oleaginosas podem ser carregados para o óleo, durante o processo de extração.

### 2.1.2 Co-produtos

Os co-produtos provenientes do processo de produção do biodiesel podem agregar valor ao biodiesel e tornar-se importantes fontes de renda para os produtores agrícolas e industriais, viabilizando economicamente a produção do biodiesel. Os principais co-produtos da produção do biodiesel podem ser sólidos ou líquidos. Os sólidos são normalmente oriundos de duas etapas, uma antes da prensagem da oleaginosa, consistindo em resíduos de casca e matéria celulósica e outra, após a prensagem para a extração do óleo, consistindo em farelo ou torta. O co-produto líquido é chamado de glicerina bruta, composta de glicerina, ácidos, ésteres, álcalis e alcoóis, apresentando baixo grau de pureza, e tendo geralmente a composição de 40 a 90% de glicerina, 8 a 50% de água, menos de 2% de metanol e até 10% de sais.<sup>15</sup>

O termo “glicerol” aplica-se somente ao composto 1,2,3-propanotriol puro e “glicerina” são os produtos comerciais purificados, normalmente contendo acima de 95% de glicerol. Vários tipos de glicerina estão disponíveis comercialmente, podendo apresentar diferentes concentrações de glicerol, e diferentes características, tais como cor, odor e impurezas. A “glicerina loira” é utilizada para designar a glicerina proveniente dos processos de produção do biodiesel, quando a fase glicerínica sofreu um tratamento com ácido para neutralização do catalisador e remoção de ácidos graxos formados no processo. Normalmente, a glicerina loira contém cerca de 80% de glicerol, além de água, metanol e sais dissolvidos. A glicerina purificada (grau USP – *United State Pharmacopeia* ou glicerina farmacêutica) tem inúmeras aplicações nos setores de cosméticos, higiene pessoal, alimentos e medicamentos.<sup>28</sup>

A caracterização da glicerina bruta foi realizada por Thompson e He,<sup>29</sup> sendo que a concentração dos macroelementos presentes foi determinada em diferentes amostras. Os resultados obtidos indicam que o teor médio de carbono é cerca de 25% e as concentrações de elementos, como Ca, K, Mg, P, S estiveram entre 4 e 163 mg kg<sup>-1</sup>, com exceção do sódio, que apresentou valores em torno de 1% m/m. Isso porque, o metilato de sódio foi o catalisador utilizado para a produção do biodiesel.<sup>29</sup> Isso indica que grande parte do catalisador utilizado fica concentrado na fase da glicerina.

A “torta” é resultado da extração do óleo e, na maioria das oleaginosas, o resíduo obtido após a primeira prensagem é reprocessado. Nesse processo, o resíduo é triturado com o solvente, aquecido e novamente prensado, obtendo-se óleo tipo comercial, cujos teores de

acidez e de impurezas, depois do refino, não devem ultrapassar 3% e 1%, respectivamente. A torta resultante da última prensagem é rica em nitrogênio e possui, dependendo da oleaginosa, capacidade de recuperação de solos como fertilizantes. Nesse caso, são geralmente utilizadas as tortas que possuem constituintes tóxicos, como é o caso das tortas de mamona e de algumas espécies de pinhão manso, que não podem ser consumidas por animais. Na aplicação como ração animal, a torta da mamona, apesar de seu alto teor de proteínas, só pode ser utilizada após um processo de desintoxicação, devido à presença da ricina (alcalóide tóxico). As tortas frequentemente utilizadas em misturas para ração animal são as originadas na extração do óleo de soja, girassol e caroço de algodão, entre outros, desde que não sejam tóxicas ou que sejam previamente desintoxicadas.<sup>30,31</sup>

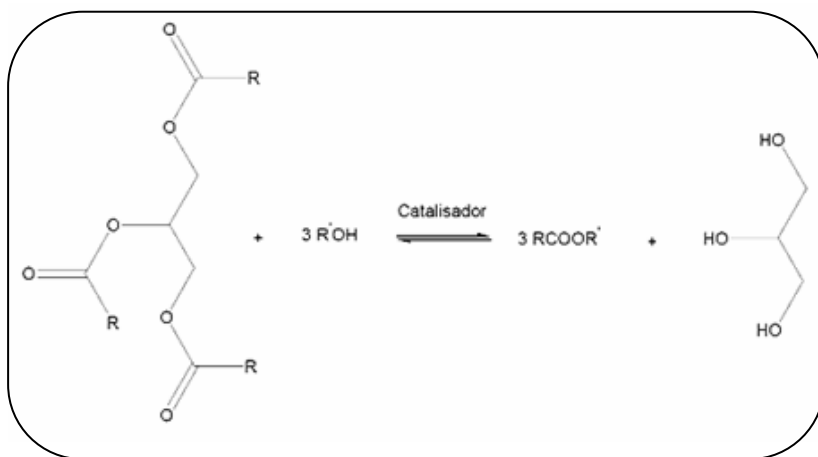
O Governo Federal estabeleceu através da resolução ANP Nº 4, de 2010, a adição do biodiesel na proporção de 5% v/v ao diesel comercializado no Brasil. Isso justifica a necessidade de se buscar novas alternativas comerciais para os co-produtos, principalmente para a glicerina.<sup>28</sup>

## **2.2 Processos de obtenção do biodiesel**

A utilização dos óleos vegetais como combustível é limitada principalmente pelos problemas relacionados à viscosidade, cerca de 10 à 20 vezes maiores que a do diesel. Entretanto técnicas como diluição, microemulsão, pirólise, craqueamento, e a transesterificação (Figura 1) têm sido amplamente utilizadas para reduzir a viscosidade dos óleos vegetais.<sup>16</sup>

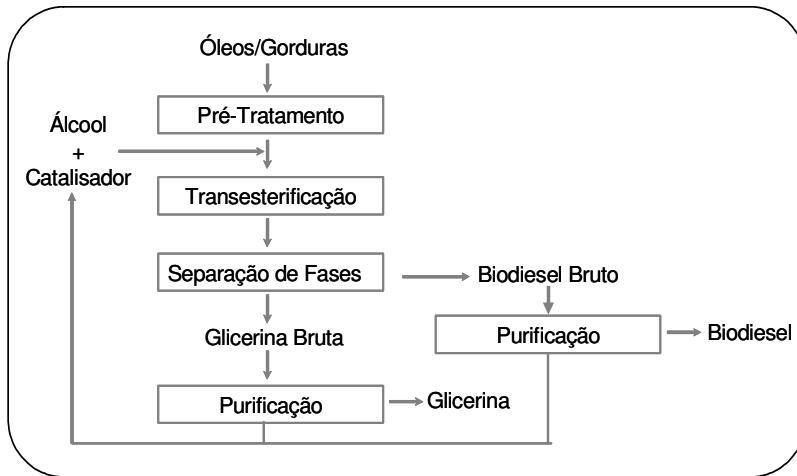
Características e impurezas inerentes a alguns óleos vegetais e gorduras tornam necessária à purificação destes óleos/gorduras antes de se proceder com transesterificação. Normalmente, como ilustrado no processo de produção do biodiesel apresentado na Figura 2, etapas de pré-tratamento são muitas vezes empregadas para a purificação de óleos e gorduras. Dentre estas etapas, estão a degomagem, desacidificação, branqueamento e desidratação, as quais são estabelecidas de acordo com a composição da matéria-prima.<sup>13,14, 33</sup>





**Figura 1.** Reação de transesterificação de óleos e/ou gorduras.<sup>32</sup>

O processo de degomagem é normalmente realizado para a remoção dos fosfolipídios. Após a extração, o óleo vegetal bruto pode conter até 3% das chamadas gomas, as quais são formadas basicamente por fosfolipídios. Estas gomas podem reduzir a eficiência dos processos subsequentes, prejudicando a produção.<sup>33</sup> A desacidificação, empregada para a remoção dos ácidos graxos livres (FFAs) e a desidratação utilizada a fim de remover a água também são importantes para aumentar a taxa de conversão do óleo em biodiesel durante a transesterificação.<sup>13</sup>



**Figura 2.** Esquema geral do processo de produção do biodiesel através da transesterificação de óleos e/ou gorduras

Os processos de produção de biodiesel através da reação de transesterificação podem ser catalíticos ou não catalíticos. Os processos catalíticos normalmente utilizam catálise homogênea ou heterogênea. A produção via catálise homogênea pode ser realizada utilizando catalisadores alcalinos ou ácidos. Os catalisadores alcalinos são mais utilizados na produção do biodiesel, pois aumentam a velocidade da reação e permitem que esta seja conduzida em condições brandas de temperatura e pressão. Entretanto, esse processo requer que os teores dos FFAs sejam inferiores a 3%, para que a reação seja completa. Isso porque a presença destes resulta na perda ou inativação do catalisador pela formação de sais e de sabões, os quais resultam também na formação de emulsões, diminuindo o rendimento da reação.<sup>32,34</sup> Na catálise alcalina são mais utilizados os hidróxidos ou metóxidos de sódio e potássio.<sup>35</sup> Os processos via catálise ácida normalmente, resultam em um rendimento relativamente inferior aos obtidos por meio da catálise alcalina. Além disso, os resíduos proveniente da catálise ácida podem ocasionar problemas de corrosão nas partes do motor e também a degradação dos ésteres graxos insaturados.<sup>32</sup> Contudo, a catálise ácida promove a esterificação dos FFA, o que evita a formação de sabões, facilitando a separação e purificação do biodiesel e da

glicerina.<sup>36</sup> Diferentes ácidos podem ser utilizados como catalisadores, contudo, os ácidos minerais são frequentemente preferidos, principalmente devido a sua disponibilidade e baixo custo.<sup>37</sup> Entretanto, apesar da catálise homogênea apresentar um bom desempenho para obtenção do biodiesel, alguns problemas, tais como: o alto consumo de energia, processo de separação relativamente caro e a grande geração de resíduos, estão geralmente associados a esse tipo de catálise.<sup>16</sup>

A utilização da catálise heterogênea muitas vezes pode ser uma alternativa aos problemas da catálise homogênea. Na catálise heterogênea, a separação do catalisador é facilitada, a formação indesejável de sabões pode ser evitada, além disso, permite a transesterificação de óleos e gorduras com alto teor de ácidos graxos livres.<sup>16</sup> Entretanto, a velocidade de reação é normalmente inferior, e em alguns casos necessita de condições mais rigorosas de temperatura e pressão. Óxidos de alumínio e zinco, além de complexos com dois metais, tais como Zn-Fe, vêm sendo utilizados para obtenção do biodiesel.<sup>32,37</sup> Ácidos de Lewis têm sido utilizados, tanto em catálise homogênea quanto em heterogênea, sendo que complexos contendo Cd, Mn, Pb, Sn e Zn têm apresentado uma grande eficiência na transesterificação de óleos vegetais.<sup>37</sup>

Enzimas também têm sido utilizadas com sucesso na obtenção do biodiesel. Entre as principais vantagens da catálise enzimática, está a quimiosseletividade e a fácil separação dos produtos, o que resulta em bons rendimentos.<sup>32</sup> Entretanto, esses processos necessitam de um longo tempo de reação e normalmente apresentam maior custo. Recentemente, reações de transesterificação sem utilização de catalisadores têm sido propostas, proporcionando uma maior qualidade para o combustível, além de serem ambientalmente corretas. De acordo com a literatura, as reações de alcoólise livre de catalisadores e em condições supercríticas proporcionam a solubilização das fases, reduzindo as limitações de transferência de massa e também facilitando a separação e purificação do produto.<sup>38</sup> Além destes, processos alternativos para a transesterificação dos óleos vegetais e produção do biodiesel, utilizando irradiação por micro-ondas e ultrassom também têm sido empregados.<sup>16</sup>

### **2.3 Efeitos de constituintes inorgânicos**

Compostos inorgânicos estão presentes em toda a cadeia produtiva do biodiesel, principalmente, como resíduos de catalisadores utilizados na produção do biodiesel.<sup>39,17</sup> Atualmente, apenas alguns

elementos têm limites máximos estabelecidos pelas agências reguladoras que controlam a qualidade do biodiesel. No Brasil, a ANP estabelece limites máximos de concentração para a soma de Ca + Mg (5 mg kg<sup>-1</sup>), a soma de Na + K (5 mg kg<sup>-1</sup>), P (10 mg kg<sup>-1</sup>) e para S (50 mg kg<sup>-1</sup>) presentes no biodiesel comercializado em todo território nacional.<sup>17</sup>

A presença de elementos como o Na ou K, que frequentemente resultam do processo de catálise alcalina, pode favorecer a formação de sabões insolúveis e, conseqüentemente, a formação de depósitos nos filtros dos veículos.<sup>40</sup> Similarmente, a presença de Ca e Mg pode indicar a presença de sabões no biodiesel. A utilização de água dura, com altas concentrações de Ca e Mg, pode também contribuir para incorporação destes elementos no biodiesel. Fósforo e S podem estar presentes no biodiesel porque são extraídos, juntamente com os óleos vegetais, na forma de fosfolipídios e glucosinatos. A presença destes elementos no biodiesel pode reduzir a eficiência dos catalisadores veiculares, já que estes atuam como potenciais envenenadores dos mesmos.<sup>41</sup> Além destes, outros contaminantes inorgânicos podem ser introduzidos durante o processo de produção e estocagem do produto.<sup>42</sup>

A concentração destes elementos é altamente influenciada por uma série de fatores, que vão desde as características do solo, do processo de extração e purificação do óleo, do método de produção, até as condições de armazenamento do biodiesel.<sup>5,33</sup> Na literatura, a concentração de metais como Na, K, Ca e Mg, normalmente encontrada em diferentes amostras de biodiesel é na ordem de mg kg<sup>-1</sup>,<sup>40,43,44</sup> as concentrações de P e S encontram-se nessa mesma ordem, podendo variar em função da qualidade da matéria-prima utilizada.<sup>45,46</sup> Contudo, metais como Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pd e V estão presentes na ordem de µg kg<sup>-1</sup>.<sup>47-49</sup> No entanto, a presença de alguns elementos, mesmo em baixas concentrações, pode exercer influência no processo de produção, na estabilidade do biocombustível e também no desempenho do motor.

### *2.3.1 Na produção do biodiesel*

Muitos compostos inorgânicos presentes nos óleos vegetais utilizados na produção do biodiesel são provenientes das sementes oleaginosas ou foram introduzidos durante o processo de extração ou estocagem do óleo. No caso da composição mineral das sementes há uma dependência da presença e da disponibilidade do mineral no solo durante o crescimento da planta, além de outros fatores, tais como o uso de fertilizantes e pesticidas.<sup>50</sup>

Durante os processos de extração, os elementos inorgânicos presentes nas sementes são carregados junto com o óleo. Elementos procedentes da matéria-prima, tais como o P, S, Ca, Mg entre muitos outros, podem ser encontrados no biodiesel. Além destes, dependendo do processo de produção, contaminantes, tais como a glicerina livre, glicerídeos não reagidos, sabões, alcoóis, resíduos de catalisadores e água, podem também estar presentes no biodiesel em maior ou menor quantidade.<sup>39</sup> O monitoramento de fósforo em óleos vegetais é bastante importante, já que quando não removido, aumenta a formação de gomas.<sup>51</sup> Assim, antes da reação de transesterificação para a produção do biodiesel, os óleos vegetais e também a gordura animal, geralmente passam por um processo de purificação (degomagem) para remoção destes compostos juntamente com impurezas, substâncias coloidais e íons metálicos.<sup>39</sup> A produção do biodiesel a partir de óleos brutos, sem passar pelo processo de degomagem, pode resultar na redução do rendimento da reação e também na formação de um produto com alto teor de fósforo. Além disso, a presença de metais, tais como Cu, Fe, Ni, Mn e Zn, no óleo podem catalisar reações de oxidação e levar a rancidez do óleo ou da gordura, consequentemente diminuindo o rendimento da reação de transesterificação.<sup>51-53</sup>

Estudos mostram que a presença de metais de transição, tais como o Cu e o Fe, atuam como catalisadores, reduzindo a energia de ativação do processo de auto-oxidação e, consequentemente, aumentando a velocidade de oxidação nos óleos vegetais. Os metais reagem diretamente com os lipídeos produzindo radicais,<sup>53</sup> que aceleram a oxidação do óleo e, consequentemente, interferem no processo de produção do biodiesel.

### 2.3.2 Estabilidade do combustível

A estabilidade do biodiesel está diretamente relacionada com o grau de insaturação dos ésteres presentes e com a posição das duplas ligações na cadeia carbônica, sendo que a concentração de alquilésteres e o grau de insaturação dependem da origem da matéria-prima utilizada na produção do biodiesel.<sup>39,54</sup> A estabilidade em relação à oxidação afeta a qualidade do biodiesel, especialmente em longos períodos de armazenamento, em decorrência da presença de ar, calor, traços de metais e peróxidos, bem como da composição do tanque de armazenamento. Estes fatores podem acelerar os processos oxidativos e, consequentemente, a degradação do biocombustível. Além disso, a oxidação do biodiesel ocasiona a formação de hidroperóxidos, os quais

podem formar gomas insolúveis através da polimerização.<sup>55</sup> Entretanto, alguns aditivos antioxidantes podem aumentar a estabilidade oxidativa do biodiesel frente a estes fatores.<sup>27</sup>

A influência da contaminação por metais e outros elementos sobre a estabilidade termo-oxidativa do biodiesel foi estudada por Tagliabue e colaboradores.<sup>56</sup> Eles avaliaram, através do tempo de indução (EN 14112:2003), o efeito da presença de Cu, Fe, Mn, Zn, e Ni sobre a oxidação do biodiesel produzido a partir do óleo de colza, sendo observado de uma maneira geral, que a presença desses metais acelerou a oxidação do biodiesel.<sup>56</sup> Estudos realizados por Sarin e colaboradores<sup>57</sup> avaliando a influência de contaminantes metálicos sobre a estabilidade de oxidação do biodiesel de *Jatropha curcas*, indicaram que a presença de metais, tais como Co, Cu, Fe, Mn e Ni, frequentemente empregados em contêineres para estocagem, resultou na aceleração do processo de oxidação do biodiesel. Os autores concluíram que estes metais apresentam efeito catalítico sobre a oxidação do biodiesel, sendo ativos mesmo em baixas concentrações.

### 2.3.3 Desempenhos do combustível e partes do motor

O biodiesel possui calor de combustão inferior ao diesel derivado do petróleo e isso ocasiona efeitos significativos sobre o desempenho do motor.<sup>58</sup> Durante o funcionamento do motor, o biodiesel em seu interior passa por um processo de combustão. Assim não somente a sua qualidade estrutural é importante, mas também os constituintes inorgânicos. A presença de elementos metálicos nos combustíveis pode promover a corrosão de partes do motor e ocasionar a decomposição do combustível.<sup>59</sup> O contato do diesel e do biodiesel com partes metálicas do motor ou a presença de metais, tais como Cu, Pb, Sn e Zn, podem promover a oxidação do combustível e a formação de depósitos no motor. Além disso, os produtos da oxidação do biodiesel gerados em todos os processos que antecedem sua introdução no veículo, tais como as gomas, também contribuem para a formação de depósitos nos tanques, sistemas de combustível e nos filtros dos automóveis.<sup>55</sup> Entretanto, materiais como alumínio e aço inoxidável têm sido reportados como compatíveis com esses combustíveis.<sup>60</sup>

## 2.4 Técnicas analíticas para a determinação de elementos traço

As técnicas de espectrometria atômica são amplamente usadas na determinação de elementos em diferentes amostras, incluindo-se

combustíveis e biocombustíveis. Entre elas, as mais utilizadas são a AAS com atomização em chama, forno de grafite ou após geração de vapor, a espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS), a espectrometria de fluorescência atômica (AFS) para Hg, a ICP-MS e a ICP-OES.<sup>61</sup> Métodos utilizando técnicas potenciométricas,<sup>62</sup> voltamétricas<sup>63</sup> e de raio-X têm sido aplicadas, respectivamente, para a determinação de K, Sn e S em amostras de biodiesel. Entretanto, as técnicas de ICP-OES e AAS são recomendadas nos procedimentos oficiais da União Européia (EN),<sup>64-67</sup> e são adotados pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).<sup>17</sup>

Nesses procedimentos, recomenda-se a diluição do biodiesel em xileno, como descrito para a determinação de P por ICP-OES (EN 14107), de Na (EN 14108) e K (EN 4109) por AAS ou diluído em querosene para determinação de Ca, K, Mg e Na por ICP-OES (EN 14538). Todos os procedimentos citados requerem calibração com padrões organometálicos. As técnicas citadas têm suas vantagens e desvantagens e atuam de uma forma complementar, já que apresentam limites de quantificação distintos e desempenhos diferentes, com relação às interferências. Entretanto, particularmente nas técnicas de ICP-OES e ICP-MS, o grande desafio consiste em viabilizar a introdução de amostras com alto teor orgânico, como o biodiesel, no plasma. Assim, diferentes métodos de tratamento de amostras orgânicas, tais como os biocombustíveis, têm sido propostos na literatura, dentre estes: a digestão ácida, a formação de emulsões (emulsão ou microemulsão), a diluição com etanol ou 1-propanol e também o tratamento com hidróxido de tetrametilamônio (TMAH).<sup>40, 43, 44, 46-49, 68, 69</sup> Muitos destes procedimentos de preparo de amostras estão reunidos em um artigo de revisão elaborado por Lepri e colaboradores<sup>70</sup> no qual os problemas relacionados ao preparo de amostras e as técnicas de calibração, entre outros, são abordados visando à determinação de metais traço em amostras de óleos vegetais e biodiesel utilizando métodos espectrométricos.

A técnica de ICP-OES é uma das mais utilizadas, principalmente para a determinação de metais alcalinos e fósforo em biodiesel. Um dos primeiros trabalhos reportados na literatura envolvendo a análise de biodiesel foi desenvolvido por Edlund e colaboradores.<sup>71</sup> Estes autores realizaram a determinação simultânea de Ca, Cl, K, Mg, Na e P em biodiesel por ICP-OES, utilizando o procedimento de diluição direta em querosene para preparo da amostra, oxigênio para auxiliar na queima da

matriz orgânica e soluções padrão orgânicas para a calibração. Os limites de detecção (LOD) obtidos, considerando a diluição do biodiesel em querosene de 1:4 m/m, foram na ordem de  $\mu\text{g g}^{-1}$  para Ca, K, Na e Mg e de  $\text{mg g}^{-1}$  para Cl e P. Santos e colaboradores,<sup>43</sup> realizaram a determinação simultânea de Ca, K, Mg, Na e P, após otimização multivariada, em biodiesel utilizando diluição em etanol. Oxigênio também foi utilizado como gás auxiliar e a calibração externa foi realizada em meio de etanol, usando ítrio como padrão interno. Os LODs obtidos foram da ordem de  $\mu\text{g g}^{-1}$  considerando 2,5 g de biodiesel em um volume de 25 mL de solução final. Esta técnica foi utilizada por de Souza e colaboradores<sup>72</sup> para determinação simultânea de Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na e P em biodiesel utilizando amostragem sob a forma de emulsão. As amostras de biodiesel foram emulsificadas em água com Triton X-100, a calibração foi realizada utilizando padrões inorgânicos aquosos na presença de Triton X-100 e ítrio como padrão interno. Os LOD obtidos considerando a massa de 1,0 g de biodiesel diluídos para massa final de 10 g da emulsão foram na ordem de  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

Técnicas como a espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS) e a espectrometria de emissão atômica com chama (F AES) também vêm sendo utilizadas, principalmente para a determinação de Na e K em amostras de biodiesel. Estas técnicas oferecem vantagens como simplicidade, baixo custo e LODs adequados para atender aos limites estabelecidos pelas legislações vigentes. A determinação de Na e K em biodiesel por F AAS, sob forma de microemulsões, foi realizada com sucesso por Jesus e colaboradores.<sup>40</sup> As microemulsões foram preparadas em água com Triton X-100 e n-pentanol foi utilizado como co-solvente. Os LOD obtidos, para a microemulsão composta de 20% m/m de biodiesel foram de  $0,1 \mu\text{g g}^{-1}$  e  $0,06 \mu\text{g g}^{-1}$  para Na e K, respectivamente. Chaves e colaboradores<sup>44</sup> desenvolveram um método para a determinação de Na e K em biodiesel por F AES e amostragem sob a forma de microemulsão sem uso de surfactantes. Nesse caso, 1-propanol foi utilizado como co-solvente, sendo este o responsável pela homogeneidade do sistema. Os LODs obtidos para esta metodologia foram de  $0,1 \mu\text{g g}^{-1}$  para ambos os analitos, considerando 0,5 g de biodiesel em um volume final de 10 mL da microemulsão. Essa técnica foi também utilizada por Oliveira e colaboradores<sup>73</sup> para a determinação de Na em amostras de biodiesel utilizando o tratamento da amostra por decomposição seca, seguido de diluição em ácido nítrico 1 % v/v. O método apresentou LOD de  $1,3 \mu\text{g g}^{-1}$  considerando uma massa de 0,5 g de amostra em um volume final de 100 mL.



A técnica de ICP-MS é bastante atrativa, não só pela alta sensibilidade, mas também pela capacidade multielementar. Esta técnica já vem sendo aplicada com sucesso usando a vaporização eletrotérmica<sup>74,75</sup> ou micronebulizadores<sup>76</sup> para a determinação de elementos traço em matrizes complexas, tais como óleos vegetais, combustíveis e biocombustíveis. Esta técnica foi utilizada por Woods e colaboradores,<sup>42</sup> para a determinação direta de 28 elementos em biodiesel utilizando um espectrômetro equipado com célula de reação, avaliando-se diferentes gases a fim de minimizar as possíveis interferências. As amostras foram preparadas através da simples diluição 1:3 m/m com querosene. A fim de potencializar a decomposição da matriz orgânica no plasma, oxigênio foi utilizado como gás auxiliar. A calibração foi realizada com padrões organometálicos e uso de padrão interno. Os LODs obtidos foram da ordem de  $\mu\text{g kg}^{-1}$  para a maioria dos elementos e  $\text{mg kg}^{-1}$  para o S. Nessa metodologia, diferentes gases foram utilizados na célula de reação com a finalidade de minimizar as possíveis interferências. O acoplamento da vaporização eletrotérmica (ETV) com ICP-MS para a determinação de Co, Cu, Fe, Mn, Ni e V em amostras de diesel e biodiesel foi proposto por Chaves e colaboradores.<sup>49</sup> Os autores utilizam amostragem sob a forma de emulsão com Triton X-100, utilizando 1,0 g de amostra (diesel e/ou biodiesel) para um volume final de 10 mL, sendo a calibração realizada utilizando soluções padrão aquosas e o ródio como padrão interno. Nesse procedimento, considerando 1,0 g de amostra para um volume final da emulsão de 10 mL os LODs obtidos foram na ordem de  $\text{ng g}^{-1}$  para todos os analitos.

O grande desafio relacionado ao desenvolvimento de novas metodologias consiste na dificuldade de garantir a exatidão destes métodos. Até o presente momento a exatidão vem sendo avaliada através de testes de recuperação e/ou comparação com diferentes técnicas analíticas. Recentemente, o *National Institute of Standards and Technology* (NIST) em parceria com o Inmetro, introduziu dois materiais de referência certificados para o biodiesel (NIST 2772, biodiesel de soja e NIST 2773, biodiesel de sebo animal). No entanto, estas amostras apresentam valores de concentração informados ou abaixo do limite de quantificação para Cu, Fe, Mg, P, K e Na, das metodologias usadas pelas agências. Apenas o S apresenta valor de concentração certificado na amostra NIST 2773. Ainda assim, o estabelecimento destas amostras constitui um avanço, contribuindo para

a verificação da exatidão de novas metodologias propostas para a determinação destes elementos.

## 2.5 Espectrometria de absorção atômica

A espectrometria de absorção atômica proporciona alta seletividade com poucas interferências. Os primeiros espectrômetros de absorção atômica utilizavam como atomizador a chama (F AAS), que ainda hoje são fabricados e comumente utilizados em análises devido à sua robustez, precisão e baixo custo de aquisição do espectrômetro e de sua manutenção.<sup>77,78</sup>

A técnica de F AAS é hoje amplamente difundida e empregada para a determinação de muitos elementos. A simplicidade e o baixo custo são os principais responsáveis pela popularização desta técnica, utilizada ainda hoje nas mais diversas áreas. Porém, a técnica de calibração a ser utilizada, requer atenção especial, pois a F AAS está sujeita a interferências não espectrais, podendo resultar em medidas errôneas.<sup>79,80</sup>

A utilização de um forno de grafite como atomizador no espectrômetro de absorção atômica deu origem à ET AAS. Em ET AAS, a amostra é submetida a um programa de temperatura para eliminação da matriz e posterior atomização. Geralmente este programa inclui três etapas fundamentais: a primeira, uma etapa de secagem para eliminação dos solventes, a segunda consiste na pirólise, na qual a matriz é eliminada, e a terceira é a etapa de atomização, para a produção dos átomos livres no estado vapor. Além disso, etapas complementares, como a limpeza do forno e o resfriamento são frequentemente necessárias a fim de eliminar resíduos e minimizar efeitos de memória.<sup>77</sup>

A ET AAS proporciona uma alta sensibilidade, sendo esta superior à obtida com atomização em chama em até três ordens de grandeza, pois toda a amostra introduzida no tubo é utilizada para propósitos analíticos e o tempo de residência dos átomos no caminho óptico é superior. Na atomização em chama, apenas 2 a 5% da amostra aspirada chega ao atomizador, sendo a maior parte descartada pelo dreno do nebulizador. O tempo de residência dos átomos livres é menor devido ao caráter dinâmico da chama, resultado em uma menor sensibilidade. Na técnica de ET AAS, uma pequena quantidade de amostra é requerida (5 a 50  $\mu\text{L}$ , ou alguns mg). Além disso, possibilita a introdução de amostras com alto conteúdo de matéria orgânica, de sólidos dissolvidos, suspensões e amostras sólidas, uma vez que a matriz

da amostra pode ser separada e/ou eliminada, antes da etapa de atomização do analito.<sup>78</sup>

A técnica de AAS já existe há mais de meio século e é bastante utilizada em análises de rotina. Mais recentemente, no sentido de aprimorá-la e contornar algumas desvantagens, como por exemplo, a necessidade de se ter uma lâmpada para cada elemento desenvolveu-se a técnica de HR-CS AAS.<sup>79</sup>

Uma lâmpada de xenônio formada por eletrodos de tungstênio em uma atmosfera de xenônio sob alta pressão, aos quais é aplicada uma corrente contínua que produz um arco de emissão de alta temperatura (aproximadamente 10000 K) e pequena dimensão (150  $\mu\text{m}$ ), chamado *hot spot*, emitindo radiação de alta intensidade na região do UV-visível. A radiação transmitida é novamente focalizada e entra em um monocromador *double-echelle* através de uma fenda. Esse equipamento permite a cobertura de uma faixa espectral de 190 a 850 nm, com largura da linha espectral de 1,8 a 8,6 pm. Com essa nova configuração, é possível obter-se uma técnica robusta com diversas vantagens, entre elas a melhora na razão sinal/ruído devido à alta intensidade da fonte de radiação, e também a possibilidade de se usar linhas secundárias, que normalmente são pouco intensas quando se utiliza lâmpadas de linha (HCL e EDL). Elementos para os quais não existem lâmpadas discretas, como o caso de elementos radioativos, por exemplo, podem ser determinados por HR-CS AAS. Além disso, informações a respeito de interferências espectrais podem ser obtidas, pois o detector permite a visualização do espectro nas vizinhanças da linha analítica de interesse e, dessa forma, também, a correção do fundo contínuo, simultaneamente à determinação. A técnica possibilita o armazenamento no *software* de informações de espectros de referência, como por exemplo, espectros de possíveis moléculas diatômicas interferentes, para poderem ser posteriormente subtraídos dos espectros de amostras, fazendo, assim, a correção do fundo estruturado sobre a linha analítica. Além disso, a utilização de um detector bidimensional permite a determinação multielementar, o que representa uma revolução em espectrometria de absorção atômica.<sup>79</sup>

## 2.6 Espectrometria de emissão atômica

A emissão atômica é definida como o processo no qual os átomos, excitados, perdem energia pela emissão de fótons com frequência característica. Esta pode ser utilizada para identificar os

elementos presentes em uma amostra, já que os comprimentos de onda dos fótons emitidos são específicos para cada elemento. A quantificação de um elemento é possível, pois a intensidade de emissão, em determinadas condições, é proporcional à quantidade do elemento na amostra. A emissão de outros elementos presentes na amostra e sinais de fundo podem eventualmente causar interferência espectral sobre o sinal do analito.<sup>80</sup>

Uma faixa de emissão para espectros de átomos e íons é conhecida. A faixa analítica compreende comprimentos de onda desde 120 nm até 850 nm aproximadamente. A escolha do comprimento de onda depende das condições de excitação, das possíveis interferências e da razão sinal/ruído.<sup>80</sup>

As fontes de emissão podem ser caracterizadas em função de suas reservas de energia, temperatura e região de observação. Arcos, plasmas e descarga incandescente utilizam potencial elétrico, diretamente ou combinado com indução ou capacitância, para excitar espécies neutras e íons. A chama utiliza potencial químico de reações, gerando energia térmica suficiente para geração ou excitação de várias espécies.<sup>80</sup>

A fotometria de chama é a técnica mais usual, principalmente para análise de amostras líquidas ou digeridas. A introdução da amostra é realizada através de um sistema de nebulização e apresenta uma boa sensibilidade, principalmente para determinação de metais alcalinos.<sup>80,81</sup> Em geral, chamas com altas temperaturas, especialmente a chama de óxido nitroso/acetileno, proporcionam melhores limites de detecção devido à maior eficiência da atomização e excitação. Entretanto, devido à competição entre a ionização e a excitação atômica, a determinação de metais alcalinos é preferencialmente realizada em chamas com temperaturas menores, tal como a de ar/acetileno.<sup>80</sup> Interferências espectrais e não espectrais são possíveis, no entanto, estas podem ser minimizadas ou corrigidas. Essas interferências são detectadas através da análise de padrões de referência, avaliando os erros e os efeitos dos componentes da matriz sobre o sinal analítico. A correção das interferências pode ser realizada através de técnicas como a simulação de matriz ou a escolha de outra linha analítica. A interferência resultante da ionização é frequentemente minimizada através da adição, em excesso, de um elemento facilmente ionizável, tal como o céσιο, lítio, etc, utilizados como supressores de ionização.<sup>80</sup>

A técnica de ICP-OES é bem estabelecida, a qual utiliza o plasma como fonte de excitação. O plasma normalmente é formado pela

ionização parcial de um gás, geralmente argônio, em um campo magnético oscilante produzido e mantido por uma fonte de radiofrequência. Este estado parcial de ionização, induzido pelo campo magnético, ocasiona um aquecimento ôhmico proporcionando temperaturas de até 10000 °C.<sup>82</sup> A alta temperatura e a atmosfera inerte do argônio no plasma minimizam as interferências não espectrais, melhorando a sensibilidade, precisão e a exatidão da técnica. A grande vantagem da ICP-OES é a possibilidade de análises multielementares para uma ampla faixa de concentração, com limites de detecção geralmente na ordem de  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Entretanto, a introdução das amostras é realizada, principalmente, como soluções aquosas ou líquidas.<sup>83</sup>

## 2.7 Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado

A espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) é uma das técnicas mais amplamente difundidas para a determinação de elementos traço, apresentando como principal vantagem a possibilidade de análise multielementar sequencial rápida, aliada à alta sensibilidade. De maneira geral, a configuração de um espectrômetro de massa está representada esquematicamente na Figura 3. As etapas de uma análise incluem, resumidamente, a introdução da amostra na fonte de íons e a geração dos íons a partir dos compostos da amostra, separação destes íons de acordo com a sua razão massa carga ( $m/z$ ) através de um separador de massa e a posterior detecção destes íons.<sup>84</sup>

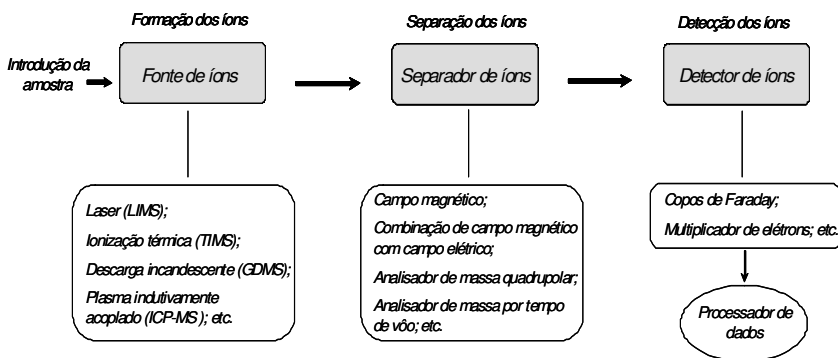
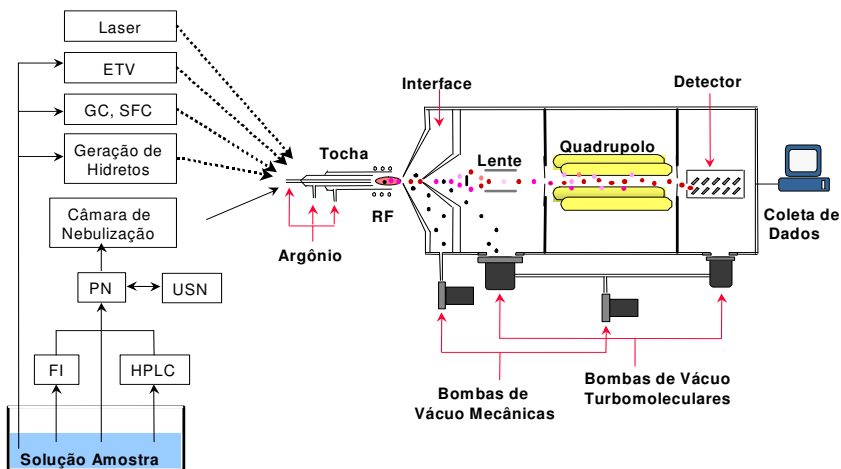


Figura 3. Esquema básico da espectrometria de massa.<sup>84</sup>

A técnica de ICP-MS combina a alta energia do plasma indutivamente acoplado com o espectrômetro de massa, obtendo-se assim um analisador isotópico e elementar em um mesmo instrumento, podendo ser determinados cerca de 90% dos elementos com limites de detecção na ordem de 0,001 a 0,1  $\mu\text{g L}^{-1}$ , utilizando a nebulização pneumática. Os principais sistemas para interfaceamento com ICP-MS são a vaporização eletrotérmica (ETV), a cromatografia líquida de alta resolução (HPLC), a cromatografia gasosa (GC), a geração química de vapor (CVG), a ablação a laser (LA) e a análise em fluxo (FA).<sup>85</sup> A Figura 4 mostra um esquema básico de um ICP-MS quadrupolar, representando o plasma, responsável pela geração dos íons, acoplado a um espectrômetro de massa e os possíveis interfaceamentos com outras técnicas de introdução de amostras.

Em ICP-MS utiliza-se o plasma como fonte geradora de íons. O plasma é formado por um gás ionizado e elétrons livres, gerados por descarga elétrica e mantidos por uma bobina de radiofrequência que produz um campo eletromagnético. A amostra é introduzida na tocha, à pressão atmosférica, junto com o fluxo de gás (normalmente o argônio), onde é formado o plasma. As amostras são normalmente aspiradas sob a forma de solução líquida e introduzidas no plasma como um fino aerossol. No ambiente do plasma, a alta temperatura ocasiona a vaporização, decomposição, atomização, excitação e a ionização dos átomos do analito (A), predominantemente como íons monovalentes positivos ( $A^+$ ).<sup>85</sup>



**Figura 4.** Sistemas de introdução da amostra no plasma (esquerda) e o diagrama esquemático de um ICP-MS quadrupolar. As linhas pontilhadas representam a amostra introduzida na forma de vapor e as linhas cheias na forma de aerossol. Adaptada de 86.

Os íons produzidos dessa forma são amostrados e direcionados para o espectrômetro de massa através de uma interface. O ambiente nesta interface apresenta um vácuo na ordem de  $10^{-3}$  atm, e a amostragem e transporte dos íons se dão pela diferença de pressão, uma vez que na região do plasma a pressão é atmosférica. O feixe iônico entra na interface através do orifício do cone amostrador, que tem aproximadamente 1 mm de diâmetro, atingindo velocidades supersônicas. Nessa região, grande parte das partículas neutras e carregadas negativamente, e também parte dos íons positivos são eliminados do sistema pelas bombas de vácuo. Os íons positivos passam para uma região de alto vácuo ( $10^{-6}$  atm) através do orifício de um segundo cone, chamado *skimmer*, onde na sequência o feixe iônico é colimado por lentes iônicas e direcionado para o analisador de massa. Na região entre o cone *skimmer* e a lente iônica, está posicionado a barreira de fótons, que é um pequeno dispositivo metálico com o objetivo de impedir que os fótons atinjam o detector.<sup>85,86</sup>

Diversos parâmetros devem ser otimizados em função dos elementos a serem determinados e do tipo de amostra. Entre eles, a vazão do argônio e a potência de radiofrequência que mantém o campo eletromagnético aplicado à tocha, além da posição no plasma onde é

feita a amostragem dos íons. Esses parâmetros definem, no plasma, uma distribuição espacial de temperatura e, conseqüentemente, zonas onde ocorre maior formação dos íons monovalentes em relação a outras espécies, tais como íons bivalentes ( $A^{++}$ ) e óxidos ( $AO^+$ ).<sup>85,87</sup>

### 2.7.1 Interferências em ICP-MS

Uma interferência resulta de um efeito que faz com que o analito tenha comportamento diferente na amostra e nas soluções de calibração.<sup>88</sup> As interferências em ICP-MS são classificadas em não espectrais e espectrais.

### 2.7.2 Interferências não espectrais

Esse tipo de interferência ocorre durante a análise, em alguma etapa do processo, desde a introdução da amostra até a chegada dos analitos no detector, e está, muitas vezes, diretamente relacionado com concomitantes da matriz da amostra. São geralmente subdivididas em de transporte e supressão ou aumento de sinal do analito,<sup>87,88</sup> sendo diretamente influenciadas pela composição e concentração dos concomitantes da amostra.<sup>89</sup>

O aumento ou a supressão do sinal analítico pode ocorrer em função da introdução de compostos orgânicos no plasma ou também de soluções contendo compostos de carbono, isso porque estes compostos podem aumentar a eficiência de ionização para alguns elementos com alto potencial de ionização. Além disso, a introdução de solventes orgânicos no plasma diminui a densidade de elétrons e a temperatura do plasma por causa de alta energia necessária para a dissociação das moléculas orgânicas. Outro problema é a deposição do carbono, nos cones e lente iônica, que pode alterar a sensibilidade durante a análise.<sup>89</sup> Além disso, a introdução de soluções de matrizes complexas tais como as orgânicas ou com alto teor de sais, afetam as condições de ionização do plasma. Ainda, a presença de concentrações elevadas de elementos de alta massa atômica pode resultar no chamado efeito espaço-carga, no qual, os íons com alta razão  $m/z$  são mais eficientemente transmitidos pela lente iônica ao quadrupolo do que os elementos mais leves, resultando na supressão do sinal analítico dos íons de menor razão  $m/z$ .<sup>85,88</sup>

As interferências não espectrais podem ser minimizadas através de uma diluição da amostra, o que nem sempre é satisfatório, uma vez que também resulta na diluição do analito. A escolha de uma técnica de



calibração adequada pode minimizar e/ou compensar as interferências não espectrais, mas não as interferências espectrais.<sup>85,89</sup>

### 2.7.3 Interferências espectrais

As interferências espectrais são causadas por íons atômicos ou moleculares que apresentem a mesma massa nominal do analito, resultando em maiores contagens e um maior sinal para a razão  $m/z$  de interesse. Assim, essa interferência ocorre quando há uma sobreposição espectral de alguma espécie iônica com o analito, ou seja, qualquer forma iônica que apresente a mesma  $m/z$  que o analito caracteriza uma interferência espectral. Esse tipo de interferência pode ocorrer por sobreposição isobárica, por íons poliatômicos, por íons de óxidos refratários e por íons de carga dupla.<sup>89</sup>

As interferências isobáricas e por íons poliatômicos são bem conhecidas, e podem em alguns casos ser contornadas pela escolha de um isótopo alternativo, pela utilização de equações de correção ou ainda por formas alternativas de introdução da amostra. A Tabela 2 apresenta os isótopos de alguns elementos e algumas de suas potenciais interferências espectrais em ICP-MS. As interferências causadas por óxidos e íons de dupla carga são normalmente controladas pela otimização das condições operacionais, tais como potência da radiofrequência do plasma e vazão do gás nebulizador, os quais estabelecem a temperatura, e a posição de amostragem dos íons no plasma.<sup>85,88</sup>

O melhor modo de evitar as interferências é a remoção dos possíveis interferentes, o que nem sempre é possível. Porém, o sinal da espécie interferente pode ser separado do sinal analítico, através de equipamentos de alta resolução ou equipados com células de colisão e reação. Além disso, alguns sistemas de introdução de amostras tais como o ETV, LA e também alguns nebulizadores equipados com membranas de dessolvatação e/ou com câmaras de nebulização resfriadas, podem minimizar algumas interferências.

**Tabela 2.** Potenciais interferentes espectrais para alguns isótopos.

<b>Isótopo</b>	<b>Potenciais interferentes</b>
<sup>27</sup> Al	<sup>11</sup> B <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>9</sup> Be <sup>18</sup> O <sup>+</sup> , <sup>54</sup> Fe <sup>+2</sup> , <sup>12</sup> C <sup>15</sup> N <sup>+</sup> , <sup>13</sup> C <sup>14</sup> N <sup>+</sup>
<sup>107</sup> Ag	<sup>91</sup> Zr <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>89</sup> Y <sup>18</sup> O <sup>+</sup>
<sup>75</sup> As	<sup>40</sup> Ar <sup>35</sup> Cl <sup>+</sup> , Sm <sup>+2</sup> , <sup>40</sup> Ar <sup>35</sup> Cl <sup>+</sup> , <sup>59</sup> Co <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>38</sup> Ar <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>38</sup> Ar <sup>37</sup> Cl <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>39</sup> K <sup>+</sup>
<sup>138</sup> Ba	<sup>122</sup> Sn <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>122</sup> Te <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>138</sup> Ce <sup>+</sup> , <sup>138</sup> La <sup>+</sup>
<sup>114</sup> Cd	<sup>98</sup> Mo <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>114</sup> Sn <sup>+</sup>
<sup>59</sup> Co	<sup>42</sup> Ca <sup>16</sup> OH <sup>+</sup> , <sup>43</sup> Ca <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>118</sup> Sn <sup>+2</sup>
<sup>63</sup> Cu	<sup>31</sup> P <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>
<sup>52</sup> Cr	<sup>40</sup> Cr <sup>12</sup> C <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>38</sup> Ar <sup>14</sup> N <sup>+</sup> , <sup>35</sup> Cl <sup>17</sup> O <sup>+</sup> , <sup>37</sup> Cl <sup>15</sup> N <sup>+</sup> , <sup>35</sup> Cl <sup>16</sup> OH <sup>+</sup> ,
<sup>56</sup> Fe	<sup>40</sup> Ar <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ca <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sup>15</sup> N <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>38</sup> Ar <sup>18</sup> O <sup>+</sup>
<sup>7</sup> Li	<sup>14</sup> N <sup>2+</sup>
<sup>24</sup> Mg	<sup>12</sup> C <sup>12</sup> C <sup>+</sup>
<sup>55</sup> Mn	<sup>40</sup> Ar <sup>15</sup> N <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sup>14</sup> NH <sup>+</sup> , <sup>37</sup> Cl <sup>18</sup> O <sup>+</sup> , <sup>39</sup> K <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>110</sup> Cd <sup>+2</sup>
<sup>98</sup> Mo	<sup>81</sup> Br <sup>17</sup> O <sup>+</sup> , <sup>81</sup> Br <sup>16</sup> OH <sup>+</sup>
<sup>60</sup> Ni	<sup>44</sup> Ca <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>23</sup> Na <sup>37</sup> Cl <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>24</sup> Mg <sup>+</sup> , <sup>120</sup> Sn <sup>2+</sup>
<sup>31</sup> P	<sup>13</sup> C <sup>18</sup> O <sup>+</sup> , <sup>15</sup> N <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>14</sup> N <sup>17</sup> O <sup>+</sup> , <sup>12</sup> C <sup>18</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup>
<sup>82</sup> Se	<sup>66</sup> Zn <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , Ar <sup>42</sup> Ca <sup>+</sup> , <sup>12</sup> C <sup>35</sup> Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup> , <sup>34</sup> S <sup>16</sup> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>
<sup>120</sup> Sn	<sup>40</sup> Ar <sup>80</sup> Se <sup>+</sup>
<sup>88</sup> Sr	<sup>40</sup> Ar <sup>48</sup> Ti <sup>+</sup> , <sup>72</sup> Ge <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>51</sup> V	<sup>35</sup> Cl <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>66</sup> Zn	Ba <sup>+2</sup> , <sup>32</sup> S <sup>17</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>
<sup>90</sup> Zr	<sup>74</sup> Ge <sup>16</sup> O <sup>+</sup>

Adaptada das ref. 90-92

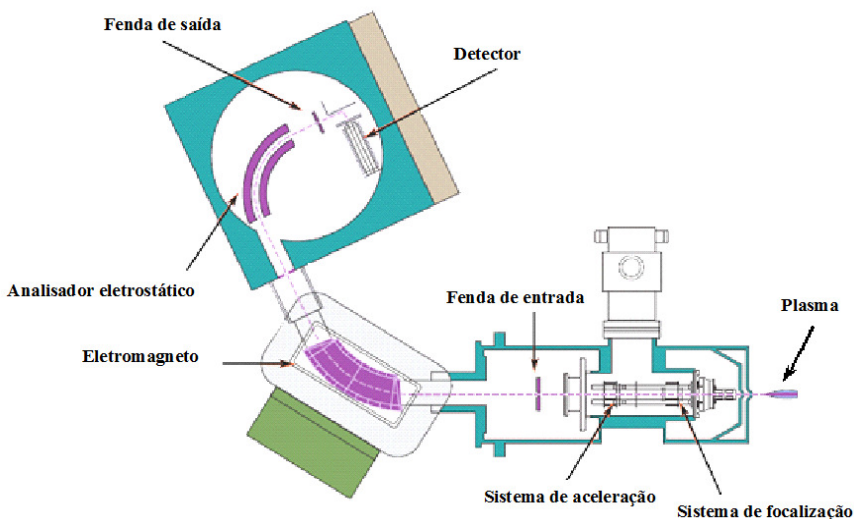
#### 2.7.4 Redução das interferências em ICP-MS

O sucesso e a ampla disseminação da técnica de ICP-MS devem-se principalmente a vantagens, tais como os baixos LOD, ampla faixa linear dinâmica de trabalho e sua capacidade multielementar. Entretanto, como já visto, as interferências não espectrais e espectrais são umas das principais limitações desta técnica. Contudo, as interferências não espectrais podem ser contornadas através da diluição da amostra, utilização de padrão interno ou ainda utilizando técnicas de calibração alternativas, tais como o método da adição do analito e a calibração por diluição isotópica. Já as interferências espectrais são mais problemáticas, especialmente para matrizes complexas e elementos de massa inferior a 80 u.m.a, porém algumas alternativas, tais como a subtração do branco da amostra, correções matemáticas ou até mesmo a separação da matriz são utilizadas para minimizar esses problemas.

Além disso, espectrômetros de alta resolução e células de colisão/reação têm sido utilizados para redução ou eliminação dessas interferências.<sup>93</sup>

#### 2.7.4.1 Espectrometria de massa de alta resolução com plasma indutivamente acoplado (HR-ICP-MS)

Apesar de grande parte dos equipamentos de ICP-MS utilizarem analisadores de massa quadrupolar, as limitações relacionadas à baixa resolução de massa levaram ao desenvolvimento dos espectrômetros de massa de alta resolução baseados no arranjo com setor magnético de duplo foco. Atualmente, a instrumentação é baseada em dois diferentes sistemas, chamados de geometria padrão e reversa Nier-Johnson. Estes arranjos utilizam basicamente o mesmo princípio, o qual é composto por dois analisadores – eletromagneto e um analisador eletrostático (ESA). Na configuração padrão o ESA é posicionado antes do magneto, e no sistema reverso este é posicionado após o magneto. Na Figura 5 está representado um espectrômetro reverso Nier-Johnson.<sup>94</sup>

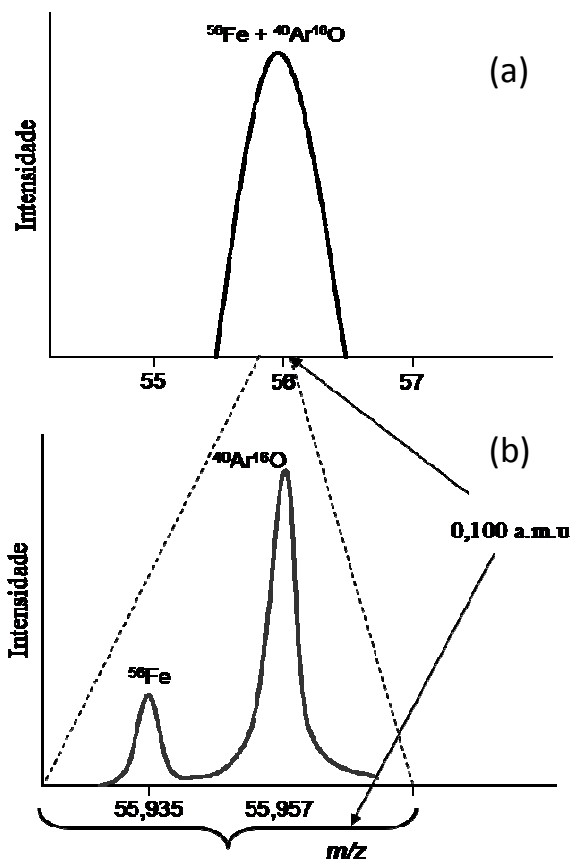


**Figura 5.** Esquema de um espectrômetro de massa com setor magnético de duplo foco configuração reversa Nier-Johnson.<sup>94</sup>

Nessa configuração, os íons são amostrados no plasma de maneira convencional, em seguida são acelerados em poucos quilovolts, antes de entrarem no analisador de massa. O campo magnético, dispersivo em relação à energia e à massa dos íons, direciona todos os

íons em trajetória com diferentes ângulos a partir da fenda de entrada. Em seguida, o ESA, que é apenas dispersivo em relação à energia dos íons, é responsável pela focalização dos íons para a fenda de saída, onde está posicionado o detector.<sup>94</sup> Assim, a resolução de massa do instrumento é determinada pela larguras das fendas de entrada e saída. A abertura total das fendas possibilita que o instrumento seja operado em baixa resolução.<sup>95</sup> A resolução pode ser variada, com as fendas totalmente abertas, pode-se trabalhar com resolução de 300-400 e utilizando fendas menores pode-se obter resolução de aproximadamente 10000. Entretanto, o aumento na resolução ocasiona a redução na transmissão e, conseqüentemente, a perda de sensibilidade. Isso indica que deve haver um compromisso entre a resolução do instrumento e o LOD, já que este pode ser prejudicado nessas condições. A resolução de um espectrômetro de alta resolução está ilustrada na Figura 6, através da comparação do espectro obtido para ferro na  $m/z$  56 utilizando um instrumento quadrupolar e um com setor magnético.

Na Figura 6, pode se observar claramente a eficiência dos equipamentos de alta resolução ilustrada para uma interferência muito comum do íon poliatômico  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$  sobre o  $^{56}\text{Fe}$ , requerendo-se uma resolução de 2504 para uma boa separação dos picos. Um espectrômetro de massa quadrupolar não possui resolução suficiente para distinguir o íon interferente do analito, resultando na sobreposição dos respectivos picos, como apresentado na Figura 6-a. Entretanto, a utilização de um instrumento de alta resolução com setor magnético possibilita a perfeita separação dos picos como apresentado na Figura 6-b.<sup>94</sup>



**Figura 6.** Comparação de resolução de um espectrômetro (a) quadrupolar com (b) espectrômetro de alta resolução com setor magnético na interferência por íons poliatômicos  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$  sobre o  $^{56}\text{Fe}$ .<sup>94</sup>

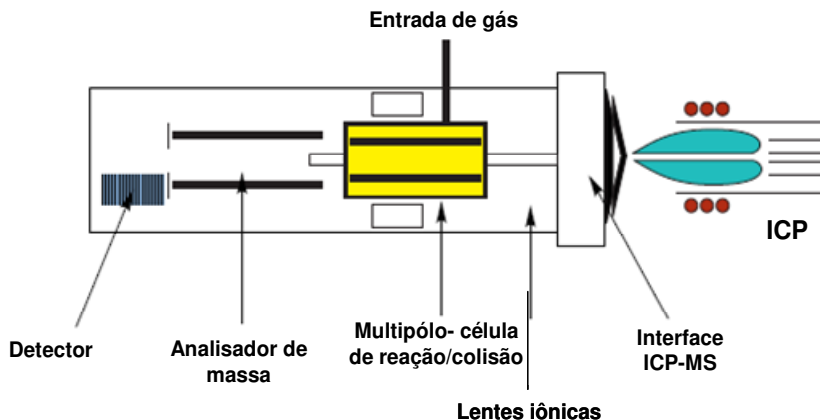
A combinação da HR-ICP-MS com sistemas alternativos de introdução da amostra, tais como ETV<sup>91</sup> e LA<sup>98</sup> também têm sido utilizadas com sucesso. Segundo Resano e colaboradores,<sup>91</sup> o acoplamento mantém a principal vantagem da vaporização eletrotérmica, ou seja, a possibilidade da análise de amostras sólidas e orgânicas, e a separação de muitas interferências espectrais. Além disso, permite ampliar a sua capacidade em termos de sensibilidade e seletividade, principalmente para os elementos leves, os quais são

significativamente afetados por interferências causadas por íons poliatômicos combinados com o carbono. A ablação a laser apresenta como principais vantagens: a análise *in situ*, o pequeno consumo de amostra, a redução no tempo de preparo da amostra e tempo de análise, e a redução no risco de contaminação.<sup>99</sup> Segundo Frei e colaboradores,<sup>98</sup> o acoplamento do LA-ICP-SFMS proporciona uma melhor sensibilidade e uma melhora significativa na resolução espacial dos sinais. Entretanto, o alto custo destes equipamentos é, atualmente, uma das principais limitações desta técnica.

#### 2.7.4.2 Células de colisão e reação

Nas últimas décadas a utilização de células de colisão/reação para eliminação de interferências por íons poliatômicos em espectrometria de massa tem se destacado. Essa técnica desponta como uma alternativa simples, eficaz e de baixo custo, comparado aos custos de um espectrômetro de massa de alta resolução.<sup>96</sup> Esta tecnologia utiliza uma célula de colisão/reação, composta por um multipolo (quadropolo, hexapolo, octapolo) operado geralmente por RF, posicionada antes do analisador de massa. Somente um campo de RF não é capaz de separar as massas como em um quadropolo tradicional, este tem efeito sobre a focalização dos íons, que colidem ou reagem com os gases de colisão/reação.<sup>94</sup>

Na célula, é injetado um gás de colisão/reação, tais como H<sub>2</sub>, He, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, ou uma mistura deles, os quais, através de diferentes mecanismos de reação/colisão, reduzem os íons poliatômicos, transformando-os em espécies não interferentes.<sup>94,97</sup> Na Figura 7 está representado esquematicamente um instrumento com célula de reação/colisão.

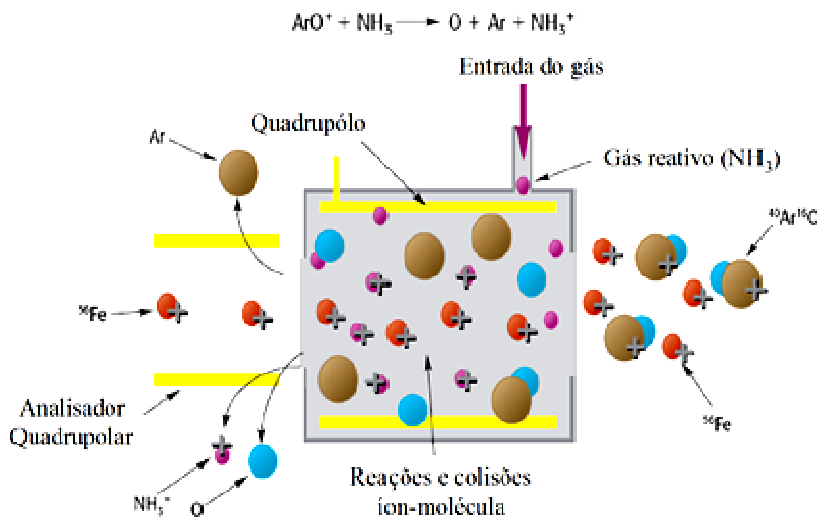


**Figura 7.** Esquema de um instrumento com célula de reação/colisão.<sup>94</sup>

Apesar do funcionamento da célula de reação/colisão parecer simples, na prática uma série de reações secundárias geram inúmeras espécies indesejáveis. Estas, também são potenciais interferências espectrais e devem ser eliminadas do sistema. Existem basicamente duas formas de eliminar essas espécies, por discriminação de energia cinética ou discriminação de massa.<sup>94,97</sup>

Os primeiros instrumentos de ICP-MS com célula de reação eram baseados na tecnologia com hexapolo, o qual foi originalmente desenvolvido para estudos de moléculas orgânicas. Nesse caso, um número grande de colisões era desejável, já que fragmentos moleculares eram gerados e assim, a identificação da molécula era facilitada. Entretanto, essa característica é indesejável em se tratando de espectrometria de massa para compostos inorgânicos. Uma alternativa para minimizar esse problema foi limitar o gás de colisão a ser utilizado. Assim, gases altamente reativos, tais como a  $\text{NH}_3$  e o  $\text{CH}_4$ , não podem ser utilizados, já que o hexapolo opera somente com RF. O hexapolo não oferece discriminação de massa adequada para separar os produtos das reações secundárias, o que requer que a discriminação por energia cinética seja suficiente para distinguir os íons do analito dos íons derivados da colisão. Em função disso, e devido à incapacidade de controlar as reações secundárias, a única opção é a utilização de gases pouco reativos, tais como He,  $\text{H}_2$  e Xe. Assim, o mecanismo dominante está relacionado com a fragmentação provocada por colisão, reduzindo a possibilidade de interferentes.<sup>94,97</sup>

Outra maneira de eliminar os produtos de reações secundárias é a discriminação por massa. Nesse caso, os multipolos não podem ser utilizados para uma separação adequada, já que os limites de estabilidade são difusos. Uma maneira de se contornar esse problema é a utilização de um quadrupolo dentro da célula de reação/ colisão, operando como um filtro de massa. A vantagem dessa configuração é que gases reativos podem ser utilizados sem problemas, tornando a redução das interferências mais eficientes. Essa tecnologia é utilizada nas células dinâmicas de reação (DRC). A introdução de gases reativos na célula promove diferentes mecanismos de reação, entre as moléculas gasosas e os íons interferentes. O processo de eliminação dos íons interferentes  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$  através da reação com  $\text{NH}_3$ , durante a determinação de Fe na  $m/z$  56, está esquematicamente representado na Figura 8.



**Figura 8.** Eliminação do interferente  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$  na célula dinâmica de reação com a utilização de  $\text{NH}_3$ .<sup>94</sup>

Dependendo do gás na célula, diferentes reações podem ocorrer, dentre outras: reação de transferência de carga, reações de transferência de próton e reações íon-molécula. Um fator importante a ser considerado quando se trabalha com DRC é a vazão e o gás introduzido na célula, já que fatores como LOD e reatividade com os analitos devem



ser avaliados. Após a passagem pela DRC, os íons dos analitos são direcionados, livre de interferentes, ao analisador de massa.<sup>94</sup>

Assim, de modo geral, a célula dinâmica de reação (DRC) e as células de reação hexa e octapolares, permitem a supressão do sinal interferente em muitas ordens de grandeza maiores que o sinal analítico, como resultado da reação seletiva com um gás apropriado. Os gases utilizados nas células de colisão hexa e octapolares são limitados, para se evitar a formação de outros íons interferentes, normalmente H<sub>2</sub> e gases nobres (He), sendo que a resolução das interferências torna-se limitada. No caso da espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com célula dinâmica de reação (ICP-DRC-MS), uma variedade de gases reativos (tais como NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub> ou O<sub>2</sub>) pode ser utilizada. A tecnologia do DRC também permite que este reduza as potenciais interferências por discriminação de energia cinética e por discriminação de massa.<sup>93,97</sup> Dessa maneira a DRC pode ser utilizada, não somente para resolver as sobreposições espectrais mais comuns (<sup>40</sup>Ca<sup>+</sup>/<sup>40</sup>Ar<sup>+</sup>, <sup>56</sup>Fe<sup>+</sup>/<sup>40</sup>Ar<sup>16</sup>O<sup>+</sup> ou <sup>75</sup>As<sup>+</sup>/<sup>40</sup>Ar<sup>35</sup>Cl<sup>+</sup>), mas também para resolver interferências isobáricas.<sup>93</sup> A discriminação por massa em DRC é devido à utilização de um quadrupolo dentro da célula o qual opera como um filtro de massa semelhante o utilizado em ICP-MS. Sendo que, a transmissão dos íons dentro da célula é governada por um diagrama de estabilidade, que descreve a trajetória estável dos íons dentro do quadrupolo, governado pelos chamados parâmetros de rejeição *RP<sub>a</sub>* e *RP<sub>q</sub>*, que são definidos pela equação de *Mathieu*. Os parâmetros *RP<sub>a</sub>* e *RP<sub>q</sub>* são respectivamente proporcionais à corrente direta (DC) e à radiofrequência aplicadas. Assim, a seleção adequada dos parâmetros *a* e *q* possibilita a definição de um filtro de massa, onde os íons/interferentes com *m/z* fora da região de estabilidade são eficientemente removidos da célula, enquanto os analito são eficientemente transmitidos para o analisador de massa.<sup>100</sup>

## 3 OBJETIVOS

### 3.1 Geral

Este trabalho tem como principal objetivo propor novas metodologias para análise inorgânica do biodiesel, matérias-primas e co-produtos, utilizando diferentes técnicas espectrométricas e avaliar as possíveis interferências. Além disso, contribuir com metodologias simples e de fácil aplicação em análises de rotina para o controle de qualidade no processo de produção do biodiesel, desde a matéria-prima até o produto final.

### 3.2 Específicos

- Desenvolvimento de uma metodologia analítica para a caracterização mineral das principais oleaginosas utilizadas como matérias-primas na produção do biodiesel;
- Determinação de Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, Zn, P e S em amostras de óleos vegetais e biodiesel, por ICP-OES, após diluição em álcool;
- Determinação de Cr e Fe em biodiesel por ICP-DRC-MS, utilizando diluição em 1-propanol;
- Estudo de técnicas de calibração e modificadores para determinação de Cd, Pb e Tl em amostras de biodiesel por ET AAS;
- Desenvolvimento de uma metodologia simples para a determinação de resíduos de catalisadores alcalinos (Na e K) em glicerina bruta proveniente da produção do biodiesel, utilizando F AES;
- Avaliação da estabilidade do Cu, Fe, Mn e Pb em amostras de biodiesel;
- Análise inorgânica de sementes oleaginosas, óleo vegetais, biodiesel e glicerina provenientes do processo produtivo do biodiesel.

## 4 SEMENTES OLEAGINOSAS

### 4.1 Determinação de metais e fósforo em sementes oleaginosas utilizadas como matérias-primas para produção do biodiesel por ICP-MS e ICP-OES

#### 4.1.1 Metodologia

##### 4.1.1.2 Instrumentação

As medidas foram realizadas utilizando um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) Elan 6000 (Perkin Elmer-Sciex, Thornhill, Canadá) e argônio (99,996%, White Martins, São Paulo, Brasil) foi utilizado como gás do plasma. Os parâmetros instrumentais utilizados para as determinações por ICP-MS são apresentados na Tabela 3. As determinações de Ca, K, Mg e P foram realizadas em um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) Vista-Pro com configuração axial (Varian, Mulgrave, Austrália). O espectrômetro é equipado com detector do tipo CCD, possibilitando o monitoramento simultâneo na região espectral entre 167 e 785 nm. Os parâmetros instrumentais utilizados no ICP-OES estão apresentados na Tabela 4. O teor de umidade das amostras analisadas foram medidas utilizando uma estufa Odontobras EI-1.1 (Brasil) e a digestão ácida das amostras foi realizada em um forno de micro-ondas Milestone MLS 1200 Mega (Soriso, Itália). Os isótopos e os comprimentos de onda monitorados foram selecionados em função das suas abundâncias relativas e potenciais interferências e estão apresentados na Tabela 5.

**Tabela 3.** Parâmetros instrumentais do ICP-MS.

Potência da Radiofrequência	1100 W
Cones amostrador e skimmer	Pt
Resolução	0.7 amu (10% Altura de pico)
Varreduras/Leitura	1
Leituras/Replicata	55
Replicatas	3
<i>Dwell time</i>	25 ms
Gás do plasma	15 L min <sup>-1</sup>
Gás auxiliar	1,2 L min <sup>-1</sup>
Gás nebulizador	0,95 L min <sup>-1</sup>
Nebulizador	Pneumático de fluxo cruzado
Câmara de nebulização	Duplo passo

**Tabela 4.** Parâmetros instrumentais do ICP-OES.

Potencia da radiofrequência	1100 W
Gás do plasma	15 L min <sup>-1</sup>
Gás auxiliar	2,2 L min <sup>-1</sup>
Gás nebulizador	1,5 L min <sup>-1</sup>
Tempo de leitura das replicatas	3 s
Replicatas	3
Tocha	Quartzo – configuração axial
Nebulizador	Concêntrico
Câmara de nebulização	Sturman-Masters

#### 4.1.1.3 Materiais e reagentes

Todos os reagentes utilizados possuem no mínimo grau analítico de pureza. Água foi deionizada em sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA) a uma resistividade de 18,2 MΩ cm, Ácido nítrico 65% v/v (Merck, Darmstadt, Alemanha) bi-destilado abaixo da temperatura de ebulição em destilador de quartzo (Kürner Analysentechnik, Rosenheim, Alemanha). Soluções estoque de Rh, Y, Ir, Ca, Mg, K e Na, solução multiementar ICP IV (Merck) e solução de P (AccuTrace™ Reference) todas contendo 1000 mg L<sup>-1</sup> foram utilizadas. Não há uma amostra de referência certificada para semente oleaginosa, assim, a amostra de referência certificada *Pine Needles* NIST 1575 (*National Institute of Standards & Technology*, NIST, Gaithersburg, MD, EUA) foi utilizada para verificação da exatidão. As sementes analisadas foram: Algodão

(*Gossypium hirsutum*), Girassol (*Helianthus annuus*), Mamona (*Ricinus communis*), Nabo Forrageiro (*Raphanus sativus*), Pinhão Manso (*Jatropha curcas*), Soja (*Glycine max*) e Tungue (*Aleurites fordii*), sendo gentilmente cedidas pela Intecnial S.A Company, Erechim, RS, Brasil

#### 4.1.1.4 Preparo das amostras

As sementes inteiras foram maceradas e homogeneizadas em gral de ágata, o suficiente para permitir uma amostragem homogênea para realização da digestão. Em seguida, alíquotas de 0,5 g foram pesadas diretamente em frascos de Teflon<sup>®</sup>, no qual se adicionaram 3 mL de HNO<sub>3</sub> e 1,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, antes de serem submetidas ao programa de digestão: Potência em Watts (tempo) 100 (5 min), 0 (3 min), 250 (3 min), 0 (5 min), 450 (3 min), 0 (3 min), 450 (3 min), 0 (5 min) e 500 (3 min). Devido à complexidade da matriz em função do teor de óleo, o programa de digestão foi aplicado duas vezes, a fim de garantir a decomposição das amostras. Além disso, o resfriamento entre as etapas é fundamental para evitar o aumento excessivo da pressão, dentro dos frascos, durante o processo de digestão. Após a digestão, as amostras foram diluídas para o volume final de 14 mL com água deionizada. Em seguida, as amostras foram diluídas na proporção de 1:5 v/v e 1:10 v/v para a realização das análises por ICP-MS e ICP-OES, respectivamente.

#### 4.1.2 Resultados

##### 4.1.2.1 Preparo das amostras

A complexidade das sementes oleaginosas é um importante fator a ser considerado para a determinação de elementos. A concentração de óleo presente nas sementes oleaginosas analisadas está entre 18-20% m/m no caroço de algodão e no grão de soja, entre 30-35% m/m no tungue, entre 32-35% m/m no pinhão manso, entre 32-40% m/m no nabo forrageiro, entre 40-45% m/m no girassol e entre 45-50% m/m na mamona.<sup>2,20</sup> A presença de altas concentrações de óleo torna o procedimento de amostragem restrito, uma vez que na moagem das sementes utilizando moinhos, tais como os moinhos de bola, parte do óleo é extraído, resultando em perdas. Sendo assim, a maceração das sementes proporcionou uma homogeneização satisfatória da amostra, sem perdas significativas do óleo.

A digestão ácida das amostras em forno de microondas, apesar de ser um procedimento simples e rotineiro em muitos laboratórios de

análises, merece uma atenção especial quando as amostras apresentam alto teor orgânico. O alto conteúdo orgânico pode dificultar a digestão, tornando-a muitas vezes incompleta. Além disso, pode ocorrer o rompimento dos frascos por causa da alta pressão formada, provocando perdas dos analitos e, conseqüentemente, comprometendo a análise. Em função disso, as amostras foram digeridas utilizando um programa de digestão composto por várias etapas e com o aumento gradual da potência, intercalado com etapas de resfriamento. O programa de digestão foi aplicado duas vezes, conforme já mencionado, decompondo adequadamente a amostra.

#### *4.1.2.2 Parâmetros de mérito*

As análises foram realizadas utilizando as técnicas de ICP-OES para a determinação de elementos majoritários e ICP-MS para a determinação de elementos traço. Os parâmetros de mérito obtidos para as determinações dos metais nas oleaginosas, utilizando a calibração externa com padrões aquosos, são apresentados na Tabela 5. Os parâmetros de mérito obtidos para as determinações por ICP-OES apresentam uma boa correlação linear ( $R > 0,997$ ). Os limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) foram definidos, respectivamente como  $3s/b$  e  $10s/b$ , sendo  $s$  o desvio padrão correspondente a 10 leituras do branco, e  $b$  o valor da inclinação da curva de calibração. Os limites de detecção estiveram entre  $0,014 \mu\text{g g}^{-1}$  obtido para o Mg e  $0,28 \mu\text{g g}^{-1}$  para Na e K, sendo estes adequados para o método proposto.

**Tabela 5.** Parâmetros de mérito obtidos para determinação de metais e fósforo em oleaginosas por ICP-OES e ICP-MS, utilizando calibração externa com padrões aquosos.

ICP-OES				
Linha	Inclinação (L mg <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	R	LOD (µg g <sup>-1</sup> )	LOQ (µg g <sup>-1</sup> )
Ca (422,673 nm)	119000	0,9998	0,10	0,40
K (766,491 nm)	27400	0,9973	0,30	0,80
P (213,618 nm)	1600	0,9999	0,10	0,40
Mg (280,270 nm)	266000	0,9999	0,01	0,04
Na (588,995 nm)	237000	0,9992	0,30	0,80
ICP-MS				
Isótopo	Inclinação (L µg <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	R	LOD (µg g <sup>-1</sup> )	LOQ (µg g <sup>-1</sup> )
<sup>27</sup> Al	10000	0,9998	0,09	0,30
<sup>55</sup> Mn	28000	0,9999	0,002	0,006
<sup>57</sup> Fe	600	0,9999	0,40	1,30
<sup>59</sup> Co	21000	0,9999	0,001	0,003
<sup>63</sup> Cu	11000	0,9999	0,003	0,01
<sup>138</sup> Ba	49000	0,9999	0,001	0,003
<sup>208</sup> Pb	30000	0,9997	0,002	0,006
<sup>60</sup> Ni	4600	0,9999	0,002	0,006
<sup>66</sup> Zn	3000	0,9999	0,04	0,13
<sup>111</sup> Cd	4700	0,9999	0,002	0,006
<sup>88</sup> Sr	49500	0,9999	0,001	0,003
<sup>69</sup> Ga	22400	0,9999	0,001	0,003
<sup>98</sup> Mo	11500	0,9999	0,001	0,003
<sup>85</sup> Rb	36000	0,9999	0,001	0,003

Nas determinações por ICP-MS, foi avaliada a calibração externa utilizando diferentes padrões internos (PI), Rh, Ir e Y, entretanto, não foi observada nenhuma diferença significativa entre os resultados obtidos com e sem uso de padrão interno. Isso indica que não houve influência significativa de interferências não espectrais, provenientes dos concomitantes da amostra. Os parâmetros de mérito foram satisfatórios para determinações por ICP-MS, com uma boa correlação linear ( $R > 0,999$ ) e os limites de detecção foram na ordem de  $\text{ng g}^{-1}$ , exceto para <sup>27</sup>Al, <sup>57</sup>Fe e <sup>66</sup>Zn, cujos LODs foram na ordem de  $\mu\text{g g}^{-1}$ . A precisão do método foi avaliada em função do desvio padrão relativo (RSD), sendo que os valores obtidos foram menores que 10% para as análises por ICP-OES e menores que 8% para as determinações por ICP-MS.

#### 4.1.2.3 Exatidão

Não existem amostras comerciais certificadas de referência para matriz idêntica a das oleaginosas. Entretanto, existem materiais de referência com valores certificados para diversos elementos em amostras de origem botânica. Sendo assim, a fim de verificar a exatidão do método proposto, analisou-se a amostra de referência certificada *Pine Needles* NIST 1575, a qual foi submetida ao mesmo procedimento de digestão e de análise das amostras das sementes oleaginosas. Os resultados obtidos, juntamente com os valores certificados, além dos encontrados na literatura para esta amostra, estão apresentados na Tabela 6.

Os resultados obtidos demonstram boa concordância com os valores certificados tanto para as determinações por ICP-OES quanto por ICP-MS para a maioria dos elementos analisados, de acordo com o teste-t, considerando um nível de confiança de 95%. Exceto, para os elementos Al, Fe e Mn, os valores obtidos por ICP-MS estão abaixo dos valores especificados no certificado da amostra, entretanto estes concordam com os valores encontrados na literatura, para a mesma amostra. Porém, isso pode indicar que existe alguma interferência na determinação destes elementos por ICP-MS. Assim, estudos mais detalhados para a determinação Al, Fe e Mn, neste tipo de amostra, devem ser realizados para identificação e redução dessas interferências a fim de garantir a qualidade dos resultados nas determinações por ICP-MS. Para o Mg, Ba, Zn e Ga não há valores certificados, porém os valores obtidos também estão de acordo com os encontrados na literatura, indicando uma boa exatidão para o método proposto.



**Tabela 6.** Resultados (média  $\pm$  intervalo de confiança para 95%, n=3) obtidos, certificados e da literatura para *Pine Needles* NIST 1575. Concentrações expressas em  $\mu\text{g g}^{-1}$ , exceto \*.

Analito	Certificado NIST 1575	Informado ICP-MS <sup>101</sup>	Informado ICP-OES <sup>101</sup>	Obtido
Al	545 $\pm$ 30	378 $\pm$ 3	434 $\pm$ 8	360 $\pm$ 14
Ba	-	5,6 $\pm$ 0,4	-	5,5 $\pm$ 0,6
Ca *	0,41 $\pm$ 0,02	-	-	0,42 $\pm$ 0,04
Cd	< 0,5	0,08 $\pm$ 0,05	-	0,16 $\pm$ 0,02
Co	0,1	-	-	0,09 $\pm$ 0,01
Cu	3 $\pm$ 0,3	3,31 $\pm$ 0,35	-	2,5 $\pm$ 0,1
Fe	200 $\pm$ 10	120 $\pm$ 5	160 $\pm$ 6	156 $\pm$ 30
Ga	-	0,22 $\pm$ 0,06	-	0,20 $\pm$ 0,02
K *	0,37 $\pm$ 0,02	-	-	0,34 $\pm$ 0,09
Mg *	-	0,122 $\pm$ 0,002	0,100 $\pm$ 0,001	0,11 $\pm$ 0,04
Mn	675 $\pm$ 15	704 $\pm$ 8	610 $\pm$ 4	548 $\pm$ 28
Mo	-	-	-	0,09 $\pm$ 0,01
Na	-	-	-	62 $\pm$ 12
Ni	3,5	2,18 $\pm$ 0,21	-	2,0 $\pm$ 0,1
P *	0,12 $\pm$ 0,02	-	-	0,11 $\pm$ 0,01
Pb	10,8 $\pm$ 0,5	9,8 $\pm$ 1,8	-	10 $\pm$ 1
Rb	11,7 $\pm$ 0,1	9,34 $\pm$ 0,22	-	9,5 $\pm$ 0,5
Sr	4,8 $\pm$ 0,2	3,34 $\pm$ 0,05	-	3,5 $\pm$ 0,2
Zn	-	28,7 $\pm$ 5,5	50 $\pm$ 3	57 $\pm$ 5,7

\* Concentrações em % m/m.

#### 4.1.2.4 Aplicação analítica

Foram analisadas sete diferentes oleaginosas: algodão, girassol, tungue, soja, pinhão manso, nabo forrageiro e mamona. Nessas amostras determinaram-se as concentrações de 19 elementos, sendo que o Ca, K, P, Mg e Na foram determinados por ICP-OES e os demais por ICP-MS. Os resultados obtidos para as diferentes oleaginosas estão apresentados na Tabela 7.

**Tabela 7.** Resultados obtidos para concentração (média  $\pm$  intervalo de confiança para 95%, n=3) em peso seco para os elementos presentes nas diferentes oleaginosas analisadas. Concentrações expressas em  $\mu\text{g g}^{-1}$ , exceto \*.

Analito	Algodão	Girassol	Tungue	Soja	Pinhão manso	Nabo forrageiro	Mamona
Al	7,9 $\pm$ 2,0	3,1 $\pm$ 0,9	221 $\pm$ 39	31,7 $\pm$ 9,3	17,4 $\pm$ 5,5	58,6 $\pm$ 4,2	6,6 $\pm$ 1,5
Ba	0,62 $\pm$ 0,09	5,9 $\pm$ 1,9	19,6 $\pm$ 2,8	7,8 $\pm$ 2,0	9,5 $\pm$ 0,6	8,8 $\pm$ 2,1	1,5 $\pm$ 0,3
Ca *	0,10 $\pm$ 0,01	0,16 $\pm$ 0,02	0,27 $\pm$ 0,02	0,27 $\pm$ 0,01	0,64 $\pm$ 0,02	0,32 $\pm$ 0,05	0,25 $\pm$ 0,01
Cd	< 0,006	0,04 $\pm$ 0,01	< 0,006	< 0,006	< 0,006	0,053 $\pm$ 0,005	< 0,006
Co	0,020 $\pm$ 0,002	0,31 $\pm$ 0,03	0,71 $\pm$ 0,08	0,26 $\pm$ 0,09	0,52 $\pm$ 0,05	1,4 $\pm$ 0,7	0,026 $\pm$ 0,004
Cu	5,3 $\pm$ 2,2	17,1 $\pm$ 5,3	4,8 $\pm$ 0,4	10,9 $\pm$ 1,6	13,7 $\pm$ 1,7	3,8 $\pm$ 0,3	10,9 $\pm$ 1,2
Fe	62,1 $\pm$ 9,4	66,0 $\pm$ 15,9	19,4 $\pm$ 2,8	93 $\pm$ 17	76,4 $\pm$ 2,3	130 $\pm$ 35	45,4 $\pm$ 6,9
Ga	< 0,003	0,14 $\pm$ 0,08	0,42 $\pm$ 0,07	0,19 $\pm$ 0,07	0,21 $\pm$ 0,02	0,23 $\pm$ 0,08	0,035 $\pm$ 0,011
K *	1,10 $\pm$ 0,08	0,71 $\pm$ 0,06	0,46 $\pm$ 0,02	1,90 $\pm$ 0,06	0,90 $\pm$ 0,04	0,71 $\pm$ 0,01	0,36 $\pm$ 0,05
Mg *	0,35 $\pm$ 0,07	0,35 $\pm$ 0,04	0,26 $\pm$ 0,02	0,25 $\pm$ 0,01	0,43 $\pm$ 0,04	0,34 $\pm$ 0,08	0,23 $\pm$ 0,02
Mn	10,2 $\pm$ 2,9	24,3 $\pm$ 6,4	7,1 $\pm$ 0,8	23,3 $\pm$ 3,5	27,1 $\pm$ 6,7	21,05 $\pm$ 1,46	12,5 $\pm$ 1,9
Mo	0,34 $\pm$ 0,10	0,11 $\pm$ 0,04	0,18 $\pm$ 0,03	0,34 $\pm$ 0,13	0,11 $\pm$ 0,03	0,50 $\pm$ 0,16	0,49 $\pm$ 0,06
Na	37,6 $\pm$ 8,5	25,4 $\pm$ 7,7	23,7 $\pm$ 7,6	36,4 $\pm$ 3,9	175 $\pm$ 20	86 $\pm$ 5	32,9 $\pm$ 8,0
Ni	0,31 $\pm$ 0,02	1,0 $\pm$ 0,3	2,0 $\pm$ 0,3	1,6 $\pm$ 1,0	0,90 $\pm$ 0,06	0,60 $\pm$ 0,06	1,3 $\pm$ 0,1
P *	0,59 $\pm$ 0,02	0,67 $\pm$ 0,09	0,30 $\pm$ 0,03	0,58 $\pm$ 0,01	0,58 $\pm$ 0,01	0,72 $\pm$ 0,06	0,36 $\pm$ 0,02
Pb	0,022 $\pm$ 0,001	0,011 $\pm$ 0,003	< 0,006	0,02 $\pm$ 0,008	0,062 $\pm$ 0,006	0,025 $\pm$ 0,006	0,043 $\pm$ 0,006
Rb	3,6 $\pm$ 0,4	12,2 $\pm$ 3,7	27,5 $\pm$ 5,3	14,3 $\pm$ 2,6	26,62 $\pm$ 6,3	13,6 $\pm$ 2,2	11,8 $\pm$ 2,3
Sr	1,6 $\pm$ 0,5	4,1 $\pm$ 1,0	10,6 $\pm$ 1,5	5,6 $\pm$ 2,7	21,3 $\pm$ 4,2	6,72 $\pm$ 2,07	2,2 $\pm$ 0,3
Zn	36,8 $\pm$ 7,9	46,5 $\pm$ 1,0	20,0 $\pm$ 1,5	34,3 $\pm$ 8,2	30,9 $\pm$ 3,2	31,50 $\pm$ 5,04	43,8 $\pm$ 5,5

\* Concentrações em %, m/m.

As oleaginosas analisadas apresentaram umidade entre  $6,16 \pm 0,10\%$  para mamona e  $9,16 \pm 0,08\%$  para o algodão, sendo que nos valores determinados e apresentados na Tabela 7, foram corrigidos considerando a umidade das amostras. Assim, os valores de concentração para todos os elementos estão expressos em relação ao peso seco.

Elementos como Ca, K, P, Mg e Na, os quais apresentam limites de concentração estabelecidos no biodiesel, merecem uma atenção especial, pois podem ser incorporados ao biodiesel durante o processo de produção. Esses elementos apresentaram altas concentrações nas oleaginosas. Por exemplo, a amostra de soja analisada que apresentou valor de até  $1,90 \pm 0,06\%$  para o K. Sendo assim, a utilização de óleo vegetal proveniente de sementes que apresentam altas concentrações destes elementos, pode resultar em um produto fora das especificações. Apesar dos demais elementos estarem em concentrações baixas, o monitoramento deles é importante, principalmente se o óleo utilizado estiver no estado bruto, ou seja, sem passar por um processo de purificação antes da transesterificação. Nos óleos brutos, estão presentes, em menor quantidade, compostos como fitoesteróis, ceras, carotenóides, tocoferóis e fosfatídeos. A transesterificação do óleo bruto pode aumentar a estabilidade frente à oxidação, por causa da presença dos tocoferóis, que são antioxidantes. Entretanto, a presença dos fosfatídeos pode fazer com que o biodiesel apresente altas concentrações de fósforo, o que pode resultar no envenenamento dos catalisadores empregados para o controle das emissões nos motores à diesel.<sup>27</sup> Além disso, as concentrações de fósforo podem possivelmente extrapolar o limite máximo estabelecido pela legislação vigente ( $10 \text{ mg kg}^{-1}$  ANP, Resolução n<sup>o</sup> 7/2008).

A determinação de elementos em oleaginosas é importante, uma vez que muitos destes elementos podem, além de atuarem como catalisadores nas reações de transesterificação, e dependendo das concentrações, contribuir em processos oxidativos, reduzindo a estabilidade, tanto do óleo vegetal quanto do biodiesel.<sup>25,37</sup> Todos os elementos determinados por ICP-MS apresentaram concentrações na ordem de algumas centenas até centésimos de  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Porém, alguns elementos, como o Al, Fe, Cu e Zn merecem atenção especial. A concentração de Al na amostra de tungue apresentou valor muito superior às demais amostras, sendo de  $221 \pm 39 \mu\text{g g}^{-1}$ , enquanto que nas demais amostras analisadas as concentrações de Al foram inferiores a  $58,6 \pm 4,2 \mu\text{g g}^{-1}$ , concentração obtida para a amostra de nabo

forrageiro. No caso do Fe, a amostra de nabo forrageiro foi a que apresentou maior concentração,  $130 \pm 35 \mu\text{g g}^{-1}$ , entretanto, para Zn, as amostras de girassol e mamona apresentaram as maiores concentrações deste elemento, sendo estas de  $46,5 \pm 1,0 \mu\text{g g}^{-1}$  e  $43,8 \pm 5,5 \mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente. Entretanto, a concentração destes elementos nas sementes oleaginosas depende das características do solo, que pode influenciar significativamente nos valores de concentração dos elementos nas sementes. Porém, os óleos vegetais brutos passam por um processo de purificação, antes da transesterificação para obtenção do biodiesel, a concentração dos elementos presentes no óleo é reduzida.

## **5 ÓLEOS VEGETAIS E BIODIESEL**

### **5.1 Determinação de elementos traço em biodiesel e óleo vegetal por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado após diluição com álcool**

#### *5.1.1 Metodologia*

##### *5.1.1.1 Instrumentação*

Todas as medidas foram realizadas utilizando um ICP-OES Spectro Arcos (SPECTRO Analytical Instruments, Kleve, Alemanha) com observação radial. O espectrômetro possui uma configuração Paschen-Runge equipado com 32 detectores lineares do tipo CCD, possibilitando o monitoramento simultâneo na região espectral entre 130 e 770 nm. A resolução espectral é de 8,5 pm para comprimentos de onda entre 130 e 340 nm e de 15 pm em comprimentos de onda mais altos. As condições experimentais otimizadas estão apresentadas na Tabela 8. A introdução das amostras foi realizada utilizando um nebulizador concêntrico (Conikal, Glass Expansion, Austrália) com câmara de nebulização ciclônica, equipada com sistema de refrigeração Peltier (PC<sup>3</sup>, ESI, Elemental Scientific, EUA). Uma bomba peristáltica Multiplus 3 (Gilson, França) e tubos Solflex preto/preto (SCP Science, Quebec, Canadá) também foram utilizados. As intensidades de emissão foram monitoradas nos seguintes comprimentos de onda: Ca 317,933 nm, Ca 393,366 nm, Cu 324,754 nm, Fe 259,941 nm, K 766,490 nm, Mg 279,553 nm, Na 589,592 nm, P 177,495 nm, P 178,287 nm, P 213,618 nm (dublete não ressonante), S 180,731 nm, S 182,034 nm e Zn 213,856 nm. Ítrio, monitorado a 371,025 nm, foi selecionado como padrão interno.

**Tabela 8.** Parâmetros instrumentais utilizados para análise do biodiesel e óleos vegetais por ICP-OES utilizando diluição em etanol ou 1-propanol.

Potencia da radiofrequência	1500 W
Gás do plasma	16 L min <sup>-1</sup>
Gás auxiliar	1,8 L min <sup>-1</sup>
Gás nebulizador	0.9 L min <sup>-1</sup>
Tempo de leitura das replicatas	5 s
Replicatas	3
Tocha	Quartzo – configuração radial
Nebulizador	Concêntrico
Câmara de nebulização	Ciclônica (resfriada à -5 °C)
Vazão de bombeamento da amostra	0,2 mL min <sup>-1</sup>

#### 5.1.1.2 Materiais e reagentes

Todos os reagentes utilizados foram no mínimo de grau analítico. Soluções padrão aquosas contendo concentração apropriada dos analitos foram preparadas a partir de soluções estoque contendo 1000 mg L<sup>-1</sup> do analito, sendo uma solução padrão multielementar ICP IV (Merck, Darmstadt, Alemanha) e soluções monoelementares de P, S e Y (SCP Science, Quebec, Canadá). Todas as diluições foram realizadas utilizando água ultra pura obtida com sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, EUA). Além disso, uma solução padrão orgânica multielementar em óleo base, contendo 500 mg kg<sup>-1</sup> de Ca, K, Mg, Na and P (Conostan, Ponca City, EUA) foi utilizada para os testes de recuperação com os padrões orgânicos. As amostras de biodiesel e óleos vegetais foram diluídas em etanol (USP Fisher Scientific, Leicestershire, UK) ou 1-propanol (ASC reagente ≥ 99,5% Sigma-Aldrich, St. Louis, EUA) contendo 1% v/v de ácido nítrico de grau analítico, da Merck. Duas amostras de referência de biodiesel recentemente disponibilizadas pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST SRM 2772 biodiesel de óleo de soja e NIST SRM 2773 biodiesel de sebo bovino) foram utilizadas para verificação da exatidão do método. Seis amostras de biodiesel produzidas de diferentes fontes: sebo bovino, mamona, nabo forrageiro, colza, soja e óleo residual de fritura, todas obtidas por transesterificação alcalina em usinas experimentais do Brasil e da Bélgica, foram analisadas. Além disso, seis amostras de óleos vegetais obtidas de uma unidade de produção experimental também foram analisadas, sendo estas: óleo bruto de soja (C1 e C2) e óleo de soja purificado (P1 e P2), e duas amostras de óleo vegetal disponível comercialmente (colza e oliva).

### 5.1.1.3 Preparo das amostras

Uma alíquota de 0,20 g de óleo vegetal ou 0,45 g de biodiesel foram diretamente pesadas em frascos de polipropileno, sendo adicionados 25  $\mu\text{L}$  de ácido nítrico concentrado, 12,5  $\mu\text{L}$  de padrão interno ítrio ( $200 \text{ mg L}^{-1}$ ) e em seguida diluída para 2,5 mL com etanol (biodiesel) ou 1-propanol (biodiesel e óleo vegetal). As interferências não espectrais e possíveis mudanças na sensibilidade foram minimizadas através da utilização do ítrio como padrão interno, uma vez que a simulação da matriz, com óleo base mineral, não foi possível devido à baixa solubilidade deste em meio de etanol e 1-propanol. As curvas de calibração foram obtidas através da diluição apropriada de soluções padrão aquosas em etanol ou 1-propanol. Para Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na e Zn a faixa de calibração foi de  $0,2 \text{ mg L}^{-1}$  até  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , enquanto para P e S de  $0,6 \text{ mg L}^{-1}$  a  $30 \text{ mg L}^{-1}$ .

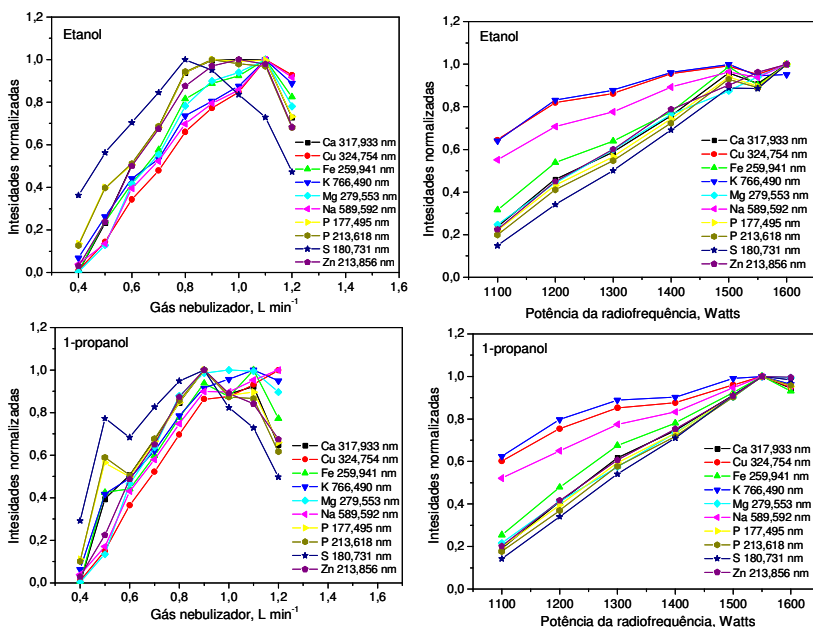
### 5.1.1.4 Correção do fundo

A correção polinomial do fundo foi realizada para a maioria dos elementos. Esta correção é baseada no monitoramento das regiões localizadas em ambos os lados da linha analítica e foi aplicada para os seguintes elementos Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, Zn e P (213,618 nm). Entretanto, este tipo de correção de fundo não foi adequado para a correção de fundo nas linhas analíticas do P 177,495 nm, P 178,287 nm, S 180,731 nm e S 182,034 nm. Isso porque estes elementos foram monitorados em comprimentos de onda localizados na região do ultravioleta no vácuo, onde se observou fundo estruturado com a introdução de amostras orgânicas no plasma. Assim, para estas linhas, o sistema de correção de fundo aplicado foi o chamado *Smart BG Correction*. Este é um sistema de correção de fundo patenteado, disponível no *software* do ICP-OES da Spectro Arcos, para correção de fundo resultante de componentes da matriz. Nesse sistema, a correção de fundo é realizada através da adaptação de funções, sendo o espectro de emissão da matriz obtido primeiramente e, em seguida, automaticamente subtraído do espectro da amostra. Neste caso, para a aplicação do *Smart BG Correction*, foi realizada primeiramente uma leitura do solvente (etanol ou 1-propanol contendo ácido nítrico 1% v/v) seguido dos padrões de calibração e amostras diluídas em etanol ou 1-propanol. Assim, o *software* realiza uma regressão baseada em cada pixel para posterior subtração do espectro da matriz do espectro da amostra.

## 5.1.2 Resultados

### 5.1.2.1 Otimizações

Para a otimização dos parâmetros instrumentais, o sistema de introdução das amostras utilizado foi a combinação do nebulizador concêntrico com câmara de nebulização ciclônica e resfriada à temperatura de  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Os resultados obtidos para a otimização da RF e da vazão do gás nebulizador estão apresentados na Figura 9.



**Figura 9.** Otimizações para o gás de nebulização e potência da radiofrequência para biodiesel de colza diluído (20% m/v) em etanol e 1-propanol.

As otimizações foram realizadas com a amostra de biodiesel de colza adicionados de  $5\text{ mg L}^{-1}$  de Ca, Cu, Fe, Mg, Na and Zn, e  $20\text{ mg L}^{-1}$  de K, P e S e diluídas em etanol e 1-propanol. A potência da radiofrequência (RF) e a vazão do gás de nebulização foram otimizadas considerando a máxima intensidade de emissão. Devido ao alto teor de orgânicos e conforme esperado, aumentando-se a potência da radiofrequência de 1000 para 1600 W, observou-se um aumento na intensidade de emissão dos analitos nos comprimentos de onda

monitorados. Comportamento similar também foi observado com o aumento da vazão do gás de nebulização de 0,4 até 1,1 L min<sup>-1</sup>. A vazão ótima do gás de nebulização foi de 0,9 L min<sup>-1</sup> para Cu, Fe, Na, P, S e Zn, e de 1,1 L min<sup>-1</sup> para Ca, K e Mg. A potência da radiofrequência de 1500 W e vazão do gás nebulizador de 0,9 L min<sup>-1</sup> foram adotadas como condições de compromisso e utilizadas nos demais experimentos. As condições otimizadas para o biodiesel foram também aplicadas para a análise dos óleos vegetais diluídos em 1-propanol.

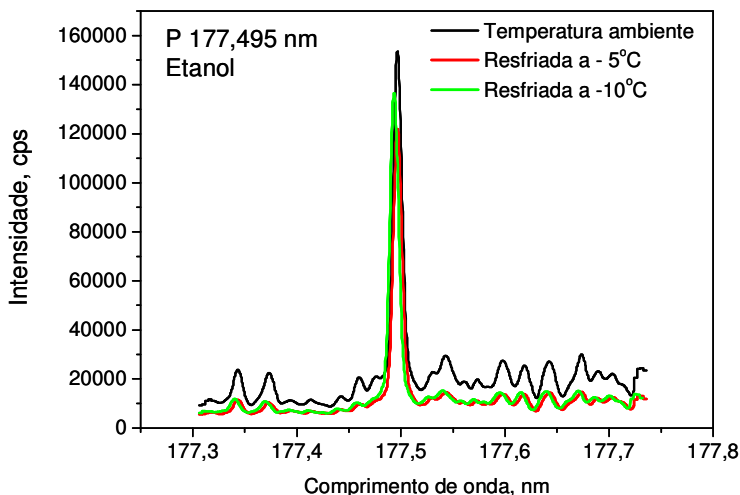
#### *5.1.2.2 Estabilidade dos analitos nas diluições em álcool*

A estabilidade dos elementos foi avaliada nas diluições em álcool através do monitoramento da intensidade dos analitos na amostra de biodiesel de colza diluída em meio de etanol ou 1-propanol. Devido à baixa concentração de alguns elementos naturalmente presentes na amostra, para este estudo adicionaram-se 5 mg L<sup>-1</sup> de Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na e Zn e 15 mg L<sup>-1</sup> de P e S. As medidas de intensidade foram realizadas em intervalos constantes de 10 min durante um tempo total de 150 min. Os resultados não apresentaram variação significativa (<5%) na intensidade dos analitos durante o tempo avaliado nos dois meios de diluição (etanol e 1-propanol).

#### *5.1.2.3 Interferências espectrais e correção do fundo*

A ocorrência de interferências espectrais provenientes de compostos de carbono durante a análise das amostras de biodiesel e óleos vegetais por ICP-OES foi avaliada em todos os comprimentos de onda dos analitos. As interferências mais severas, resultantes da introdução de compostos orgânicos no plasma, foram encontradas para os elementos monitorados em linhas localizadas na região do ultravioleta no vácuo (< 200 nm), tais como as de P e S. Além disso, interferências menos significativas também foram observadas para o Na 589,592 nm e para K 766,490 nm. A influência do sistema de introdução da amostra sobre a emissão do fundo nas regiões espectrais dos comprimentos de onda do K, Na, P e S foi avaliada usando um nebulizador concêntrico com câmara de nebulização e resfriada com sistema Peltier operando em diferentes temperaturas (temperatura ambiente, -5 e -10 °C). A Figura 10 ilustra o fundo estruturado na região da linha de emissão do P 177,495 nm, o qual foi obtido para a amostra de biodiesel de colza diluído em etanol e adicionado de 15 mg L<sup>-1</sup> de P.





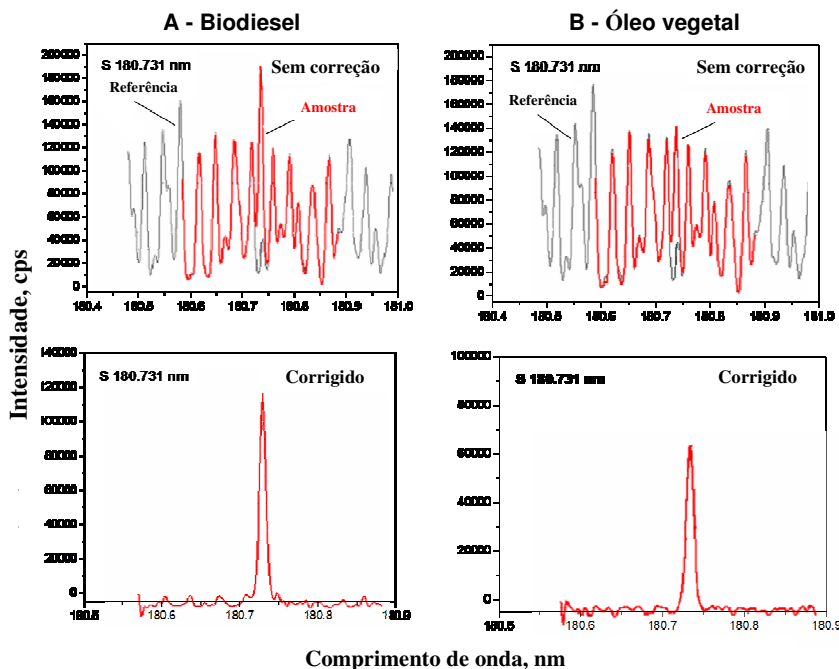
**Figura 10.** Fundo estruturado resultante de compostos de carbono em torno da linha analítica do P 177,495 nm, para amostra de biodiesel de colza diluída em etanol e adicionada de 15 mg L<sup>-1</sup> de P. Introdução da amostra com nebulizador concêntrico e câmara ciclônica, com sistema de resfriamento operando a temperatura ambiente, -5 °C e -10 °C.

O resfriamento da câmara de nebulização a -5 °C reduziu significativamente a intensidade da emissão de fundo. Entretanto, a redução da temperatura de resfriamento para -10 °C não ocasionou uma maior redução do fundo. Comportamento similar também foi observado para as outras linhas de emissão monitoradas nessa região do espectro, tais como: P 178,287 nm, S 180,731 nm e S 182,034 nm. Este comportamento foi observado para os óleos vegetais e também para biodiesel diluídos em etanol ou em 1-propanol. Assim, todas as determinações em ambos os meios de diluição (etanol e 1-propanol) foram realizadas com resfriamento da câmara de nebulização a -5 °C para a introdução das amostras. Contudo, o sistema de correção *Smart BG Correction*, disponível no software do ICP-OES foi aplicado para a correção do fundo remanescente nesses comprimentos de onda.

No procedimento de correção do *Smart BG Correction*, primeiramente um espectro de referência é obtido e gravado, depois esse espectro de referência é automaticamente subtraído pelo software do *Smart BG Correction* do espectro da amostra, resultando em um

espectro da amostra livre de interferências. A Figura 11 apresenta a aplicação do *Smart BG Correction* para o S 180,731 nm durante a análise da amostra de referência de biodiesel NIST SRM 2772 e amostra de óleo vegetal (Óleo de soja C1), ambas diluídas em 1-propanol. Nas Figuras 11 A e B, uma perfeita sobreposição pode ser observada entre o espectro da amostra e o espectro de referência do solvente (1-propanol contendo 1% HNO<sub>3</sub> v/v). Após a subtração do espectro de referência do espectro das amostras pelo *software* do *Smart BG Correction*, os espectros livres de interferências são obtidos, como apresentado nas Figuras 11 A e B. A perfeita sobreposição entre os espectros de referência e o das amostras foram obtidas para as amostras de biodiesel diluídas em etanol ou em 1-propanol, bem como para as amostras de óleos vegetais diluídas em 1-propanol, o que resultou na adequada correção de fundo para as determinações de P e S. Adicionalmente, um aumento na razão sinal/ruído foi obtido, resultando em melhores limites de detecção. Para as proporções utilizadas nas diluições, o espectro do solvente foi praticamente o mesmo que o obtido para as amostras diluídas, o que nos leva a crer que, nesses casos, a presença da amostra não contribuiu significativamente para a emissão de fundo. Entretanto, é importante ressaltar que o espectro de fundo obtido com etanol é diferente do obtido com 1-propanol, isso significa que o espectro de referência deve ser obtido com o mesmo solvente utilizado na diluição das amostras.

O sistema de correção de fundo *Smart BG Correction*, foi aplicado somente para correção do fundo estruturado observado nos comprimentos de onda P 177,495 nm, P 178,287 nm, S 180,731 nm e S 182,034 nm, utilizados para a determinação destes elementos. Para as demais linhas analíticas, incluindo P 213,618 nm, o fundo foi eficientemente corrigido pelo sistema de correção polinomial mais comum. Problemas relacionados à deposição de carbono nas partes da tocha e tubo injetor não foram observados, mesmo após 6 horas de análise contínua.



**Figura 11.** Espectro de emissão para amostras de biodiesel e óleo vegetal diluídas em 1-propanol nas vizinhanças do comprimento de onda do S 180,731 nm: A- amostra de referência de biodiesel NIST SRM 2772 e B - Óleo vegetal (óleo de soja C1). Espectros de emissão sem correção e corrigidos pelo sistema *Smart BG Correction*. Espectro de referência obtido com 1-propanol + 1%  $\text{HNO}_3$  v/v. Condições instrumentais apresentadas na Tabela 8.

#### 5.1.2.4 Parâmetros de mérito

A determinação das concentrações de Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, Zn, P e S em amostras de biodiesel e óleo vegetal provenientes de diferentes origens foi realizada nas condições previamente otimizadas. Os coeficientes de correlação linear foram maiores que 0,999 para todas as linhas de emissão monitoradas e a precisão, expressa como desvio padrão relativo (RSD,  $n=3$ ), foi menor que 5% para todas as amostras analisadas. Não foi observada diferença significativa entre as sensibilidades em meio de etanol e 1-propanol. Devido à falta de um branco para esse tipo de amostra, a amostra de biodiesel de colza, que apresentou concentrações menores que o LOD, para todos os analitos foi utilizada para a obtenção do desvio padrão para posterior cálculo do

LOD. O LOD foi calculado com 3 vezes o desvio padrão de dez medidas consecutivas da amostra de colza, diluída em etanol e 1-propanol, dividido pela inclinação da respectiva curva de calibração. Os LODs são apresentados na Tabela 9, juntamente com os LODs reportados na literatura. Os valores apresentados abaixo são baseados numa massa de 0,45 g de biodiesel diluídos para um volume final de 2,5 mL de solução. Os LODs obtidos estiveram na faixa de  $\mu\text{g g}^{-1}$  nas amostras originais, os quais são adequados para a análise de biodiesel e óleos vegetais. Os LOQs definidos como 3,3 vezes o LOD, podem ser facilmente obtidos a partir dos dados da Tabela 9.

Os LODs obtidos para as amostras diluídas em etanol ou em 1-propanol são semelhantes e, para alguns elementos, melhores que os obtidos por Santos e colaboradores<sup>43</sup> aplicando diluição em etanol e por Souza e colaboradores<sup>72</sup> para a análise de biodiesel na forma de emulsão. Para Cu e Fe, os LODs obtidos foram semelhantes aos obtidos por Ghisi e colaboradores,<sup>69</sup> utilizando ET AAS. Para S os LODs obtidos pelo método proposto foram menores que os obtidos por Santelli e colaboradores,<sup>102</sup> os quais utilizaram amostragem sob a forma de emulsão para a determinação de S em amostras de combustíveis por ICP-OES. Além disso, os LODs obtidos para P nos três comprimentos de onda avaliados foram cerca de 10 vezes melhores que os reportados por Lira e colaboradores,<sup>45</sup> para análise de diesel por espectrometria de alta resolução com fonte contínua e atomização por forno de grafite utilizando amostragem direta. Os parâmetros de mérito obtidos demonstram que o procedimento proposto é superior aos métodos já publicados na literatura. Comparado com o método publicado por Santos e colaboradores,<sup>43</sup> em que diluição com etanol foi também utilizada, o método proposto possibilita a análise de todos os elementos estabelecidos pelas agências reguladoras, incluindo elementos de difícil determinação como o S, na mesma medida. Além disso, a utilização de 1-propanol para a diluição das amostras possibilita também a análise de amostras de óleos vegetais.

**Tabela 9.** Limites de detecção obtidos para biodiesel diluído em etanol ou em 1-propanol utilizando nebulizador concêntrico e câmara de nebulização ciclônica resfriada (-5 °C). Os LODs publicados na literatura para análise de biodiesel por ICP-OES são também apresentados.

linha (nm)	LOD ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )			
	Etanol	1-propanol	Ref. [16]	Ref. [17]
Ca 317,933	0,08	0,05		
Ca 393,366	0,09	0,04	0,03	0,06
Cu 324,754	0,01	0,008	-	0,004
Fe 259,941	0,01	0,01	-	0,11
K 766,490	0,4	0,2	0,3	-
Mg 279,553	0,001	0,001	0,005	0,033
Na 589,592	0,1	0,1	0,1	0,176
P 177,495	0,1	0,1	-	-
P 178,287	0,1	0,1	-	-
P 213,618	0,1	0,1	0,5	0,526
S 180,731	0,4	0,3	-	-
S 182,034	0,4	0,4	-	-
Zn 213,856	0,08	0,05	-	-

#### 5.1.2.5 Verificação da exatidão

A exatidão do método proposto foi avaliada através da análise de duas amostras de referência de biodiesel NIST SRM 2772 (biodiesel de soja) e NIST SRM 2773 (biodiesel de sebo) e também por testes de recuperação. As determinações foram realizadas utilizando calibração externa com padrões inorgânicos diluídos em etanol ou em 1-propanol e usando ítrio como padrão interno. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 10. Infelizmente, somente enxofre tem concentração certificada e apenas na amostra NIST 2773. Entretanto, testes de recuperação foram realizados utilizando adições de padrões orgânicos e inorgânicos nas amostras de biodiesel de colza e óleo vegetal purificado de soja.

**Tabela 10.** Concentrações ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) determinadas nas amostras NIST SRM 2772 e 2773 diluídas em etanol ou 1-propanol, utilizando calibração externa com padrões inorgânicos e Y como padrão interno. (Média  $\pm$  desvio padrão,  $n = 3$ ).

Linha (nm)	NIST SRM 2772 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )			NIST SRM 2773 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )		
	Informado	Etanol	1-propanol	Informado	Etanol	1-propanol
Ca 317,933		< 0,3	< 0,2		$0,4 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,1$
Ca 393,366	0,5	< 0,3	< 0,1	0,1	$0,4 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,1$
Cu 324,754	< 0,2	< 0,03	< 0,03	< 0,2	< 0,03	< 0,03
Fe 259,941	< 0,2	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 0,03	< 0,06
K 766,490	< 0,1	< 1,3	< 0,6	< 0,1	< 1,3	< 0,6
Mg 279,553	< 0,2	< 0,003	< 0,003	0,05	$0,04 \pm 0,01$	$0,04 \pm 0,01$
Na 589,592	0,07	< 0,3	< 0,3	0,9	$1,1 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$
P 177,495		< 0,3	< 0,3		< 0,3	< 0,3
P 178,287		< 0,3	< 0,3		< 0,3	< 0,3
P 213,618	< 0,4	< 0,3	< 0,3	< 0,4	< 0,3	< 0,3
S 180,731		< 1,3	< 1,0	$7,39 \pm 0,39$ *	$7,1 \pm 0,5$	$7,4 \pm 0,5$
S 182,034	-	< 1,3	< 1,3	-	$6,9 \pm 0,3$	$7,4 \pm 0,3$
Zn 213,856	-	$0,2 \pm 0,1$	< 0,2	-	< 0,2	< 0,2

\* Valor Certificado (Media  $\pm$  intervalo de confiança de 95%)

LOQ experimental definido como 3,3 LOD.

As concentrações dos analitos determinadas nas amostras de referência em ambos os meios de diluição estão concordantes com os valores de referência. Além disso, os resultados obtidos para enxofre na amostra NIST 2773 nas duas linhas de emissão monitoradas, mostram boa concordância com o valor certificado ( $t < 2,45$ ) de acordo com o teste  $t$  pareado com um nível de confiança de 95%. As recuperações obtidas para a adição de padrões orgânicos e inorgânicos estão apresentados na Tabela 11 e os resultados estiveram entre 95 e 106% para o biodiesel e entre 87 e 116%, para óleos vegetais. Os valores de recuperação obtidos são considerados adequados para as determinações de elementos traço no biodiesel e em óleos vegetais.

**Tabela 11.** Recuperações para adição de padrões orgânicos e inorgânicos no biodiesel de colza e óleo de soja purificado (P2) (Média ± desvio padrão, n = 3)

Adição $\mu\text{g g}^{-1}$	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Na	P	S	Zn
<b>Óleo vegetal / 1-propanol</b>									
0	0,6 ± 0,1	< 0,03	< 0,06	< 0,6	0,39 ± 0,04	2,4 ± 0,3	4,9 ± 0,6	< 1,3	< 0,2
10 / 30*	10,5 ± 0,2	9,82 ± 0,04	10,62 ± 0,10	10,0 ± 0,9	10,01 ± 0,22	12,2 ± 0,2	34,3 ± 1,7	29,2 ± 1,4	9,6 ± 0,1
52,7 <sup>a</sup>	53,3 ± 3,2	ND	ND	52,6 ± 3,7	50,83 ± 3,37	54,7 ± 0,2	56,7 ± 3,2	ND	ND
Rec. %	105 ± 2 101 ± 6 <sup>a</sup>	98 ± 1	106 ± 1	100 ± 9 104 ± 3 <sup>a</sup>	96 ± 2 95 ± 7 <sup>a</sup>	98 ± 1 99 ± 1 <sup>a</sup>	98 ± 5 98 ± 6 <sup>a</sup>	97 ± 5	96 ± 1
<b>Biodiesel / Etanol</b>									
0	< 0,2	< 0,03	< 0,06	< 0,6	< 0,003	< 0,3	< 0,3	2,6 ± 0,3	< 0,2
11,1/ 33,3*	11,8 ± 1,0	11,91 ± 0,01	11,42 ± 0,14	11,4 ± 0,1	11,34 ± 0,65	11,5 ± 0,2	32,5 ± 1,1	34,4 ± 3	11,6 ± 0,1
34 <sup>a</sup>	33,5 ± 2,3	ND	ND	32,9 ± 1,6	30,16 ± 2,00	32,8 ± 0,1	29,9 ± 0,4	ND	ND
Rec. %	106 ± 9 99 ± 6 <sup>a</sup>	107 ± 1	103 ± 1	102 ± 1 97 ± 4 <sup>a</sup>	102 ± 6 89 ± 6 <sup>a</sup>	103 ± 2 96 ± 1 <sup>a</sup>	98 ± 3 88 ± 1 <sup>a</sup>	96 ± 9	104 ± 1
<b>Biodiesel / 1-propanol</b>									
0	< 0,2	< 0,03	< 0,06	< 0,6	< 0,003	< 0,3	< 0,3	2,6 ± 0,3	< 0,2
11,1/ 33,3*	11,1 ± 0,6	11,39 ± 0,04	12,89 ± 0,10	12,6 ± 0,1	10,99 ± 0,12	10,9 ± 0,2	36,6 ± 0,7	34,1 ± 0,5	11,4 ± 0,3
25,4 <sup>a</sup>	23,9 ± 0,6	ND	ND	24,8 ± 1,8	22,14 ± 0,63	22,9 ± 0,2	24,7 ± 0,9	ND	ND
Rec. %	100 ± 1 94 ± 1 <sup>a</sup>	103 ± 1	116 ± 1	114 ± 1 98 ± 7 <sup>a</sup>	99 ± 1 87 ± 1 <sup>a</sup>	98 ± 1 90 ± 1 <sup>a</sup>	110 ± 2 97 ± 4 <sup>a</sup>	95 ± 1	103 ± 2

\* Concentrações de P e S adicionadas como padrões inorgânicos; <sup>a</sup> Concentrações adicionadas como padrões orgânicos; ND: Não determinada (Elementos não estavam presentes no padrão orgânico utilizado).

As recuperações obtidas para a adição de padrões orgânicos e inorgânicos foram similares, assim padrões inorgânicos podem ser utilizados para calibração. Entretanto, como o 1-propanol é menos polar que o etanol, este permite a solubilização do biodiesel e óleos vegetais. Assim, a utilização deste é preferível, pois amplia a aplicação do método com a utilização do mesmo solvente para dissolver, tanto o biodiesel, quanto os óleos vegetais.

#### 5.1.2.6 Aplicação analítica

O método desenvolvido, utilizando diluição em 1-propanol, foi aplicado para a determinação de elementos traço em seis amostras de biodiesel e em seis amostras de óleos vegetais provenientes de diferentes fontes e os resultados obtidos estão apresentadas na Tabela 12. Além disso, para fins de comparação os resultados para Cu e Fe previamente obtido para as mesmas amostras por Ghisi e colaboradores<sup>69</sup> utilizando ET AAS são apresentados entre parênteses. Esses resultados mostraram boa concordância com os valores obtidos pelo método proposto, considerando que as condições de amostragem não foram exatamente as mesmas.

Os resultados mostraram que, nas amostras de óleo vegetal purificado (P1 e P2), as concentrações encontradas de elementos, como Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, P, S e Zn foram menores quando comparadas às dos óleos brutos sem purificação (C1 e C2). O biodiesel é normalmente produzido a partir de óleos vegetais, após algum processo de purificação, o que explica as baixas concentrações encontradas nas amostras de biodiesel. Nas amostras de óleo vegetal de colza e de oliva, a concentração para todos os elementos ficaram abaixo do LOQ, isso porque todos os óleos comestíveis passam por processos de purificação antes da comercialização.

Comparando os resultados da Tabela 12 com os limites máximos estabelecidos pela ANP,<sup>18</sup> as amostras de biodiesel de mamona e de óleo residual de fritura apresentaram, respectivamente, concentrações de S e K acima dos limites máximos estabelecidos, de 50 mg kg<sup>-1</sup> para S e 5 mg kg<sup>-1</sup> para K.



**Tabela 12.** Valores de concentração ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) obtidos em amostras de biodiesel e óleos vegetais por ICP-OES utilizando diluição com 1-propanol. (Média  $\pm$  intervalo de confiança de 95%, n=3).

Amostras	Ca	Cu*	Fe*	K	Mg	Na	P	S	Zn
<b>Óleos vegetais</b>									
Soja C1	19,6 $\pm$ 0,4	< 0,03	8,56 $\pm$ 0,34	51,2 $\pm$ 1,5	15,2 $\pm$ 0,98	1,3 $\pm$ 0,1	102 $\pm$ 1	9,5 $\pm$ 1,6	1,0 $\pm$ 0,1
Soja C2	28,5 $\pm$ 0,6	1,62 $\pm$ 0,23	21,2 $\pm$ 0,97	189 $\pm$ 6	33,8 $\pm$ 5,20	2,0 $\pm$ 0,9	321 $\pm$ 35	817 $\pm$ 170	9,1 $\pm$ 0,6
Soja P1	< 0,2	< 0,03	< 0,06	< 0,6	0,06 $\pm$ 0,01	1,5 $\pm$ 0,2	1,5 $\pm$ 0,4	< 1,3	< 0,2
Soja P2	0,6 $\pm$ 0,1	< 0,03	< 0,06	< 0,6	0,39 $\pm$ 0,04	2,4 $\pm$ 0,3	4,9 $\pm$ 0,6	< 1,3	< 0,2
Colza	< 0,2	< 0,03	< 0,06	< 0,6	< 0,003	< 0,3	< 0,3	< 1,3	< 0,2
Oliva	< 0,2	< 0,03	< 0,06	< 0,6	< 0,003	< 0,3	< 0,3	< 1,3	< 0,2
<b>Biodiesel</b>									
Sebo	< 0,2	< 0,03 (<0,046)	< 0,06 (<0,073)	< 0,6	< 0,003	< 0,3	3,6 $\pm$ 0,6	8,7 $\pm$ 0,9	< 0,2
Mamona	0,4 $\pm$ 0,1	< 0,03 (<0,046)	0,78 $\pm$ 0,10 (1,35 $\pm$ 0,16)	< 0,6	0,33 $\pm$ 0,03	29 $\pm$ 1	0,6 $\pm$ 0,2	99,4 $\pm$ 1,1	< 0,2
Nabo forrageiro	0,8 $\pm$ 0,1	0,14 $\pm$ 0,01 (0,18 $\pm$ 0,01)	4,10 $\pm$ 0,20 (4,94 $\pm$ 0,65)	< 0,6	0,16 $\pm$ 0,05	0,9 $\pm$ 0,2	0,7 $\pm$ 0,1	14,2 $\pm$ 0,4	2,7 $\pm$ 0,2
Colza	< 0,2	< 0,03	< 0,06	< 0,6	< 0,003	< 0,3	< 0,3	2,6 $\pm$ 0,3	< 0,2
Residual de fritura	< 0,2	< 0,03 (<0,046)	< 0,06 (<0,073)	17,5 $\pm$ 0,4	< 0,003	< 0,3	0,7 $\pm$ 0,1	2,3 $\pm$ 0,2	< 0,2
Soja	0,4 $\pm$ 0,1	< 0,03 (<0,046)	< 0,06 (<0,073)	< 0,6	< 0,003	< 0,3	< 0,3	1,4 $\pm$ 0,2	< 0,2

\* Os resultados para Cu e Fe, apresentados entre parênteses foram obtidos previamente por ET AAS <sup>69</sup>.

## 5.2 Determinação de Cr e Fe em biodiesel por ICP-DRC-MS

### 5.2.1 Metodologia

#### 5.2.1.1 Instrumentação

Todas as medidas foram realizadas utilizando um ICP-MS equipado com célula dinâmica de reação, Perkin Elmer SCIEX Elan DRC *plus* (Thornhill, Canadá). Argônio (99,996%) foi utilizado como gás nebulizador e amônia de alta pureza (>99.995%) foi utilizado como gás de reação e oxigênio (pureza >99.9995%) foi introduzido como gás auxiliar para facilitar a queima dos compostos orgânicos, todos fornecidos pela *Air liquid*, Bélgica. As condições instrumentais utilizadas estão apresentadas na Tabela 13. A introdução das amostras foi realizada utilizando um nebulizador concêntrico (Conikal, Glass Expansion, Austrália) com câmara de nebulização ciclônica, equipada com sistema de refrigeração Peltier (PC<sup>3</sup>, ESI, Elemental Scientific, EUA). Uma bomba peristáltica Multiplus 3 (Gilson, França) e tubos Solflex preto/preto (SCP Science, Quebec, Canadá) foram também utilizados. Além disso, o tubo injetor padrão do ICP-MS foi substituído por um tubo injetor de quartzo com 1 mm de diâmetro (Elemental Scientific Inc., Omaha, NE, EUA). A introdução de oxigênio com gás auxiliar, foi realizada juntamente com o gás nebulizador, através de um controlador de fluxo externo (Brooks Instruments B.V., Ede, Holanda). Para as determinações foram selecionados os isótopos <sup>52</sup>Cr, <sup>53</sup>Cr, <sup>56</sup>Fe e <sup>57</sup>Fe.

**Tabela 13.** Parâmetros instrumentais do ICP-DRC-MS para determinação de Cr e Fe.

Potência da radiofrequência	1400 W
Cones amostrador e skimmer	Pt
Varreduras/Leitura	1
Leituras/Replicata	55
Replicatas	3
<i>Dwell time</i>	25 ms
Gás do plasma	17 L min <sup>-1</sup>
Gás auxiliar	1,2 L min <sup>-1</sup>
Gás nebulizador	0,45 L min <sup>-1</sup>
Vazão do oxigênio	0,028 L min <sup>-1</sup>
Nebulizador	Concêntrico
Câmara de nebulização	Ciclônica (resfriada à -5 °C)
Taxa de aspiração da amostra	0,3 mL min <sup>-1</sup>
<i>Parâmetros do DRC</i>	
Vazão de NH <sub>3</sub>	Cr - 0,5 mL min <sup>-1</sup> e Fe - 0,3 mL min <sup>-1</sup>
RPa	0
RPq	0,65

### 5.2.1.2 Materiais e reagentes

Todos os reagentes utilizados foram, no mínimo, de grau analítico. Soluções padrão aquosas contendo concentrações apropriadas dos analitos foram preparadas a partir da solução padrão multielementar (1000 mg L<sup>-1</sup>) ICP IV standard solution (Merck, Darmstadt, Alemanha). Todas as diluições foram realizadas utilizando água ultra pura obtida com sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, EUA). Além disso, uma solução padrão orgânica multielementar em óleo base, contendo 100 mg kg<sup>-1</sup> de Cr e Fe (Conostan, Ponca City, EUA) foi utilizada para os testes de recuperação com os padrões orgânicos. As amostras de biodiesel foram diluídas em 1-propanol (ASC reagente ≥ 99,5% Sigma-Aldrich, St. Louis, EUA) contendo 1% v/v de ácido nítrico de grau analítico, da Merck. Duas amostras de biodiesel produzidas de diferentes fontes: mamona e nabo forrageiro, obtidas por transesterificação alcalina em usinas experimentais do Brasil, foram analisadas.

### 5.2.1.3 Preparo das amostras

Alíquotas de 0,25 g de biodiesel foram diretamente pesadas em frascos de polipropileno adicionados de 50  $\mu\text{L}$  de ácido nítrico concentrado, 50  $\mu\text{L}$  de solução de ródio ( $1 \text{ mg L}^{-1}$ ) e, em seguida, diluídas para 5 mL com 1-propanol. As interferências não espectrais e possíveis mudanças na sensibilidade foram minimizadas através da utilização do ródio ( $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ) como padrão interno, uma vez que a simulação da matriz com óleo base mineral não foi possível, devido à baixa solubilidade deste no 1-propanol. As curvas de calibração foram obtidas através da diluição apropriada de padrões inorgânicos em 1-propanol e a faixa de calibração foi de 1 até  $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ . Em seguida as amostras foram diretamente analisadas por ICP-DRC-MS.

## 5.2.2 Resultados

### 5.2.2.1 Análise de biodiesel por ICP-MS

A análise de matrizes orgânicas tais como o biodiesel por ICP-MS ainda é um desafio. Além da natureza orgânica da amostra, a diluição em solventes orgânicos (xileno, querosene, álcool, etc.) aumenta a quantidade de compostos orgânicos no plasma. Em relação ao solvente utilizado para diluição, o principal fator está relacionado com a volatilidade do mesmo, podendo aumentar a quantidade de vapor de solvente que chega ao plasma e, conseqüentemente, depreciam a precisão, gerando instabilidade ou até mesmo a extinção do plasma. Além disso, o alto teor de carbono na amostra, que é pouco ionizado devido ao seu alto potencial de ionização ( $11,26 \text{ eV}$ ), pode resultar no depósito de carbono nos cones.<sup>103</sup> Assim, há poucos artigos relatando determinações elementares em biodiesel por ICP-MS.

A determinação de elementos de Cr e Fe em amostras com alto teor de orgânicos por ICP-MS é dificilmente realizada, especialmente porque seus isótopos mais abundantes sofrem severa interferência por íons poliatômicos de C e O. Na análise em biodiesel, o carbono proveniente da solução analítica, juntamente com o oxigênio, neste caso utilizado como gás auxiliar, favorece a formação de íons poliatômicos potencialmente interferentes para a determinação de Cr e Fe. Os elementos Cr e Fe apresentam 4 isótopos cada, entretanto os mais abundantes  $^{52}\text{Cr}$  e  $^{56}\text{Fe}$ , geralmente não são utilizados para fins analíticos em ICP-MS quadrupolar porque sofrem severas interferências por íons poliatômicos resultantes da combinação de átomos de C e O com outros átomos presentes no plasma (Tabela 14). Entretanto, a

resolução química utilizando célula dinâmica de reação vem sendo amplamente utilizada para a determinação destes elementos por ICP-MS, <sup>104, 105</sup> principalmente com a utilização de CH<sub>4</sub> ou NH<sub>3</sub>, como gases reativos. <sup>90, 104, 106, 107</sup>

**Tabela 14.** Potencial de ionização, isótopos, abundâncias e possíveis íons poliatômicos interferentes do Cr e Fe em determinações por ICP-MS <sup>92,108</sup>

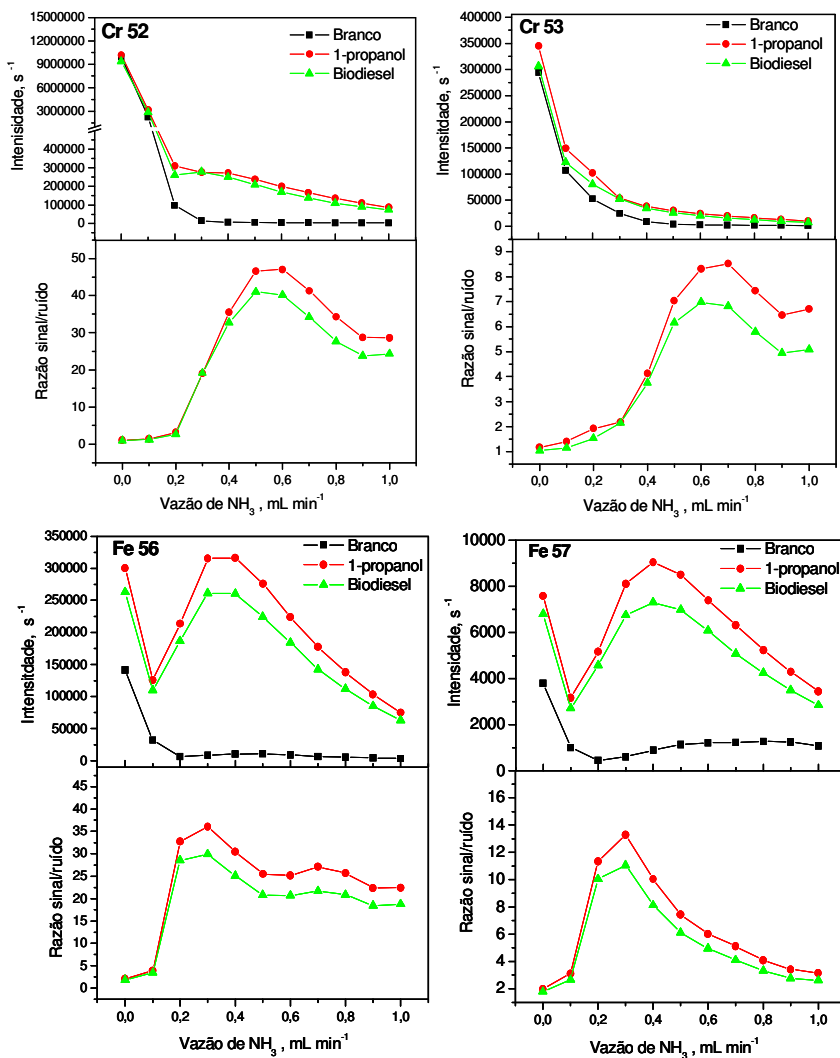
Potencial de Ionização (eV)	Isótopo	Abundância (%)	Possíveis íons poliatômicos
Cromo (6,776 eV)	<sup>50</sup> Cr	4,35	<sup>34</sup> S <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>14</sup> N <sup>+</sup> , <sup>35</sup> Cl <sup>15</sup> N <sup>+</sup> <sup>36</sup> S <sup>14</sup> N <sup>+</sup> , <sup>32</sup> S <sup>18</sup> O <sup>+</sup> , <sup>33</sup> S <sup>17</sup> O <sup>+</sup>
	<sup>52</sup> Cr	83,76	<sup>35</sup> Cl <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sup>12</sup> C <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>37</sup> Cl <sup>15</sup> N <sup>+</sup> , <sup>34</sup> S <sup>18</sup> O <sup>+</sup> , <sup>36</sup> S <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>38</sup> Ar <sup>14</sup> N <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>15</sup> N <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>35</sup> Cl <sup>17</sup> O <sup>+</sup>
	<sup>53</sup> Cr	9,51	<sup>37</sup> Cl <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>38</sup> Ar <sup>15</sup> N <sup>+</sup> , <sup>38</sup> Ar <sup>14</sup> N <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>17</sup> O <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>35</sup> Cl <sup>17</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>35</sup> Cl <sup>18</sup> O <sup>+</sup> , <sup>36</sup> S <sup>17</sup> O <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sup>13</sup> C <sup>+</sup>
	<sup>54</sup> Cr	2,38	<sup>37</sup> Cl <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sup>14</sup> N <sup>+</sup> , <sup>38</sup> Ar <sup>15</sup> N <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>18</sup> O <sup>+</sup> , <sup>38</sup> Ar <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>17</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>37</sup> Cl <sup>17</sup> O <sup>+</sup> , <sup>19</sup> F <sub>2</sub> <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
Ferro (7,870 eV)	<sup>54</sup> Fe	5,82	<sup>37</sup> Cl <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sup>14</sup> N, <sup>38</sup> Ar <sup>15</sup> N <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>18</sup> O <sup>+</sup> , <sup>38</sup> Ar <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>17</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>36</sup> S <sup>18</sup> O <sup>+</sup> , <sup>35</sup> Cl <sup>18</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>37</sup> Cl <sup>17</sup> O
	<sup>56</sup> Fe	91,66	<sup>40</sup> Ar <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ca <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sup>15</sup> N <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>38</sup> Ar <sup>18</sup> O <sup>+</sup> , <sup>38</sup> Ar <sup>17</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>37</sup> Cl <sup>18</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup>
	<sup>57</sup> Fe	2,19	<sup>40</sup> Ar <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ca <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sup>17</sup> O <sup>+</sup> , <sup>38</sup> Ar <sup>19</sup> F <sup>+</sup> , <sup>38</sup> Ar <sup>18</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup>
	<sup>58</sup> Fe	0,33	<sup>40</sup> Ar <sup>18</sup> O <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sup>17</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup>

### 5.2.2.2 Otimização da vazão da amônia

A utilização da NH<sub>3</sub> como gás de reação em DRC, para eliminação de interferências resultantes da combinação do Ar com átomos do próprio argônio e/ou O, Cl, C, Na, etc, tem sido utilizada com sucesso. O provável mecanismo de reação responsável pela redução das

interferências com a introdução de  $\text{NH}_3$  está baseado na transferência de carga.<sup>97</sup> As reações dentro da célula de reação dependem das características termodinâmicas e podem ser estimadas através dos potenciais de ionização das espécies envolvidas.<sup>103</sup> Assim, considerando que Cr e Fe apresentam potencial de ionização menor que a  $\text{NH}_3$  (10,3 eV), as transferências de carga entre essas espécies não são favoráveis e os íons  $\text{Fe}^+$  e  $\text{Cr}^+$  não são desviados da sua trajetória. Já os potenciais de ionização do C, N, O, Ar e das moléculas resultantes da combinação destes elementos estão entre 11 e 16 eV, assim essas espécies positivamente carregadas irão transferir sua carga para  $\text{NH}_3$  neutra.

O efeito da vazão de amônia sobre as intensidades e a razão sinal/ruído (S/N) dos isótopos  $^{52}\text{Cr}$ ,  $^{53}\text{Cr}$ ,  $^{56}\text{Fe}$  e  $^{57}\text{Fe}$  no biodiesel e na solução de 1-propanol (ambos adicionados de  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  dos analitos) e no branco (1-propanol +  $\text{HNO}_3$  1% v/v) estão apresentados na Figura 12. Para os isótopos de Cr, o aumento da vazão de  $\text{NH}_3$  na célula resultou em uma redução gradativa das intensidades dos isótopos, devido à eliminação das interferências pela reação com a  $\text{NH}_3$ . Esse efeito pode ser melhor visualizado observando-se a razão S/N, a qual aumentou significativamente com o aumento da vazão de  $\text{NH}_3$ . Com relação aos isótopos de Fe, primeiramente houve uma queda brusca nas intensidades com a introdução de  $\text{NH}_3$  na célula, em seguida as intensidades aumentaram, atingindo um máximo entre vazões de 0,4 e  $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ , e em vazões superiores observou-se uma redução gradativa nas intensidades dos dois isótopos de Fe avaliados. Entretanto, o efeito da  $\text{NH}_3$  sobre a S/N dos isótopos de Fe foi semelhante ao observado para Cr. Assim, para as determinações, a vazão de  $\text{NH}_3$  adotada como compromisso foi de  $0,5 \text{ mL min}^{-1}$  para a determinação de Cr e  $0,3 \text{ mL min}^{-1}$  para as determinações de Fe.

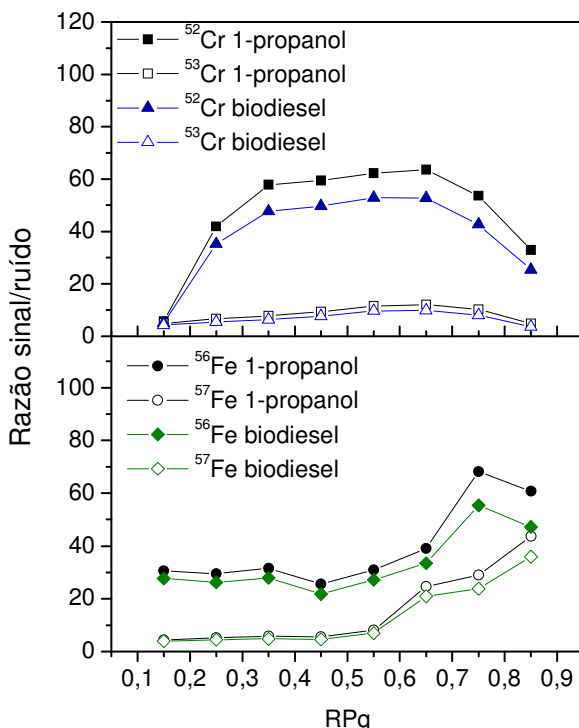


**Figura 12.** Efeito da vazão na NH<sub>3</sub> sobre as intensidades e razão sinal/ruído do biodiesel diluído em 1-propanol e solução de 1-propanol, após adição de 50 μg L<sup>-1</sup> de Cu e Fe. Condições instrumentais da Tabela 13 e RPq = 0,45.

### 5.2.2.3 Otimização do parâmetro de rejeição $q$ (RPq)

A introdução de um gás reativo para remoção de potenciais interferentes pode resultar na formação de novos íons poliatômicos dentro da célula de reação. Assim, a otimização do RPq permite que estes novos interferentes sejam removidos da célula (*dynamic bandpass tuning*).<sup>104</sup> A otimização da vazão do gás de reação ( $\text{NH}_3$ ), mostrada anteriormente, foi realizada utilizando o RPq de 0,45, que é estabelecido como valor padrão. Entretanto, a otimização do RPq foi realizada utilizando a vazão ótima de  $\text{NH}_3$  ( $0,5 \text{ mL min}^{-1}$  para Cr e  $0,3 \text{ mL min}^{-1}$  para Fe ). O efeito do RPq sobre a razão sinal ruído (S/N) dos isótopos  $^{52}\text{Cr}$ ,  $^{53}\text{Cr}$ ,  $^{56}\text{Fe}$  e  $^{57}\text{Fe}$ , no biodiesel e solução de 1-propanol foi avaliado na faixa entre valores de 0,15 até 0,85 e os resultados estão apresentados na Figura 13. O aumento do RPq resultou em um aumento da razão S/N para os isótopos de Cr, formando um patamar entre os valores de 0,3 e 0,65 e diminuindo em valores superiores a 0,65. Com relação aos isótopos de Fe, o efeito do RPq não foi significativo até valores de RPq de 0,35. Entretanto, observou-se um aumento gradativo na razão S/N com o aumento do RPq, para valores acima de 0,35. Assim, considerando a melhor razão S/N, o valor de RPq adotado como compromisso para as determinações de Cr e Fe em amostras de biodiesel foi de 0,65.





**Figura 13.** Efeito do parâmetro de rejeição RPq sobre a razão sinal/ruído do biodiesel diluído em 1-propanol e solução 1-propanol, após adição de  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  de Cu e Fe. Condições instrumentais da Tabela 13.

#### 5.2.2.4 Parâmetros de mérito e verificação da exatidão

Cromo e Fe foram determinados em duas amostras de biodiesel provenientes de óleo de mamona e de nabo forrageiro, diluídas em 1-propanol e utilizando calibração com padrões inorgânicos e Rh ( $10 \mu\text{g L}^{-1}$ ) também diluídos em de 1-propanol. Os coeficientes de correlação linear obtidos foram maiores que 0,999 para todos os isótopos analisados e a precisão das medidas, expressas como desvio padrão relativo (RSD  $n=3$ ) foram inferiores a 5% para as amostras analisadas. Os LODs obtidos foram:  $3 \text{ ng g}^{-1}$  para ambos os isótopos de Cr analisados e para o Fe de 20 e  $140 \text{ ng g}^{-1}$ , para os isótopos  $^{56}\text{Fe}$  e  $^{57}\text{Fe}$  respectivamente. O método proposto apresentou LODs cerca de 30 e 2,5

vezes menores que os encontrados por Woods e colaboradores, <sup>42</sup> para os isótopos <sup>52</sup>Cr e <sup>56</sup>Fe, respectivamente, na análise de biodiesel diluído em querosene, por ICP-MS equipado com célula de reação octopolar. Os LODs determinados por estes pesquisadores foram de 93,5 ng g<sup>-1</sup> para Cr e 44,7 ng g<sup>-1</sup> Fe, respectivamente, considerando os mais abundantes destes elementos. Estes parâmetros demonstram a alta capacidade de detecção destes elementos em biodiesel por ICP-DRC-MS.

Devido à falta de material de referência certificado para metais em biodiesel, a verificação da exatidão foi realizada através de testes de recuperação para adição de padrões orgânicos e inorgânicos de Cr e Fe nas amostras analisadas. Além disso, como as mesmas amostras foram analisadas pelo método proposto na Seção 5.1, os resultados obtidos para Fe por ICP-OES anteriormente foram comparados com os obtidos pelo método proposto utilizando ICP-DRC-MS. Na Tabela 15, estão apresentados os valores obtidos para Cr juntamente com os valores de recuperação, nas amostras de biodiesel de mamona e nabo forrageiro. As concentrações de Cr, em ambas as amostras analisadas ficaram abaixo do limite de quantificação. Os testes de recuperação realizados com a adição de aproximadamente 1 µg g<sup>-1</sup> para padrões inorgânicos e 30 µg g<sup>-1</sup> para padrões orgânicos, apresentaram valores de recuperação entre 93 e 111% para adição dos padrões inorgânicos e entre 81 e 86% para adição dos padrões orgânicos.

**Tabela 15.** Valores de concentração e recuperação para Cr em amostras de biodiesel por ICP-DRC-MS. (Média ± intervalo de confiança de 95%, n=3).

	Determinado (µg g <sup>-1</sup> )	
	<sup>52</sup> Cr	<sup>53</sup> Cr
	Mamona	
Sem adição	< 0,01	< 0,07
1,11 µg g <sup>-1</sup>	1,05 ± 0,01	1,03 ± 0,01
29,56 µg g <sup>-1</sup> *	24,00 ± 0,03	25,00 ± 0,10
Recuperação (%)	95 ± 1	93 ± 2
	81 ± 1*	85 ± 1*
	Nabo forrageiro	
Sem adição	< 0,01	< 0,07
1,14 µg g <sup>-1</sup>	1,14 ± 0,06	1,26 ± 0,06
29,80 µg g <sup>-1</sup> *	24,43 ± 0,03	25,60 ± 0,04
Recuperação (%)	100 ± 3	111 ± 5
	83 ± 1*	86 ± 1*

\* Concentrações e recuperações referentes à adição de padrões orgânicos

Os valores de concentração e recuperação obtidos para Fe nas amostras de mamona e nabo forrageiro estão apresentados na Tabela 16, juntamente com a concentração de Fe determinada por ICP-OES. Os valores de recuperação para adição de padrões inorgânicos ficaram entre 66 e 103%, enquanto as recuperações para adição de padrões orgânicos foram entre 83 e 88%. Geralmente, valores de recuperação entre 80 e 120% são recomendáveis para verificação da exatidão de um método para elementos traço. Entretanto, para o isótopo  $^{57}\text{Fe}$  o valor recuperado para o padrão inorgânico ficou abaixo dessa faixa na amostra de nabo forrageiro, o que pode ser atribuído a algum erro instrumental durante a medida deste isótopo ou, muito provavelmente, devido a sua baixa abundância relativa, uma vez que o valor de recuperação para o isótopo de  $^{56}\text{Fe}$ , o qual possui uma abundância maior, foram aceitáveis. Além disso, os valores obtidos mostraram uma boa concordância com os valores de Fe determinados por ICP-OES nas amostras analisadas.

Os valores de recuperação obtidos para Cr e Fe após a adição de padrões orgânicos e inorgânicos, juntamente com a comparação das concentrações de Fe com as obtidas por ICP-OES, comprovam a exatidão da metodologia proposta para a determinação destes elementos em biodiesel. Além disso, o procedimento de preparo da amostra e o sistema de introdução adotados nesta metodologia podem ser perfeitamente aplicados, na determinação de outros elementos por ICP-MS.

**Tabela 16.** Valores de concentração e recuperação para Fe em amostras de biodiesel por ICP-DRC-MS e valores de referência obtidos por ICP-OES. (Média  $\pm$  intervalo de confiança de 95%, n=3).

Adição	Determinado ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )		Referência ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) ICP-OES
	$^{56}\text{Fe}$	$^{57}\text{Fe}$	
<b>Mamona</b>			
Sem adição	0,68 $\pm$ 0,09	0,69 $\pm$ 0,20	0,78 $\pm$ 0,10
1,11 $\mu\text{g g}^{-1}$	1,76 $\pm$ 0,01	1,74 $\pm$ 0,02	
29,56 $\mu\text{g g}^{-1}$ *	25,31 $\pm$ 0,10	26,75 $\pm$ 0,20	
Recuperação (%)	98 $\pm$ 2	98 $\pm$ 5	
	87 $\pm$ 4 *	88 $\pm$ 1 *	
<b>Nabo forrageiro</b>			
Sem adição	5,32 $\pm$ 0,10	5,50 $\pm$ 0,10	4,10 $\pm$ 0,20
1,14 $\mu\text{g g}^{-1}$	6,49 $\pm$ 0,03	6,25 $\pm$ 0,04	
29,80 $\mu\text{g g}^{-1}$ *	30,10 $\pm$ 0,20	31,40 $\pm$ 0,04	
Recuperação (%)	103 $\pm$ 3	66 $\pm$ 4	
	83 $\pm$ 1 *	87 $\pm$ 1 *	

\* Concentrações e recuperações referentes à adição de padrões orgânicos

### 5.3 Estudo de técnicas de calibração e modificadores para o desenvolvimento de método para a determinação de Cd, Pb e Tl em amostras de biodiesel por ET AAS

#### 5.3.1 Metodologia

##### 5.3.1.1 Instrumentação

Todas as medidas foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica AAS 5 EA (Analytik Jena AG, Jena, Alemanha) equipado com um sistema de atomização com aquecimento transversal do tubo de grafite e correção de fundo com lâmpada de arco de deutério. Ao espectrômetro, interfaciado com um PC compatível, foi acoplado um amostrador automático MPE 5 (Analytik Jena). Como fonte de radiação foram usadas lâmpadas de cátodo oco de Cd, Pb e Tl (GLE, Berlim, Alemanha) operando com correntes de 8,0, 4,0 e 4,0 mA, respectivamente. Todas as medidas foram realizadas nos comprimentos de onda de 228,8, 283,3 e 276,8 nm, com fendas espectrais de 0,8, 0,2 e 0,2 nm para Cd, Pb e Tl, respectivamente. Todas as leituras foram realizadas usando-se tubos de grafite piroliticamente recobertos com plataformas de grafite pirolítico n<sup>o</sup> de série 407-A85.025 (Analytik Jena). Argônio (99,996%), White Martins, São Paulo, Brasil) foi usado como gás de proteção e de purga. O programa de temperaturas otimizado para o forno de grafite está apresentado na Tabela 17.

**Tabela 17.** Programa de temperaturas para determinação de Cd, Pb e Tl em amostras de biodiesel na forma de microemulsão por ET AAS.

Etapa	Temperatura, °C	Rampa, °C s <sup>-1</sup>	Permanência, s	Vazão de Ar, L min <sup>-1</sup>
Secagem I	90	10	5	2,0
Secagem II	120	15	10	2,0
Secagem III	250	15	10	2,0
Pirólise	600 <sup>a</sup> /800 <sup>b</sup> /900 <sup>c</sup>	100	20	2,0
Auto-Zero	600 <sup>a</sup> /800 <sup>b</sup> /900 <sup>c</sup>	0	60	0
Atomização	1600 <sup>a</sup> /1700 <sup>b</sup> /1500 <sup>c</sup>	FP*	5	0
Limpeza	2000 <sup>a</sup> /2200 <sup>b</sup> /2000 <sup>c</sup>	1000	3	2,0

<sup>a</sup> Cd, <sup>b</sup> Pb e <sup>c</sup> Tl; \*Full Power

##### 5.3.1.2 Reagentes e amostras

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. Em todos os procedimentos foi utilizada água purificada em um sistema Milli-Q

(Millipore, Bedford, MA, EUA) com uma resistividade de 18 M $\Omega$  cm. Foram usados ácido nítrico (Carlo Erba, Milão, Itália), purificado por destilação abaixo do ponto de ebulição em um destilador de quartzo (Kürner Analysentechnik, Rosenheim, Alemanha), e 1-propanol (Merck, Darmstadt, Alemanha) no preparo das amostras e soluções de calibração. Óleo base AccuStandard (New Haven, CT, EUA) foi utilizado para a simulação da matriz. Soluções monoelementares de Cd (CdO), Pb (Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) e Tl (TlNO<sub>3</sub>) (Spex, Edison, NJ, EUA) 1000  $\mu\text{g mL}^{-1}$  foram preparadas por diluição em água deionizada.

Para os estudos realizados e para as determinações foram usadas amostras de biodiesel B100 fornecidas pelo Instituto de Tecnologia do Paraná – TECPAR. Todas as amostras foram obtidas pela transesterificação alcalina de óleos provenientes de diversas fontes: sebo bovino, óleos de mamona, soja, borra de soja, algodão, nabo forrageiro e girassol.

#### *5.3.1.3 Preparo das soluções de calibração*

As soluções de calibração foram preparadas a partir de soluções estoque monoelementares dos analitos conforme a técnica de calibração empregada. Para calibração externa, as soluções estoque foram simplesmente diluídas em meio ácido, para concentração final de 1% v/v em ácido nítrico. As microemulsões, utilizadas para calibração por simulação de matriz, foram obtidas pela mistura de óleo base mineral, 1-propanol e solução padrão aquosa contendo 10% v/v HNO<sub>3</sub> na proporção de 20:70:10 m/v/v, similarmente ao procedimento empregado na preparação das amostras. O mesmo procedimento também foi empregado para a calibração por adição de analito, utilizando-se as amostras em vez do óleo base. Os resultados obtidos com as diferentes formas de calibração foram avaliados através das inclinações das curvas e dos resultados de concentrações obtidos.

#### *5.3.1.4 Preparo das amostras*

As amostras foram analisadas sob a forma de microemulsões, preparadas em triplicata usando-se uma alíquota de aproximadamente 2 g da amostra de biodiesel pesada diretamente em um frasco de polipropileno. Em seguida foram adicionados 1,0 mL de solução aquosa de HNO<sub>3</sub> 10% v/v e 1-propanol até volume final de 10 mL e a microemulsão resultante homogeneizada manualmente. Embora as microemulsões não tenham sido caracterizadas, devido a aparência

homogênea e translúcida da mistura destes componentes, estas foram consideradas microemulsões.

### 5.3.1.5 Modificadores

Foram usados como modificadores permanentes paládio, para as determinações de Cd e Tl, e rutênio, para determinação de Pb. A deposição térmica dos modificadores para recobrimento da plataforma no tubo de grafite foi realizada por meio de injeções de 20  $\mu\text{L}$  de uma solução 1,0  $\text{g L}^{-1}$  do modificador sobre a plataforma, seguida da aplicação do programa de temperatura mostrado na Tabela 18. Este procedimento foi repetido 25 vezes resultando em uma massa final de 500  $\mu\text{g}$  de Pd ou Ru depositada na plataforma.

**Tabela 18.** Programa de temperatura para recobrimento da plataforma de L'vov no tubo de grafite com modificadores Pd ou Ru.

Temperatura, $^{\circ}\text{C}$	Rampa, $^{\circ}\text{C s}^{-1}$	Permanência, s	Vazão de Ar, $\text{L min}^{-1}$
130	30	20	2,0
400	30	20	2,0
400	0	6	0
1000	1000	10	0
2000	100	5	2,0

## 5.3.2 Resultados

### 5.3.2.1 Curvas de pirólise e atomização

A espectrometria de absorção atômica em forno de grafite tem a vantagem de possibilitar a eliminação de interferentes, através da aplicação de um programa de temperatura à amostra, durante o qual, componentes da matriz são eliminados nas etapas de secagem e pirólise antes da atomização do analito. Na determinação de elementos voláteis, costuma-se adicionar um modificador para melhorar a separação da matriz, sem perda do analito por volatilização na etapa de pirólise. Elementos do grupo da platina e elementos formadores de carbetos têm sido empregados como modificadores na determinação de elementos voláteis, como Cd, Pb e Tl. O modificador pode ser adicionado na forma de solução, a cada medida, ou empregado na forma de um recobrimento no tubo de grafite, sendo chamado de modificador permanente. A forma

permanente apresenta algumas vantagens em relação ao modificador em solução, principalmente por reduzir o tempo da análise e por permitir a purificação *in-situ* do modificador durante o procedimento de recobrimento.

Paládio e rutênio foram avaliados, como modificadores em solução e como permanentes, com o objetivo de verificar qual modificador e em qual forma proporciona maior estabilidade térmica aos analitos nesse estudo. Esta avaliação possibilitou se determinar as temperaturas de pirólise e atomização ideais para a quantificação de Cd, Pb e Tl nas amostras de biodiesel sob a forma de microemulsão. A Figura 14 mostra o perfil das curvas para cada analito na microemulsão preparada com a amostra de biodiesel (sebo bovino), sem e com modificador, em solução e como permanente. Nos estudos das curvas de pirólise, foram empregadas temperatura de atomização de 1300 °C para Cd, 1500 °C para Pb e 1700 °C para Tl quando não se empregou modificador e 1500 °C para Cd, 1800 °C para Pb e 1900 °C para Tl na presença dos modificadores. Já as curvas de atomização foram construídas empregando-se a temperatura de pirólise otimizada em cada situação.

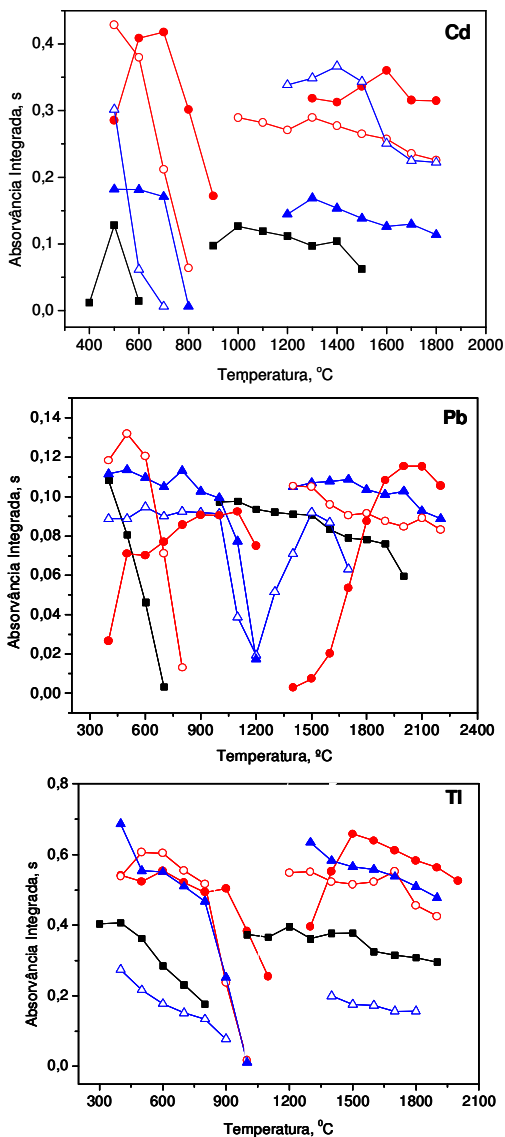
Para se verificar a influência do modificador sobre o sinal do analito, foram considerados tanto a estabilidade térmica, como a intensidade e o perfil do sinal. Observa-se, nas curvas de pirólise e atomização mostradas na Figura 14, que esses elementos necessitam de modificador, pois as sensibilidades obtidas foram baixas quando não se utilizou modificador. Além disso, de maneira geral, os modificadores na forma permanente apresentaram valores de branco menores do que os obtidos com os modificadores em solução, o que já era esperado, pois o processo de deposição do modificador no tubo de grafite implica na eliminação de impurezas voláteis.

Para Cd, Ru não foi adequado nem em solução, nem como permanente. Embora a curva de atomização com Ru permanente, realizada com pirólise a 500 °C, tenha apresentado boa sensibilidade, esta temperatura de pirólise é relativamente baixa, podendo não eliminar totalmente a matriz em todas as amostras. Já o Pd estabilizou o Cd, tanto em solução, como permanente, sendo que a forma permanente proporcionou estabilidade térmica levemente melhor. Assim, considerando-se estes fatores, bem como a maior simplicidade ao se trabalhar com modificador permanente, as determinações de Cd foram realizadas usando Pd permanente e temperaturas de pirólise e atomização em 600 °C e 1600 °C, respectivamente.

Para Pb, ambos modificadores permanentes, Pd e Ru, proporcionaram curvas de pirólise e atomização mais estáveis, indicando que os dois modificadores podem ser utilizados para esse analito. Embora com Pd permanente as intensidades de sinal de Pb tenham sido maiores em temperaturas de atomização mais altas, optou-se por utilizar Ru permanente, pois este proporcionou maior sensibilidade a temperaturas de pirólise e atomização mais baixas, o que é vantajoso no sentido de aumentar o tempo de vida útil do tubo de grafite e do recobrimento. Desse modo, as determinações de Pb foram realizadas com Ru como modificador permanente, nas temperaturas de pirólise e atomização de 800°C e 1700°C, respectivamente.

Para Tl, as concentrações em todas as amostras estavam abaixo do limite de detecção do método. Assim, para o estudo dos modificadores através das curvas de pirólise e de atomização, foi adicionada solução estoque de Tl ao preparar a microemulsão, para uma concentração final de 20  $\mu\text{g L}^{-1}$ . As curvas com Pd permanente ou em solução e Ru permanente mostram que qualquer dessas formas de modificador é eficiente para promover uma estabilização térmica do analito. Entretanto, o modificador Ru em solução provocou uma desestabilização do Tl, reduzindo significativamente a intensidade de sinal desse analito. Assim, as determinações foram realizadas com Pd permanente e com temperaturas de pirólise e atomização de 900 °C e 1500 °C, respectivamente.





**Figura 14.** Curvas de pirólise e atomização para as microemulsões de biodiesel de sebo bovino: sem modificador (—■—); com Pd em solução (—○—); com Pd permanente (—●—); com Ru em solução (—△—) e com Ru permanente (—▲—).

### 5.3.2.2 *Calibração*

Visando a simplicidade, rapidez e eficiência do método, foi realizada uma comparação entre três formas diferentes de calibração: calibração externa com solução aquosa, calibração por simulação da matriz e calibração por adição do analito.

A calibração com soluções aquosas apresentou uma sensibilidade maior em relação aos outros meios de calibração, evidenciada pelas inclinações das curvas de calibração, mostradas na Tabela 19. A diferença nas inclinações das curvas foi especialmente notável para Cd, cuja sensibilidade da calibração com soluções aquosas foi cerca de 50% superior em relação às curvas com simulação da matriz e com adição do analito. Este comportamento também foi observado para as curvas de Pb e Tl, porém menos acentuado, sendo que as sensibilidades obtidas com a calibração com soluções aquosas foram maiores do que as obtidas com as outras técnicas de calibração, cerca de 18% para Tl e 31% para Pb. Esta diferença na sensibilidade entre as diferentes calibrações justifica os menores valores das concentrações dos analitos nas amostras, obtidos com a calibração aquosa, comprovando que essa técnica de calibração não é adequada para a determinação desses elementos por ET AAS em amostras de biodiesel preparadas sob a forma de microemulsões.

A calibração por simulação da matriz foi realizada através da preparação das microemulsões da mesma maneira que para as amostras, utilizando óleo base para simular as características físico-químicas das amostras de biodiesel. O óleo base é isento desses elementos e, embora suas características não sejam exatamente iguais às do biodiesel, como a diluição no preparo das microemulsões é de 2:10 v/v, acredita-se que as microemulsões do óleo base tenham características bastante semelhantes às das microemulsões das amostras. Tanto a calibração por simulação de matriz como por adição de analito mostraram-se adequadas para essa análise, mostrando que as interferências não espectrais são compensadas também na simulação da matriz, porém a calibração por adição do analito é uma técnica muito laboriosa e que requer muito tempo de preparação, sendo inadequada para análises de rotina. Assim, a calibração por simulação da matriz com microemulsão de óleo base mineral e padrões inorgânicos mostrou-se vantajosa pela rapidez, simplicidade e confiabilidade dos resultados obtidos.

### 5.3.2.3 Estabilidade

Um problema associado à análise de combustíveis e outras amostras orgânicas é a instabilidade dos analitos nas amostras. É esperado que o preparo de amostras na forma de microemulsão proporcione maior estabilidade às amostras e, conseqüentemente, às concentrações dos analitos. Além disso, este é um procedimento simples e fácil, pois as microemulsões são formadas espontaneamente e são termodinamicamente estáveis.

A estabilidade dos analitos nas microemulsões preparadas em tubos de polipropileno foi avaliada durante um período de 120 min. As medidas foram realizadas em intervalos de 15 min., com e sem agitação do meio. Para efeito de comparação, o sinal do analito também foi avaliado em solução aquosa durante o mesmo período e nos mesmos intervalos de tempo. Tanto para as amostras preparadas sob a forma de microemulsões, como para as soluções aquosas, não se observou uma variação significativa no sinal do analito. A microemulsão como técnica de amostragem mostrou-se um meio estável para os analitos durante o tempo avaliado.

### 5.3.2.4 Parâmetros analíticos

A Tabela 19 apresenta os parâmetros de mérito que incluem os valores das inclinações das curvas de calibração, bem como os valores de limites de detecção (LOD), coeficientes lineares e massas características de cada analito. Os valores obtidos para os LODs foram da ordem de  $\text{ng g}^{-1}$ , uma vez que os valores dos brancos obtidos com os modificadores permanentes foram bastante baixos, mostrando o bom desempenho analítico do método. O método apresentou boa linearidade ( $\geq 0,994$ ) para todos os analitos e também uma boa sensibilidade, com valores de massa característica ( $m_0$ ) concordantes com os citados na literatura.<sup>78</sup>

A determinação das concentrações dos analitos foi realizada em sete amostras de biodiesel obtidas de diferentes matérias-primas: óleos de soja, mamona, borra de soja, algodão, nabo forrageiro, girassol e sebo bovino. A Tabela 20 apresenta os valores de concentração dos analitos, obtidos pelas três técnicas de calibração. Os resultados mostraram que apenas duas entre as amostras analisadas apresentaram Cd em concentrações mensuráveis, biodiesel de sebo bovino e borra de soja, enquanto que três amostras apresentaram valores relativamente altos para Pb, especialmente as amostras de nabo forrageiro e girassol. Já para Tl, todas as amostras apresentaram valores de concentração

menores que o LOQ. Acredita-se que os valores encontrados possam ser devidos a contaminações durante o processo de produção ou por absorção proveniente de solo contaminado. Coutinho e Barbosa<sup>109</sup> relataram a possibilidade do uso do nabo forrageiro como planta usada para fitorremediação de solo contaminado, o que pode explicar a alta concentração de Pb na amostra de biodiesel de nabo.

**Tabela 19.** Parâmetros de mérito para a determinação de Cd, Pb e Tl por ET AAS com diferentes técnicas de calibração: calibração aquosa (AQ), simulação de matriz (SM) e adição do analito (AA).

Calibração	Cd			Pb			Tl		
	A	S	A	A	S	A	A	S	A
	Q	M	A	Q	M	A	Q	M	A
m <sub>0</sub> (pg)	1	3	3	21	28	30	4	5	0,91
Inclinação (s ng <sup>-1</sup> )	3,35	1,52	1,60	0,211	0,158	0,145	1,193	0,975	0,910
R	0,996	0,994	0,999	0,999	0,999	0,999	0,995	0,999	0,998
LOD (ng g <sup>-1</sup> )	0,6	0,5	0,5	8	6	4	3	1	

Quando possível, os resultados obtidos foram comparados através do teste *t* de Student, e os resultados obtidos por simulação da matriz e por adição do analito foram concordantes no nível de 95% de confiança, comprovando mais uma vez a viabilidade da técnica de simulação da matriz para esse caso.

**Tabela 20.** Concentrações, em ng g<sup>-1</sup>, de Cd e Pb (média ± intervalo de confiança, n = 3), medidas por calibração com soluções aquosas (AQ), simulação da matriz (SM) e adição do analito (AA). As concentrações de Tl foram menores do que o LOQ em todas as amostras.

	Cd			Pb		
	AQ	SM	AA	AQ	SM	AA
Soja	< 1,8	< 1,5	< 1,5	< 24	< 18	< 12
Sebo	<b>3,0 ± 0,9</b>	<b>7,5 ± 2,2</b>	<b>7,9 ± 2,0</b>	< 24	< 18	< 12
Bovino	< 1,8	< 1,5	< 1,5	< 24	< 18	< 12
Mamona	< 1,8	< 1,5	< 1,5	< 24	< 18	< 12
Borra de soja	< 1,8	<b>2,5 ± 0,9</b>	<b>3,2 ± 0,7</b>	<b>38 ± 4</b>	<b>53 ± 3</b>	<b>55 ± 5</b>
Algodão	< 1,8	< 1,5	< 1,5	< 24	< 18	< 12
Nabo forrageiro	ND	ND	ND	<b>556 ± 31</b>	<b>725 ± 35</b>	<b>763 ± 34</b>
Girassol	ND	ND	ND	<b>148 ± 19</b>	<b>233 ± 14</b>	<b>234 ± 33</b>

ND = não determinado, devido à quantidade insuficiente de amostra.

Como poucas amostras apresentaram valores mensuráveis dos analitos, a exatidão do método proposto foi confirmada também através de testes de recuperação realizados com a amostra de biodiesel de borra de soja analisada por simulação da matriz. Foram feitas duas adições de uma e duas vezes os valores de concentração de Cd e Pb medidos na amostra e de 15 e 25 ng g<sup>-1</sup> de Tl. Os resultados de recuperação estão apresentados na Tabela 21. As precisões obtidas pelo método proposto para cada analito, expressas como desvios padrão relativos (RSD), também estão apresentadas nesta tabela.

**Tabela 21.** Valores de recuperação e precisão (RSD, n=3) do método proposto.

		<b>Cd<sup>a</sup></b>	<b>Pb<sup>b</sup></b>	<b>Tl<sup>c</sup></b>
Adição	2,5 <sup>a</sup> /50 <sup>b</sup> /15 <sup>c</sup>	4,5 ± 0,3	111 ± 4	15,3 ± 3,5
(ng g <sup>-1</sup> )	5,0 <sup>a</sup> /100 <sup>b</sup> /25 <sup>c</sup>	7,1 ± 1,2	144 ± 7	23,4 ± 3,7
	Recuperação (%)	80 e 92	91 e 116	94 e 102
	RSD (%)	8,0	6,0	3,0

## 5.4 Método simples e rápido para determinação de resíduos de catalisadores alcalinos em glicerina bruta proveniente da produção do biodiesel utilizando F AES

### 5.4.1 Metodologia

#### 5.4.1.1 Instrumentação

Foram analisadas seis amostras de glicerina bruta obtidas como co-produto da produção de biodiesel utilizando catálise alcalina. As amostras são resultantes da transesterificação de diferentes óleos vegetais, sendo A, B, E e F obtidas a partir de óleos residuais de fritura e C e D, a partir de óleo de soja comercial.

As medidas de tensão superficial foram feitas utilizando um tensiômetro da Kruss GMBH, modelo K 8, equipado com um anel de Pt-Ir-20 e frasco da amostra termostaticado em temperatura de 25,0 ± 0,1°C. Para as medidas de viscosidade utilizou-se um viscosímetro com leitura automática, Schott AVS 350 acoplado com um capilar Cannon-Fenske n.75 (tempo de escoamento do solvente ≅ 129 s), termostaticado a 25,0 ± 0,1°C em banho de água (Schott CT 52).

#### 5.4.1.2 *Preparo das amostras*

Em uma primeira etapa, as amostras foram diluídas diretamente, adicionando-se cerca de 0,5 g de glicerina bruta em frasco de PTFE de 50 mL e avolumando com água deionizada, obtendo-se uma solução límpida com  $\text{pH} > 10$ . Esse procedimento foi necessário, já que a glicerina bruta contém grande parte do catalisador utilizado no processo de produção do biodiesel. A partir dessa solução foram retiradas alíquotas entre 20 e 1000  $\mu\text{L}$  e diluídas com uma solução aquosa contendo 30% v/v de 1-propanol, adicionados de 1% v/v HCl e 0,2% m/v Cs e avolumados para 10 mL com a solução de 1-propanol. Isso foi realizado porque, na glicerina bruta, mesmo diluída, a adição de ácido torna os ácidos graxos insolúveis, havendo a necessidade de se utilizar um co-solvente como o 1-propanol, a fim de garantir a total dissolução da amostra. As determinações foram realizadas utilizando calibração com soluções padrão aquosa e com soluções padrão em 1-propanol 30% v/v.

A fim de verificar a exatidão do método proposto, os resultados foram comparados com os resultados obtidos para as amostras digeridas. Para a etapa de digestão, 0,5 g de amostra de glicerina foram adicionadas de 4 mL de ácido nítrico e 2 mL de peróxido de hidrogênio e, na sequência, a mistura foi submetida ao seguinte programa de digestão: Potência de 250, 0, 250, 400 e 600 W durante o tempo de 2, 2, 6, 5 e 5 min, respectivamente. Em seguida, as amostras foram diluídas até 20 mL em frasco de PTFE com água deionizada e, posteriormente, as concentrações de Na e K foram determinadas, utilizando calibração com soluções padrão aquosas.

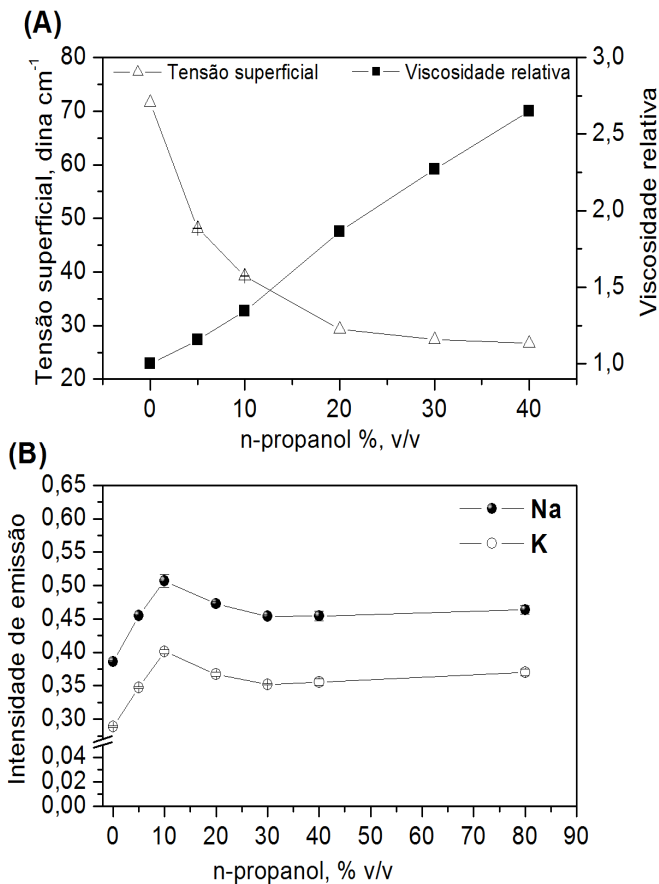
#### 5.4.2 *Resultados*

Devido, principalmente, à presença de impurezas, como sabões e ácidos graxos, a determinação de Na e K em glicerina bruta requer um procedimento de preparo da amostra específico, já que a adição de ácido à glicerina diluída resulta na hidrólise dos sabões, tornando-os insolúveis. Sendo assim, a adição de um co-solvente como o 1-propanol, proporciona a total solubilização da glicerina bruta no meio, mesmo após a adição de ácido. Entretanto, adição de um solvente orgânico, puro ou misturado com a água resulta em alterações nas propriedades físicas da solução, podendo resultar em interferências na análise.

#### 5.4.2.1 Interferências - Influência das propriedades físicas

A nebulização pneumática é uma das técnicas mais utilizadas para introdução de amostras em espectrometria de absorção/emissão atômica com chama (F AAS). Durante a etapa de nebulização, há formação de um aerossol com gotículas polidispersas (aerossol primário). As características desse aerossol apresentam grande influência sobre a taxa de transporte do analito e do solvente para a chama. Esses parâmetros, junto com as características do aerossol terciário, mais homogêneo e menos polidisperso, que chega até a chama, irão determinar o sinal analítico. Solventes orgânicos puros ou misturados a água são frequentemente utilizados em espectrometria atômica para separar interferentes, concentrar o analito ou aumentar o sinal.<sup>110</sup>

A utilização de solventes orgânicos puros ou suas misturas com a água pode influenciar diretamente o processo de nebulização. As propriedades físicas do solvente, como viscosidade, tensão superficial e volatilidade, apresentam maior influência no processo de nebulização pneumática. Geralmente, o tamanho médio da gotícula produzida no aerossol diminui com a redução da tensão superficial e viscosidade, e também com o aumento da volatilidade do solvente.<sup>110</sup> A adição do 1-propanol à água, altera as propriedades físicas do meio, principalmente a tensão superficial e a viscosidade. Para solubilização total da glicerina bruta em meio ácido, diferentes concentrações de 1-propanol adicionadas à água foram avaliadas, sendo medida a viscosidade e a tensão superficial. O efeito da adição do 1-propanol sobre as propriedades físicas investigadas, bem como o seu efeito sobre as intensidades dos analitos estão apresentados na Figura 15.



**Figura 15.** Efeito da adição do 1-propanol sobre a tensão superficial, viscosidade ( $25,0 \pm 0,1$  °C) e sinal analítico.

Observa-se na Figura 15A que o aumento da concentração de 1-propanol ocasionou uma redução acentuada na tensão superficial e um aumento significativo na viscosidade do meio. Em relação à viscosidade, uma redução na intensidade do sinal analítico poderia ser esperada em função do aumento da concentração de 1-propanol, já que menos amostra chegaria à chama. Entretanto, a intensidade de ambos os analitos aumentou com o aumento da concentração de 1-propanol até 10% v/v (Figura 15B). Para concentrações superiores, ocorreu a redução



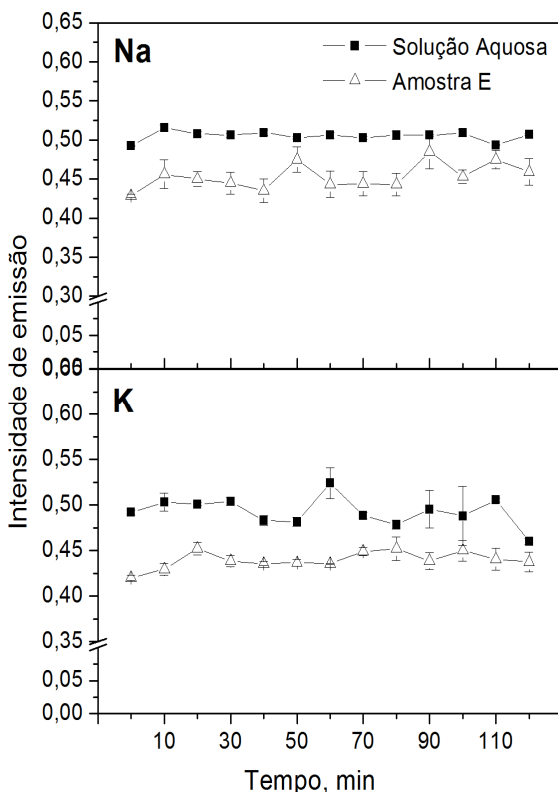
na intensidade até a concentração de 30% v/v de 1-propanol e, acima desta concentração, a intensidade manteve-se praticamente constante para ambos os analitos. Provavelmente, a tensão superficial exerce efeito predominante na formação do aerossol em concentrações acima de 10% v/v de 1-propanol. O decréscimo na intensidade, entre as concentrações de 10% até 30% v/v de 1-propanol, provavelmente é devido ao aumento na viscosidade.

A tensão superficial, a viscosidade e volatilidade do solvente determinam o diâmetro médio das partículas no aerossol primário formado.<sup>109</sup> A redução da tensão superficial favorece a formação de um aerossol com gotículas menores, isso faz com que menos gotículas sejam perdidas por condensação na câmara de nebulização e, conseqüentemente, proporciona que mais amostra chegue até a chama.

A concentração de 1-propanol selecionada para as determinações foi de 30% v/v, sendo que nessa concentração, as intensidades dos sinais analíticos foram 21% e 30% superiores aos sinais obtidos com solução aquosa, para Na e K, respectivamente. Apesar da concentração de 10% v/v 1-propanol resultar na maior intensidade, a glicerina bruta somente foi totalmente solubilizada em meio ácido com concentração de 1-propanol igual ou maior do que 30% v/v. Assim, a calibração também foi realizada no mesmo meio de preparo da amostra, em solução com 30% v/v de 1-propanol.

#### *5.4.2.2 Estabilidade do Na e K*

Um sistema homogêneo foi obtido pela mistura de glicerina bruta diluída, 1-propanol 30% v/v, HCl 1% v/v e Cs 0,2% m/v. As amostras de glicerina bruta foram diluídas em frascos de polipropileno e a estabilidade do Na e K foi verificada por um período de 120 min., com leituras em intervalos de aproximadamente 10 min. Para fins de comparação, foram monitoradas as intensidades dos sinais analíticos para soluções aquosas nas concentrações de 0,5 mg L<sup>-1</sup> de Na e K. A Figura 16 mostra a estabilidade do sinal analítico para Na e de K na glicerina bruta (E) diluída, em 1-propanol 30% v/v ao longo do tempo. Conforme mostrado na Figura 16, a diluição direta da glicerina bruta em meio de 1-propanol 30% v/v proporcionou uma boa estabilidade para os analitos durante o intervalo de tempo avaliado.



**Figura 16.** Estabilidade para Na e K para: (-■-) Glicerina bruta diluída em meio de 1-propanol 30% v/v e (-Δ-) padrões aquosos contendo 0,5 mg L<sup>-1</sup> de Na e K.

#### 5.4.2.3 Verificação da exatidão

Devido a não disponibilidade de materiais de referência certificado para as amostras de glicerina bruta, avaliou-se a exatidão do método através da comparação entre os resultados obtidos com a diluição direta em meio de 1-propanol e com os obtidos para as amostras digeridas. Foram analisadas três amostras de glicerina bruta obtidas na produção de biodiesel, utilizando catálise básica (amostras A, C e E), sendo os resultados apresentados na Tabela 22.

Os resultados obtidos com o método proposto foram estatisticamente comparados com os obtidos após a digestão da amostra, através do teste *t* não pareado. Os valores de *t* obtidos para Na nas amostras diluídas e digeridas foram de 2,53; 1,84 e 0,43 para as

amostras A, C e E respectivamente. No caso do K, os valores de  $t$  para as amostras A, C e E diluídas e digeridas foram respectivamente 7,0, 0,82 e 1,88. Os resultados podem ser considerados estatisticamente concordantes se  $t < t_{\text{tab}}$  ( $t_{\text{tab}} = 2,78$  para 4 graus de liberdade e 95% de confiança) exceto para K na amostra A, a qual apresentou valor abaixo do LOQ. Sendo assim, os valores de Na e K obtidos após diluição direta com 1-propanol ou após digestão ácida, foram estatisticamente concordantes, comprovando a exatidão do método.

**Tabela 22.** Concentração para Na e K ( $\text{mg g}^{-1}$ , media  $\pm$  intervalo de confiança (95%) para  $n=3$ ) em amostras de glicerina bruta digeridas e diluídas em 1-propanol 30% v/v.

Amostra	Na ( $\text{mg g}^{-1}$ )		K ( $\text{mg g}^{-1}$ )	
	Digeridas	1-propanol 30% v/v	Digeridas	1-propanol 30% v/v
A	17,27 $\pm$ 1,46	19,10 $\pm$ 2,70	<0,10	<0,08
C	0,33 $\pm$ 0,06	0,36 $\pm$ 0,03	30,32 $\pm$ 2,10	29,03 $\pm$ 5,80
E	0,69 $\pm$ 0,05	0,70 $\pm$ 0,03	29,78 $\pm$ 5,80	27,20 $\pm$ 3,40

#### 5.4.2.3 Parâmetros de mérito

Na Tabela 23 estão apresentados os parâmetros de mérito para a determinação de Na e K em glicerina bruta proveniente da produção do biodiesel por F AES utilizando calibração com soluções padrão aquosas e com soluções padrão em 1-propanol 30% v/v. Observa-se, através dos valores de inclinação da curva obtidos, que a calibração com soluções padrão aquosa resultou em uma menor sensibilidade, tanto para o Na, como para o K. Essa redução de sensibilidade entre as curvas de calibração é atribuída às diferentes propriedades físicas das respectivas soluções de calibração, ocasionando interferências não espectrais. Em função disso, a calibração mais adequada é com solução padrão em 1-propanol 30% v/v, já que esta solução também foi utilizada na diluição das amostras de glicerina bruta.

**Tabela 23.** Parâmetros de mérito para a determinação de Na e K em glicerina bruta.

	Na		K	
	aquosa	1-propanol 30% v/v	aquosa	1-propanol 30% v/v
Calibração (0,1 – 1,0 mg L <sup>-1</sup> )				
Inclinação (L mg <sup>-1</sup> )	0,40	0,50	0,42	0,60
R	0,9992	0,9998	0,9990	0,9984
LOQ (mg g <sup>-1</sup> )	0,07	0,02	0,10	0,08
RSD (n=3) (%)	4,6	2,6	4,7	5,8

O método apresentou uma boa correlação linear ( $R > 0,99$ ) e também uma boa precisão, avaliada através do RSD. Para a amostra, o LOQ depende da diluição, sendo que no procedimento adotado os LOQ foram de 0,02 mg g<sup>-1</sup> e 0,08 mg g<sup>-1</sup> para o Na e o K, respectivamente, considerando uma alíquota de 500 mg de amostra diluída 1000 vezes, sendo estes adequados para a determinação de resíduos de catalisadores alcalinos em glicerina bruta.

#### 5.4.2.4 Aplicação analítica

A determinação destes resíduos alcalinos é importante, uma vez que grande parte deles é removida do processo juntamente com a glicerina. A determinação de Na e K em amostras de glicerina bruta, utilizando a diluição em 1-propanol 30% v/v e calibração com soluções padrão aquosas diluídas no mesmo meio utilizado para a diluição da amostra, foi realizada em seis amostras de glicerina bruta. Estas amostras foram obtidas na produção de biodiesel a partir de óleos vegetais usando a catálise alcalina com NaOH ou com KOH. Os valores de Na e K encontrados nas diferentes amostras de glicerina bruta analisadas são mostrados na Tabela 24.

**Tabela 24.** Concentrações de Na e K em amostras de glicerina bruta provenientes do processo de produção do biodiesel, utilizando catálise alcalina com NaOH ou KOH. ( $\text{mg g}^{-1}$ , média  $\pm$  intervalo de confiança (95%) para  $n=3$ )

Amostra	Na ( $\text{mg g}^{-1}$ )	K ( $\text{mg g}^{-1}$ )
A	$19,10 \pm 2,70$	$< 0,08$
B	$0,48 \pm 0,06$	$32,50 \pm 2,10$
C	$0,36 \pm 0,03$	$29,03 \pm 5,80$
D	$16,30 \pm 0,90$	$< 0,08$
E	$0,70 \pm 0,03$	$27,20 \pm 3,40$
F	$10,11 \pm 0,50$	$92,40 \pm 7,20$

Os resultados obtidos apresentaram grande variação na concentração de Na e K para as diferentes amostras analisadas. Observa-se que para o Na, a concentração variou de  $0,36 \pm 0,03 \text{ mg g}^{-1}$  na amostra C até  $19,1 \pm 2,7 \text{ mg g}^{-1}$  na amostra A. Também foi observada variação para a concentração de K, sendo que na amostra D o valor para K ficou abaixo do LOQ e foi até  $92,4 \pm 7,2 \text{ mg g}^{-1}$  na amostra F. A variação encontrada pode estar relacionada com o tipo de catalisador utilizado, NaOH ou KOH. Sendo assim, as amostras A e D, que apresentaram altas concentrações de Na, provavelmente, foram obtidas em processos em que o NaOH foi utilizado como catalisador. Já as amostras B, C e E, as quais apresentaram alta concentração de K, são provavelmente provenientes de processos em que o KOH foi o catalisador. No caso da amostra F, a concentração de Na ( $10,1 \pm 0,5 \text{ mg g}^{-1}$ ) e de K ( $92,4 \pm 7,2 \text{ mg g}^{-1}$ ) indicam possivelmente que, nesse caso, o óleo utilizado já apresentava altas concentrações de Na e K provenientes do processo de fritura dos alimentos. Entretanto, a concentração de K é cerca de nove vezes superior à concentração de Na, indicando o provável uso de catálise com KOH.

## 6 APLICAÇÃO ANALÍTICA

### 6.1 Avaliação da estabilidade do Cu, Fe, Mn e Pb em biodiesel proveniente de diferentes matérias-primas

#### 6.1.1 Metodologia

A avaliação da estabilidade do Cu, Fe, Mn e Pb em amostras de biodiesel, provenientes de diferentes matérias-primas, foi realizada utilizando os métodos previamente descritos na literatura para determinação destes elementos. As determinações de Cu, Fe e Mn foram realizadas segundo o método proposto por Quadros e colaboradores.<sup>47</sup> Neste procedimento, as amostras de biodiesel foram diluídas em etanol e as concentrações dos analitos determinadas periodicamente por HR-CS ET AAS. Entretanto, a determinação de Pb foi realizada de acordo com a método previamente proposto no item 5.3, utilizando amostragem sob a forma de microemulsões. Porém, para este estudo, as concentrações de Pb foram determinadas por HR-CS ET AAS.

##### 6.1.1.1 Instrumentação

Todas as determinações foram realizadas utilizando um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e atomização eletrotérmica, ContrAA 700 (Analytik Jena AG, Jena, Alemanha). As medidas foram realizadas nas linhas de ressonância: (Cu) 324,754 nm, (Fe) 248,330 nm, (Mn) 279,482 nm e (Pb) 283,3 nm. Os sinais foram avaliados utilizando o pixel central mais ou menos um ( $CP \pm 1$ ). Tubo de grafite com aquecimento transversal recoberto com grafite pirólítico e com plataformas integradas (Analytik Jena) foram utilizados. As amostras foram introduzidas através de um amostrador automático MPE-5 (Analytik Jena). Argônio com pureza mínima de 99,996% (White Martins, São Paulo, Brasil) foi utilizado como gás de purga e de proteção. Os programas de temperaturas utilizados para as determinações de Cu, Fe, Mn e Pb estão apresentados na Tabela 25.

**Tabela 25.** Programa de temperatura do forno de grafite para determinação de Cu, Fe, Mn e Pb em amostras de biodiesel.

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (°C s <sup>-1</sup> )	Tempo (s)	Vazão de Ar (L min <sup>-1</sup> )
Secagem I	90	5	20	2.0
Secagem II	150	10	20	2.0
Secagem III	300	10	10	2.0
Pirólise	1000 <sup>a</sup> /800 <sup>b</sup>	500	20	2.0
Atomização	2300 <sup>a</sup> /1700 <sup>b</sup>	1500	6	0
Limpeza	2550 <sup>a</sup> /2200 <sup>b</sup>	500	4	2.0

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

<sup>b</sup> Temperatures para Pb.

#### 6.1.1.2 Materiais e reagentes

Todos os reagentes utilizados foram no mínimo grau analítico de pureza. Água foi deionizada em sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA) para uma resistividade de 18,2 MΩ cm, ácido nítrico 65% v/v (Merck, Darmstadt, Alemanha) foi bi-distilado abaixo da temperatura de ebulição em destilador de quartzo (Kürner Analystechnik, Rosenheim, Alemanha). Soluções estoque de Cu, Fe, Mn (Merck) e Pb (Spex, Edison, NJ, EUA), todas contendo 1000 mg L<sup>-1</sup> foram utilizadas. Solução padrão multielementar em óleo base (Wear Metal Multi-Element Standard, New Haven, CT, EUA) foi utilizada para o enriquecimento das amostras com Cu, Fe e Pb. Todas as determinações de Pb foram realizadas utilizando 500 µg de Ru (Merck), depositados na plataforma como modificador permanente. Etanol (JT Baker, Cidade do México, México) e 1-propanol (Merck) de alta pureza foram também utilizados. Calibração externa com padrões inorgânicos diluídos em etanol foi utilizada na determinação de Cu, Fe, Mn e calibração por simulação de matriz utilizando óleo base mineral (AccuStandard), também com padrões inorgânicos, foi utilizada para a determinação de Pb. A avaliação da estabilidade dos metais no biodiesel foi realizada em quatro diferentes amostras de biodiesel provenientes de diferentes matérias-primas: sebo bovino, soja, nabo forrageiro e mamona.

### 6.1.1.3 Preparo das amostras

Foram adicionadas às amostras de sebo bovino, soja e mamona, concentrações aproximadas de 300, 350 e 400 ng g<sup>-1</sup> dos analitos Cu, Fe e Pb. O Mn não estava presente na solução padrão utilizada. As concentrações determinadas na amostra de nabo forrageiro estavam naturalmente presente na amostra. As amostras foram armazenadas em frascos de vidro, protegidas da luz à temperatura ambiente (23 ± 5 °C) e as concentrações de Cu, Fe, Mn e Pb foram determinadas periodicamente no período aproximado de um ano e sete meses (04/2010 a 11/2011).

Para a determinação das concentrações, aproximadamente 0,5 g de biodiesel foram pesados em tubos de polipropileno, adicionados de 25 µL de ácido nítrico concentrado, em seguida etanol foi adicionado até o volume final de 2,5 mL e posteriormente analisado. Entretanto, como as condições para a determinação de Pb já haviam sido otimizadas no item 5.3, as amostras foram analisadas sob a forma de uma microemulsão. Estas foram preparadas com 2 g de biodiesel diretamente pesados em frascos de polipropileno, adicionados de 1,0 mL de solução de ácido nítrico 10% v/v. Em seguida, 1-propanol foi adicionado até o volume final de 10 mL. A mistura foi manualmente homogeneizada e posteriormente analisada.

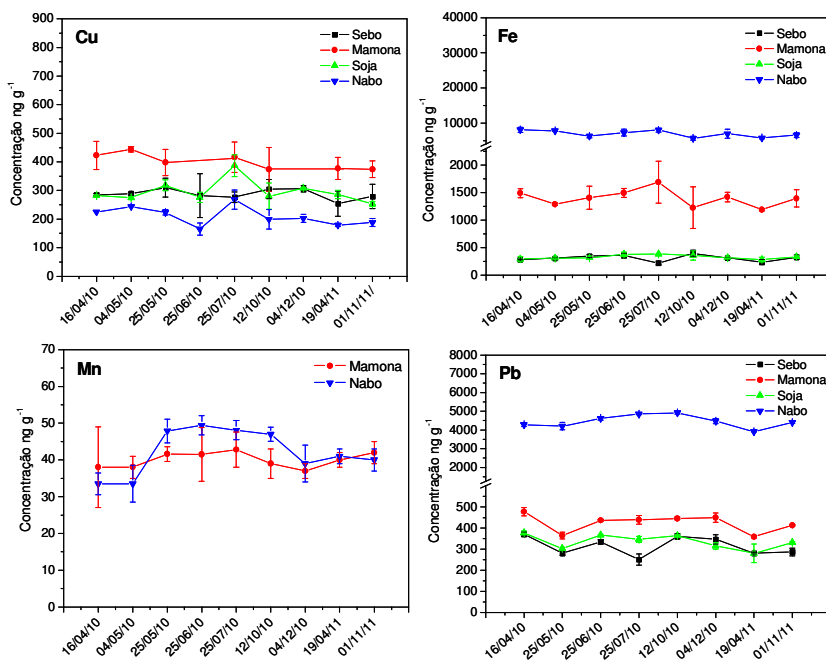
### 6.1.2 Resultados

Atualmente, devido a legislações cada vez mais exigentes, várias metodologias analíticas têm sido propostas para a determinação de elementos traço e outros elementos em biodiesel. Entretanto, em muitos casos, a verificação da exatidão destas novas metodologias é complicada, principalmente devido ao fato da ausência de materiais de referência certificados para muitos elementos. Infelizmente, as amostras de referência certificadas para o biodiesel (NIST 2772 biodiesel de soja e NIST 2773 de sebo animal), apresentam apenas valores informados para muitos elementos inorgânicos. Somente há valor de concentração certificado para S na amostra NIST 2773. Entretanto, propor um material de referência para amostras orgânicas, tal como o biodiesel, não é uma tarefa simples e envolve muitos estudos, principalmente relativos à estabilidade dos elementos na matriz em questão.

Na Figura 17 está representado a estabilidade dos metais no biodiesel, através dos valores de concentração obtidos para Cu, Fe, Mn e Pb em função do tempo de armazenamento, para diferentes amostras de



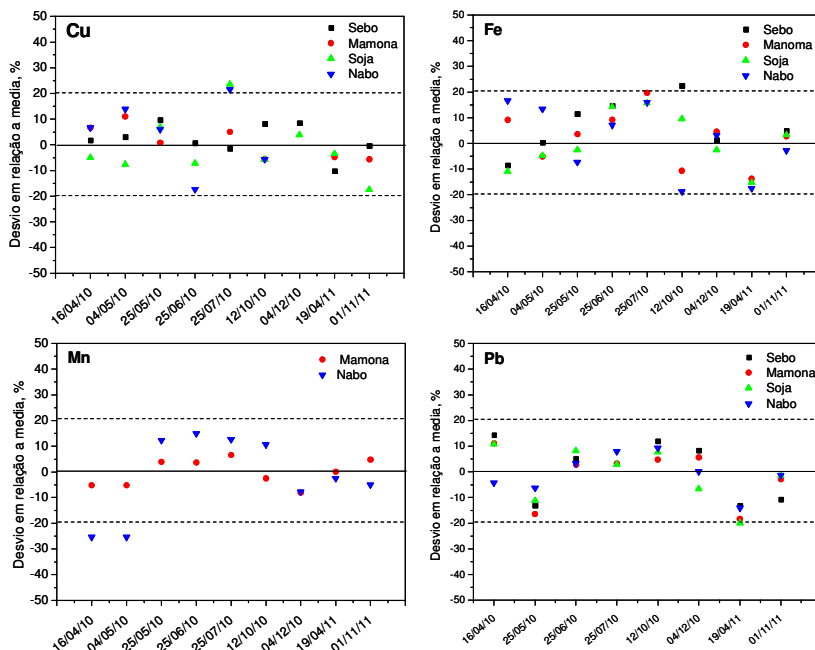
biodiesel. Os resultados obtidos indicaram que, aparentemente não houve variação significativa nas concentrações da maioria dos metais nas amostras analisadas, durante o período de tempo avaliado. Exceto para o Mn presente na amostra de nabo, o qual apresentou uma diferença de cerca de 25% nas determinações realizadas nos dias 16/04/10 e 04/05/2010. Esse tipo de variação, bem como as demais pode ser atribuído a erros durante a determinação, já que quando se trata de avaliação da estabilidade, devemos considerar a tendência dos resultados. Entretanto, somente a avaliação da variação da concentração do metal em função do tempo, dependendo da escala gráfica utilizada, pode dificultar a interpretação dos resultados. Assim, o desvio percentual em relação à concentração média dos resultados foi também avaliado.



**Figura 17.** Estabilidade do Cu, Fe, Mn e Pb em diferentes amostras de biodiesel

Os resultados do desvio percentual das concentrações dos metais em relação à média estão reunidos na Figura 18. Considerando que as condições de amostragem e instrumentais, bem como o longo

período entre as determinações podem ser significativos para os resultados, nesse estudo foi considerado uma a variação de  $\pm 20\%$  como desvio máximo aceitável. Os resultados demonstram que o desvio obtido para o Cu esteve, na maioria dos períodos, dentro do limite estipulado de 20%. Contudo, para as amostras de nabo e soja na determinação realizada no dia 25/07, esta variação ficou acima de 20%. Comportamento, similar foi observado para a concentração de Fe na amostra de sebo. Os demais desvios obtidos para o Fe ficaram dentro do limite estipulado para todas as amostras analisadas. Como esperado, devido às variações anteriormente comentadas para Mn, os dois primeiros pontos deste elemento também ficaram fora do limite estabelecido. As concentrações obtidas para Pb em todas as amostras analisadas foram menores que o valor do limite previamente estabelecido.



**Figura 18.** Desvio percentual em relação a média das concentrações do Cu, Fe, Mn e Pb em diferentes amostras de biodiesel, em função do tempo.

De modo geral, apesar das variações observadas nas concentrações dos metais em algumas datas, pode-se observar uma tendência estável na concentração dos metais analisados para as diferentes amostras estudadas, nas condições de armazenamento e no período avaliado. Assim, esta avaliação preliminar da estabilidade destes metais em amostras de biodiesel provenientes de diferentes matérias-primas pode contribuir para o desenvolvimento de novas amostras de referência com concentrações certificadas para elementos traço e outros elementos no biodiesel.

## **6.2 Determinação de Ca, Cu, Fe, K, Mg , Na , P e Zn em óleos vegetais, biodiesel e glicerina provenientes do mesmo processo**

As metodologias propostas para análise de sementes oleaginosas, óleos vegetais e biodiesel, apresentadas nos itens 4.1 e 5.1, foram aplicadas para avaliação da concentração de Ca, Cu, Fe, K, Mg , Na , P e Zn em amostras provenientes do mesmo processo de produção do biodiesel. As amostras de glicerina passaram por um processo de digestão ácida com  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  e as concentrações dos elementos foram determinadas por ICP-OES conforme descrito em 4.1 para as de sementes oleaginosas.

### *6.2.1 Amostras*

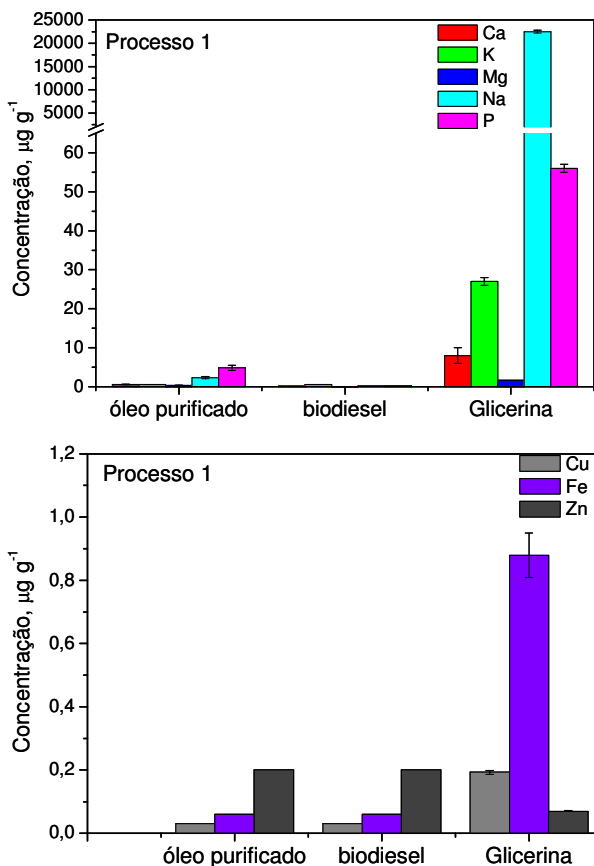
Amostras de dois diferentes processos de produção de biodiesel foram analisadas. As amostras foram coletadas em diferentes etapas do processo, com o intuito de coletar, quando possível, a semente, o óleo dessa semente, o biodiesel e a glicerina resultantes destas etapas. Assim, no processo 1, foram coletadas amostras de óleo vegetal, biodiesel e glicerina. Entretanto, no processo 2 foram analisadas amostras de soja, óleo da prensagem, farelo da prensagem, óleo de extração, farelo da extração, óleo purificado, biodiesel e glicerina. Todas as amostras são provenientes de diferentes usinas de produção de biodiesel, que utilizam processo de transesterificação alcalina.

### *6.2.2 Resultados*

As concentrações dos elementos determinadas nas amostras de óleo vegetal purificado, biodiesel e glicerina provenientes do processo 1 estão apresentadas na Figura 19. Os resultados mostram que o óleo purificado utilizado no processo 1 apresentou concentrações baixas para

todos os elementos analisados no óleo vegetal. Isso porque, normalmente, os óleos vegetais utilizados para produção passam por algum processo de purificação, tais como a degomagem e/ou remoção dos ácidos graxos livres, a fim de aumentar o rendimento da reação e produção do biodiesel. Entretanto, durante a transesterificação, alguns elementos podem ser introduzidos como contaminantes no processo de produção.

Contudo, devido ao processo de lavagem do biodiesel, que é geralmente empregado para remoção do resíduo dos catalisadores, estes contaminantes são, na maioria das vezes também removidos, o que justifica as baixas concentrações encontradas para a amostra de biodiesel.



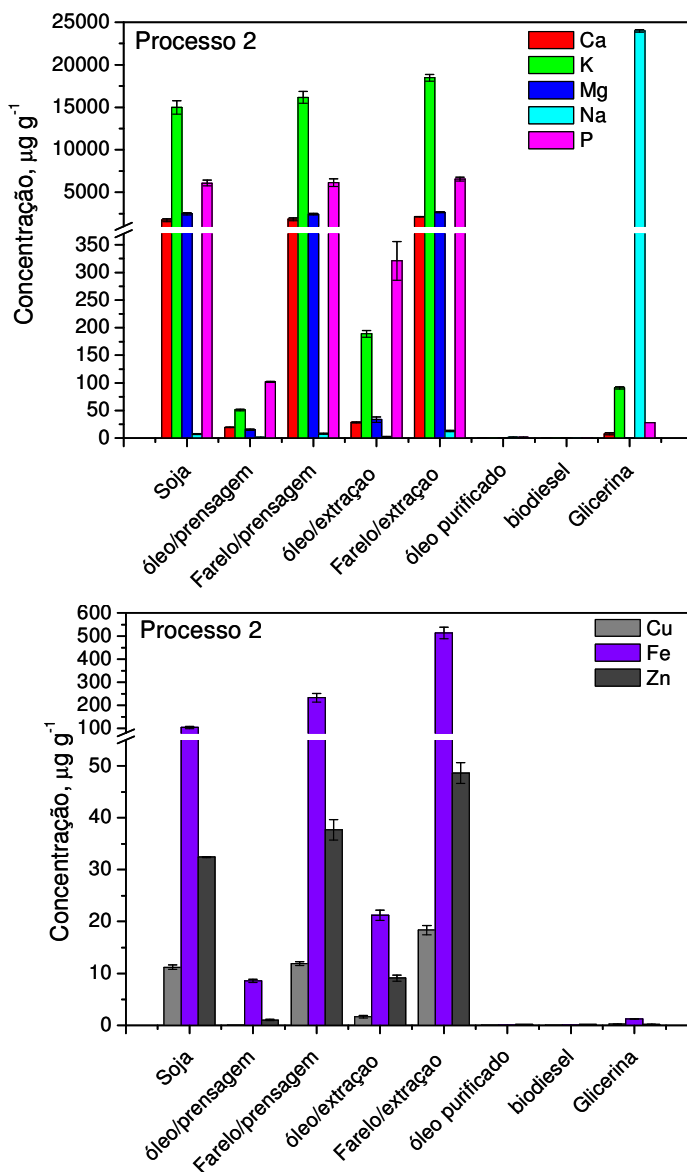
**Figura 19.** Concentrações obtidas para amostras de óleo vegetal, biodiesel e glicerina provenientes do processo 1.

Como observado na Figura 19, a glicerina concentra a maior parte dos contaminantes do processo. Nesse caso, elementos como o Ca, K, Na e K foram encontrados em concentrações entre 5 e 22500  $\mu\text{g g}^{-1}$ , sendo que a alta concentração de Na, presente na amostra, é provavelmente proveniente do catalisador utilizado.

No processo 2 as amostras avaliadas foram desde a soja até a glicerina, sendo que todos os processos de produção do biodiesel foram avaliados, exceto o cultivo da planta. A extração do óleo da soja foi realizada em duas etapas, uma mecânica através da prensagem, e em

seguida uma extração com solvente, extraindo-se o óleo que não foi eficientemente extraído pela prensagem. O solvente utilizado para extração do óleo de soja nos processos avaliados não foram informados. Entretanto, a extração do óleo com solvente é geralmente realizada com hexano. Os óleos brutos resultantes destes dois processos de extração (prensagem e solvente) foram purificados antes de serem utilizados para produção do biodiesel. Assim, as amostras foram classificadas em oito tipos: o grão da soja (soja), o óleo bruto resultante da prensagem (óleo/prensagem), o farelo da soja resultante da prensagem (farelo/prensagem), o óleo bruto resultante da extração com solvente (óleo/extração), o farelo resultante da extração com solvente (farelo/extração), o óleo após a purificação (óleo purificado), o biodiesel e a glicerina. Os resultados obtidos para as amostras do processo 2 estão reunidos na Figura 20.

As concentrações de Ca, Mg, K e P mantiveram-se altas e praticamente constantes nas amostras do grão da soja, farelo/prensagem e farelo/extração, indicando que a fração extraída não chegou a reduzir significativamente as concentrações dos elementos nos farelos analisados. No entanto, as concentrações de Fe e Zn tiveram um aumento, comparando-se as concentrações no grão de soja e nas amostras de farelo/prensagem e farelo/extração, o que pode indicar contaminação com metais devido ao contato com a prensa e/ou materiais e reagentes utilizados. Assim, conseqüentemente, a concentração destes elementos nas amostras dos óleos extraídos (óleo/prensagem e óleo/extração) foi significativamente inferior às determinadas na soja e nos farelos. Entretanto, pode-se observar que no óleo/extração as concentrações de todos os elementos foram maiores do que no óleo/prensagem, demonstrando que estes elementos são mais eficientemente extraídos no processo que utilizou solvente para extração do óleo.



**Figura 20.** Concentrações obtidas para amostras de soja, farelos de prensagem e extração, óleos vegetais, biodiesel e glicerina provenientes do processo 2.

O comportamento observado nas concentrações determinadas no óleo purificado, no biodiesel e na glicerina do processo 2 foi similar ao do processo 1, anteriormente discutido. Assim, na glicerina, elementos como o Ca, K, Mg, Na e P também foram encontrados em concentrações relativamente elevadas, quando comparadas às no biodiesel, sendo que novamente, a concentração de Na foi superior a  $20000 \mu\text{g g}^{-1}$ , atribuída ao catalisador utilizado.

Geralmente as sementes oleaginosas possuem altas concentrações de elementos como Ca, K, Mg, Na e P e, mesmo que parte destes sejam extraídos junto com o óleo, esta concentração não reduziu significativamente as concentrações destes elementos nos farelos de soja resultantes dos processos de extração avaliados. Entretanto, concentrações de até  $350 \mu\text{g g}^{-1}$  foram determinadas nos óleos vegetais não purificados, concentrações estas que podem ser importantes, principalmente devido aos baixos limites estabelecidos para estes elementos no biodiesel. Assim, a purificação do óleo vegetal é fundamental para obtenção de um biodiesel de qualidade e que esteja dentro das especificações da ANP. Porém, nos processos avaliados não havia amostra disponível do biodiesel bruto, não purificado e assim não foi possível a sua análise. Entretanto, Feller<sup>111</sup> em seu trabalho de conclusão de curso intitulado “Produção de biodiesel a partir de óleo residual de fritura para utilização em embarcações de pesca artesanal”, avaliou a eficiência do processo de purificação do biodiesel, através de sucessivas lavagens, para remoção dos resíduos do catalisador. No trabalho mencionado, o processo de transesterificação alcalina de óleo residual de fritura, com KOH foi avaliado. A concentração residual de K no biodiesel bruto foi de  $150 \text{mg kg}^{-1}$ , o que é muito superior ao estabelecido pela ANP. Entretanto, Feller<sup>110</sup> concluiu que o biodiesel bruto, produzido a partir do óleo residual de fritura, deve que ser submetido a duas lavagens para atender à legislação quanto à concentração de K.



## 7 CONCLUSÕES

As metodologias propostas utilizando diferentes técnicas espectrométricas mostraram ser adequadas, simples, apresentando limites de detecção adequados e boa precisão e exatidão para a determinação de alguns elementos específicos no biodiesel, suas matérias primas e co-produtos.

A utilização das técnicas de ICP-OES e ICP-MS para a determinação de elementos em sementes oleaginosas possibilitou a determinação de 19 elementos. O preparo da amostra pode ser uma etapa crítica da análise, entretanto a utilização de gral proporcionou uma homogeneização adequada para as determinações. As determinações foram realizadas usando calibração com soluções padrão aquosa, sem a necessidade da utilização de padrão interno. Os limites de quantificação obtidos foram adequados e o RSDs inferiores a 10%, confirmando uma satisfatória precisão do método proposto.

O método proposto para análise de biodiesel e óleos vegetais por ICP-OES utiliza um procedimento simples de preparo das amostras através da simples diluição com álcool (etanol ou 1-propanol). Além disso, a utilização de um espectrômetro com detector em atmosfera de argônio possibilitou a determinação simultânea do Ca, K, Mg, Na, P e S utilizando o mesmo método. Adicionalmente, outros elementos como Cu, Fe e Zn foram também determinados na mesma leitura. A utilização da câmara de nebulização resfriada a  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  possibilitou a redução da quantidade de solvente orgânico no plasma, dispensando a utilização de oxigênio como gás auxiliar. Entretanto, a influência dos compostos de carbono foi significativa para os elementos P e S, monitorados utilizando linhas de emissão localizadas na região do ultravioleta. Porém, a aplicação do sistema de correção *Smart BG correction* mostrou ser eficiente e adequado para correção de fundo estruturado proveniente da matriz da amostra, permitindo a determinação do P e S.

A utilização do DRC para redução de interferências espectrais, causada por íons poliatômicos, na determinação de Cr e Fe por ICP-MS em amostras de biodiesel mostrou ser eficiente. O sistema de introdução de amostras combinando a câmara de nebulização resfriada com oxigênio, como gás auxiliar, evita a formação de depósitos de carbono nos cones. O método proposto apresentou baixos limites de detecção e boa precisão que, aliados à exatidão, possibilitam a aplicação deste método para a determinação de outros elementos por ICP-MS.

Os estudos dos modificadores e das técnicas de calibração permitiram propor um método para determinação de Cd, Pb e Tl em amostras de biodiesel (B100), por espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite (ET AAS). A preparação das amostras na forma de sistema de três componentes apresentou várias vantagens, entre elas, a rapidez e a simplicidade, requerendo apenas a mistura de três componentes líquidos na condição ambiente, a estabilidade durante o tempo necessário para a análise e o baixo risco de perda do analito por volatilização, uma vez que a pressão de vapor desse sistema é menor do que da amostra pura. Os modificadores na forma permanente se mostraram vantajosos, apresentando baixos valores de branco, tornando a análise mais rápida.

O monitoramento de metais é de extrema importância em amostras de glicerina em todos os graus de pureza. O método proposto para a determinação de Na e K, usados na forma de hidróxidos com o catalisador na produção do biodiesel em amostras de glicerina bruta proveniente da produção do biodiesel, mostrou ser simples, de baixo custo, rápido e preciso. Os resultados obtidos tiveram boa concordância com os resultados da análise nas amostras digeridas, demonstrando sua exatidão.

A avaliação da estabilidade do Cu, Fe, Mn e Pb mostrou que esses metais apresentaram boa estabilidade nas diferentes amostras de biodiesel durante o período de 19 meses e nas condições de armazenamento estudadas. Finalmente, algumas das metodologias propostas foram aplicadas preliminarmente, com sucesso, para o monitoramento da concentração de alguns elementos em diferentes etapas do processo de produção do biodiesel. Constatou-se, por exemplo, que grande parte do Ca, K, Mg, Na e P, presentes nas sementes de soja não foram, significativamente, extraídos junto com o óleo. Além disso, todas as metodologias aqui propostas podem ser facilmente aplicadas para análises de rotina, visando o controle de qualidade do biodiesel e de todo o seu processo de produção, através da análise das matérias-primas e glicerina.

## 8 REFERÊNCIAS

- 1- Ramos M. J., Fernández C. M., Casas A., Rodríguez L., Pérez Á., *Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties*. Bioresource Technology. 2009, 100, 261–268.
- 2- Pinto A. C., Guarieiro L. L. N., Rezende M. J. C., Ribeiro N. M., Torres E. A., Lopes W. A., Pereira P. A. P., De Andrade J. B., *Biodiesel: An Overview*, Journal Brazilian Chemical Society. 2005, 16, 1313-1330.
- 3- Ramadhas A. S., Jayaraj S., Muraleedharan C., *Use of vegetable oils as I.C. engine fuels - A review*, Renewable Energy. 2004, 29, 727-742.
- 4- Roseli Martins de Souza. *Determinação de elementos refratário em óleo lubrificante usado e em óleo combustível por ICP OES após a emulsificação da amostra*, Dissertação de mestrado, Pontifca Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2003.
- 5- Chaves, E.S., Santos, E.J., Araujo, R.G.O., Oliveira, J.V., Frescura, V.L.A., Curtius, A.J., *Metals and phosphorus determination in vegetable seeds used in the production of biodiesel by ICP OES e ICP-MS*, Microchemical Journal. 2010, 96, 71–76.
- 6- Wenlei Xie, Xiaoming Huang, *Syntesis of biodiesel from soybean oil using heterogeneous KF / ZnO catalyst*, Catalysis Letters. 2006, 107, 53-59.
- 7- Felizardo P., Correia M. J. N., Raposo I., Mendes J. F., Berkemeier R., Bordado J. M., *Production of biodiesel from waste frying oils*, Waste Management. 2006, 26, 487-494.
- 8 - Salvador A. F., Machado, A. S., Santos E. P., *Purificação da Glicerina Bruta Vegetal*, Rede Brasileira de Tecnologia de BIODIESEL, Brasília, agosto, 2006, Disponível em: <[www.biodiesel.gov.br/docs/congressso2006/Co-produtos/Purificacao4.pdf](http://www.biodiesel.gov.br/docs/congressso2006/Co-produtos/Purificacao4.pdf)> Acesso 25/03/2009.

- 9- Knothe G., Gerpen J. V., Krahl J., Ramos L. P., *Manual de Biodiesel*, 1<sup>a</sup> ed, Edgard Blucher Ltda, São Paulo, 2008.
- 10- Gerpen J. V., *Biodiesel processing and production*, Fuel Processing Technology. 2005, 86, 1097-1107.
- 11 - Biodiesel: Aspectos Atuais e Viabilidade de Aplicação Indústria e Comércio de Equipamentos e Processos para Biodiesel LTDA. Disponível em: [www.petrobio.com.br](http://www.petrobio.com.br). Acesso 10/05/2009.
- 12- Vichi F. M., Mansor M. T. C., *Energia, meio ambiente e economia: o Brasil no contexto mundial*. Química Nova. 2009, 32, 757-767.
- 13 - Jay J. C., Govinda R. T., *Status and barriers of advanced biofuel Technologies: A review*. Renewable Energy. 2011, 36, 3541-3549.
- 14 - Nigam P. S., Singh, A., *Production of liquid biofuels from renewable resources-A review*. Progress in Energy and Combustion Science. 2011, 37, 52-68.
- 15- Quintella C. M., Teixeira L. S. G., Korn M. G. A., Neto P. R. C., Torres E. A., Castro M. P., Jesus C. A. C., *Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I*, Química Nova, 2009, 32, 793-808.
- 16 – Vyas, A. P., Verma, J. L., Subrahmanyam, N., *A review on FAME production processes*, Fuel. 2010, 89, 1–9.
- 17- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Resolução ANP n. 07, de 19.3.2008 - DOU 20.3.2008.
- 18- Keera, S.T., El Sabagh, S.M., Taman, A.R., *Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using alkaline catalyst*, Fuel. 2011, 90, 42–47.
- 19- *Matéria-prima para biodiesel*; disponível em: <http://www.biodieselbr.com/plantas/oleaginosas.htm>. Acesso 27/04/2009.
- 20- Guirra F., *Cambre – Uma fonte promissora*, Biodieselbr, Fev/Mar 2009, Ano 2, nº 9: 40-46.

- 21- Srivastava A., Prasad R., *Triglycerides-based diesel fuels*, Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2009, 4, 111-133.
- 22- Kumar S. M., Ramesh A., Nagalingam B., *An experimental comparison of methods to use methanol and Jatropha oil in a compression ignition engine*, Biomass and Bioenergy. 2003, 25, 309-318.
- 23 - Oliveira J. S., Leite P. M., Souza L. B., Mello V. M., Silva E. C., Rubim J. C., Meneghetti S. M. P, Suarez P. A. Z., *Characteristics and composition of Jatropha gossypifolia and Jatropha curcas L. oils and application for biodiesel production*, Biomass and Bioenergy. 2009, 33, 449 – 453.
- 24- Lorena Dambiski, *Síntese de biodiesel de óleo de nabo forrageiro empregando metanol supercrítico*, Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná, 2007.
- 25- Knothe G., Dunn R. O., *Dependence of oil stability index of fatty compounds on their structure and concentration and presence of metals*, Journal American Oil Chemical Society. 2003, 80, 1021-1026.
- 26- Paligová J., Joríková L., Cvengros J., *Study of FAME Stability*, Energy & Fuels. 2008, 22, 1991–1996.
- 27- Knothe G, *Some aspects of biodiesel oxidative stability- Review*, Fuel Processing Technology. 2007, 88, 669–677.
- 28- Mota C. J. A., Silva C. X. A., Gonçalves V. L. C., *Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel*, Química Nova. 2009, 32, 639-648.
- 29- Thompson, J.C., He, B. B., *Characterization of crude glycerol from production from multiple feedstocks*, Applied Engineering in Agriculture. 2006, 22, 261-265.
- 30- Co-produto: Torta Fascículo 17  
<http://www.revistabiodiesel.com.br/por-dentro-do-biodiesel/17.html>.  
Acesso 27/04/2009.

- 31- <http://www.biodieselbr.com/plantas/mamona/co-produto-torta-mamona.htm>. Acesso 27/04/2009
- 32- Marques M.V., Silva C. F. G., Naciuk F. F., Fontoura L. A. M., *A química, os processos de obtenção e as especificações do biodiesel*, Revista Analytica. 2008, Fevereiro/Março, 33, 72-87.
- 33 - Snape, J. B., Nakajima, M., *Processing of Agricultural Fats and Technology Oils using Membrane*, Journal of Food Engineering. 1996, 30, 1-41.
- 34- Aranda, D. A. G., Santos, R. T. P., Tapanes, N. C. O., Ramos, A. L. D., Antunes, O. A. C., *Acid-Catalyzed Homogeneous Esterification Reaction for Biodiesel Production from Palm Fatty Acids*, Catalysis Letter. 2008, 122, 20–25.
- 35 - Anh N. P., Tan M. P., *Biodiesel production from waste cooking oils*, Fuel. 2008, 87, 3490–3496.
- 36- Wahlen B. D., Barney B. M., Seefeldt L. C., *Synthesis of Biodiesel from Mixed Feedstocks and Longer Chain Alcohols Using an Acid-Catalyzed Method*, Energy & Fuels. 2008, 22, 4223–4228.
- 37- Soriano Jr. N. U., Venditti R., Argyropoulos D. S., *Biodiesel synthesis via homogeneous Lewis acid-catalyzed transesterification*, Fuel. 2009, 88, 560–565.
- 38- Silva C., Weschenfelder T. A., Rovani S., Corazza F. C., Corazza M. L., Dariva C., Oliveira J. V., *Continuous Production of Fatty Acid Ethyl Esters from Soybean Oil in Compressed Ethanol*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2007, 46, 5304-5309.
- 39- Lôbo, I. P.; Ferreira, S. L. C.; da Cruz, R. S. *Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos*. Química Nova. 2009, 32, 1596-1608.
- 40 - De Jesus A.; Silva M. M.; Vale M. G. R. *The use of microemulsion for determination of sodium and potassium in biodiesel by flame atomic absorption spectrometry*. Talanta, 2008, 74, 1378-1384

- 41 - Grosser, Z. A.; Davidowski, L. J.; Wee, P. Application note Perkin Elmer. Disponível em: [http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74026APP\\_AnalysisofBiodieselforInorganicContaminantsbyICP-OES.pdf](http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74026APP_AnalysisofBiodieselforInorganicContaminantsbyICP-OES.pdf)> Acesso em: 29/07/2011.
- 42 - Woods G. D.; Fryer F. I. *Direct elemental analysis of biodiesel by inductively coupled plasma-mass spectrometry*. Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2007, 389, 753-761.
- 43- Santos, E. J.; Herrmann, A.B.; Chaves, E.S.; Vechiatto, W. W. D.; Schoemberger, A. C.; Frescura, V. L. A.; Curtius, A. J. *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. 2007, 22, 1300-1303.
- 44 - Chaves E. S.; Saint’Pierre T. D.; Santos E. J.; Tormen L.; Frescura V. L. A.; Curtius A. J. *Determination of Na and K in Biodiesel by Flame Atomic Emission Spectrometry and Microemulsion Sample Preparation*, Journal Brazilian Chemical Society. 2008,19, 856-861.
- 45- Lyra, F. H.; Carneiro, M. T. W. D.; Brandão, G. P.; Pessoa, H. M.; De Castro, E. V. R. J. *Direct determination of phosphorus in biodiesel samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry using a solid sampling accessory*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 2009, 24, 1262-1266.
- 46 - Chaves, E. S.; De Loos-Vollebregt, M. T. C.; Curtius, A. J.; Vanhaecke, F. *Determination of trace elements in biodiesel and vegetable oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry following alcohol dilution*, Spectrochimica Acta Part B. 2011, 66, 733-739.
- 47- Quadros, D.P.C., Rau, M., Idrees, M., Chaves, E. S., Curtius, A. J., Borges, D. L.G. *A simple and fast procedure for the determination of Al, Cu, Fe and Mn in biodiesel using high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry*. Spectrochimica Acta Part B. 2011, 66, 373-377.

48 – Lobo, F.A., Goveia, D., Oliveira, A.P., Romão, L. P.C., Fraceto, L. F., Dias Filho N.L., Rosa, A.H., *Development of a method to determine Ni and Cd in biodiesel by graphite furnace atomic absorption spectrometry*, Fuel, 2011, 90, 142–146.

49 - Chaves, E. S., Lepri, F. G., Silva, J. S. A., Quadros, D. P. C., Saint’Pierre, T. D., Curtius, A. J. *Determination of Co, Cu, Fe, Mn, Ni and V in diesel and biodiesel samples by ETV-ICP-MS*. Journal of Environmental Monitoring. 2008, 10, 1211-1216.

50 - Ansari, R., Kazi, TG., Jamali, MK., Arain, MB., Wagan, MD., Jalbani, N., Afridi, H.I., Shah, A.Q., *Variation in accumulation of heavy metals in different varieties of sunflower seed oil with the aid of multivariate technique*. Food Chemistry. 2009, 115, 318-323.

51 - Achten, W.M.J, Verchot, L., Franken, Y.J, Mathijs, E., Singh, V.P., Aerts, R., Muys, B. *Jatropha bio-diesel production and use*, Biomass and Bioenergy, 2008, 32, 1063-1084.

52 - Zeiner, M.; Steffan, I.; Cindric, I.J., *Determination of trace elements in olive oil by ICP-AES and ETA-AAS: A pilot study on the geographical characterization*, Microchemical Journal, 2005, 81, 171-176.

53 - Choe, E.; Min D.B. *Mechanisms and Factors for Edible Oil Oxidation*, Comprehensive Food Science and Food Safety. 2006, 5, 169-186.

54 - Knothe, G., *Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters*, Fuel Processing Technology. 2005, 86, 1059-1070.

55 - Graboski, M.S., McCormick R.L., *Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines*, Progress in Energy and Combustion Science, 1998, 24, 125-164.

56 - Tagliabue, S., Gasparoli, A., Della Bella, L., Bondioli, P., *Influenza della contaminazione metallica sulla stabilità térmico ossidativa del biodiesel*, La Rivista Italiana Delle Sostanze Grasse LXXXII (marzo/aprile 2005), 2005, 93–96.



- 57 - Sarin, A.; Arora, R.; Singh, N.P.; Sharma, M.; Malhotra, R.K. *Influence of metal contaminants on oxidation stability of Jatropha biodiesel*. Energy, 2009, 34, 1271-1275.
- 58 - Özkan, M. *Comparative Study of the Effect of Biodiesel and Diesel Fuel on a Compression Ignition Engine's Performance, Emissions, and Its Cycle by Cycle Variations*, Energy & Fuels. 2007, 21, 3627-3636.
- 59 - Saint'Pierre, T. D., Dias, L. F., Maia, S. M., Curtius, A. J., *Determination of Cd, Cu, Fe, Pb and Tl in gasoline as emulsion by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry with analyte addition and isotope dilution calibration techniques*, Spectrochimica Acta Part B. 2004, 59, 551-558.
- 60 - Savita, K., Saxena, R.C., Kumar, A., Negi, M.S., Bhatnagar, A.K., Goyal, H.B., Gupta, A.K., *Corrosion behavior of biodiesel from seed oils of Indian origin on diesel engine parts*, Fuel Processing Technology. 2007, 88, 303-307.
- 61 - Korn, M. G. A.; Santos, D. S. S.; Welz B.; Vale, M. G. R.; Teixeira, A. P.; Lima, D. C.; Ferreira, S. L. C., *Atomic spectrometric methods for the determination of metals and metalloids in automotive fuels – A review*, Talanta. 2007, 73, 1-11.
- 62 - Castilho, M.S.; Stradiotto, N.R. *Determination of potassium ions in biodiesel using a nickel(II) hexacyanoferrate-modified electrode*, Talanta. 2008, 74, 1630-1634
- 63 - Frena, M., Campestrini, I., De Braga, O. C., Spinelli, A., *In situ bismuth-film electrode for square-wave anodic stripping voltammetric determination of tin in biodiesel*. Electrochimica Acta. 2011, 56, 4678-4684.
- 64 - BS EN 14107, Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME), *Determination of phosphorus content by inductively coupled plasma (ICP) emission spectrometry*. 2003.
- 65 - BS EN 14108, Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME), *Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry*, 2003.

66 - BS EN 14109, Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME), *Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry*, 2003.

67 - DIN EN 14538, Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME), *Determination of Ca, K, Mg and Na content by optical emission spectral analysis with inductively coupled plasma (ICP OES)*, 2006.

68 - Korn, M. G. A., Santos, D.C. M. B., Guida, M. A. B., Barbosa I. S., Passos, M. L. C., Saraiva, M. L.M. F. S., Lima, J.L. F. C., *Evaluation of Digestion Procedures for Simultaneous Determination of Ca, P, Mg, K and Na in Biodiesel by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*, Journal Brazilian Chemical Society, 2010, 21, 2278-2284.

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

70 - Lepri, F. G.; Chaves, E. S.; Vieira, M. A.; Ribeiro, A. S.; Curtius, A. J.; De Oliveira, L. C. C.; De Campos, R. C. *Determination of trace elements in vegetable oils and biodiesel by atomic spectroscopy techniques – A review*. Applied Spectroscopy Reviews. 2011, 46, 175-206.

71 - Edlund M., Visser H., Heitland P., *Analysis of biodiesel by argon–oxygen mixed-gas inductively coupled plasma optical emission spectrometry*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 2002, 17, 232–235.

72 - Souza R. M., Leocadio L. G., Silveira C. L. P., *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, 2008, 41, 1614–1621.

- 73- Oliveira A. P., D, Villa R., Antunes K. C. P., Magalhães A., Silva E. C., *Determination of sodium in biodiesel by flame atomic emission spectrometry using dry decomposition for the sample preparation*. Fuel, 2009, 88, 764–766.
- 74- Saint’Pierre T. D., Dias L. F., Pozebon D., Aucélio R. Q., Curtius A. J., Welz B., *Determination of Cu, Mn, Ni and Sn in gasoline by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, and emulsion sample Introduction*, Spectrochimica Acta Part B. 2002, 57, 1991-2001.
- 75 - Huang S. J., Jiang S. J., *Determination of Zn, Cd and Pb in vegetable oil by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 2001, 16, 664-668.
- 76 - Tormen L., Chaves E. S., Saint’Pierre T. D., Frescura V. L. A., Curtius A. J., *Determination of trace elements in fuel ethanol by ICP-MS using direct sample introduction by a microconcentric nebulizer*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 2008, 23, 1300–1304.
- 77 - Curtius A. J., *Espectrometria de Absorção Atômica, Parte IV: Aspectos Práticos e Perspectivas*. Revista de Química Industrial. 1991, 59, 20-22.
- 78 - Welz B., Sperling M., *Atomic Absorption Spectrometry*, 3rd ed, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1999.
- 79 - Borges D. L. G., Curtius A. J., Welz B., Heitmann U., *Fundamentos da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua*, Revista Analytica. 2005, 58-67.
- 80 - Taylor L. R., Papp R. B., Pollard B. D., *Instrumental Methods For Determining Elements, Selection and Application*, VCH publishers, Nova York , EUA, 1994.
- 81 - Günzler H., Williams A., *Handbook of Analytical Techniques*, Vol. II, WILEY-VCH, Weinheim, Alemanha, 2001.

82 - Hardaway C., Sneddon J., Beck J. N., *Determination of metal in crude oil by atomic spectroscopy*, Analytical Letters. 2004, 37, 2881-2899.

83 - Éder José dos Santos, *Determinação de elementos formadores de hidretos e mercúrio em amostras ambientais e biológicas com amostragem em suspensão por geração química de vapor acoplada à espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado*. Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

84 - Becker J. S., *Inorganic Mass Spectrometry – Principles and Applications*, WILEY-VCH, Weinheim, Alemanha, 2007.

85- Houk R. S., Jarvis K. E., Gray A. L., *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, 1ª Ed, by Chapman and Hall, Blackie & Son Ltd, EUA, 1992.

86 - Tatiana D, Saint’Pierre, *Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de metais traço em álcool combustível e gasolina por espectrometrias de absorção atômica e de massa com plasma indutivamente acoplado*, Tese de doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2004.

87 - Nelms S. M., *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook* 1ª Ed, by Blackwell Publishing Ltd, EUA, 2005.

88 - Software Guide – Elan 6000 Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer.

89 - Evans E. H., Giglio J. J., *Interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry - A review*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 1993, 8, 1-18.

90 - D’Ilio S., Violante N., Di Gregorio M., Senofonte O., Petrucci F., *Simultaneous quantification of 17 trace elements in blood by dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry (DRC-ICP-MS) equipped with a high-efficiency sample introduction system*, Analytica Chimica Acta. 2006, 579, 202–208.

- 91 – Resano M., Aramedia M., Vanhaecke F., *Extending the capabilities of electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometry (ETV-ICPMS): Coupling the graphite furnace to a sector field instrument* Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 2009, 24, 484-493.
- 92- Thomas W. May and Ray H. Wiedmeyer, A Table of Polyatomic Interferences in ICP-MS, Atomic Spectroscopy, Vol. 19(5), Sep./Oct. 1998.
- 93- Vanhaecke F., *ICP-MS - Alternative means for the elimination of interferences*, Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2002, 372, 20–21.
- 94 - Thomas R, A Beginner's Guide to ICP-MS, Tutorial, Parts VII and IX. Spectroscopy, 2001.
- 95- Jakubowska N., Moens L., Vanhaecke F., *Sector field mass spectrometers in ICP-MS*. Spectrochimica Acta Part B, 1998, 53, 1739–1763.
- 96- Koppenaal, D.W., Eiden, G. C., Barinaga, C. J., *Collision and reaction cells in atomic mass spectrometry: development, status, and applications*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 2004, 19, 561-570.
- 97- Tanner S. D., Baranov V. I., Bandura D. R., *Reaction cells and collision cells for ICP-MS: a tutorial review*, Spectrochimica Acta Part B, 2002, 57, 1361–1452.
- 98- Frei D., Gerdes A., *Precise and accurate in situ U–Pb dating of zircon with high sample throughput by automated LA-SF-ICP-MS*, Chemical Geology. 2009, 261, 261–270.
- 99- Castro W., Trejos T., Naes B., Almirall J. R., *Comparison of High-resolution and dynamic reaction cell ICP-MS capabilities for forensic analysis of iron in glass*, Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2008, 392, 663- 672.

100 – Tanner, S.D., Baranov, V. I., *Theory, Design, and Operation of a dynamic reaction cell for ICP-MS*, Atomic Spectroscopy, Vol. 20(2), March/April 1999.

101- Saitoh K., Sera K., Gotoh T., Nakamura M., *Comparison of Elemental quantity by PIXE and ICP-MS and/or ICP-AES for NIST Standards*, Nuclear Instruments and Methods in Physics research B. 2002, 189, 86-93.

102 – Santelli, R. E., Oliveira, E. P., Carvalho, M. F. B., Bezerra, M. A., Freire, A. S., *Total sulfur determination in gasoline, kerosene and diesel fuel using inductively coupled plasma optical emission spectrometry after direct sample introduction as detergent emulsions*, Spectrochimica Acta Part B. 2008, 63, 800–804.

103- Abou-Shakra, F., *Analysis of Petroleum Samples by DRC-ICP-MS*, Field Application Report – ICP- Mass Spectrometry. Disponível em: [www.perkinelmer.com](http://www.perkinelmer.com)

104 - De Muyenck, D., Vanhaecke, F., *Development of a method based on inductively coupled plasma-dynamic reaction cell-mass spectrometry for the simultaneous determination of phosphorus, calcium and strontium in bone and dental tissue*, Spectrochimica Acta Part B. 2009, 64, 408–415.

105 - Ogawa, Y., Yamasaki, S., Tsuchiya, N., *Application of a Dynamic Reaction Cell (DRC) ICP-MS in Chromium and Iron Determinations in Rock, Soil and Terrestrial Water Samples*. Analytical Sciences, 2010, 26, 867-872.

106 - Tanner,S.D., Baranov, V. I., Vollkopf, U., *A dynamic reaction cell for inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-DRC-MS) Part III. Optimization and analytical performance*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 2000, 15, 1261-1269.

107 - Kuei-Lan Chen, Shih-Jen Jiang, *Determination of calcium, iron and zinc in milk powder by reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry*, Analytica Chimica Acta, 2002, 470, 223–228.

108 – Moore, C. E., Ionization Potencial and ionization limits derived from the analyses of optical spectra, National Bureau of Standards, 1970.

109 - Coutinho, H. D, Barbosa, A. R., *Fitorremediação: Considerações Gerais e Características de Utilização*. Silva Lusitana, 2007, 15, 103-117.

110 - Mora J., Hernadis V., Canals A., *Influence of solvent physical properties on drop size distribution, transport and sensitivity in flame atomic absorption spectrometry whit pneumatic nebulization*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1996, 6, 573-579.

111 – Rafael Feller, *Produção de biodiesel a partir de óleo residual de fritura para utilização em embarcações de pesca artesanal*, Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade do Sul de Santa Catarina –UNISUL, Palhoça, 2009.

## ANEXOS

**Artigos publicados resultantes da tese:**

Eduardo S. Chaves, Eder José dos Santos, Rennan G.O. Araujo, José Vladimir Oliveira, Vera Lúcia A. Frescura, Adilson J. Curtius, *Metals and phosphorus determination in vegetable seeds used in the production of biodiesel by ICP-OES and ICP-MS*. Microchemical Journal, 96 (2010) 71–76.

Jessee S. Azevedo Silva, Eduardo S. Chaves, Éder J. dos Santos, Tatiana D. Saint’Pierre, Vera Lúcia A. Frescura, Adilson J. Curtius, *Calibration Techniques and Modifiers for the Determination of Cd, Pb and Tl in Biodiesel as Microemulsion by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*, J. Braz. Chem. Soc.,21 (2010) 620-626.

Eduardo S. Chaves, Juliano C. Ramos, Klaiani B. Fontana, Samuel Modolon, Adilson J. Curtius, *Simple and fast method for the determination of Na and K in raw glycerin from biodiesel production by flame atomic emission spectrometry*, Br J Anal Chem, 1 (2010) 54-59.

Eduardo S. Chaves, Margaretha T. C. de Loos-Vollebregt, Adilson J. Curtius and Frank Vanhaecke, *Determination of trace elements in biodiesel and vegetable oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry following alcohol dilution*, Spectrochimica Acta Part B. 66 (2011) 733-739.

**Outros artigos publicados relacionados com a tese:**

Daiane P.C. Quadros; Martinho Rau; Muhammad Idrees; Eduardo S. Chaves; Adilson J. Curtius; Daniel L.G. Borges. *A simple and fast procedure for the determination of Al, Cu, Fe and Mn in biodiesel using high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry*. Spectrochimica Acta Part B. 66 (2011) 373-377.



Eduardo S. Chaves, Sien Compernelle, Maite Aramendía, Etelvina Javierre, Eva Tresaco, Margaretha T. C. de Loos-Vollebregt, Adilson J. Curtius and Frank Vanhaecke, *Processing of short transient signals in multi-element analysis using an ICP-OES instrument equipped with a CCD-based detection system in Paschen-Runge Mount*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 26 (2011)1833-1840.

Fabio Lepri; Eduardo Chaves; Mariana Vieira; Anderson Ribeiro; Adilson Curtius; Ligia De Oliveira; Reinaldo De Campos. *Determination of Trace Elements in Vegetable Oils and Biodiesel by Atomic Spectrometric Techniques-A Review*. Applied Spectroscopy Reviews (Softcover ed.) 46 (2011) 175-206.

Daiane P.C. Quadros; Eduardo S. Chaves; Fabio G. Lepri; Daniel L.G. Borges. Bernhard Welz; Helmut Becker-Ross; Adilson J. Curtius. *Evaluation of Brazilian and Venezuelan Crude Oil Samples by Means of the Simultaneous Determination of Ni and V as Their Total and Non-volatile Fractions Using High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*. Energy & Fuels, 24 (2010) 5907-5911.

Mirela Ghisi; Eduardo S. Chaves; Daiane P.C. Quadros; Edmar P. Marques; Adilson J. Curtius; Aldaléa 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 (2010) 62-65.