

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**DESENVOLVIMENTO DE PROCEDIMENTOS PARA
ANÁLISE INORGÂNICA DE BIODIESEL USANDO
TÉCNICAS ESPECTROANALÍTICAS**

Renata Stábile Amais*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: QUÍMICA ANALÍTICA.

Orientador: Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega

*** bolsista: CNPq**

**São Carlos - SP
2010**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

A481dp

Amais, Renata Stábile.

Desenvolvimento de procedimentos para análise inorgânica de biodiesel usando técnicas espectroanalíticas / Renata Stábile Amais. -- São Carlos : UFSCar, 2010. 73 f.

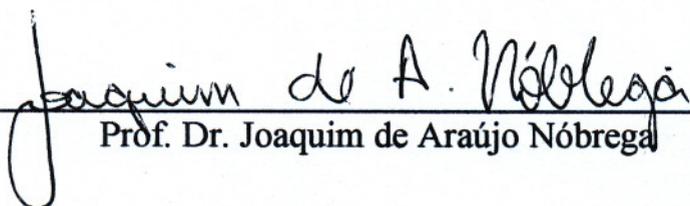
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2010.

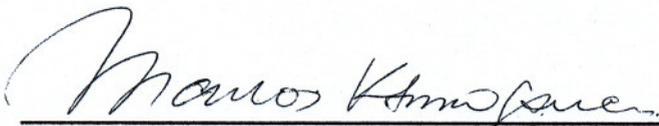
1. Química analítica. 2. Biodiesel. 3. ICP-OES. 4. ICP-MS. 5. FAAS. 6. Microemulsões. I. Título.

CDD: 543 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Mestrado Acadêmico

Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de dissertação de mestrado acadêmico da candidata Renata Stábile Amais, realizada em 25 de agosto de 2010:


Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega


Prof. Dr. Marcos Yassuo Kamogawa


Dr. Marcos Roberto Monteiro

*“Somos todos pássaros de
uma asa só, e só podemos voar
se abraçarmos uns aos outros.”*

Dedico este trabalho aos meus pais, Sérgio e Silvana, e à minha irmã, Débora, por me ensinarem os mais importantes valores da vida.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por todas as oportunidades a mim oferecidas e pela força para superar todas as dificuldades enfrentadas.

Agradeço ao Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega pela orientação, dedicação, amizade e confiança em mim depositada.

Ao Prof. Dr. Edivaldo E. Garcia pelos ensinamentos através de exemplos de profissionalismo e dedicação, companheirismo e amizade no decorrer do desenvolvimento deste trabalho.

Ao Dr. Marcos R. Monteiro pela parceria estabelecida, dedicação e pelo fornecimento das amostras de biodiesel e ao Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM/UFSCar), onde parte deste trabalho foi desenvolvida, em especial a Dra. Telma Blanco Matias e a Enga. Rosileni Aparecida Alves pelo apoio e ajuda, sempre que necessário.

À Dra Ana Rita A. Nogueira e ao Prof. Dr. Edenir R. Pereira-Filho pelas sugestões durante as reuniões de grupo.

Aos amigos e colegas do Grupo de Análise Instrumental Aplicada (GAIA), Amália, Amanda, Bia, Caio, Carla, Clarice, Catarina, Dani, Edivaldo, Érica, Eveline, Fernanda, Kelber, Larissa, Lenon, Luana, Luciana, Lucimar, Marcelo, Mário, Mirian, Monise, Natália, Paula, Patrícia, Poliana, Rodolfo, Rodrigo e Silmara pela receptividade, companheirismo, amizade e solidariedade.

Ao Dr. Fernando Vitorino pelas dicas fundamentais com relação aos equipamentos e acessórios empregados neste trabalho.

À B. Sc. Denise Regina das Neves (Centro de Monitoramento e Pesquisa da Qualidade de Combustíveis, Petróleo e Derivados – CEMPEQC / UNESP - Araraquara) pela oportunidade de aprendizado conjunto, amizade e companheirismo.

Aos meus pais, Sérgio e Silvana, minha irmã Débora e minha avó Osória por serem meu porto seguro e me apoiarem sempre.

Ao Rodrigo pelo exemplo de dedicação, superação, força de vontade e, principalmente, pelo apoio e incentivo desde a Iniciação Científica.

Aos colegas do Departamento de Química pela alegria compartilhada.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelos recursos recebidos no âmbito de Projetos de Auxílio à Pesquisa (Processos 2006/59083-9 e 2007/04515-4).

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos pela oportunidade.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Química por terem contribuído com minha formação acadêmica.

Às secretárias da pós-graduação: Ariane, Cristina e Luciane pelo atendimento e ajuda.

Aos membros da banca pelas correções e preciosas sugestões.

A todos que contribuíram de forma direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Sinceramente,
muito obrigada.

LISTA DE ABREVIATURAS

AC	Aspiração contínua
AD	Aspiração discreta
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BEC	Concentração equivalente ao sinal de fundo (Background equivalent concentration)
CCD	Dispositivo de carga acoplada (Charge coupled device)
DOU	Diário Oficial da União
ETV	Vaporização eletrotérmica (Electrothermal vaporization)
F AAS	Espectrometria de absorção atômica com chama (Flame atomic absorption spectrometry)
FAES	Espectrometria de emissão atômica com chama (Flame atomic emission spectrometry)
GF AAS	Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (Graphite furnace atomic absorption spectrometry)
ICP	Plasma indutivamente acoplado (Inductively coupled plasma)
ICP OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (Inductively coupled plasma optical emission spectrometry)
ICP-MS	Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (Inductively coupled plasma mass spectrometry)
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry)
LOD	Limite de detecção (Limit of detection)
LOQ	Limite de quantificação (Limit of quantification)
m/z	Razão massa/carga
Mg II / Mg I	Razão das intensidades de emissão de linha iônica (Mg 280 nm) / linha atômica (Mg 285 nm)
PFA	Perfluoroacetato (perfluoroacetate)
RSD	Desvio padrão relativo (Relative standard deviation)
SAM	Método das adições de analito (Standard additions method)
SBR	Razão sinal analítico / sinal de fundo (Signal-to-background ratio)

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1.1	Histórico da evolução da legislação brasileira de incentivo à produção e consumo do biodiesel.	7
TABELA 3.1.2	Propriedades físicas de alguns óleos empregados na síntese do biodiesel.	9
TABELA 3.1.3	Propriedades físicas de amostras de biodiesel produzidos a partir de diferentes fontes oleaginosas.	9
TABELA 3.1.4	Limites máximos dos componentes no biodiesel B100 e respectivos métodos recomendados pela ANP.	12
TABELA 3.3.1	Sumário dos métodos espectroanalíticos para a determinação inorgânica de biodiesel.	22
TABELA 4.1.1.1	Condições operacionais para medidas em F AAS.	28
TABELA 4.1.2.1	Condições operacionais do ICP OES com configuração axial.	31
TABELA 4.1.2.2	Elementos e respectivos comprimentos de ondas utilizados.	32
TABELA 4.1.3.1	Condições operacionais para as medidas por ICP-MS.	34
TABELA 5.1.2.1	Coeficientes angulares ($L\text{ mg}^{-1}$) das curvas obtidas pelo método das adições de padrão em microemulsões preparadas em meio de n-propanol e etanol por meio de aspiração contínua.	39
TABELA 5.1.3.1	Coeficientes angulares das curvas analíticas obtidos pelos métodos de adições de analito (biodiesel) e calibração externa (óleo mineral) a partir de microemulsões em meio de n-propanol.	42
TABELA 5.1.4.1	Limites de quantificação e desvios padrão relativos obtidos pelo procedimento desenvolvido.	45
TABELA 5.1.4.2	Teores de cálcio, magnésio e zinco e experimentos de adição e recuperação em amostras de biodiesel.	46
TABELA 5.2.3.1	Características analíticas para as determinações de Ca, K, Mg, Na, P e S em microemulsões de amostras de biodiesel usando ICP OES.	54
TABELA 5.2.4.1	Experimentos de adição e recuperação para determinação Ca, Mg, P e S em microemulsões de biodiesel.	56

TABELA 5.3.2.1	Desempenho analítico do procedimento desenvolvido para a determinação de elementos traço em microemulsões de biodiesel empregando ICP-MS.	61
TABELA 5.3.2.2	Experimentos de adição e recuperação para determinação Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Ti e Zn em microemulsões de biodiesel.	62
TABELA 5.3.3.1	Teores de Cd, Co, Mn, Pb, Ti e Zn expressos em $\mu\text{g L}^{-1}$ em amostras de biodiesel.	63
TABELA 6.1	Procedimentos desenvolvidos para a análise inorgânica em microemulsões de amostras de biodiesel.....	67

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1.1	Reação de transesterificação a partir de um triglicérideo genérico e metanol. (RINALDI, 2007)	8
FIGURA 3.2.1	Diagrama esquemático dos diferentes tipos de emulsões. As áreas representadas por branco e cinza são as fases aquosa (A) e oleosa (O), respectivamente. (Adaptado de BURGUERA, 2004)	15
FIGURA 3.2.2	Representação esquemática de: (a) molécula de surfactante; (b) monômeros; (c) monocamada; (d) bicamada; (e) vesícula; (f) micela; (g) micela reversa; (h) microemulsão e (i) microemulsão de fase bicontínua. (Adaptado de BURGUERA, 2004)	16
FIGURA 3.2.3	Região da interface do ICP-MS (Varian).	18
FIGURA 3.2.4	Diagrama esquemático da interface 90° do ICP-MS Varian (a) e a representação da trajetória das espécies geradas no ICP. (Varian)	20
FIGURA 4.1.1.1	Ilustração do sistema de introdução discreta.	29
FIGURA 4.1.2.1	Sistema de introdução de gás oxigênio na composição do gás auxiliar do plasma e o gráfico de volume de gás introduzido em função do número de voltas selecionadas. (Varian).	30
FIGURA 4.1.2.2	Sistema de introdução de amostras constituído de uma câmara de nebulização do tipo ciclônica e um nebulizador concêntrico. (Varian).	31
FIGURA 4.1.3.1	Sistema de introdução de amostras constituído de uma câmara de nebulização de duplo passo (Scott Type) e um nebulizador concêntrico, ambos de PFA. (Varian).	33
FIGURA 5.1.1.1	Percentuais de recuperação em função do tempo de Ca, Mg e Zn para as microemulsões em meio de etanol (a) e em meio de n-propanol (b).....	38
FIGURA 5.1.3.1	Perfis dos sinais analíticos obtidos para a determinação de Ca, Mg e Zn representados por a, b e c, respectivamente. ...	44

FIGURA 5.2.1.1	Efeito da vazão de oxigênio na composição do gás auxiliar do plasma sobre a intensidade de emissão dos analitos de interesse.	49
FIGURA 5.2.1.2	Efeito da vazão de oxigênio na composição do gás auxiliar do plasma sobre os valores de SBR.	50
FIGURA 5.2.2.1	Efeito da vazão do gás de nebulização sobre a intensidade de emissão dos analitos de interesse.	51
FIGURA 5.2.2.2	Efeito da vazão do gás de nebulização sobre os valores de SBR.	52
FIGURA 5.2.3.1	Espectros de emissão dos elementos Ca (317,993 e 422,673 nm), Na (568,263 nm) e K (769,897 nm) em que a linha contínua representa a emissão do analito e a linha tracejada o sinal de fundo.	53
FIGURA 5.3.1.1	Efeito da vazão de oxigênio na composição do gás auxiliar do plasma sobre a intensidade de sinal dos isótopos de interesse.	59

RESUMO

DESENVOLVIMENTO DE PROCEDIMENTOS PARA ANÁLISE INORGÂNICA DE BIODIESEL USANDO TÉCNICAS ESPECTROANALÍTICAS

Neste trabalho, estão propostos procedimentos analíticos para a determinação de elementos majoritários e em níveis traço em amostras de biodiesel empregando as técnicas de espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS), espectrometria de emissão ótica e espectrometria de massas, ambas com plasma indutivamente acoplado (ICP OES e ICP-MS, respectivamente). As amostras utilizadas no decorrer deste trabalho foram produzidas a partir de diferentes óleos vegetais, como dendê, mamona, misturas de palmáceas e soja. As amostras foram preparadas sob a forma de microemulsões compostas por biodiesel, Triton X-100, HNO₃ 20 % (v v⁻¹) e n-propanol na seguinte proporção, 10:5:5:80 (v v⁻¹), respectivamente.

A determinação de Ca, Mg e Zn foi feita por F AAS e dois modos de introdução de amostras foram avaliados, a aspiração contínua (AC) e a aspiração discreta (AD). Os desvios padrão relativos (RSD) das medidas com AD foram menores que 4,0, 2,2 e 5,7 % (n = 10) para Ca, Mg e Zn, respectivamente. Foram avaliados possíveis efeitos de matriz empregando o método das adições de analito (SAM) e também a calibração externa com o emprego de óleo mineral para a compatibilização de matriz e padrões inorgânicos. A exatidão deste procedimento foi avaliada por testes de adição e recuperação e as recuperações em diferentes tipos de amostras variaram de 90,8 a 115 %. Além disso, a sensibilidade do procedimento com AD mostrou-se 2,5, 6,1 e 7,0 vezes superior para Ca, Mg e Zn, respectivamente, quando comparado com a AC.

A introdução de microemulsões em ICP OES para a determinação de Ca, Mg, Na, K, P e S e o emprego de oxigênio na composição do gás auxiliar do plasma para corrigir possíveis efeitos de matriz causados pelo elevado teor de compostos orgânicos provenientes das microemulsões foram avaliados. A vazão do gás oxigênio e a vazão do gás de nebulização foram otimizadas em 0,16 L min⁻¹ e 0,70 L min⁻¹, respectivamente, avaliando-se as intensidades de sinal das linhas de

emissão dos analitos e da razão sinal líquido do analito e sinal do branco analítico (SBR). O desempenho analítico foi investigado e uma boa correlação linear foi observada ($r > 0,99$) para as diferentes linhas de emissão monitoradas. A exatidão foi avaliada através de testes de adição e recuperação e as recuperações em diferentes tipos de amostras e os percentuais de recuperação em diferentes linhas de emissão de cada analito variaram de 103,3 a 117,5, 93,5 a 113,5, 76,3 a 92,5 e de 93,3 a 116,1 % para a determinação de Ca, Mg, P e S, respectivamente. A exatidão para a determinação de Na e K foi prejudicada principalmente pela complexidade da amostra e emissão de sinal de fundo próximo à região de emissão de radiação característica dos analitos Na e K.

A determinação de elementos em níveis traço (Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Ti e Zn) empregando ICP-MS e a introdução de microemulsões de biodiesel foi investigada. Analogamente ao ICP OES, a introdução de gás oxigênio na composição do gás auxiliar do plasma foi avaliada e vazão otimizada foi igual a $37,5 \text{ mL min}^{-1}$. Os limites de detecção obtidos empregando-se oxigênio foram superiores aos observados sem o emprego desse gás, enquanto a sensibilidade (coeficiente angular das curvas analíticas de calibração) foi reduzida com o emprego desse gás, provavelmente, devido à formação de óxidos dos analitos. Entretanto, adequada exatidão somente foi obtida quando oxigênio foi adicionado ao gás auxiliar do plasma, o que foi comprovado por testes de adição e recuperação.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF PROCEDURES FOR BIODIESEL INORGANIC ANALYSIS USING SPECTROANALYTICAL TECHNIQUES

In this work, analytical procedures are proposed for the determination of major and trace elements in biodiesel samples employing flame atomic absorption spectrometry (F AAS), inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Biodiesel samples used in this work were produced from different oleaginous sources (African palm, castor beans, palm, soybeans and an unknown oleaginous). Samples were prepared as microemulsion composed of biodiesel, Triton X-100, HNO₃ 20 % (v v⁻¹) and n-propanol in the following proportion, 10:5:5:80 (v v⁻¹), respectively.

Calcium, Mg and Zn determinations were carried out by F AAS and two nebulization strategies were evaluated, conventional continuous nebulization (CN) and discrete aspiration (DA). Relative standard deviations (RSD) using DA were lower than 4.0, 2.2 and 5.7 % (n = 10) for Ca, Mg, and Zn, respectively. Matrix effects were evaluated by standard additions methods and external calibration using mineral oil to simulate the matrix of biodiesel and inorganic standards. The accuracy of the procedure was checked using addition and recovery experiments for different biodiesel samples and recoveries ranged from 90.8 to 115 %. Moreover, sensitivities reached by using DA for Ca, Mg and Zn were 2.5, 6.1, and 7.0-fold higher, respectively, than those obtained when employing CN.

The introduction of microemulsions in ICP OES for Ca, Mg, Na, K, P, and S determinations and the use of oxygen in the composition of auxiliary gas of the plasma to avoid and/or correct matrix effects caused by the high carbon load due to the introduction of biodiesel microemulsions were evaluated. The oxygen gas and nebulization gas flow rates were optimized by measuring intensity signals and signal-to-background ratio (SBR) and were fixed at 0.16 and 0.70 L min⁻¹, respectively. Figures of merit were investigated and a good linear correlation was observed (r > 0.99) for different emission lines monitored. The accuracy was evaluated by addition and recovery experiments using different biodiesel samples by monitoring different emission lines and recoveries ranged from 103.3 to 117.5, 93.5 to 113.5, 76.3 to 92.5 and 93.3 to 116.1 % for Ca, Mg, P and S, respectively. The determinations of Na and

K were not accurate probably due to the high carbon load content of microemulsions and the high background-signals in the vicinities of their emission lines.

Finally, the determination of trace elements in biodiesel samples (Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Ti, and Zn) employing ICP-MS and microemulsions was evaluated. Analogously to the developed procedure using ICP OES, the addition of oxygen gas to the composition of auxiliary gas of the plasma was evaluated and proper performance was attained at 37.5 mL min^{-1} , 4.4-fold lower than the flow rate optimized for ICP OES measurements. Limits of detection employing oxygen gas in the composition of the plasma were higher than without using it, as well as the sensitivities (slopes of analytical calibration curves) were lower when oxygen gas was added to the plasma, probably due to the highest formation of oxides. However, despite oxides formation best accuracies were reached when employing oxygen gas.

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	2
2 - OBJETIVOS	5
2.1 - Objetivo geral.....	5
2.2 - Objetivos específicos.....	5
3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
3.1 - Biodiesel	7
3.2 - Análise de combustíveis	12
3.3 - Determinação de metais em amostras de biodiesel	21
4 - MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1 - Instrumentação e condições experimentais	28
4.1.1 - Instrumentação e condições experimentais em F AAS	28
4.1.2 - Instrumentação e condições experimentais em ICP OES ...	30
4.1.3 - Instrumentação e condições experimentais em ICP - MS ...	32
4.2 - Reagentes e soluções analíticas	34
4.3 - Preparo das microemulsões	35
4.4 - Amostras	35
5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1 - Determinação de Ca, Mg e Zn por F AAS	37
5.1.1 – Avaliação da estabilidade das microemulsões.....	38
5.1.2 - Avaliação do efeito de matriz.....	39
5.1.3 - Avaliação da introdução discreta e compatibilização de matriz.....	40
5.1.4 - Desempenho analítico e avaliação da exatidão do procedimento proposto	45
5.2 - Determinação de Ca, Mg, Na, K, P e S por ICP OES	47
5.2.1 - Efeito da introdução de oxigênio na composição do gás auxiliar do plasma	47
5.2.2 - Efeito da variação da vazão do gás de nebulização	50

5.2.3 - Desempenho analítico do procedimento proposto	52
5.2.4 - Avaliação da exatidão	55
5.3 - Determinação de Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Ti e Zn por ICP-MS ..	57
5.3.1 - Efeito da introdução de oxigênio na composição do gás auxiliar do plasma	58
5.3.2 - Desempenho analítico do procedimento proposto.....	60
5.3.3 - Determinação de elementos traço em microemulsões de biodiesel.....	62
6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	66
7 REFERÊNCIAS	69

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1 - INTRODUÇÃO

As limitadas fontes e a instabilidade do mercado de petróleo, bem como as vantagens do uso de fontes renováveis, biodegradáveis e não tóxicas de energia, têm estimulado pesquisas focando o processo de produção e controle de qualidade dos biocombustíveis, objetivando a substituição do petróleo pelos mesmos. O biodiesel, biocombustível obtido principalmente a partir da transesterificação de um triglicerídeo, como óleos vegetais e/ou gorduras de origem animal, com metanol ou etanol, vem se firmando como fonte alternativa de energia [1,2].

Pesquisas apontam que os ésteres de óleos vegetais, biodiesel, são os melhores substitutos para o diesel uma vez que não requerem nenhuma modificação nos motores à diesel e dispõem de elevada capacidade energética. Além disso, os óleos vegetais capturam naturalmente energia solar e apresentam baixos teores de enxofre [3]. Devido à biodiversidade, grandes áreas de agricultura, condições climáticas e de solos, o Brasil produz uma variedade de óleos vegetais que podem ser utilizados na produção do biodiesel, como algodão, coco, dendê, mamona, misturas de palmáceas, soja, entre outros [4].

Atualmente, a produção mundial de biodiesel é de aproximadamente 20 bilhões de litros e este crescente número se deve principalmente ao incentivo governamental de vários países [5]. No Brasil, onde o diesel comercial é composto atualmente de 5 % de biodiesel, a produção cresceu 124 % no período de 2005 a 2008 [6].

Baseado no aumento significativo da importância econômica do biodiesel na matriz energética mundial, torna-se relevante o desenvolvimento de métodos analíticos que possam garantir a qualidade e, conseqüentemente, a aceitação nacional e internacional desse biocombustível como alternativa ao combustível de origem fóssil, incluindo o controle do teor de espécies inorgânicas majoritárias e em nível traço.

Uma das etapas mais importantes do procedimento analítico para a determinação elementar é o preparo de amostras, principalmente quando a amostra é complexa e apresenta um elevado teor de compostos orgânicos, como o biodiesel. Vários procedimentos de preparo de amostras de óleos e combustíveis visando a análise elementar são descritos na literatura, desde procedimentos baseados na

análise direta, diluição em solventes orgânicos, preparo de emulsões ou microemulsões até a completa mineralização das amostras [7]. De acordo com COSTA *et al.* o procedimento de análise direta envolve um menor tempo de análise e proporciona menores riscos de contaminação e perdas por volatilização dos analitos de interesse quando comparado com a digestão ácida, mesmo em fornos de micro-ondas com cavidade e frascos fechados [8].

Considerando a área de espectroanálise, frequentemente empregada na determinação de metais e metalóides, a espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS), a espectrometria óptica e a espectrometria de massas, ambas acopladas ao plasma induzido (ICP OES e ICP-MS, respectivamente), são técnicas potencialmente aplicáveis para a determinação dos analitos de interesse face à injeção direta de amostras de biodiesel.

A legislação brasileira recomenda a diluição de amostras de biodiesel em xileno ou querosene, emprego de padrões orgânicos para calibração e a determinação de Ca, K, Mg, Na e P por ICP OES [9]. Contudo, apesar da simplicidade desse procedimento, deve-se considerar a potencial toxicidade dos solventes envolvidos e a baixa estabilidade dos padrões em meio de solvente orgânico [7].

Deve-se considerar também que a análise direta de amostras de biodiesel pode ser dificultada uma vez que problemas quanto à nebulização e transporte da amostra, geração de sinal de fundo e variações na estabilidade e temperatura do sistema de atomização são evidentes [9-11].

Visando contornar os problemas enfrentados na análise direta de amostras de biodiesel em F AAS, ICP OES e ICP-MS, neste trabalho desenvolveram-se metodologias para a determinação de elementos majoritários e em nível traço adotando a estratégia do preparo de microemulsões de biodiesel e a adição de oxigênio na composição do gás auxiliar do plasma no caso do emprego das técnicas com ICP.

Capítulo 2

OBJETIVOS

2 - OBJETIVOS

2.1 - Objetivo Geral

O principal objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de procedimentos analíticos empregando as técnicas de espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) para a determinação de elementos majoritários e em nível traço em amostras de biodiesel sintetizadas a partir de diferentes fontes oleaginosas.

2.2 - Objetivos Específicos

- Avaliar as microemulsões como uma alternativa de preparo das amostras de biodiesel para introdução em F AAS, ICP OES e ICP-MS;
- Estudar a introdução discreta das microemulsões como alternativa de amostragem em F AAS;
- Investigar as estratégias eficazes para superar os efeitos matriciais da análise de biodiesel sem prévia decomposição sobre o plasma dos ICP's e a chama do F AAS;
- Avaliar o efeito da introdução de oxigênio na composição do gás auxiliar do plasma sobre o desempenho analítico dos ICP's, considerando a elevada concentração de compostos de carbono presentes nas microemulsões;
- Avaliar a compatibilização de matriz com óleo mineral como estratégia de calibração;
- Investigar o desempenho analítico das técnicas de F AAS, ICP OES e ICP-MS com amostras de biodiesel sem prévia decomposição.

Capítulo 3

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 - Biodiesel

O biodiesel é atualmente alvo de inúmeras pesquisas devido a vários países objetivarem a redução da dependência energética do petróleo. Isso porque o petróleo é um combustível não-renovável e o mercado é altamente instável. Além disso, o uso de combustíveis de origem fóssil tem sido apontado como principal responsável pelos impactos ambientais. É importante ressaltar que o incentivo ao uso do biodiesel, tanto no Brasil como em outros países, incorpora objetivos econômicos, sociais e tecnológicos, além de ambientais [1].

Biodiesel é definido como “combustível obtido pela mistura, em diferentes proporções, de diesel e alquil ésteres de óleos vegetais ou gordura animal” [3] e, segundo a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o biodiesel B100 é o combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gordura animal, e biodiesel B2 é o combustível comercial composto por 98 % em volume de óleo diesel de petróleo e 2 % em volume de biodiesel B100 (RESOLUÇÃO ANP nº 42 de 24 de novembro de 2004) [12].

No Brasil, a política de incentivo ao uso e produção do biodiesel iniciou-se em 2004 com a RESOLUÇÃO DA ANP nº 42 de 24 de novembro de 2004 (Diário Oficial da União, DOU 09 de dezembro de 2004) que determinou a adição de 2 % em volume de biodiesel ao diesel de petróleo, e vem sendo ampliada com o aumento significativo das adições de biodiesel ao diesel, atingindo atualmente 5% (Tabela 3.1.1).

TABELA 3.1.1 - Histórico da evolução da legislação brasileira de incentivo à produção e consumo do biodiesel.

Resolução	% de B100 adicionado	Início	Diário Oficial da União
ANP nº 42	2	Janeiro/2008	09 de dezembro de 2004
ANP nº 7	3	Julho/2008	20 de março de 2008
ANP nº 2	4	Julho/2009	18 de maio de 2008
ANP nº 6	5	Janeiro/2010	26 de outubro de 2009

Os processos de produção do biodiesel conhecidos atualmente, são o craqueamento térmico [2], a esterificação [13] e a transesterificação [14], sendo o último o mais difundido. A transesterificação consiste na reação entre triglicerídeos com o etanol ou o metanol, na presença de um catalisador, produzindo uma mistura de alquil ésteres (biodiesel), obtendo-se como subproduto a glicerina ou o glicerol. Na Figura 3.1.1 está representada a reação de transesterificação em meio metanólico [15].

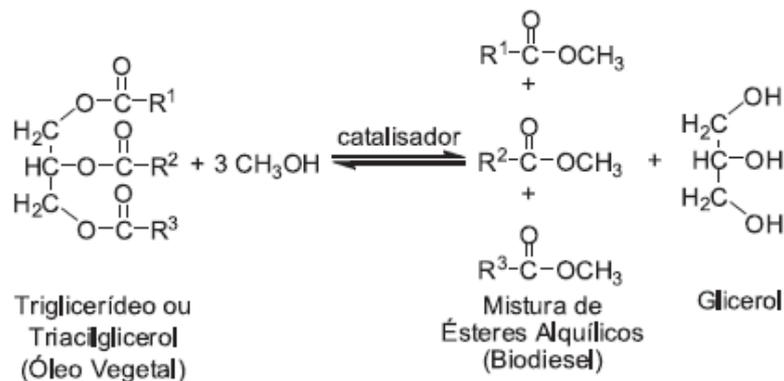


FIGURA 3.1.1 - Reação de transesterificação a partir de um triglicerídeo genérico e metanol. (RINALDI, 2007)

Os triglicerídeos são moléculas originadas a partir da reação de três mols de ácidos graxos de cadeia longa e um mol de moléculas de glicerol que se ligam por meio de uma função éster [16]. Além disso, os triglicerídeos estão presentes em quaisquer formas de vida e são considerados como forma de armazenamento de energia tanto nos vegetais como nos animais e também como isolante térmico em animais [17], ou seja, tanto óleos vegetais como gorduras animais podem ser empregadas no processo de produção de biodiesel.

Considerando que o biodiesel pode ser produzido a partir de diferentes fontes oleaginosas, algumas diferenças nas características físicas desse produto final devem ser observadas. SINGH & SINGH em um artigo de revisão mostraram as diferenças nas propriedades físicas dentre diferentes óleos vegetais utilizados na produção de biodiesel (Tabela 3.1.2) e dentre as amostras de biodiesel produzidas a partir das mesmas fontes oleaginosas (Tabela 3.1.3) [18]. Dentre as características apresentadas nas Tabelas 3.1.2.e 3.1.3 estão a viscosidade cinemática e o número de cetano.

TABELA 3.1.2 – Propriedades físicas de alguns óleos empregados na síntese do biodiesel.

Óleo vegetal	Viscosidade cinemática a 38 °C (mm ² /s)	Número de cetano	Densidade kg/L	Poder calorífico (MJ/kg)
Algodão	33,5	41,8	0,9148	39,5
Babaçu	30,3	38,0	0,9460	—
Milho	34,9	37,6	0,9095	39,5
Misturas de palmáceas	39,6	42,0	0,9180	—
Soja	32,6	37,9	0,9138	39,6
Diesel	3,06	50	0,855	43,8

TABELA 3.1.3 – Propriedades físicas de amostras de biodiesel produzidos a partir de diferentes fontes oleaginosas.

Biodiesel de óleo vegetal	Viscosidade cinemática (mm ² /s)	Número de cetano	Densidade kg/L	Poder calorífico (MJ/kg)
Babaçu	3,6 (37,8 °C)	63	0,875	31,8
Girassol	4,6 (37,8 °C)	49	0,860	33,5
Misturas de palmáceas	5,7 (37,8 °C)	62	0,880	33,5
Soja	4,5 (37,8 °C)	45	0,885	33,5
Diesel	3,06	50	0,855	43,8
B20	3,2	51	0,859	43,2

A viscosidade é a resistência que um material apresenta quando esse se desloca sobre outra porção desse mesmo material. Busca-se que os combustíveis apresentem baixas viscosidades, pois quanto maior a viscosidade, maior a tendência de causar problemas durante sua injeção na câmara de combustão, podendo até causar a formação de depósitos no motor. Esse fator foi determinante para o abandono do uso de óleos vegetais puro como combustível. De acordo com as normas da ANP, a viscosidade deve apresentar valores entre 3 a 6 mm² s⁻¹, para medição realizada em 40 °C. Além disso, a viscosidade pode ser

utilizada como parâmetro para o monitoramento da conversão de óleos vegetais em biodiesel.

O número de cetano (NC) está relacionado com a qualidade da ignição do combustível. Há indicações de que quanto maior a cadeia de hidrocarbonetos maior será o NC, porém, seu valor decresce com o grau de insaturação. O NC é determinado pelo tempo de atraso da ignição. Quanto maior o tempo que passa entre a injeção do combustível nos cilindros e a ocorrência da ignição menor é o NC [19].

SINGH & SINGH compararam as características físicas do biodiesel e do diesel de petróleo e concluíram que o biodiesel produzido a partir de diferentes fontes oleaginosas apresenta características similares às das do diesel e o processo de transesterificação é fundamental para a redução da viscosidade de óleos e gorduras [18].

Com relação aos alcoóis empregados na síntese do biodiesel é importante ressaltar que o Brasil é o líder mundial na produção de etanol, o que favorece a produção de biodiesel nacional produzido em meio etanólico. Além disso, o etanol é produzido a partir de fontes renováveis e apresenta baixa toxicidade [18]. Entretanto, o emprego do metanol é mais frequente, uma vez que o metanol resulta em um processo mais simples com relação ao tempo de reação de transesterificação, separação da glicerina dos ésteres metílicos e alta conversão dos triglicerídeos em ésteres. Apesar disso, o metanol apresenta alta toxicidade, sendo sintetizado de fontes não renováveis, e o Brasil não é autossuficiente em sua produção [20,22].

Dentre os catalisadores empregados na produção de biodiesel, estão os ácidos, básicos e enzimáticos, entretanto, os mais frequentemente utilizados na reação de transesterificação são básicos, tais como KOH e/ou NaOH em concentrações que variam de 0,3 a 2 % ($m\ m^{-1}$), considerando-se a massa de óleo utilizada. Neste caso, a quantidade de metanol consumida no processo é em torno de 5 a 15:1 (metanol/óleo, razão molar) em temperaturas entre 60 e 75 °C durante um período de 2 a 6 h. Os ácidos, em especial o ácido sulfúrico, não são empregados em grande escala, principalmente devido ao elevado tempo de reação, mais de 50 h para atingir 100 % de conversão e em alguns processos sob elevada temperatura, além do elevado consumo de metanol (30:1 metanol/óleo, razão molar) [23]. As enzimas por sua vez estão sendo amplamente estudadas, em especial as

lípases, principalmente porque evitam a ocorrência de reação de saponificação durante o processo de transesterificação com resíduos de água proveniente dos óleos, podem ser reutilizadas e requerem baixa temperatura no processo. Contudo, ainda apresentam elevado custo e longo tempo de reação [24].

Após o processo de transesterificação e separação dos ésteres alquílicos da glicerina, o biodiesel passa por etapas de neutralização ácida (objetivando a neutralização dos catalisadores básicos e a quebra de sabões possivelmente formados), separação do metanol, lavagem aquosa e evaporação final da água. Assim, deve-se considerar que a qualidade final do biodiesel está diretamente relacionada com a eficiência dessas etapas [19]. Portanto, dentre os parâmetros de controle de qualidade exigidos pela ANP encontram-se o monitoramento dos teores de água e álcool residuais, acidez e glicerol livre.

É comum encontrar no biodiesel elevados teores de íons metálicos, sejam esses oriundos do processo de produção, como é o caso do sódio e do potássio provenientes dos catalisadores NaOH e KOH e, também, oriundos da própria matéria-prima [25]. Entretanto, é importante ressaltar que os elevados teores de metais em combustíveis podem contribuir de forma significativa na redução do desempenho dos motores automotivos. Um dos principais fenômenos que pode afetar a eficiência dos motores é a corrosão no interior da câmara de combustão e, ainda, a elevada concentração de metais que pode favorecer a decomposição do combustível através de processos oxidativos [25,26].

Na RESOLUÇÃO DA ANP nº 7 (DOU 20 de março de 2008) encontra-se também o Anexo A, que apresenta os limites máximos de Na, K, Ca, Mg e P permitidos no biodiesel B100 no Brasil, conforme apresentado na Tabela 3.1.4 [12]. Nessa tabela, também estão apresentados os métodos recomendados para o monitoramento desses componentes.

Além da presença de metais, outros fatores afetam a qualidade do biodiesel relacionada com a estabilidade oxidativa, principalmente em decorrência de longos períodos de armazenamento, como a presença de ar, calor e luz, bem como a natureza do tanque de armazenamento. Assim, a ANP através da RESOLUÇÃO nº 7 de 2008 estabeleceu que o parâmetro estabilidade oxidativa deve ser monitorado a 110 °C pelo método Rancimat [19].

TABELA 3.1.4 - Limites máximos dos componentes no biodiesel B100 e respectivos métodos recomendados pela ANP.

Componente	Limite máximo (mg kg ⁻¹)	Método		
		ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Na + K	5	15553	_____	EN 14108
		15554	_____	EN 14109
		15555	_____	EN 14538
		15556	_____	
Ca + Mg	5	15553	_____	EN 14538
		15556	_____	
P	10	15553	4951	EN 14107
S	50	_____	5453	EN 20846
				EN 20884

3.2 - Análise de combustíveis

Considerando que a etapa de preparo de amostras para a determinação inorgânica, seja de elementos majoritários e/ou elementos em níveis traço, geralmente é a etapa com maior nível de dificuldade e, que também, demanda maior tempo e trabalho, é necessário uma atenção especial principalmente quando se trata de amostras complexas, tais como combustíveis e biocombustíveis (biodiesel), que apresentam elevado teor de matéria orgânica.

Atualmente encontram-se descritos na literatura vários procedimentos de preparo de amostras de combustíveis e óleos para determinação de metais, desde a análise direta até a completa mineralização das amostras através da digestão ácida [27-32], tais como:

- Análise direta;
- Diluição com solventes orgânicos;
- Preparo de emulsões;
- Preparo de microemulsões;
- Extração dos analitos;

- Digestão ácida.

A digestão ácida das amostras com emprego de radiação micro-ondas apresenta-se como uma boa alternativa para o preparo de amostras combustíveis uma vez que promove a decomposição da matéria orgânica, reduzindo drasticamente o percentual de carbono residual e a viscosidade das amostras. Além disso, a digestão em micro-ondas com cavidade e frascos fechados evita perdas por volatilização e contaminação das amostras [7,8]. Por outro lado, a análise direta das amostras vem ganhando espaço em meio às técnicas espectroanalíticas [7].

A análise direta de combustíveis implica em não submeter a amostra a qualquer tratamento prévio, tendo como principais vantagens a maior frequência analítica, a menor possibilidade de contaminação das amostras devido à reduzida manipulação e, também, a menor ocorrência de perdas por volatilização, consequência da ausência de aquecimento térmico [33]. OLIVEIRA e colaboradores demonstraram em dois trabalhos, a determinação simultânea de Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em álcool combustível por GF AAS [34,35] No primeiro trabalho, segundo os autores, com 20 µL de amostra diluída (10 µL de HNO₃ 0,28 mol L⁻¹ + 10 µL de etanol) os limites de detecção (LOD's) baseados em absorvância integrada foram de 1,2; 2,5; 0,22; 1,6; 0,20 e 1,1 µg L⁻¹ para Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni, respectivamente, utilizando-se uma mistura de Pd(NO₃)₂ + Mg(NO₃)₂ como modificador químico. Além disso, os autores apontaram a calibração em meio ácido com padrões inorgânicos como adequada [34]. No segundo trabalho, os autores fizeram uso de W-Rd como modificador permanente, além do uso do modificador químico convencional (Pd(NO₃)₂ + Mg(NO₃)₂), e ressaltaram como a principal vantagem do método, o aumento do vida útil do tubo de grafite quando comparado ao uso apenas de modificador químico convencional, apesar de não apresentar diferenças significativas nos limites de detecção obtidos pelos dois métodos propostos [35].

Outros trabalhos exploraram a diluição das amostras de combustíveis em solventes orgânicos, em especial por se tratar de um procedimento extremamente simples e diminuir a viscosidade de amostras como diesel e óleos favorecendo a introdução da amostra por nebulização pneumática. Entretanto, esse pode apresentar alguns inconvenientes como a rápida evaporação do solvente, possibilitando uma variação na concentração do analito, e a toxicidade associada ao solvente escolhido [7].

VALE *et al.* avaliaram a diluição de amostras derivadas do petróleo em solventes como isobutil-metil-cetona (MIBK) e xileno para determinação de Ni por GF AAS. O uso de MIBK como diluente apresentou melhores resultados devido à maior estabilidade das soluções quando comparado com o uso do xileno. Entretanto, uma baixa repetibilidade foi observada em um período de 5 h. Ainda no mesmo trabalho, foi avaliada a emulsão formada pela diluição de 0,1 a 2,0 g de amostra em 1,0 mL de xileno seguida de 5 min em banho ultrassônico e, posteriormente, adição de 100 µL de Triton X-100 foi adicionado e ajuste de volume para 10 mL com água desionizada e agitação manual. Esse procedimento de preparo de amostra apresentou maiores estabilidade e reprodutibilidade, quando comparado com os procedimentos de diluição em MIBK e xileno, sendo o único procedimento que apresentou confiabilidade e exatidão nos resultados apresentados. Além disso, os autores avaliaram a determinação utilizando um GF AAS com lâmpada de cátodo oco como fonte de radiação e um GF AAS com fonte contínua de alta resolução [36].

A diluição da amostra em solvente orgânico, assim como a formação da emulsão e/ou microemulsão, não destroem a matéria orgânica presente na amostra, como acontece na decomposição ácida, porém, tornam a amostra menos viscosa e, assim, facilitam sua introdução no atomizador resultando em uma melhor precisão [36,37].

A formação de emulsão vem sendo explorada nos últimos anos, pois solventes orgânicos podem ser substituídos por surfactantes biodegradáveis, colaborando desta maneira para o desenvolvimento de procedimentos compatíveis com preceitos da Química Limpa e, ainda, sem requerer a destruição da matéria orgânica.

A emulsão consiste na dispersão entre uma fase aquosa e uma oleosa que geralmente é alcançada por um processo mecânico, tal como agitação. Esse sistema é caracterizado pela heterogeneidade e pela turbidez, devido à baixa miscibilidade entre a amostra oleosa e a fase aquosa, e ao elevado tamanho de partícula que promove o fenômeno de dispersão da luz, respectivamente. Uma relativa estabilidade entre as fases pode ser obtida pela adição de surfactante, que favorece a homogeneização da mistura da fase oleosa (amostra) com a fase aquosa (água ou ácido) [29,38,39]. Na Figura 3.2.1 estão representados os diferentes tipos de emulsão caracterizados pela composição do sistema.

A capacidade dos surfactantes interagirem com ambas as fases, polar e apolar, é devido a esses apresentarem característica anfifílica, que lhes confere propriedades peculiares (Figura 3.2.2a). Anfifílico significa possuir parte de sua cadeia polar (cabeça) ou hidrofílica e parte apolar ou hidrofóbica (cauda). A interação entre o surfactante e ambas as fases dá-se por meio de formação de micelas e/ou vesículas, como representado na Figura 3.2.2 e,f,g [39,40].

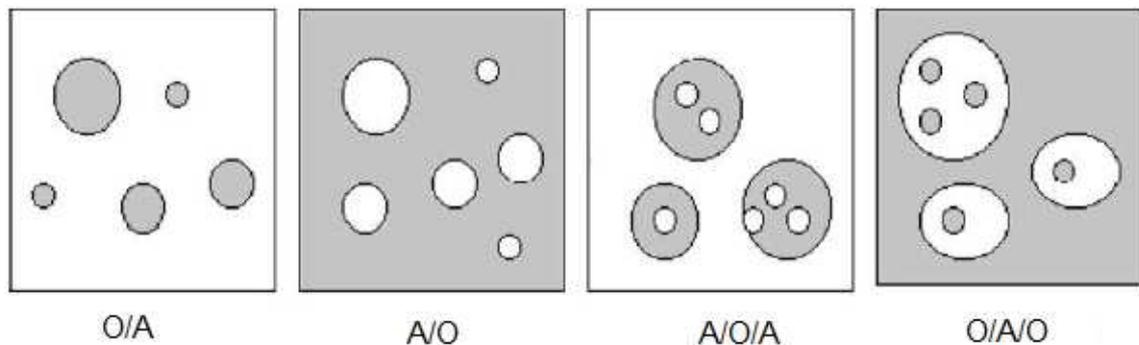


FIGURA 3.2.1 - Diagrama esquemático dos diferentes tipos de emulsões. As áreas representadas por branco e cinza são as fases aquosa (A) e oleosa (O), respectivamente. (Adaptado de BURGUERA, 2004)

SAINT'PIERRE *et al.* desenvolveram um procedimento para a determinação de Cu, Mn, Ni e Sn em ETV-ICP-MS por meio de formação de emulsão de amostras de gasolina. O acoplamento do acessório de vaporização eletrotérmica (ETV) ao ICP-MS supera as dificuldades da introdução de solventes orgânicos e/ou uma elevada quantidade de compostos orgânicos no plasma indutivamente acoplado (ICP), além de evitar a formação de interferências poliatômicas provenientes da formação de compostos de carbono, uma vez que o programa de aquecimento utilizado promove a separação dos solventes, ácidos e compostos voláteis presentes na matriz dos analitos de interesse, assim como na técnica de GF AAS. Nesse trabalho, também foi avaliado o uso de modificadores em solução ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) e modificadores permanentes Ru ou Ir-Rh, isso porque em ETV-ICP-MS estes modificadores químicos estão envolvidos não apenas na estabilização dos analitos, mas também no transporte dos analitos do sistema de vaporização até o plasma, nos processos químicos no plasma e no transporte do plasma até o espectrômetro de massas [29].

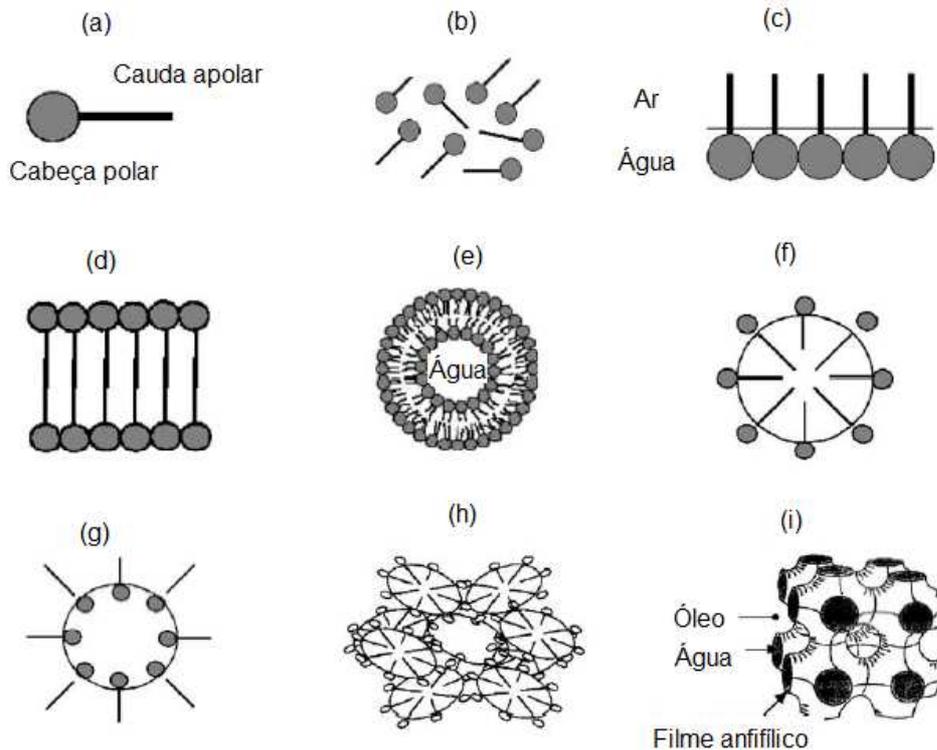


FIGURA 3.2.2 - Representação esquemática de: (a) molécula de surfactante; (b) monômeros; (c) monocamada; (d) bicamada; (e) vesícula; (f) micela; (g) micela reversa; (h) microemulsão e (i) microemulsão de fase bicontínua. (Adaptado de BURGUERA, 2004)

Alguns autores reportaram a formação da microemulsão para a análise de amostras combustíveis. A microemulsão, assim como a emulsão, implica na homogeneização da amostra oleosa com uma fase aquosa. Entretanto, na microemulsão é utilizado surfactante e/ou um co-solvente, geralmente um álcool de baixa massa molar. A microemulsão difere da emulsão por apresentar estabilidade termodinâmica e transparência, uma vez que o tamanho das partículas formadas é menor que o apresentado pelas emulsões, conforme representado na Figura 3 h,i. [36,39, 41].

BIN DU e colaboradores desenvolveram um procedimento explorando a análise direta de gasolina via microemulsão para determinação de naftenato de cromo usando F AAS. Os autores ressaltaram entre as vantagens do método, a facilidade e a rapidez, evitando-se etapas de digestão mediante o preparo de microemulsão com o surfactante dodecilsulfato de sódio, n-butanol e água, além da solução padrão de Cr preparada a partir de CrCl_3 em meio aquoso. É importante ressaltar, que nesse trabalho, a compatibilização da viscosidade e da matriz da

amostra foi realizada com a adição de n-heptano em volume igual ao da amostra de gasolina [42].

Uma vantagem importante relatada pelos autores com relação ao uso de emulsões e microemulsões em métodos analíticos para a determinação inorgânica é a possibilidade do uso de padrões inorgânicos para a calibração, uma vez que, quando é utilizada a diluição em solvente orgânico, faz-se necessário o uso de padrões organometálicos, que são mais caros quando comparados aos inorgânicos, além de serem de difícil dissolução e obtenção com o devido grau de pureza [39,42].

Entretanto, a análise direta de combustíveis apresenta dificuldades, principalmente quanto à técnica de detecção, pois interferem diretamente na eficiência e na sensibilidade dos métodos. Com relação à técnica de absorção atômica, as principais características que resultam em erros aleatórios e sistemáticos são a variação da taxa de aspiração e nebulização da amostra, bem como a variação na composição e temperatura da chama, fatores altamente influenciados pelo uso de solvente orgânico e pelo tipo de solvente, além da absorção/emissão dos compostos de carbono [7,42].

É importante salientar que a introdução de amostras diluídas em solvente orgânico, assim como com a formação da emulsão e microemulsão, também apresentam dificuldades relacionadas às técnicas com plasma acoplado indutivamente (ICP).

As dificuldades advindas do uso das técnicas com ICP são referentes, além das dificuldades inerentes ao sistema de introdução de amostras, à interferência nas condições de excitação e a desestabilização do plasma, bem como à deposição de resíduos de carbono na tocha de quartzo e no sistema pré-óptico, como observado para a técnica de ICP OES ou, no caso da técnica de ICP-MS, na interface representada na Figura 3.2.3 composta pelo cone de amostragem e skimmer e lentes extratoras. [7,43]

Com a finalidade de sanar as dificuldades citadas acima, tanto para o ICP OES quanto para ICP-MS, é recomendado o uso de câmara fria, ou seja, a câmara de nebulização da amostra deve ter temperatura controlada, aumento da potência de operação do plasma e a inserção de O₂ na composição do plasma [10].

Primeiramente, o uso de câmara fria é recomendado por melhorar a precisão do método e, portanto, adquire maior estabilidade do plasma, isso porque

possibilita a condensação parcial do solvente e, conseqüentemente, estabilizando o processo de transporte da amostra até plasma, melhorando assim a precisão das medidas [10,44]. A diminuição da quantidade de compostos orgânicos introduzida no plasma de argônio também favorece a estabilidade do mesmo. Além disso, devido à sua baixa reatividade química, é recomendado o emprego do sistema de introdução de amostras de perfluoroacetato (PFA), uma vez que solventes orgânicos podem danificar o mesmo diminuindo, portanto, o tempo de vida útil [45].

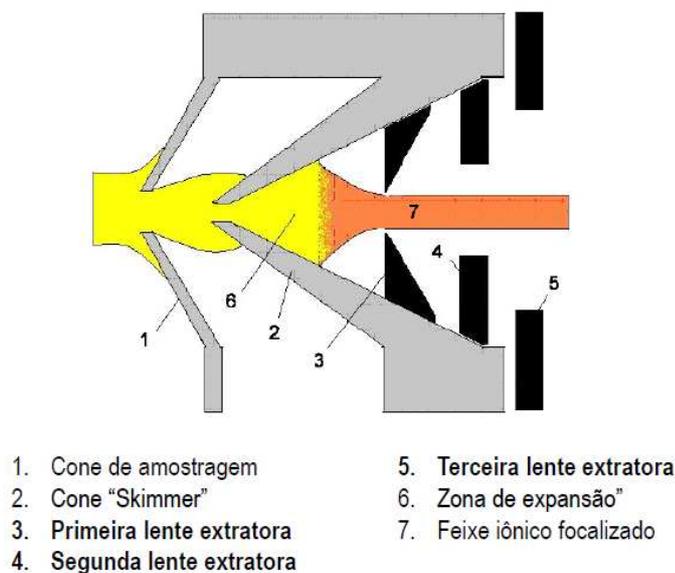


FIGURA 3.2.3 - Região da interface do ICP-MS (Varian).

A diminuição do diâmetro do tubo injetor da tocha é recomendada, pois aumenta a estabilidade do plasma. Porém, a intensidade de sinal analítico é diminuída devido à diminuição do tempo de residência da amostra no plasma, favorecendo uma menor excitação e/ou ionização dos analitos [10].

O aumento da potência do plasma é necessário quando se trabalha com solventes orgânicos, geralmente, 500 W a mais do que quando se trabalha com amostras aquosas, tanto no ICP OES quanto no ICP-MS, pois a introdução de compostos orgânicos no plasma aumenta o consumo energético. Por exemplo, HUTTON em 1986 observou que a maior intensidade de sinal analítico de ^{63}Cu foi obtida com 1800 W em meio orgânico, enquanto que a mesma intensidade de sinal pode ser obtida com 1300 W em meio aquoso [10].

Alternativamente, a adição de gás oxigênio na composição do plasma evita a deposição de compostos de carbono na interface do ICP-MS e no sistema

pré-óptico do ICP OES e proporciona maior estabilidade do plasma, pois a presença de oxigênio no ICP permite a combustão de espécies moleculares de carbono, como o C_2 e CN promovendo a formação de CO_2 . A emissão de radiação pela espécie C_2 ou a emissão de bandas de Swan, como também é conhecida, é observada pela visualização de uma colocação verde que surge na base do plasma de argônio. Essa radiação no caso do ICP OES pode atingir o detector e gerar elevado sinal de fundo, entretanto, quando o gás oxigênio é utilizado na composição do plasma, o sinal de fundo das medidas em ICP OES é reduzido ou eliminado [10,44].

No caso das medidas em ICP-MS realizadas neste trabalho, apesar da emissão das bandas de Swan serem um indicativo da ineficiência da decomposição das moléculas orgânicas, esta radiação não atinge ao detector. Isso porque no equipamento utilizado no desenvolvimento deste trabalho o detector encontra-se posicionado à 90° da tocha e interface, assim, quando o feixe de íons focalizado pelas lentes extratoras chega até o anel metálico, pela ação do campo eletrostático aplicado, os íons positivos são direcionados para o analisador de massas enquanto os fótons e espécies neutras atravessam esse anel e são capturados pela bomba turbomolecular. Na Figura 3.2.4 encontra-se o diagrama esquemático da trajetória dos íons em função do campo eletrostático e a interface 90° [45].

SANTELLI e colaboradores em 2008 desenvolveram um procedimento para a determinação de enxofre total em derivados de petróleo (diesel, gasolina e querosene) por ICP OES, utilizando a formação de emulsão como preparo de amostra e, além disso, também empregaram o gás O_2 através da entrada do *sheath gas* (gás carregador). As emulsões foram preparadas a partir da mistura da amostra, ácido nítrico, Triton X-100 e água na proporção de 5/10/7/78 % (v v⁻¹), respectivamente. A investigação das melhores vazões de argônio (plasma e *sheath gas*) e de oxigênio no *sheath gas* foi realizada com o auxílio de planejamento experimental por matriz de Doehlert e a resposta observada foi em função da razão sinal analítico / sinal de fundo (SBR). As condições otimizadas foram vazão de gás argônio no *sheath gas* igual a $0,2 \text{ L min}^{-1}$, vazão do gás do plasma de 12 L min^{-1} e vazão de oxigênio igual a $0,035 \text{ L min}^{-1}$. Nessas condições, o SBR foi maior e não foi observada a emissão de bandas de Swan originada de compostos de carbono, assim como não ocorreu o acúmulo de depósitos na tocha. Os autores também estudaram o efeito de matriz comparando as inclinações das curvas analíticas de adição de analito (SAM) em amostras de diesel, querosene e gasolina, em meio

aquoso e em meio dos componentes da emulsão. Foi observado que não houve diferenças significativas entre inclinações das curvas em meio das amostras e em meio dos componentes da emulsão, portanto, a calibração externa foi possível. Entretanto, a calibração em meio aquoso apresentou-se inadequada para a análise [46].

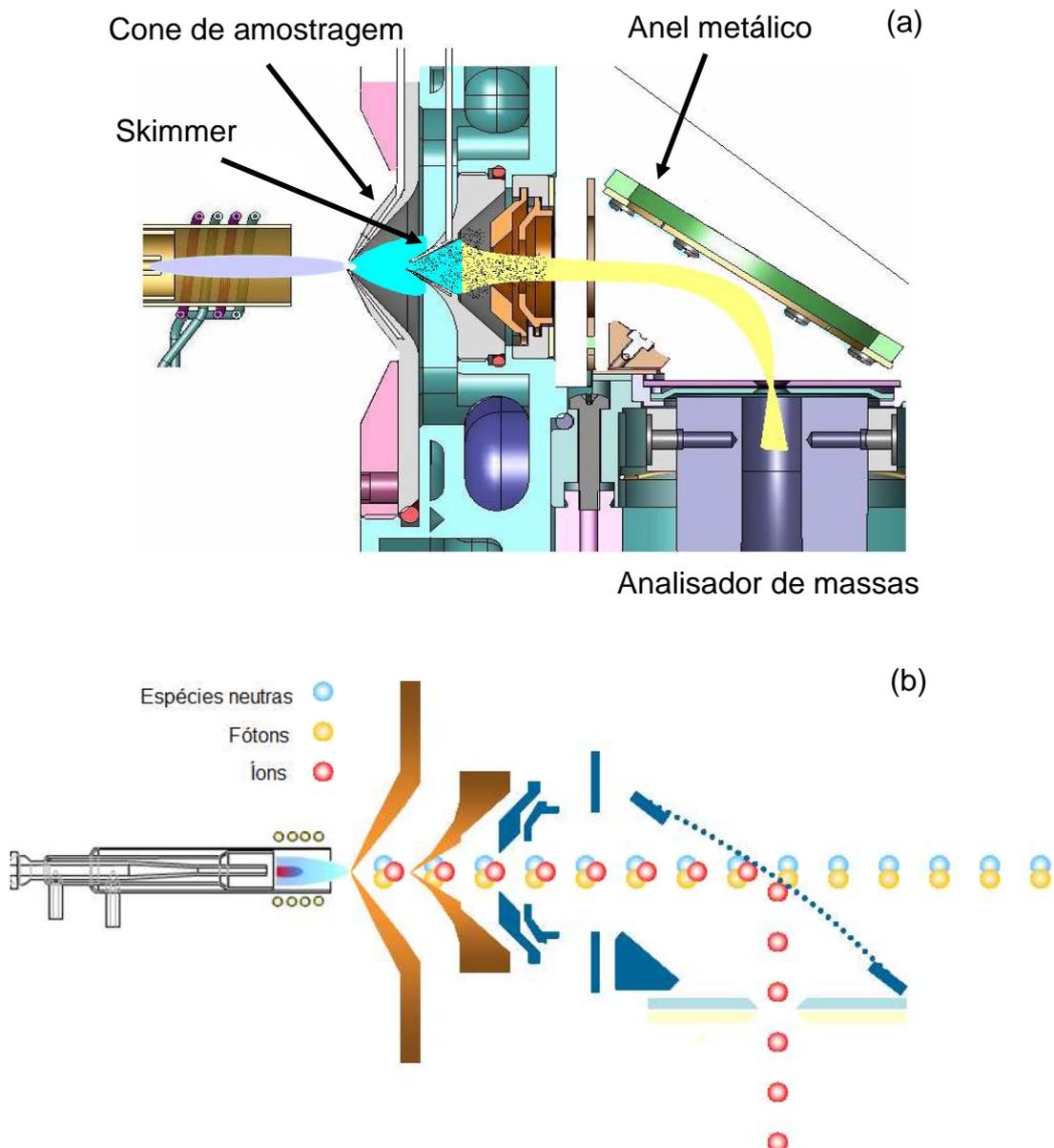


FIGURA 3.2.4 – Diagrama esquemático da interface 90° do ICP-MS Varian (a) e a representação da trajetória das espécies geradas no ICP (b) (Varian).

CAUMETTE *et al.* Investigaram a determinação de ^{107}Ag , ^{112}Cd , ^{53}Cr , ^{57}Fe , ^{202}Hg , ^{208}Pb , ^{120}Sn , ^{48}Ti , ^{51}V por ICP-MS, em derivados de petróleo utilizando um nebulizador de microfluxo com câmara de nebulização aquecida. A amostra foi

carregada por dois fluxos de xileno e duas bombas peristálticas, os quais encontravam com um fluxo de Ar + O₂ no interior da câmara de nebulização aquecida. Segundo os autores, o uso desse sistema de introdução de amostras proporcionou melhor sensibilidade, além da maior estabilidade do plasma decorrente da adição de O₂. Cabe ressaltar que, neste caso é necessário que calibração seja realizada com padrões orgânicos [47].

3.3 - Determinação de metais em amostras de biodiesel

Os estudos relacionados com o desenvolvimento de procedimentos para determinação de metais em amostras de combustíveis como a gasolina, diesel e outros derivados de petróleo encontram-se descritos na literatura, assim como em amostra de biodiesel. Porém, ainda são poucas as publicações que desenvolvem procedimentos para amostras de biodiesel.

Na Tabela 3.3.1 encontram-se listados os trabalhos publicados na literatura que utilizam métodos espectroanalíticos para análise inorgânica de biodiesel. Esses procedimentos configuram-se como alternativas ao procedimento recomendado pela legislação brasileira que faz o emprego de solventes potencialmente tóxicos e apresenta baixa estabilidade dos analitos em solução.

A determinação simultânea de Na, K, Ca, Mg e P em amostra de biodiesel foi primeiramente relatada em 2002 por EDLUND *et al.* usando ICP OES com detector de CCD e plasma radial, adicionando-se oxigênio na composição do plasma. As amostras foram previamente diluídas em querosene e a adição de óleo mineral foi realizada visando compatibilizar a matriz e, dessa forma, padrões orgânicos foram utilizados para o procedimento de calibração. Foi realizada a avaliação da adição de oxigênio na composição do plasma, tanto no gás auxiliar como no gás de formação, bem como na composição do gás de nebulização. Os resultados foram avaliados em função dos valores de SBR apresentados nas medidas de K (766,490 nm) e Na (588,995 e 589,592 nm). Verificou-se um significativo aumento de sensibilidade quando comparado com as condições convencionais de operação do ICP OES, principalmente, quando o oxigênio foi introduzido no gás de nebulização. Entretanto, a adição de oxigênio nos gases do ICP não promoveu significativa redução do sinal de fundo nas linhas de emissão dos elementos Cl (134,724 e 135,166 nm) e P (177,495 e 178,286 nm) [48].

TABELA 3.3.1 - Sumário dos métodos espectroanalíticos para a determinação inorgânica de biodiesel.

Ano	Analito	Técnica	Sistema de introdução da amostra	Preparo das amostras	Referência
2002	Ca, Cl, K, Mg, Na, P	ICP OES	Nebulizador tipo SeaSpray e câmara de nebulização de duplo-passo	Diluição em querosene	48
2007	Ag, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, PB, S, Sb, Si, Sn, Sr, Ti, V, Zn e W	ICP-MS com Sistema de Reação Octapolo	Nebulizador concêntrico operado sob efeito Venturi com tubo de aspiração de 0.2 mm i.d., e 1.5 mm i.d. de tubo central na tocha de quartzo	Diluição em querosene	58
2007	Ca, K, Mg, Na e P	ICP OES	Nebulizador concêntrico tipo K e câmara de nebulização resfriada	Diluição em etanol	49
2007	Na e K	F AES	Nebulização por efeito Venturi	Microemulsão	25
2008	Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, e P	ICP OES	Nebulizador pneumático e câmara de nebulização ciclônica (50 mL)	Emulsão	50
2008	Co, Cu, Fe, Mn, Ni e V	ETV-ICP-MS	Amostrador automático	Emulsão	59
2008	Na e K	F AAS	Nebulização por efeito Venturi	Microemulsão	51
2009	Na	F AES	Nebulização por efeito Venturi	Decomposição em mufla	54
2009	Cd, Cu, Ni e Pb,	GF AAS	Amostrador automático	Microemulsão e digestão com sistema de micro-ondas focalizado	57
2009	As	GF AAS	Amostrador automático	Microemulsão	55
2009	P	GF AAS	Amostrador automático para sólidos	Amostragem direta	56
2010	Ca e Mg	F AAS	Nebulização por efeito Venturi	Microemulsões	53
2010	Na, K, Ca e Mg	F AAS	Nebulização por efeito Venturi	Microemulsões	52

A determinação de Ca, K, Mg, Na e P em biodiesel a partir da simples diluição em etanol foi proposta em 2007 por SANTOS e colaboradores utilizando um ICP OES com configuração axial. O monitoramento dos sinais de ítrio empregado como padrão interno foi utilizado para compensar possíveis interferências de transporte. Além disso, adicionou-se oxigênio com a finalidade de diminuir o sinal de fundo. A partir dos ensaios de otimização multivariada das condições operacionais, foi observado que o aumento da potência de operação do plasma proporcionou um aumento significativo do sinal analítico do elemento P, pois a linha analítica não-ressonante monitorada estava associada a um duplete em 213,616 nm. Uma interferência espectral foi observada na linha de emissão do P em 214,914 nm, assim, com o aumento da potência, aumentou-se a energia do plasma e a população de elementos excitados e, conseqüentemente, foi aumentando o sinal analítico. Com relação aos parâmetros de operação tais como vazão do gás de nebulização e vazão do gás auxiliar do plasma, foi adotada uma condição de compromisso para todos os analitos. A adição de gás oxigênio na composição do gás auxiliar do plasma foi estudada e foi observado que este procedimento foi fundamental para a manutenção da estabilidade do plasma, para evitar a deposição de compostos de carbono na tocha, bem como, foi observado que a ausência deste gás provocou a extinção do plasma. Dessa forma, a vazão de oxigênio no gás auxiliar no plasma foi otimizada em 150 mL min⁻¹ e, nessa vazão, os analitos tiveram maiores intensidades de emissão [49].

SOUZA *et al.* também avaliaram a quantificação de Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na e P em biodiesel por ICP OES tanto com plasma axial quanto radial. As amostras foram emulsificadas formando um sistema óleo em água com Triton X-100 e HNO₃ e foi utilizado Y como padrão interno e padrões inorgânicos para calibração. Tal como esperado, foram observados limites de quantificação inferiores utilizando-se o plasma axial para a maioria dos analitos estudados. A exatidão do método proposto foi comprovada empregando-se testes de adição e recuperação para amostras de biodiesel de algodão, sebo, girassol, mamona, mistura de mamona e soja [50].

A quantificação de Na e K em amostras de biodiesel usando F AAS e o preparo de microemulsão foram investigados por JESUS e colaboradores. A formação da microemulsão foi otimizada pelos diagramas de fases, e a condição adotada constituiu-se no emprego de 57,6 % de n-pentanol ou n-butanol, 20 % de

biodiesel, 14,4 % de Triton X-100 e 8 % de água (NaCl ou KCl padrões inorgânicos em/ou ácido nítrico). A estabilidade da microemulsão durante 3 dias foi apontada como uma vantagem do procedimento, bem como o uso de padrões inorgânicos. Além disso, os autores observaram que os limites de detecção para K e Na foram inferiores aos obtidos pelos procedimentos descritos nas EN 14108 e EN 14109 [51].

A determinação de Ca, Mg, Na e K foi realizada em F AAS a partir das amostras microemulsificadas em meio de propanol e a estabilidade garantida no período de 15 dias. Para calibração, os autores utilizaram padrões organometálicos uma vez que as microemulsões possibilitam o emprego de padrões inorgânicos ou organometálicos. Com a finalidade de demonstrar a exatidão do procedimento desenvolvido, LYRA *et al.* compararam os resultados com os obtidos com o procedimento recomendado pela legislação brasileira [52]. De forma similar, JESUS *et al.* estudaram a determinação de Ca e Mg em F AAS, entretanto, as microemulsões foram preparadas em meio de n-butanol e n-pentanol [53].

A técnica de espectrometria de emissão atômica em chama (F AES) foi empregada para a quantificação de K e Na em amostras de biodiesel por CHAVES *et al.* Os autores prepararam as amostras na forma de microemulsão a partir de 0,5 g de biodiesel, 0,4 mL de solução de Cs 5 % $m v^{-1}$, 100 μL de ácido clorídrico, e adição de n-propanol até o volume final de 10 mL. A exatidão do método proposto foi comprovada comparando-se com os resultados obtidos em ICP OES com adição de gás oxigênio na composição do gás auxiliar do plasma, com a diluição da amostra em etanol e com o uso do padrão interno Y [25].

Alternativamente, OLIVEIRA e colaboradores empregaram a técnica de FAES para a determinação de Na a partir das amostras decompostas por via seca, em mufla. O procedimento de preparo de amostra proposto recomenda o aquecimento de 0,5 g de amostra contida em um cadinho, por 1 h a 250°C e, em seguida, realização de aumento gradual da temperatura até 600 °C, aquecendo-se por mais 4 h. Após o resfriamento, as amostras foram redissolvidas em HNO₃ 1 % ($v v^{-1}$). O procedimento mostrou-se vantajoso em função da simplicidade e baixo custo, além da calibração com padrões inorgânicos. A exatidão do método foi comprovada a partir de testes de adição e recuperação em amostras de biodiesel de algodão, girassol, sebo bovino e soja [54].

A técnica de espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) foi empregada em alguns trabalhos publicados na literatura [55-57].

VIEIRA *et al.* desenvolveram um procedimento para a determinação de As em amostras de biodiesel e óleos vegetais previamente emulsificados em meio de n-propanol e HNO₃ com o uso de Pd como modificador químico. A calibração foi primeiramente avaliada com uma diluição da amostra de 10 vezes, entretanto, os coeficientes angulares das curvas de adição de analito mostraram-se significativamente diferentes, inviabilizando, dessa forma, a adoção do procedimento de calibração externa. Alternativamente, a diluição da amostra de 100 vezes possibilitou a calibração externa tanto com padrões inorgânicos como padrões organometálicos [55].

A determinação de P utilizando a técnica GF AAS, utilizando-se um acessório para a amostragem de amostras sólidas foi reportada em 2009 por LYRA e colaboradores. Nesse trabalho, a amostra foi pesada sobre uma plataforma (5 mg) e então, 20 µL de solução contendo Pd 1500 µg mL⁻¹, HNO₃ 0,1 % (v v⁻¹) e Triton X-100 0,025 % (v v⁻¹) foram depositados sobre a mesma. A calibração foi realizada aumentando-se as massas de solução de P (100 µg mL⁻¹ em HNO₃ 0,2 % (v v⁻¹)) [56].

LOBO e colaboradores ajustaram as condições experimentais de forma univariada e, também, utilizando planejamentos fatoriais, para a obtenção das temperaturas ótimas de pirólise e atomização, para a otimização do procedimento de preparo de amostras (microemulsão e digestão ácida), bem como para a seleção do modificador químico (W ou Pd + Mg). Os autores concluíram que o uso do planejamento fatorial diminuiu o número de ensaios necessários para a otimização e facilitou a interpretação dos dados [57].

A análise direta de vários elementos em amostra de biodiesel por espectrometria de massas acoplada ao plasma induzido (ICP-MS) foi reportada por WOODS e FRYER. É importante ressaltar que neste estudo, o biodiesel foi apenas solubilizado com querosene e os padrões para calibração eram organometálicos. Com relação ao ICP-MS utilizado durante o desenvolvimento deste estudo, o equipamento foi um ICP-MS com sistema ORS, (do inglês *octopole reaction system*, Agilent) que consiste em um octapolo dentro de uma pequena cela reacional que atua como um guia de íons localizado entre as lentes iônicas e o analisador de massas. Foi realizada a avaliação do uso de gás He no interior desta cela que atua como gás colisional e H₂ como gás reacional, com a finalidade de diminuir ou eliminar algumas interferências poliatômicas, como as promovidas pelos íons

poliatômicos $^{14}\text{N}_2^+$, $^{40}\text{Ar}^1\text{H}^+$ e $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ que dificultam as medidas dos isótopos $^{28}\text{Si}^+$, $^{41}\text{K}^+$ e $^{75}\text{As}^+$, respectivamente. Além disso, a determinação de $^{32}\text{S}^+$ é altamente influenciada pela presença de $^{16}\text{O}_2^+$ no sistema. Dessa forma, os melhores resultados foram obtidos com a utilização de gás Xe no interior da cela. Cabe ressaltar também, que neste trabalho foi utilizada uma mistura de Ar e O_2 na proporção de 50 % no *sheath gas* (gás carregador) com a finalidade de superar algumas interferências de carbono e evitar a condensação de seus compostos na interface e/ou nas lentes iônicas. WOODS e FRYER fizeram medidas sucessivas de todos os isótopos de interesse durante um período de 10 h e verificaram uma boa repetibilidade mesmo em uma razão massa/carga baixa, que pode ser altamente influenciada pelo efeito de carga espacial, variando de 1,3 % para $^{75}\text{As}^+$ a 6,4 % para $^{10}\text{B}^+$ [58].

Um sistema de vaporização eletrotérmica (ETV) acoplado ao ICP-MS foi utilizado para a determinação de Co, Cu, Fe, Mn, Ni e V em amostras de biodiesel e diesel. O número de analitos determinados é reduzido quando é realizado o acoplamento ETV-ICP-MS em função da dificuldade de sincronização do tempo de geração da nuvem que contém os analitos e a aquisição de sinais para as diferentes razões massa-carga. Nesse trabalho, as amostras foram introduzidas sob a forma de emulsão e foram otimizadas as condições de operação do ICP-MS bem como o programa de aquecimento do ETV, adotando-se uma condição de compromisso para todos os analitos. Para a calibração, não foram observadas diferenças significativas de sensibilidade para as curvas de calibração obtidas tanto em meio aquoso como em meio de óleo mineral e padrões aquosos. Entretanto, não foi observada exatidão para o procedimento analítico utilizando-se calibração em meio aquoso e, também, mediante a análise do material certificado de óleo combustível NIST 1634c. Alternativamente, foi observado que o emprego do ^{103}Rh como padrão interno promoveu a equalização das diferenças de transporte e de matriz, possibilitando a calibração em meio aquoso, e os resultados obtidos das análises do material certificado foram então comparáveis e aceitáveis [59].

Capítulo 4

MATERIAL E MÉTODOS

4 - MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 - Instrumentação e condições experimentais

4.1.1 - Instrumentação e condições experimentais em F AAS

Um espectrômetro de absorção atômica com atomização em chama sequencial, FS-F AAS, (Varian AA240, Metuchen, Austrália) alimentado com acetileno 99,8 % e óxido nitroso 99,5 %, (White Martins, São Paulo, Brasil) foi utilizado. Como fonte de radiação, uma lâmpada de catodo oco dos elementos cálcio/magnésio e uma segunda lâmpada de zinco foram empregadas nas determinações dos respectivos analitos. A chama ar/acetileno foi utilizada para as determinações de Mg e Zn e uma chama óxido nitroso/acetileno para determinações de Ca. A composição da chama foi avaliada a partir das medidas preliminares de Ca, Mg e Zn em microemulsões considerando-se os sinais de absorbância. As condições de operação das lâmpadas de catodo oco e a composição da chama empregada para as determinações dos analitos estão apresentados na Tabela 4.1.1.1.

TABELA 4.1.1.1 - Condições operacionais para medidas por F AAS.

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Corrente elétrica (mA)	Resolução espectral (nm)	Composição da chama	
				Ar/C ₂ H ₂ (L min ⁻¹)	N ₂ O/C ₂ H ₂ (L min ⁻¹)
Ca	422,7	7,0	0,5	-	10,24/6,35
Mg	285,2	7,0	0,5	13,5/2	-
Zn	213,9	5,0	1,0	13,5/2	-

Para as determinações de zinco e magnésio faz-se necessário a utilização de corretor de fundo com lâmpada de deutério considerando a possível formação de espécies moleculares devido à combustão incompleta de compostos de carbono oriundo das microemulsões preparadas em meio de propanol em chamas ar-C₂H₂ ou N₂O-C₂H₂. Entretanto, para as determinações de cálcio essa estratégia

de correção de sinal de fundo não foi adotada uma vez que o sistema de correção com lâmpada de deutério é ineficiente em comprimentos de onda acima de 350 nm.

Os sinais analíticos para os sistemas de introdução da amostra por aspiração contínua (AC) e aspiração discreta (AD) foram obtidos em altura e área de pico, respectivamente.

Para a aspiração discreta em F AAS uma ponteira de micropipeta automática com capacidade de 1000 μL foi conectada na tubulação do nebulizador pneumático através de um capilar de politetrafluoroetileno (PTFE) e fixada em uma haste, como mostrado na Figura 4.1.1.1. Assim, um volume fixo de amostra (microemulsão) foi introduzido no espectrômetro com o auxílio de uma micropipeta automática.



FIGURA 4.1.1.1 – Ilustração do sistema de aspiração discreta.

É importante ressaltar que as determinações de Mg e Zn com AC foram realizadas de forma sequencial, fator que favorece a frequência analítica, diferentemente das medidas realizadas com AD. Usando-se AD são obtidos sinais transientes e, conseqüentemente, se as medidas forem realizadas de forma sequencial, o tempo de integração do sinal para cada analito seria diminuído. Por exemplo, com a introdução de 300 μL de microemulsão o sinal transiente tem duração de 5 s. Se as medidas forem sequenciais para Mg e Zn, o tempo de

integração para cada analito seria de 2,5 s e, portanto, ocorreria uma deterioração da sensibilidade.

4.1.2 - Instrumentação e condições experimentais em ICP OES

Todas as medidas de emissão atômica dos analitos foram realizadas em um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, ICP OES (Vista AX – CCD Simultaneous, Varian, Mulgrave, Austrália) equipado com detector de estado sólido (CCD – dispositivo de carga acoplada). Utilizou-se um controlador de fluxo adicional de oxigênio (AGM-1, Varian) para a adição desse gás (Oxigênio 99,99%, White Martins, São Paulo, Brasil) à composição do gás auxiliar do plasma. A vazão do gás foi controlada por um fluxímetro. (Figura 4.1.2.1).

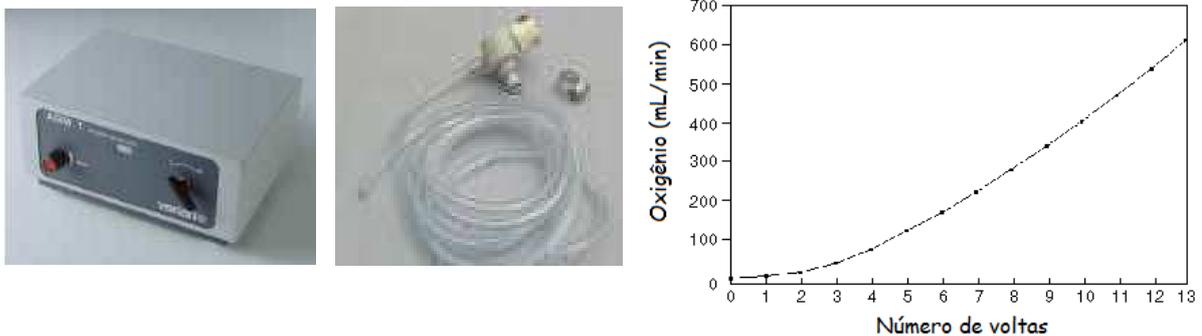


FIGURA 4.1.2.1 – Sistema de introdução de gás oxigênio na composição do gás auxiliar do plasma e o gráfico de volume de gás introduzido em função do número de voltas selecionadas (Varian).

Acessórios como nebulizador concêntrico e câmara de nebulização ciclônica de vidro foram utilizados e estão representados abaixo na Figura 4.1.2.2, além disso, uma tocha desmontável com tubo central com diâmetro interno igual a 0,8 mm foi empregada no decorrer de todos os experimentos realizados em ICP OES.

Previamente às medidas, a zona de observação do plasma foi automaticamente otimizada com auxílio do programa de controle do equipamento o qual utiliza como parâmetro o monitoramento da intensidade de emissão no comprimento de onda 257,610 nm com uma solução contendo 5 mg L⁻¹ de Mn. Além disso, a calibração do detector foi realizada com uma solução multielementar

contendo 5 mg L^{-1} de Al, As, Ba, Cd, Co, Cu, Cr, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Sr e 50 mg L^{-1} de K.

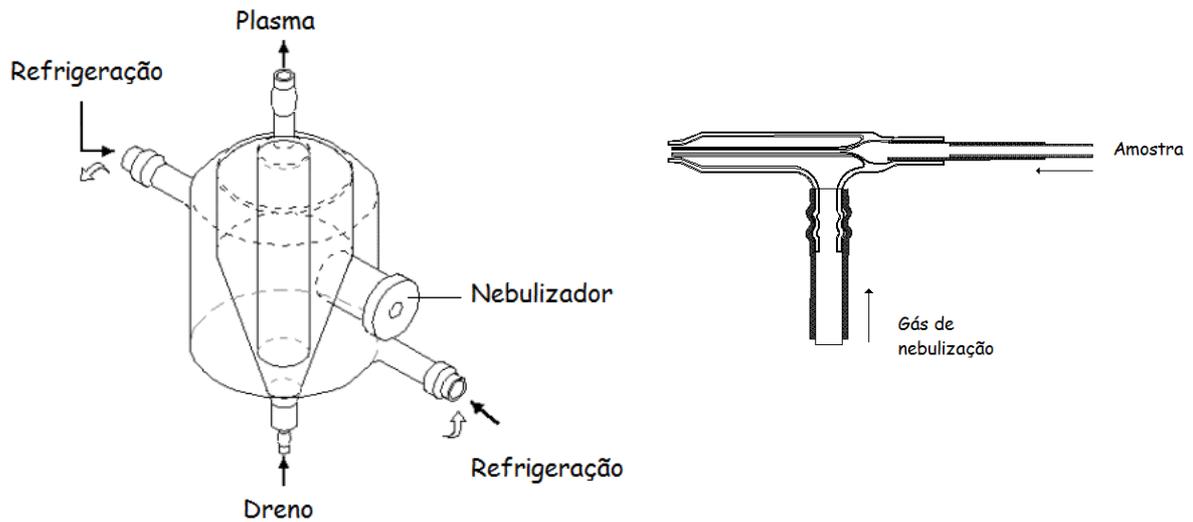


FIGURA 4.1.2.2 – Sistema de introdução de amostras constituído de uma câmara de nebulização do tipo ciclônica e um nebulizador concêntrico (Varian).

Na Tabela 4.1.2.1 encontram-se os parâmetros instrumentais do ICP OES para análise inorgânica de microemulsões de biodiesel e as linhas de emissão utilizadas neste trabalho estão apresentadas na Tabela 4.1.2.2.

TABELA 4.1.2.1 - Condições operacionais do ICP OES com configuração axial.

Parâmetro	Condição Operacional
Gerador de rádio-frequência (MHz)	40
Diâmetro interno da tocha (mm)	0,8
Potência de rádio-frequência (kW)	1,4
Tempo de integração de sinal (s)	1,0
Replicatas	3
Vazão dos gases	
Externo (L min^{-1})	15,0
Intermediário (L min^{-1})	1,5
Gás de nebulização (L min^{-1})	0,7

TABELA 4.1.2.2 - Elementos e respectivos comprimentos de ondas utilizados.

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Elemento	Comprimento de onda (nm)
Ca (II)	317,933	Na (I)	568,263
Ca (II)	393,366	Na (I)	568,821
Ca (II)	396,847	Na (I)	588,995
Ca (I)	422,673	Na (I)	589,592
K (I)	404,414	P (I)	177,434
K (I)	404,721	P (I)	178,222
K (I)	766,491	P (I)	213,618
K (I)	769,897	P (I)	214,914
Mg (II)	279,553	S (I)	178,165
Mg (II)	279,800	S (I)	180,669
Mg (II)	280,270	S (I)	181,972
Mg (I)	285,213	S (I)	182,562

4.1.3 - Instrumentação e condições experimentais em ICP-MS

Um espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado, ICP-MS (820-MS Varian, Mulgrave, Austrália) equipado com amostrador automático SPS3 e um controlador de fluxo adicional de oxigênio (AGM-1, Varian) para a adição de oxigênio (99,99%, White Martins, São Paulo, Brasil) na composição do gás auxiliar do plasma foi utilizado. Esse é o mesmo dispositivo usado para as medidas em ICP OES.

Considerando a introdução de solventes orgânicos em ICP, foram empregados nebulizador concêntrico e câmara de nebulização de duplo passo refrigerada (Scott type), ambos de perfluoroacetato (PFA), representados na Figura 4.1.3.1, bem como tocha com tubo central de platina com diâmetro interno igual a 2,0 mm.



FIGURA 4.1.3.1 – Sistema de introdução de amostras constituído de uma câmara de nebulização de duplo passo (Scott) e um nebulizador concêntrico, ambos de PFA (Varian).

O emprego desses acessórios é relevante considerando que o objetivo é evitar a introdução de elevada quantidade de solvente orgânico no plasma, uma vez que a câmara refrigerada favorece a condensação de solventes orgânicos. Esse dispositivo também aperfeiçoa a estabilização do plasma e evita a extinção do mesmo quando introduzindo soluções em meio de solvente orgânico. As condições instrumentais e de operação estão sumarizadas na Tabela 4.1.3.1.

Previamente às medidas, a sensibilidade do equipamento e a formação de dupla carga e de óxidos foram avaliadas monitorando-se as intensidades de sinal dos íons M^+ da solução de calibração $5 \mu\text{g L}^{-1}$ com elementos de baixa a alta razão massa/carga (Ba, Be, Ce, Co, In, Mg, Pb, Th e Tl) e das razões entre $\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}^+$ e CeO^+/Ce^+ , respectivamente, sendo essas sempre menores que 3 %. É importante ressaltar que esses percentuais de formação de óxidos e de carga dupla foram obtidos sem a utilização de gás oxigênio na composição do gás auxiliar do plasma.

TABELA 4.1.3.1 - Condições operacionais para as medidas por ICP-MS

Parâmetro	Condição operacional
Gerador de rádio-frequência (MHz)	27
Diâmetro interno da tocha (mm)	2,0
Potência de rádio-frequência (kW)	1,4
Pontos por pico	2
Scans/replicata	20
Replicatas/amostras	5
Dwell time (ms)	10
Vazão dos gases	
Externo (L min ⁻¹)	18
Intermediário (L min ⁻¹)	1,8
Sheath gás (L min ⁻¹)	0,15
Gás de nebulização (L min ⁻¹)	0,90
Temperatura da câmara de nebulização (° C)	- 2
Cones de amostragem e skimmer	Ni

4.2 - Reagentes e soluções analíticas

Todas as soluções foram preparadas utilizando reagentes de grau analítico (PA). A água utilizada foi previamente destilada e posteriormente desionizada obtida a partir de um sistema Milli-Q[®] (Millipore, Bedford, MA, EUA) com resistividade de 18,2 MΩ cm. Com o objetivo de evitar contaminação por metais, frascos de vidro e polipropileno foram lavados e mantidos em banho ácido de HNO₃ 10 % (v v⁻¹) durante 24 h e posteriormente lavados com água desionizada previamente ao uso.

Para o preparo das microemulsões, HNO₃ (Merck, Darmstadt, Alemanha) foi previamente purificado utilizando um sistema de destilação abaixo da temperatura de ebulição (Milestone, Sorisole, Itália). Polioxietileno (10) octilfenil éter (Triton X-100) (Acros, New Jersey, EUA), n-propanol e óleo mineral leve (Tedia, Rio de Janeiro, Brasil) foram utilizados sem purificação prévia. Soluções de referência

de padrões inorgânicos de Ca, Cd, Co, Cu, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Ti e Zn (Tec-Lab, Hexis, São Paulo, Brasil) foram preparadas por diluições apropriadas a partir de soluções estoque contendo 1000 mg L⁻¹.

4.3 - Preparo das microemulsões

Com o objetivo de preparar uma microemulsão estável, transparente e homogênea, foram adicionados 0,25 mL de HNO₃ 20% (v v⁻¹) e 0,25 mL de Triton X-100 a 0,5 mL de biodiesel em um frasco de polipropileno com capacidade de 15 mL. O volume foi ajustado para 5,0 mL usando n-propanol ou etanol. Finalmente, a mistura foi homogeneizada utilizando um agitador do tipo vórtex (Thermolyne type 37600 mixer, Dubuque, EUA) por 2 min.

O mesmo procedimento foi adotado para a calibração. Contudo, foram adicionados 100 µL de óleo mineral para a compatibilização de matriz e pequenos volumes de soluções padrão dos analitos para evitar a desestabilização da microemulsão.

Finalmente, é importante enfatizar a necessidade da aspiração de solução de Triton X-100 2 % (v v⁻¹) entre cada aspiração de amostras visando evitar efeitos de memória.

4.4 - Amostras

As amostras de biodiesel B100 empregadas neste estudo foram gentilmente fornecidas pelo Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM). Essas amostras de biodiesel foram sintetizadas através da catálise básica em escala laboratorial a partir de diferentes oleaginosas, como dendê, mamona, mistura de palmáceas e soja. Uma amostra de origem desconhecida também foi empregada neste estudo. Estas amostras foram armazenadas em geladeira durante todo o período de estudo.

Capítulo 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 - Determinação de Ca, Mg e Zn por F AAS

Previamente aos estudos de desenvolvimento analítico alguns fatores foram avaliados, como a composição das microemulsões, a composição da chama e o uso de supressores de ionização.

Diferentes composições de microemulsões foram preparadas, com diferentes proporções de fase aquosa, oleosa e co-solvente (etanol ou n-propanol) considerando trabalhos prévios na literatura [25,51]. Porém, é importante ressaltar que nenhuma dessas microemulsões eram compostas de n-propanol ou etanol, Triton X-100, HNO₃ e amostra. Entretanto, pequenas variações na composição, em especial, um pequeno aumento no volume da fase aquosa, causavam instabilidade e turvação, descaracterizando, portanto, as microemulsões. Assim, todos os experimentos a seguir foram realizados com microemulsões com a seguinte composição: 10:5:5:80 (v v⁻¹), respectivamente, biodiesel, Triton X-100, HNO₃ 20% (v v⁻¹) e etanol ou n-propanol.

O experimento para avaliação da composição química da chama faz-se necessário considerando que as microemulsões são misturas que apresentam elevados teores de compostos de carbono e produzem chamas ricas em combustíveis e, conseqüentemente, deve-se avaliar o efeito da proporção de ar/combustível [7].

Com a aspiração contínua de uma microemulsão contendo 0,5 mg L⁻¹ de Ca, Mg e Zn iniciaram-se as medidas com a composição da chama recomendada pelo fabricante. Portanto, para as medidas de Ca, o emprego de chama mais quente e energética, N₂O/C₂H₂, é recomendado devido à facilidade de formação de óxidos de Ca em chamas menos energéticas. Entretanto, não foram observadas variações significativas dos sinais dos analitos (Ca, Mg e Zn) quando chamas mais oxidantes em diferentes proporções foram empregadas. Assim, todos os experimentos descritos a seguir foram realizados com a composição da chama recomendada pelo fabricante (Tabela 4.1.1.1).

Por fim, o uso de supressor de ionização foi avaliado com a adição de CsCl 2 % (m v⁻¹) nas microemulsões, uma vez que com o emprego de chama N₂O/C₂H₂ para as determinações de Ca pode favorecer a ionização do mesmo.

Entretanto, não foram observadas variações significativas no sinal de absorvância do elemento Ca com e sem a adição de CsCl 2 % (m v⁻¹). Assim, nos experimentos posteriores o supressor de ionização não foi utilizado.

5.1.1 - Avaliação da estabilidade das microemulsões

A estabilidade das microemulsões é um parâmetro importante nas análises químicas. Portanto, para a avaliação desse parâmetro, microemulsões de biodiesel produzidas com óleo de soja foram preparadas tanto em meio de etanol quanto em meio de n-propanol. Foram adicionados 1,0 mg L⁻¹ de Ca, Mg e Zn em cada uma dessas microemulsões e a estabilidade dos analitos foi monitorada a partir dos sinais de absorvância utilizando AC. O período de monitoramento foi de 8 h com intervalos de 1 h entre cada medida. A Figura 5.1.1.1 demonstra a estabilidade dos elementos Ca, Mg e Zn representada pela variação em porcentagem de recuperação, sendo que os valores de absorvância obtidos no tempo zero foram considerados como 100%.

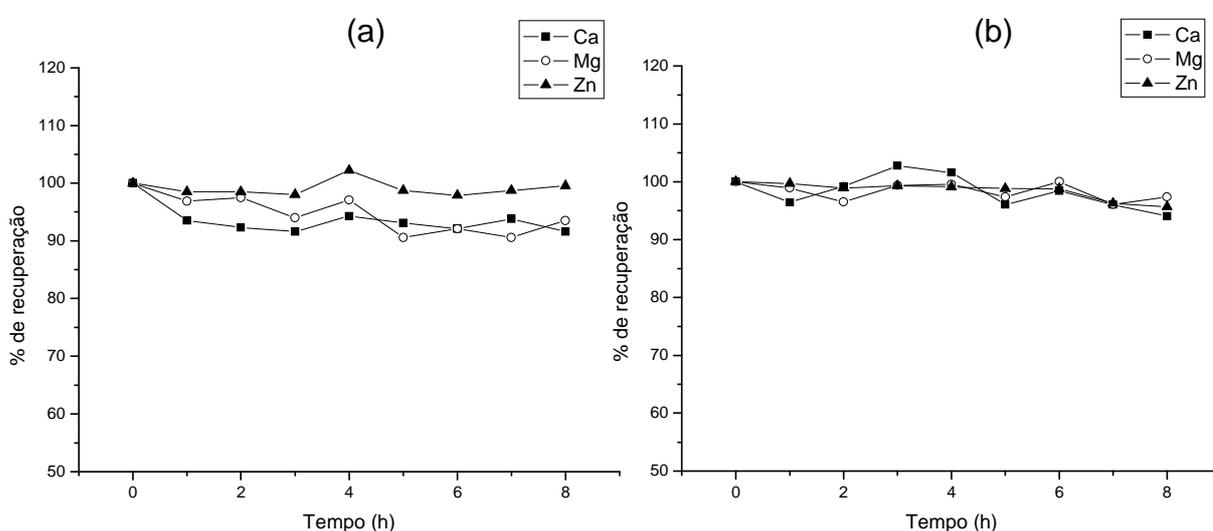


FIGURA 5.1.1.1 – Percentuais de recuperação em função do tempo de Ca, Mg e Zn para as microemulsões em meio de etanol (a) e em meio de n-propanol (b).

As variações dos percentuais de recuperação foram inferiores a 10% durante o período monitorado, o que indica estabilidade suficiente para a determinação de Ca, Mg e Zn empregando o preparo das microemulsões de

biodiesel para análises de rotina. Além disso, um teste foi realizado após 24 h e foi observada uma boa estabilidade das microemulsões preparadas tanto em meio de etanol quanto em meio de n-propanol e bons percentuais de recuperação também foram observados, variando de 93 a 112 %, considerando todos os analitos avaliados neste estudo.

5.1.2 - Avaliação do efeito de matriz

Com a finalidade de avaliar possíveis efeitos de matriz devido à elevada concentração de compostos de carbono e a diferentes propriedades físico-químicas das microemulsões devido às amostras de biodiesel serem produzidas a partir de diferentes fontes oleaginosas, foi empregado o método das adições de padrão em amostras de biodiesel de dendê, mamona, misturas de palmáceas e soja. Os coeficientes angulares obtidos com a aspiração contínua das microemulsões preparadas em meio de etanol e n-propanol estão sumarizados na Tabela 5.1.2.1.

TABELA 5.1.2.1 - Coeficientes angulares ($L\ mg^{-1}$) das curvas obtidas pelo método das adições de padrão em microemulsões preparadas em meio de n-propanol e etanol por meio de aspiração contínua.

Amostra	Etanol			N-propanol		
	Ca	Mg	Zn	Ca	Mg	Zn
Dendê	0,26	0,60	0,19	0,22	0,76	0,30
Mamona	0,29	0,84	0,41	0,22	0,71	0,31
Misturas de palmáceas	0,34	0,80	0,29	0,29	0,70	0,31
Soja	0,36	0,76	0,32	0,30	0,80	0,31

A partir desses resultados pode-se verificar que as variações dos coeficientes angulares das curvas analíticas obtidas com o método das adições de

padrão em microemulsões de biodiesel de dendê, mamona, misturas de palmáceas e soja são significativas, em especial para as microemulsões preparadas em meio de etanol. As variações dos coeficientes angulares para as curvas analíticas obtidas a partir de microemulsões preparadas em meio de etanol foram iguais a 38, 40 e 115 % para os elementos Ca, Mg e Zn, respectivamente, aspecto que evidencia elevado efeito de matriz.

Apesar do efeito de matriz ser evidente para as microemulsões preparadas em meio de etanol, o método das adições de padrão pode ser empregado na determinação de Ca, Mg e Zn em amostras de biodiesel.

Esse efeito de matriz apresentou-se menos significativo em microemulsões preparadas em meio de n-propanol, possivelmente pelo fato de o n-propanol apresentar um carbono a mais em sua estrutura, o que o torna mais apolar que o etanol, favorecendo assim a interação entre o solvente e o óleo. Portanto, as diferenças de viscosidade oriundas das diferentes fontes oleaginosas utilizadas na produção do biodiesel são minimizadas, contribuindo assim para minimizar as interferências de transporte. Outras diferenças nas características físicas também devem ser consideradas para etanol e n-propanol, respectivamente, ponto de ebulição (78,3 e 97,1 °C) e viscosidade (1,20 e 2,26 cP).

Entretanto, a introdução de amostra por aspiração contínua apresentou coeficientes angulares relativamente baixos, o que implica em baixa sensibilidade. Portanto, com o objetivo de melhorar a sensibilidade do método, foi avaliada a introdução discreta como alternativa de introdução das microemulsões de biodiesel em meio de n-propanol em F AAS.

5.1.3 - Avaliação da introdução discreta e compatibilização de matriz

A introdução discreta, AD, de microemulsões de biodiesel em F AAS configura-se como uma alternativa para a introdução de amostras uma vez que volumes discretos de amostra são introduzidos no espectrômetro.

A aquisição de sinal analítico com o uso da aspiração contínua é realizada em altura de pico, uma vez que a amostra é aspirada continuamente para o interior do F AAS. Alternativamente, a introdução discreta de amostras gera sinais transientes, o que requer a aquisição de sinal analítico em área de pico. Essa

diferença de aquisição de sinais proporciona maior sensibilidade analítica, que pode ser observada com a avaliação dos coeficientes angulares das curvas de calibração [60].

Dentre as vantagens do procedimento de introdução de amostras utilizando nebulização discreta em comparação com a nebulização contínua, está a obtenção de maior precisão das medidas, considerando que pequenas variações nos sinais analíticos não afetam os valores de absorbância integrada. Outra vantagem da aspiração discreta sobre a aspiração contínua está na maior eficiência de transporte da microemulsão, o que viabiliza a obtenção de maiores sensibilidades.

Além do aumento da sensibilidade, a introdução discreta da amostra requer menor volume de amostra, diminui o tempo de limpeza do sistema de introdução da amostra, evita entupimento do capilar do nebulizador do F AAS e depósitos de compostos de carbono no queimador, o que favorece as determinações de Ca, Mg e Zn em biodiesel empregando a formação das microemulsões preparadas em meio de n-propanol.

O volume de microemulsão introduzido com micropipeta foi variado de 100 a 500 μL . Verificou-se que com o aumento do volume introduzido o sinal analítico em área de pico aumentou proporcionalmente. A introdução de um volume de 300 μL foi mais adequada considerando-se a repetibilidade e a magnitude do sinal de fundo.

Na Tabela 5.1.3.1 estão apresentados os coeficientes angulares obtidas com o método das adições de padrão tanto para a aspiração discreta (AD) quanto para a aspiração contínua (AC). Também estão apresentados os coeficientes angulares das curvas analíticas obtidas com óleo mineral utilizado para a compatibilização de matriz.

Os coeficientes angulares das curvas obtidas com o método das adições de padrão em biodiesel de dendê, mamona, misturas de palmáceas e soja apresentaram diferenças menores que 15 % quando comparados com as curvas de calibração utilizando óleo mineral e AD. Infere-se desse resultado a viabilidade do uso de compatibilização de matriz na calibração para a determinação de Ca, Mg e Zn em biodiesel utilizando microemulsões preparadas em meio de n-propanol e AD em F AAS. Ou seja, pode-se concluir que a adição de 100 μL de óleo mineral às

soluções analíticas de calibração possibilitou simular adequadamente as características físicas da matriz de biodiesel.

Melhores sensibilidades foram observadas com o emprego da aspiração discreta. De acordo com os maiores coeficientes angulares apresentados para a aspiração discreta de microemulsões de diferentes amostras de biodiesel empregando a nebulização discreta, as sensibilidades foram 2,6 a 3,9 vezes maiores para Ca, 6,3 a 8,1 vezes para Mg e 6,8 a 7,5 vezes maiores para Zn em comparação com o procedimento de nebulização contínua. Para a introdução de microemulsões preparadas em óleo mineral via nebulização discreta as sensibilidades foram 2,5, 6,1 e 7,0 vezes maiores para Ca, Mg e Zn respectivamente, em comparação com a nebulização contínua. Os menores aumentos de sensibilidade foram observados para o elemento Ca.

TABELA 5.1.3.1 - Coeficientes angulares das curvas analíticas obtidos pelos métodos de adições de analito (biodiesel) e calibração externa (óleo mineral) a partir de microemulsões em meio de n-propanol.

Amostra	Ca		Mg		Zn	
	AC	AD	AC	AD	AC	AD
Dendê	0,22	0,66	0,76	5,22	0,30	2,13
Mamona	0,22	0,85	0,71	5,58	0,31	2,12
Óleo mineral	0,30	0,76	0,85	5,22	0,34	2,41
Misturas de palmáceas	0,29	0,78	0,70	5,67	0,31	2,31
Soja	0,30	0,86	0,80	5,03	0,31	2,27

* Aspiração contínua (AC) expresso em mg L^{-1} e aspiração discreta (AD) de $300 \mu\text{L}$ de microemulsão expresso em $\text{mg L}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Considerando que a aspiração discreta manual pode eventualmente causar a obtenção picos irregulares de absorbância, a introdução de amostra pode ser realizada com o auxílio de uma bomba peristáltica e um injetor comutador para a obtenção de maior precisão das medidas. Entretanto, o procedimento de introdução discreta manual foi adotado pela simplicidade de implementação em laboratórios de rotina.

Avaliando apenas a etapa de introdução de amostras, o tempo requerido para essa etapa é maior comparativamente ao uso do procedimento de aspiração contínua. Entretanto, o uso de aspiração discreta associada com o uso de análise direta de biodiesel na forma das microemulsões consome menor tempo de análise total do que procedimentos que requerem a completa mineralização da amostra em sistema de digestão ácida e associada com o procedimento de aspiração discreta. Neste sentido, todos os experimentos posteriores como avaliação das características analíticas e da exatidão do procedimento foram realizados com o emprego da aspiração discreta.

Na Figura 5.1.3.1 estão apresentados os perfis dos sinais analíticos para as determinações de Ca, Mg e Zn obtidos com a introdução de 300 μL das microemulsões preparadas em meio de n-propanol utilizando óleo mineral. As concentrações utilizadas para a obtenção desses sinais foram 0,05 a 0,25, 0,01 a 0,05 e 0,05 a 0,25 mg L^{-1} , para Ca, Mg e Zn representados por a, b e c, respectivamente.

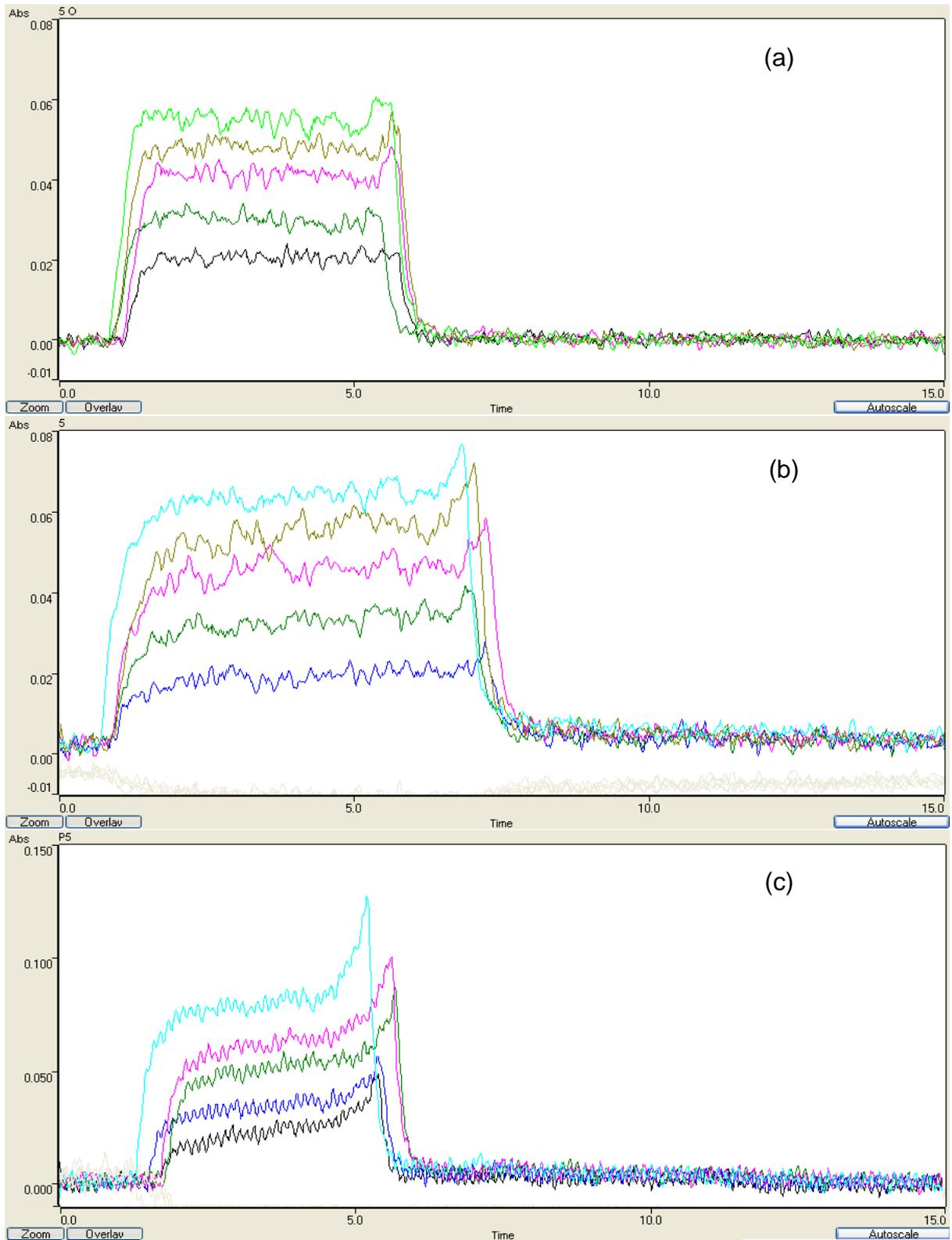


FIGURA 5.1.3.1 - Perfis dos sinais analíticos obtidos para Ca, Mg e Zn representados por a, b e c, respectivamente. No eixo y estão apresentados os sinais em absorbância e no eixo x o tempo representado em segundos.

5.1.4 - Desempenho analítico e avaliação da exatidão do procedimento proposto

Alguns parâmetros foram utilizados para a avaliação do desempenho analítico do procedimento desenvolvido, tais como limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ). Os limites de detecção e de quantificação foram calculados segundo as recomendações da IUPAC, União Internacional de Química Pura e Aplicada:

$$LOD = \frac{3 \times std_{branco}}{m} \qquad LOQ = \frac{10 \times std_{branco}}{m}$$

onde m é o coeficiente de correlação angular da curva de calibração e std_{branco} é o desvio padrão de 10 medidas do branco.

A precisão do procedimento, determinado como desvio padrão relativo (RSD), foi obtida baseada em 10 replicatas independentes com baixa e alta concentração de cada analito. Na Tabela 5.1.4.1 estão apresentados os valores de LOQ expressos em mg por litro de biodiesel e a precisão do procedimento empregando a aspiração discreta em cada uma das concentrações dos elementos apresentados.

TABELA 5.1.4.1 - Limites de quantificação e desvios padrão relativos obtidos pelo procedimento desenvolvido.

Elemento	Valor máximo exigido pela ANP (mg kg ⁻¹)	LOQ (mg L ⁻¹)	Concentração na microemulsão (mg L ⁻¹)	RSD (%)
Ca	5	0,36	0,05	4,0
			0,20	1,5
Mg	(Ca + Mg)	0,10	0,01	2,2
			0,04	1,1
Zn	Não estabelecido	0,28	0,04	5,7
			0,10	2,2

Com o objetivo de avaliar a exatidão do método proposto empregando a aspiração discreta para as determinações de Ca, Mg e Zn em diferentes amostras

de biodiesel (dendê, mamona, misturas de palmáceas e soja) foram realizados testes de adição e recuperação empregando a calibração externa com a compatibilização de matriz usando óleo mineral.

Todas as recuperações variaram de 90,8 a 115 %. Os resultados apresentados na Tabela 5.1.4.2 indicam a aplicabilidade do procedimento proposto para análise de amostras de biodiesel, além disso, os resultados indicam que o procedimento não é afetado por efeitos matriciais oriundos da elevada quantidade de compostos orgânicos presentes nas microemulsões.

TABELA 5.1.4.2 - Teores de cálcio, magnésio e zinco e experimentos de adição e recuperação em amostras de biodiesel.

Elemento	Amostra	Determinado* (mg L ⁻¹)	Adicionado** (mg L ⁻¹)	Recuperação (%)
Ca	Dendê	< 0,11	0,10	99,1
	Mamona	< 0,11	0,10	106,3
	Misturas de palmáceas	< 0,11	0,10	106,1
	Soja	< 0,11	0,10	92,8
Mg	Dendê	< 0,03	0,02	91,5
	Mamona	< 0,03	0,02	98,9
	Misturas de palmáceas	< 0,03	0,02	103,4
	Soja	< 0,03	0,02	102,2
Zn	Dendê	0,68 ± 0,05	0,05	115,1
	Mamona	0,59 ± 0,02	0,05	99,0
	Misturas de palmáceas	0,54 ± 0,02	0,05	92,0
	Soja	0,49 ± 0,02	0,05	90,8

* Concentração determinada em amostras de biodiesel.

** Concentração adicionada nas microemulsões de biodiesel.

Dentre as vantagens apresentadas pelo procedimento desenvolvido neste trabalho sobre aqueles propostos na literatura para a determinação de Ca, Mg e Zn [50,58], a análise direta de amostras de biodiesel na forma de microemulsões associada com a aspiração discreta possibilitam o emprego de uma técnica de relativo baixo custo, F AAS. Além disso, mesmo utilizando uma técnica com relativa menor sensibilidade, o procedimento atende aos limites estabelecidos pela legislação ANP 07/2008, exceto para o Zn que não tem limite estabelecido pela legislação. Outro fator importante é o fato do procedimento para análise de biodiesel empregado nos laboratórios brasileiros geralmente obedecerem a Associação de Brasileira de Normas Técnicas (ABNT NBR 15553 e 15556 para Ca + Mg) e as Normas Européias (EM/ISSO 14538 para Ca + Mg), os quais consistem na diluição da amostra em solventes orgânicos potencialmente tóxicos como xileno, ciclohexano e éter de petróleo.

É importante ressaltar que alguns testes preliminares com o objetivo de desenvolver um procedimento para a determinação de Na e K por F AAS empregando o preparo das microemulsões em meio de etanol e n-propanol foram realizados, entretanto, o procedimento não se mostrou viável devido aos valores elevados dos brancos analítico.

5.2 - Determinação de Ca, K, Mg, Na, P e S em biodiesel por ICP OES

5.2.1 - Efeito da introdução de oxigênio na composição do gás auxiliar do plasma

A avaliação do efeito da vazão de oxigênio na composição do gás auxiliar do plasma sobre a estabilidade do plasma mediante a introdução de microemulsões preparadas em meio de n-propanol foi efetuada a partir do monitoramento das intensidades de emissão e dos valores de SBR (razão do sinal líquido do analito e sinal do branco analítico), apresentados nas Figuras 5.2.1.1 e 5.2.1.2.

Nessas figuras estão apresentados os resultados para apenas um comprimento de onda característico de cada analito, Ca, K, Mg, Na, P e S, entretanto, os 4 comprimentos de onda de emissão mais intensos de cada analito

foram monitorados. Nesse experimento, a vazão de oxigênio na composição do gás auxiliar do plasma foi variada de 4,5 a 205,0 mL min⁻¹ e os experimentos foram realizados com potência de radiofrequência aplicada de 1,4 kW e vazão do gás de nebulização igual a 0,7 L min⁻¹.

Essa condição foi escolhida considerando que as microemulsões apresentam elevada complexidade e carga orgânica. É importante ressaltar que nessa condição, sem o emprego de oxigênio e sem a utilização dos acessórios para amostras orgânicas o plasma foi extinto. Deve-se portanto, considerar que o plasma no ICP OES utilizado opera em uma frequência de 40 MHz, o que implica que esse plasma é menos energético que o plasma que opera a 27 MHz (geralmente empregado em ICP-MS), requerendo assim obrigatoriamente o emprego de gás O₂ para a introdução das microemulsões preparadas em meio de 80 % (v v⁻¹) de n-propanol. Além disso, nas mesmas condições robustas de operação do plasma com a utilização dos acessórios para amostras orgânicas o plasma não foi extinto, entretanto, intensa coloração verde inerente as bandas de emissão dos compostos de carbono foi observada.

Considerando os resultados apresentados nas Figuras 5.2.1.1 e 5.2.1.2, apesar de a intensidade de emissão de Na (568,821 nm) diminuir de forma significativa, o mesmo não acontece para os valores de SBR nesse comprimento de onda, ou seja, os decréscimos dos valores de SBR não são tão significativos quanto as diminuições das intensidades de sinais. Com relação aos outros elementos, as variações de intensidade de emissão e valores de SBR não foram significativas com o aumento da vazão de oxigênio, com exceção da variação da intensidade de sinal para o elemento Mg (279,553 nm). Essa observação pode ser explicada considerando-se as características dessa linha de emissão do íon Mg⁺, uma vez que esse elemento tem baixa energia de ionização e essa linha apresenta elevada intensidade de emissão relativa [61]. Portanto, apesar das variações de intensidade de sinal e SBR não se apresentarem significativas, foi adotada como condição de compromisso uma vazão de oxigênio igual a 165 mL min⁻¹ devido ao plasma apresentar menor emissão das bandas de Swan, visualmente observada pela coloração verde do plasma, que poderia acarretar em elevados valores de sinais de fundo, flutuações e, conseqüentemente, menores sensibilidades e maiores limites de detecção.

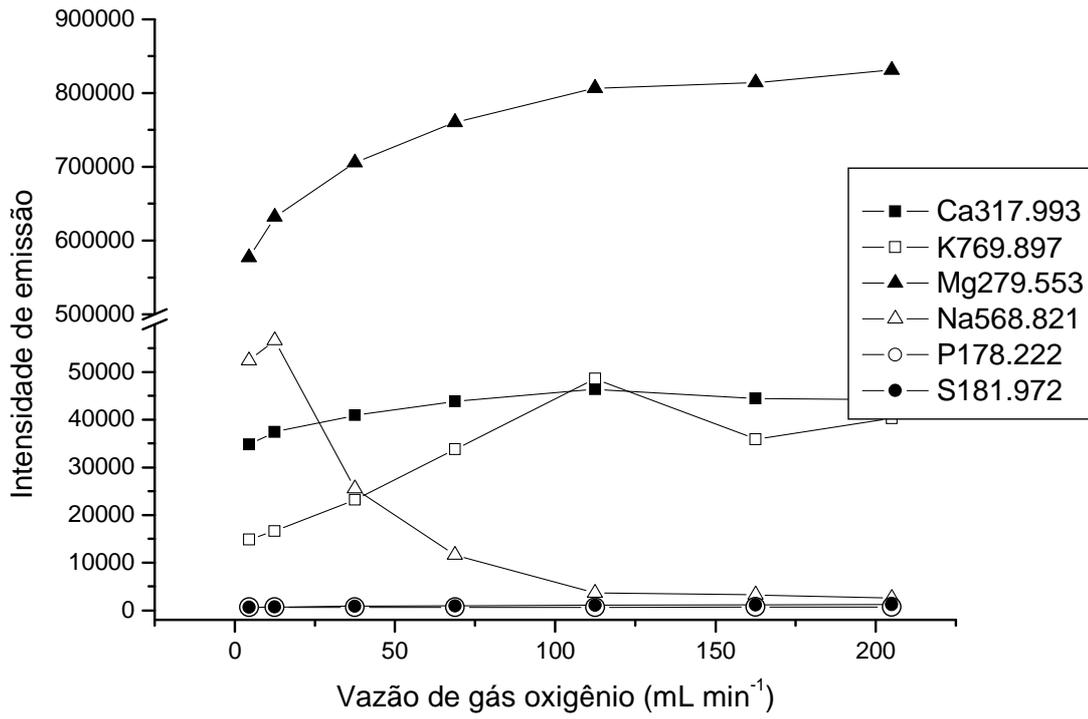


FIGURA 5.2.1.1 – Efeito da vazão de oxigênio na composição do gás auxiliar do plasma sobre as intensidades de emissão dos analitos.

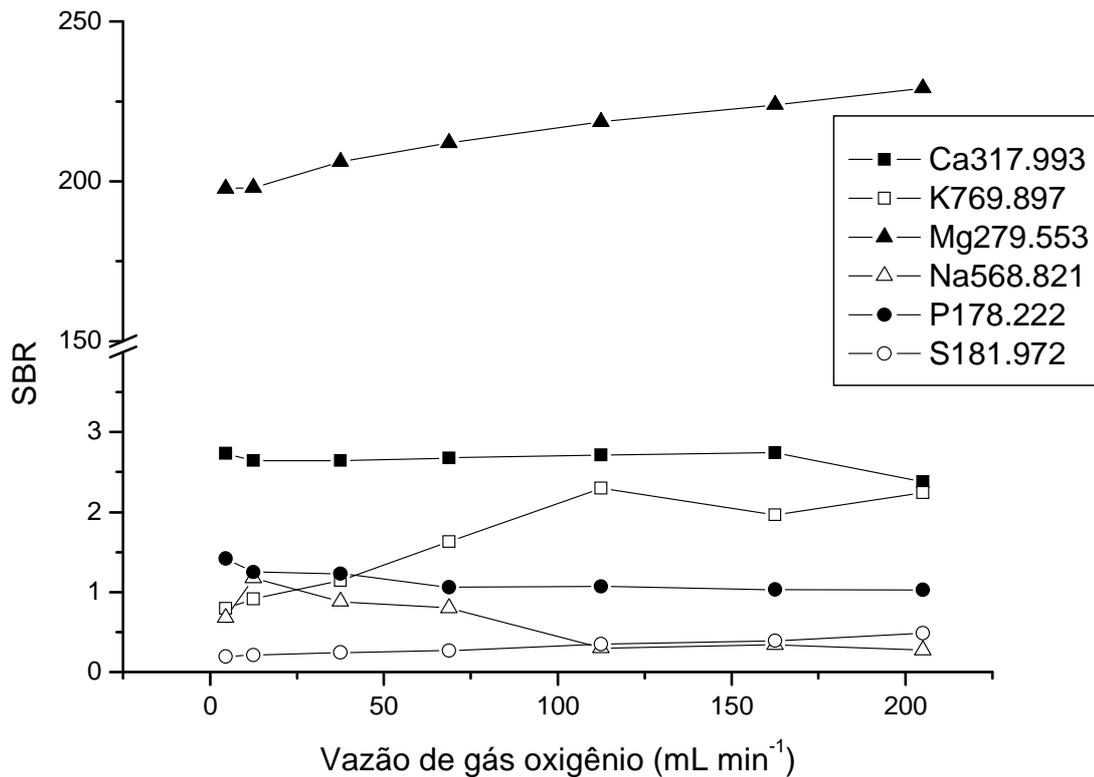


FIGURA 5.2.1.2 – Efeito da vazão de oxigênio na composição do gás auxiliar do plasma sobre os valores de SBR.

5.2.2 - Efeito da variação da vazão do gás de nebulização

O efeito da variação da vazão do gás de nebulização sobre as intensidades de sinal dos analitos e sobre os valores de SBR foi avaliado sob 1,4 kW de potência de radiofrequência aplicada e 165 mL min⁻¹ de gás oxigênio na composição do plasma, condição otimizada anteriormente. A seguir encontra-se apresentado os gráficos referentes a essa avaliação com a variação de 0,7 a 1,0 L min⁻¹ de vazão do gás de nebulização com incrementos de 0,1 L min⁻¹ (Figuras 5.2.2.1 e 5.2.2.2).

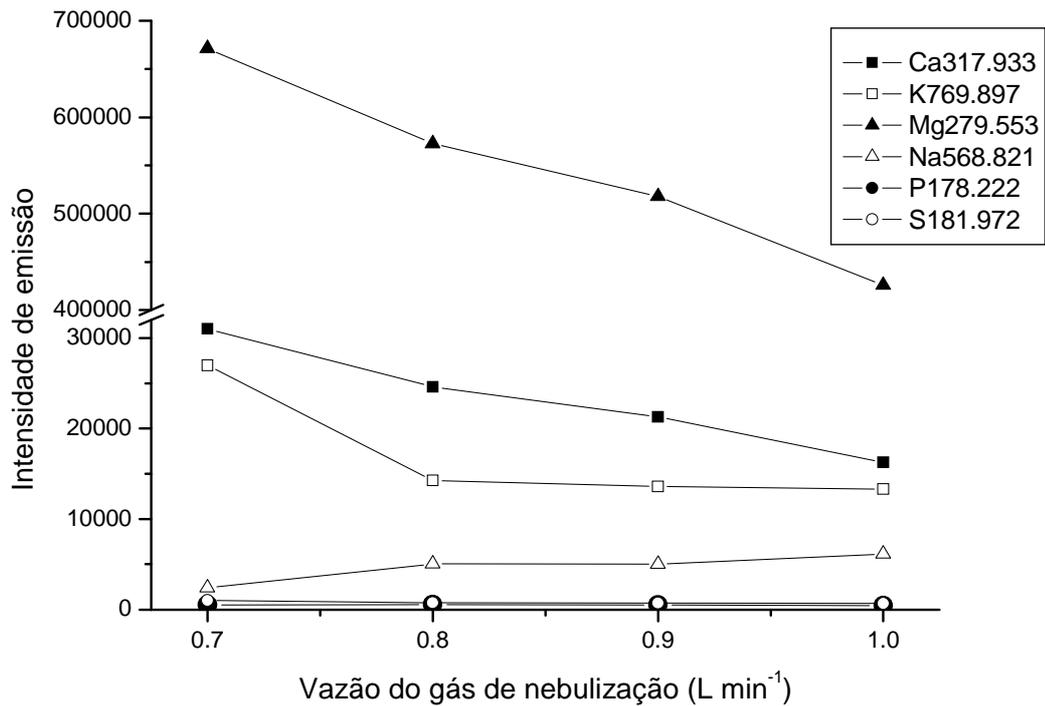


FIGURA 5.2.2.1 – Efeito da vazão do gás de nebulização sobre a intensidade de emissão dos analitos.

As intensidades de sinal apresentaram diminuição com o aumento da vazão do gás de nebulização para Ca (317,933 nm), Mg (279,553 nm) e K (769,897 nm) enquanto que variações significativas não foram observadas para as linhas de emissão de P (178,222 nm) e S (181,972 nm); entretanto, um ligeiro aumento de intensidade de sinal foi observado para Na (568,821 nm).

Possivelmente, a diminuição das intensidades de sinal para Ca, Mg e K está relacionada com o menor tempo de residência dos analitos no plasma, devido à maior vazão de introdução das microemulsões, assim, um menor percentual de átomos é excitado e, portanto, menores intensidades de emissão são observadas.

Com relação aos valores de SBR (Figura 5.2.2.2), esses apresentaram ligeiras variações em função do aumento da vazão de nebulização, assim, optamos por trabalhar com 0,7 L min⁻¹ que proporcionou maiores sinais analíticos e não causou perturbação do plasma ou emissão das bandas de Swan.

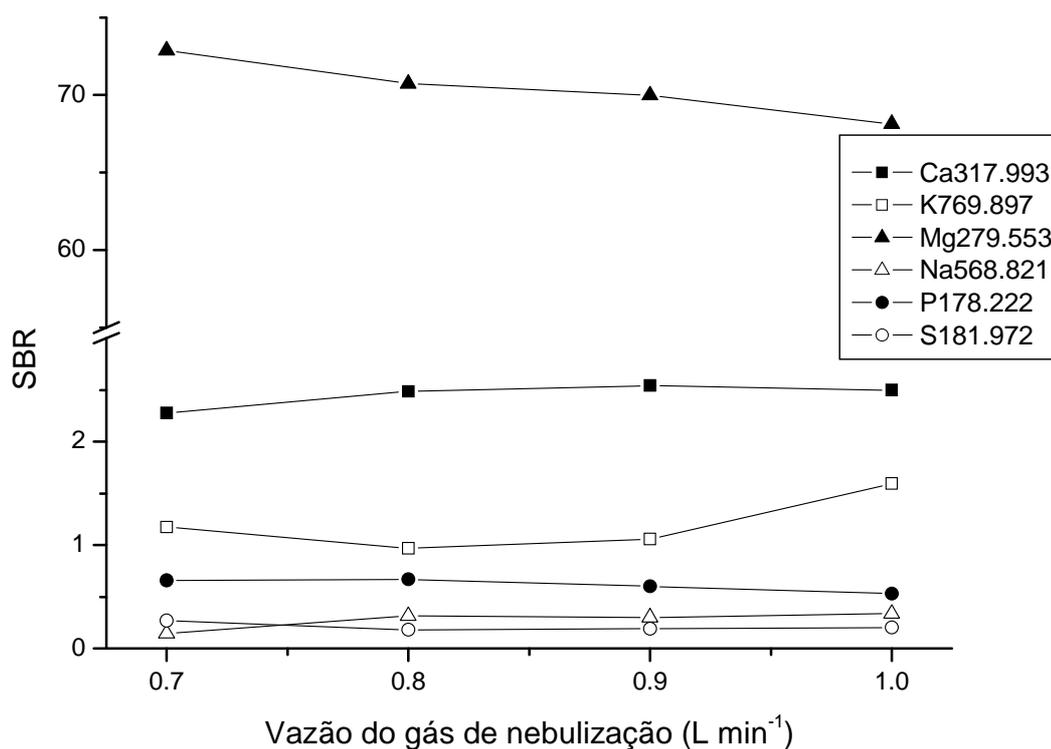


FIGURA 5.2.2.2 – Efeito da vazão do gás de nebulização sobre os valores de SBR.

5.2.3 - Desempenho analítico do procedimento proposto

O desempenho analítico do ICP OES frente à introdução de microemulsões preparadas em meio de n-propanol foi estudado considerando os limites de detecção, as sensibilidades avaliadas em função dos coeficientes angulares das curvas de calibração e coeficientes de correlação linear. Os experimentos foram efetuados sob a condição otimizada de vazão de gás oxigênio, 165 mL min⁻¹ e vazão do gás de nebulização 0,7 L min⁻¹.

Foram monitorados os comprimentos de onda de Ca (317,933, 393,366 e 396,847 nm), K (766,491 nm), Mg (279,553 e 279,213 nm), Na (588,995 e 589,592 nm), P (178,222, 213,618, 214,914 e 253,561 nm) e S (180,689 e 181,972 nm). A exclusão dos demais comprimentos de ondas inicialmente monitorados foi realizada devido aos perfis distorcidos dos sinais analíticos e/ou aos elevados sinais de fundo, como exemplificado na Figura 5.2.3.1.

Nessa figura estão apresentados primeiramente 2 sinais de emissão para Ca. As linhas contínuas representam os sinais de emissão do analito, um deles

em 317,933 nm e o segundo em 422,673 nm. A linha tracejada representa o sinal de fundo. Pode-se verificar no segundo espectro de emissão do Ca (422,673 nm) intensa emissão de sinal de fundo sobrepondo o sinal do analito Ca, o que pode implicar em falta de exatidão e oscilação dos sinais referentes ao analito.

Analogamente, na Figura 5.2.3.1 estão apresentados os espectros de emissão de Na (568,263 nm) e K (769,897 nm). Nesses dois casos, a distorção do sinal de emissão do analito é bastante evidente, além das elevadas intensidades de sinais de fundo, caracterizadas pelo elevado sinal da linha de base.

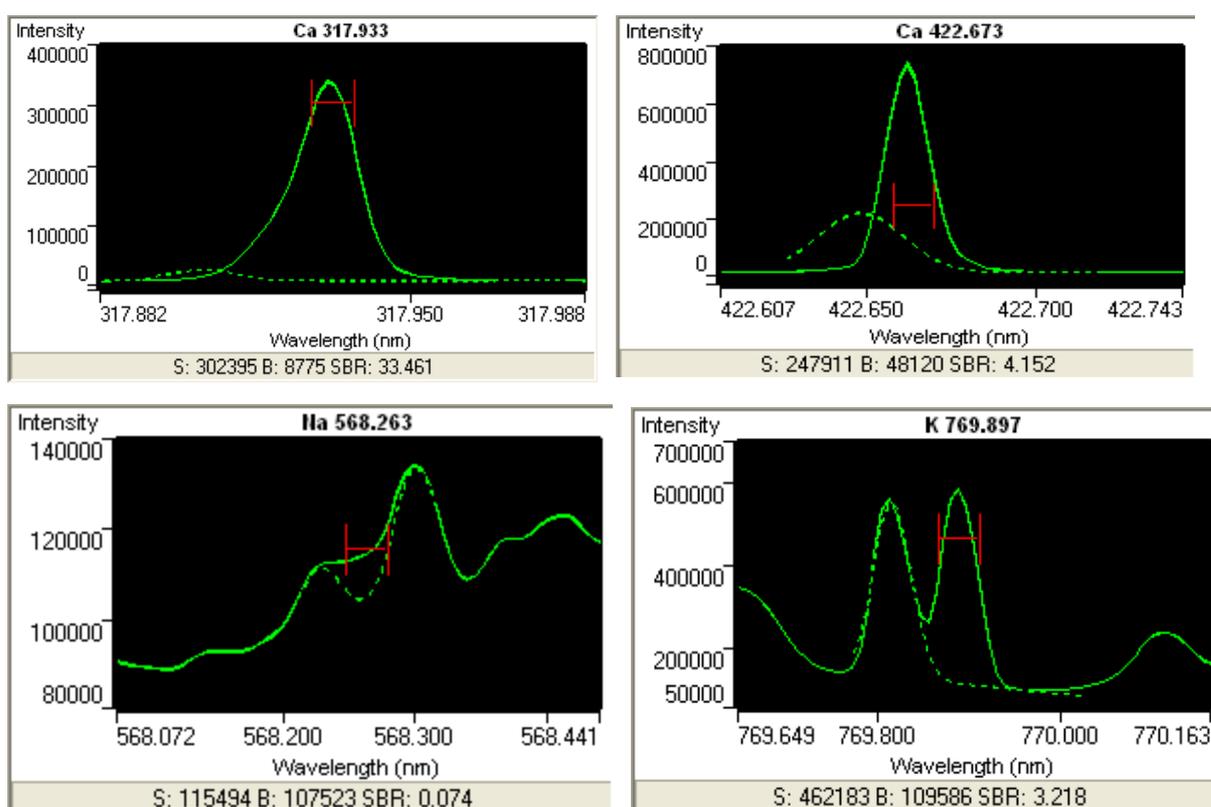


FIGURA 5.2.3.1 – Espectros de emissão dos elementos Ca (317,993 e 422,673 nm), Na (568,263 nm) e K (769,897 nm). A linha contínua representa a emissão do analito e a linha tracejada o sinal de fundo.

Na Tabela 5.2.3.1 estão apresentados os resultados das características analíticas obtidas, i.e. coeficientes de correlação linear das curvas analíticas de calibração, sensibilidade e limites de detecção expressos em mg por litro de biodiesel.

Os limites de detecção foram calculados segundo a recomendação de THOMSEN *et al.* [62], que implica na incorporação dos sinais da concentração

equivalente ao sinal de fundo (BEC) e os desvios padrão relativos (RSD) no cálculo dos limites de detecção e quantificação. Assim, as equações abaixo indicam como os LODs foram calculados:

$$BEC = \frac{C_{sr}}{SBR} \quad SBR = \frac{I_{sr} - I_{branco}}{I_{branco}} \quad LOD = \frac{3 \times BEC \times R.S.D.}{100}$$

onde C_{rs} é a concentração da solução de referência (em mg L^{-1}), I_{sr} e I_{branco} são as intensidades de sinal para a solução de referência e da solução do branco, respectivamente. O RSD foi calculado a partir de 10 determinações da solução do branco.

TABELA 5.2.3.1 - Características analíticas para determinações de Ca, K, Mg, Na, P e S em microemulsões de amostras de biodiesel usando ICP OES.

Linha de emissão (nm)	Sensibilidade (L mg^{-1})	Coefficiente de correlação linear	LOD (mg L^{-1})
Ca 317,933	25247,8	0,9987	0,35
Ca 393,366	1156087,9	0,9927	0,37
Ca 396,847	1629670,2	0,9962	0,34
K 766,491	69371,5	0,9995	0,23
Mg 279,553	440518,5	0,9999	2,29 $\mu\text{g L}^{-1}$
Mg 279,800	2198,3	0,9988	2,02
Mg 285,213	17959,0	0,9990	0,38
Na 588,995	449254,1	0,9962	25,80
Na 589,592	268673,7	0,9975	21,73
P 178,222	77,6	0,9990	2,07
P 213,618	641,1	0,9993	0,32
P 214,914	118,9	0,9994	1,13
P 253,561	236,0	0,9994	0,64
S 180,669	93,1	0,9994	115,69
S 181,972	124,9	0,9994	109,99

Os limites de detecção para todos os analitos nas microemulsões e comprimentos de onda investigados atendem de forma adequada a Legislação Brasileira, com exceção do elemento Na (588,995 e 589,592 nm). O elemento P (178,222, 213,618, 214,914 e 253,561 nm) atende a regulamentação da ANP, porém, é possível verificar que as sensibilidades obtidas para cada comprimento de onda foram relativamente baixas.

A Legislação Brasileira estabelece limite máximo para enxofre em biodiesel de 50 mg kg⁻¹ e aceita os procedimentos recomendados pelas normas ASTM D5453, EN 20846 empregando fluorescência na região do ultravioleta e EN 20884 usando fluorescência de raios-X dispersivo. Entretanto, considerando o procedimento desenvolvido por ICP OES, é importante ressaltar que esse analito além de apresentar sensibilidade tão baixa quanto ou até mesmo inferior ao P, também apresenta elevados limites de detecção, em torno de 110 mg L⁻¹ de biodiesel, o que dificulta a determinação de S em baixas concentrações no biodiesel.

Possivelmente, os elevados valores de limites de detecção apresentados decorrem dos elevados valores de BEC nos comprimentos de onda estudados, em torno de 10³ vezes superiores aos valores de BEC observados para o elemento P. Além disso, o S requer elevada energia para excitação e/ou ionização.

Considerando a dificuldade da determinação de S em biodiesel B100 por ICP OES devido às baixas concentrações desse elemento, deve-se voltar a atenção para as misturas biodiesel:diesel (BX), que apresentam concentração de enxofre bastante superior à concentração observada em amostras de biodiesel B100.

5.2.4 - Avaliação da exatidão

A avaliação da exatidão do procedimento para a análise inorgânica de biodiesel empregando o preparo de microemulsões usando n-propanol e medidas por ICP OES foi realizada usando testes de adição e recuperação.

Na Tabela 5.2.4.1 estão apresentados os teores dos analitos Ca, Mg, P e S adicionados e os percentuais de recuperação em amostras de biodiesel produzidas a partir de óleo de dendê, mamona, misturas de palmáceas e soja, além de uma amostra de origem desconhecida.

Segundo a Tabela 5.2.4.1, os percentuais de recuperação variaram de 103,3 a 117,5, 93,5 a 113,5, 76,3 a 92,5 e de 93,3 a 116,1 % para as determinações de Ca, Mg, P e S, respectivamente. Esses percentuais de recuperação são considerados adequados, visto a elevada complexidade das amostras analisadas e elevada concentração de compostos orgânicos presentes nas microemulsões.

Com relação aos demais comprimentos de onda monitorados, foram observadas variações positivas e negativas nos percentuais de recuperação de até 87 %, indicando que esses comprimentos de onda são inadequados para o monitoramento dos sinais analíticos.

As diferentes amostras empregadas neste trabalho não apresentaram concentrações de Ca, Mg, P e S superiores aos limites de detecção obtidos pelo procedimento desenvolvido por ICP OES, assim como foi observado para Ca e Mg por F AAS descrito no item 5.1, considerando que os limites de detecção obtidos para Ca e Mg por F AAS foram iguais a 0,11 e 0,03 mg L⁻¹, respectivamente, enquanto que por ICP OES as linhas mais sensíveis de Ca e Mg apresentaram LODs iguais a 0,34 mg L⁻¹ e 2,29 µg L⁻¹, respectivamente. Assim, pode-se supor que esses resultados sejam concordantes.

TABELA 5.2.4.1 - Experimentos de adição e recuperação para determinação Ca, Mg, P e S em microemulsões de biodiesel.

Elemento/ Comprimento de onda (nm)	Adicionado mg L ⁻¹	Recuperação (%)				
		Dendê	Mamona	Origem desconhecida	Misturas de palmáceas	Soja
Ca 317,933	1,0	109,8	103,3	113,1	117,5	105,4
Mg 279,553	1,0	107,9	102,5	112,6	113,5	104,0
Mg 280,270	1,0	98,5	93,6	102,1	103,1	95,4
Mg 285,213	1,0	98,7	93,5	98,1	95,0	97,5
P 214,914	2,0	88,2	87,9	87,7	95,2	85,7
P 253,561	2,0	92,5	76,3	91,3	91,0	82,8
S 181,972	40,0	116,1	102,4	110,8	112,7	93,3

De acordo com a ABNT NBR 15553, os teores de Ca, K, Mg, Na e P devem ser determinados por ICP OES empregando xileno ou querosene como solvente, padrões orgânicos em óleo e óleo de baixa viscosidade para compatibilização de matriz. Além disso, a norma requer que o analista siga as recomendações do fabricante do instrumento, como a utilização dos acessórios para introdução de amostras orgânicas (câmara ciclônica de nebulização e nebulizador concêntrico) e adição de oxigênio na composição do plasma. Dessa forma, as mesmas amostras de biodiesel foram analisadas segundo esta normalização e os elementos Ca, K, Mg e Na não foram detectados, enquanto que para o elemento P não foi possível a calibração, provavelmente devido aos baixos comprimentos de onda de emissão do fósforo e a maior emissão das bandas de Swan observada em consequência da introdução de xileno no plasma. Portanto, pode-se supor novamente que há concordância entre os resultados.

5.3 - Determinação de Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Ti e Zn em biodiesel por ICP-MS

Considerando-se que ICP-MS se caracteriza pela capacidade de determinação multielementar de elementos traço, objetivou-se nesta etapa do trabalho estudar a determinação de Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Ti e Zn uma vez que esses podem ocorrer em baixas concentrações nas amostras de biodiesel. Esses elementos foram observados em baixas concentrações em uma análise semi-quantitativa realizada em um experimento preliminar. Além disso, deve-se considerar que os elementos Cd e Pb podem ser emitidos para a atmosfera no processo de combustão, configurando-se como potenciais contaminantes se presentes em elevadas concentrações. Titânio pode ser incorporado ao biodiesel no processo de produção, já que vários trabalhos na literatura empregam TiO_2 como catalisador [63]. Além disso, Zn é abundante na natureza, favorecendo sua incorporação ao biodiesel nas etapas de síntese, transporte e armazenamento. Por fim, os elementos Co, Cu, Mn e Ni são micronutrientes para as plantas, i.e. oleaginosas, e/ou estão presentes no solo podendo ser incorporadas a essas, portanto, esses elementos podem estar presentes no biodiesel proveniente das matérias-primas empregadas na síntese.

5.3.1 - Efeito da introdução de oxigênio na composição do gás auxiliar do plasma

O efeito da vazão de oxigênio (12,5 a 162,5 mL min⁻¹) na composição do gás auxiliar do plasma sobre a introdução de microemulsões preparadas em meio de n-propanol como solvente orgânico é mostrada na Figura 5.3.1.1. Monitorando-se os sinais dos isótopos ¹¹⁴Cd⁺, ⁵⁹Co⁺, ⁶³Cu⁺, ⁵⁵Mn⁺, ²⁰⁸Pb⁺ e ⁶⁴Zn⁺ foi observado um aumento nas intensidades de sinal sob vazão de oxigênio de 37,5 mL min⁻¹, exceto para os isótopos de ¹¹⁴Cd⁺, ⁶³Cu⁺ e ²⁰⁸Pb⁺, os quais apresentaram maiores intensidades em 12,5 mL min⁻¹. Entretanto, os valores de SBR obtidos para Cd, Cu, Mn, Pb e Zn empregando 37,5 mL min⁻¹ de gás oxigênio na composição do gás auxiliar do plasma foram 45, 16, 17, 50, 3 e 86 % maiores do que com o emprego de 12,5 mL min⁻¹. Portanto, essa foi a vazão de oxigênio adotada como uma condição de compromisso para os experimentos subsequentes.

Para vazões de oxigênio maiores que 37,5 mL min⁻¹ foi observado um severo decréscimo de intensidade de sinal para todos os isótopos avaliados, provavelmente, devido a essa condição ser favorável à formação de óxidos, afetando negativamente na atomização e ionização desses elementos. A alta concentração de oxigênio ou mesmo um excesso desse gás introduzido no ICP proporcionou um ambiente favorável a formação de óxidos, apesar da elevada concentração de compostos de carbono presente nas microemulsões.

Apesar da alta concentração de compostos de carbono introduzidos no ICP e a elevada energia de dissociação (D_0) para CO⁺ ($D_0 = 8,33$ eV) [64] que favorece a formação desse óxido de carbono, o excesso de átomos de oxigênio introduzidos no ICP pode deslocar o equilíbrio de formação para a produção das espécies MO⁺ (M = isótopos dos elementos), mesmo considerando que essas espécies apresentam menores energias de dissociação das espécies MO⁺ [65] (D_0 ZnO⁺ = 1,65 eV, D_0 MnO⁺ = 2,95 eV e D_0 CoO⁺ = 3,29 eV, por exemplo) em comparação com os óxidos de carbono.

É importante ressaltar que a introdução das amostras com elevados teores de carbono, como é o caso das microemulsões preparadas em meio de n-propanol como solvente orgânico foi compatível com o ICP-MS, uma vez que o ICP não foi extinto mesmo sem a adição de oxigênio na composição do gás auxiliar do plasma. A mesma observação não foi reportada para ICP OES na literatura, uma

vez que a maioria dos equipamentos são operados com frequência de 40 MHz. Além disso, não ocorreram desgastes nos cones de amostragem e skimmer assim como nenhum depósito na tocha ou nos cones.

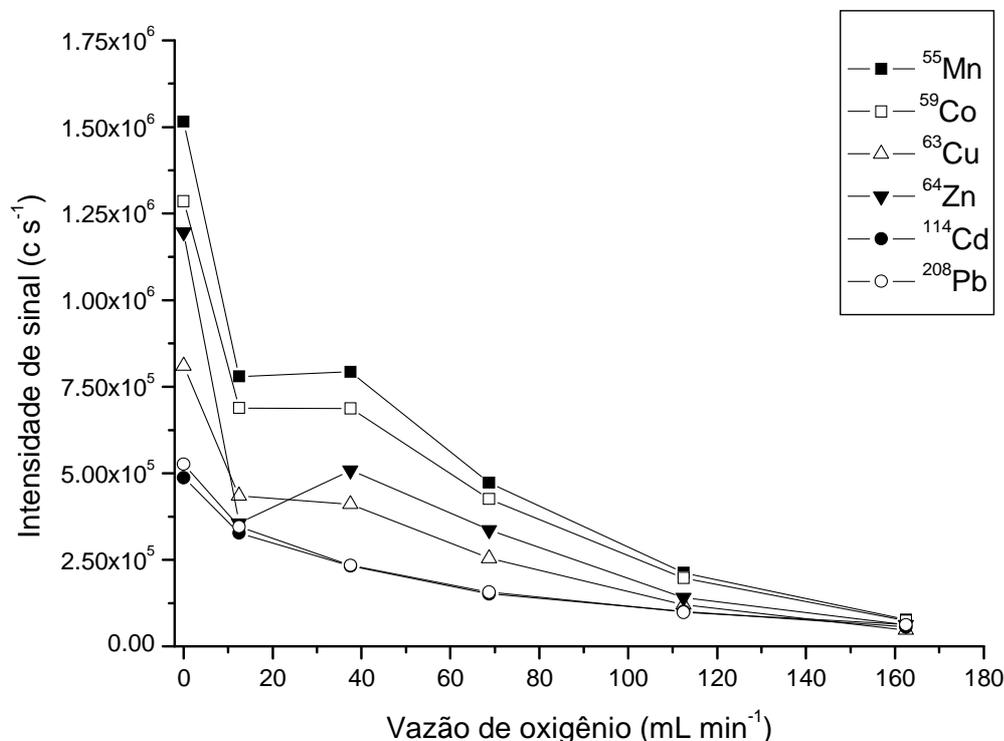


FIGURA 5.3.1.1 – Efeito da vazão de oxigênio na composição do gás auxiliar do plasma sobre a intensidade de sinal dos isótopos de interesse.

Como apresentado anteriormente, vazões de oxigênio otimizadas para a composição do gás auxiliar do plasma foram iguais a 37,5 e 165 mL min⁻¹ para o ICP-MS e ICP OES, respectivamente, ou seja, a vazão de oxigênio necessária para o ICP-MS operar de forma estável e com bom desempenho é 4,4 vezes inferior a vazão necessária para redução da emissão das bandas de Swan no ICP OES e para proporcionar uma condição operacional adequada nesse equipamento.

Essa diferença pode ser explicada considerando novamente as diferenças energéticas do plasma de 27 e 40 MHz, pois a adição de oxigênio na composição do gás do plasma disponibiliza maior energia para o mesmo, assim, considerando-se que o plasma de 27 MHz apresenta maior energia, esse não necessitou de um volume de oxigênio tão elevado quanto o necessário para o plasma do ICP OES que opera em 40 MHz.

5.3.2 - Desempenho analítico do procedimento proposto

Com a finalidade de caracterizar e avaliar o desempenho do procedimento analítico desenvolvido foram avaliados parâmetros como limites de detecção, sensibilidades e coeficientes de correlação linear. O limite de detecção (LOD) foi calculado com a incorporação dos conceitos de concentração equivalente ao sinal de fundo (BEC) e da razão sinal analítico / sinal de fundo (R.S.D.). O BEC e o LOD foram calculados como demonstrado na seção anterior (5.2.3)

As características analíticas, como limite de detecção (LOD) e a sensibilidade definida como o coeficiente angular da curva de calibração foram obtidas sob vazão ótima de oxigênio na composição do gás auxiliar do plasma, 37,5 mL min⁻¹ e estão apresentadas na Tabela 5.3.2.1. Os melhores LODs para as microemulsões foram 0,01, 0,08, 0,09, 0,15 e 0,75 ng mL para ¹¹²Cd⁺, ¹¹⁴Cd⁺, ⁵⁹Co⁺, ²⁰⁸Pb⁺ e ⁵⁵Mn⁺, respectivamente.

Para a avaliação da exatidão do procedimento foram efetuados ensaios de adição e recuperação (Tabela 5.3.2.2). Considerando os elementos investigados, todas as recuperações para diferentes amostras de biodiesel (dendê, mamona, misturas de palmáceas e soja), variaram de 76,5 a 116,2 %, exceto para Zn em biodiesel de mamona (65 a 76,2 %).

De acordo com a Tabela 5.3.2.2, recuperações abaixo do desejado foram observadas apenas para o biodiesel de misturas de palmáceas. Efeitos de transporte e efeitos matriciais podem estar relacionados com a perda de exatidão. Provavelmente, se o efeito for de transporte, o emprego de padrão interno poderia solucionar a falta de exatidão; enquanto que se o efeito negativo for de matriz, esse poderia ser resolvido utilizando-se o método das adições de padrão.

A introdução de biodiesel sem o uso de oxigênio na composição do gás auxiliar do plasma proporcionou maiores intensidades de sinal para todos os isótopos avaliados. Os ganhos em intensidades de sinal para ⁵⁹Co⁺, ⁵⁵Mn⁺ e ⁶⁶Zn⁺ variaram de 49 a 53 % sem o uso do gás oxigênio, provavelmente, devido a menor formação de óxidos dos isótopos de interesse. Conseqüentemente, os LODs obtidos sem o uso de oxigênio foram menores do que com o uso desse gás auxiliar. Contudo, a avaliação da exatidão do procedimento proposto a partir de testes de adição e recuperação, realizados sem o uso de oxigênio, apresentou percentuais de recuperação menores que 68 %, exceto para biodiesel de dendê, o qual apresentou

recuperações de até 88 %. As melhores recuperações foram obtidas empregando-se 37,5 mL min⁻¹ de oxigênio na composição do gás auxiliar do plasma, provavelmente devido à contribuição para a minimização ou eliminação dos efeitos de matriz originados a partir das microemulsões de diferentes amostras de biodiesel. Como uma consequência, o uso desse gás na composição do gás auxiliar do plasma no ICP é crucial para o bom desempenho da análise direta das amostras de biodiesel introduzidos como microemulsões e essa condição foi adotada para a realização dos ensaios posteriores.

TABELA 5.3.2.1 – Desempenho analítico do procedimento desenvolvido para a determinação de elementos traço em microemulsões de biodiesel empregando ICP-MS.

Isótopo	Uso de gás O ₂ (37,5 mL min ⁻¹)			Sem o uso de gás O ₂		
	r	Sensibilidade (cps L μg ⁻¹)	LOD (μg L ⁻¹)	r	Sensibilidade (cps L μg ⁻¹)	LOD (μg L ⁻¹)
¹¹² Cd ⁺	0,9999	11894	9,63x10 ⁻³	0,9996	24659	5,63x10 ⁻⁴
¹¹⁴ Cd ⁺	0,9991	13209	7,77x10 ⁻²	0,9975	27816	7,02x10 ⁻⁴
⁵⁹ Co ⁺	0,9993	25924	9,23x10 ⁻²	0,9997	48473	7,59x10 ⁻⁴
⁶³ Cu ⁺	0,9978	15670	5,47	0,9917	30805	7,17x10 ⁻²
⁶⁵ Cu ⁺	0,9983	7572	5,13	0,9925	15331	7,05x10 ⁻²
⁵⁵ Mn ⁺	0,9997	29263	7,51x10 ⁻¹	0,9984	55906	3,73x10 ⁻²
⁵⁸ Ni ⁺	0,9937	14778	19,3	0,9956	26656	0,24
⁶⁰ Ni ⁺	0,9943	6437	19,5	0,9962	11851	0,13
²⁰⁸ Pb ⁺	0,9998	11144	1,49x10 ⁻¹	0,9997	25109	2,33x10 ⁻³
⁴⁷ Ti ⁺	0,9880	1502	12,8	0,9848	2940	0,18
⁶⁴ Zn ⁺	0,9976	11015	4,22	0,9523	25846	1,40x10 ⁻²
⁶⁶ Zn ⁺	0,9885	7248	4,25	0,9483	15943	8,57x10 ⁻³

TABELA 5.3.2.2 – Experimentos de adição e recuperação para determinação Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Ti e Zn em microemulsões de biodiesel.

Isótopo	Adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)				
		Dendê	Mamona	Misturas de palmáceas	Origem desconhecida	Soja
$^{112}\text{Cd}^+$	2	94,0	93,0	76,5	94,0	89,6
$^{114}\text{Cd}^+$	2	116,2	112,3	76,6	101,8	90,3
$^{59}\text{Co}^+$	2	109,8	106,5	84,7	97,1	97,5
$^{63}\text{Cu}^+$	20	105,3	100,8	81,6	100,0	104,0
$^{65}\text{Cu}^+$	20	106,7	100,5	82,9	103,5	105,2
$^{55}\text{Mn}^+$	5	113,1	109,0	86,6	101,1	97,3
$^{58}\text{Ni}^+$	75	105,5	103,6	79,0	95,3	107,1
$^{60}\text{Ni}^+$	75	105,0	102,6	77,0	96,4	105,7
$^{208}\text{Pb}^+$	2	98,6	99,2	77,7	99,5	100,9
$^{47}\text{Ti}^+$	75	113,2	106,5	86,4	89,2	92,8
$^{64}\text{Zn}^+$	20	113,1	76,2	84,5	101,3	89,6
$^{66}\text{Zn}^+$	20	102,6	65,0	78,5	100,7	78,3

5.3.3 - Determinação de elementos traço em microemulsões de biodiesel

Amostras de biodiesel produzidas a partir de diferentes fontes oleaginosas, tais como dendê, mamona, misturas de palmáceas e soja foram introduzidas no ICP-MS na forma de microemulsões preparadas em meio de n-propanol e os seguintes elementos foram determinados: Cd (m/z 114), Co (m/z 59), Cu (m/z 63), Mn (m/z 55), Pb (m/z 208), Ti (m/z 47) and Zn (m/z 64). As determinações foram efetuadas avaliando os isótopos mais abundantes e com a adição de $37,5 \text{ mL min}^{-1}$ de oxigênio na composição do gás auxiliar do plasma no

ICP. As concentrações expressas em $\mu\text{g L}^{-1}$ obtidas para as amostras de biodiesel estão apresentadas na Tabela 5.3.3.1.

Em todas as amostras os valores determinados para Cu e Ni foram menores que os respectivos LODs. Foi observado que Ti e Zn foram os elementos presentes em maiores concentrações nas diferentes amostras de biodiesel, variando de 145,8 a 180,0 ng mL^{-1} e de 64,7 a 184,3 ng mL^{-1} para Ti e Zn respectivamente.

Uma concentração relativamente elevada de Ti foi observada, entretanto, deve-se considerar a possibilidade de interferências poliatômicas, uma vez que a razão massa/carga 47 apresenta os seguintes poliatômicos que podem dificultar a determinação de Ti: $^{31}\text{P}^{16}\text{O}^+$, $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}^+$, $^{14}\text{N}^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+$, $^{15}\text{N}^{16}\text{O}_2^+$, $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2\text{H}^+$, $^{26}\text{Mg}^{18}\text{O}^+$, $^{28}\text{Si}^{17}\text{O}^+$, $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{19}\text{F}^+$, $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{18}\text{O}^+$, $^{32}\text{S}^{15}\text{N}^+$ e $^{33}\text{S}^{14}\text{N}^+$.

Para os demais analitos, todas as concentrações determinadas foram menores do que aquelas determinadas para Ti. Cádmio foi o elemento presente em menores concentrações nas amostras de biodiesel.

TABELA 5.3.3.1 - Teores de Cd, Co, Mn, Pb, Ti e Zn expressos em $\mu\text{g L}^{-1}$ em amostras de biodiesel.

Isótopo	Dendê	Mamona	Misturas de palmáceas	Origem desconhecida	Soja
Cd	$0,14 \pm 0,01$	$< 0,08$	$< 0,08$	$0,25 \pm 0,04$	$< 0,08$
Co	$5,94 \pm 0,44$	$6,04 \pm 0,49$	$5,87 \pm 0,49$	$6,11 \pm 0,48$	$5,92 \pm 0,86$
Mn	$< 0,75$	$< 0,75$	$< 0,75$	$1,23 \pm 0,06$	$< 0,75$
Pb	$< 0,15$	$< 0,15$	$< 0,15$	$0,40 \pm 0,01$	$< 0,15$
Ti	$172,20 \pm 26,83$	$180,04 \pm 12,52$	$145,85 \pm 21,03$	$159,80 \pm 17,84$	$158,82 \pm 14,60$
Zn	$< 4,20$	$64,72 \pm 2,86$	$< 4,20$	$184,35 \pm 8,43$	$< 4,20$

Como podemos verificar, a variação nas concentrações determinadas de Zn em diferentes amostras de biodiesel pode ser devido a um processo de contaminação, assim como pode ser devido a diferentes concentrações de Zn em diferentes fontes oleaginosas empregadas na produção das amostras de biodiesel analisadas.

Os valores determinados para Zn por ICP-MS foram bastante divergentes dos valores encontrados por F AAS, entretanto, em ambos os procedimentos, os testes de adição e recuperação apresentaram-se adequados. Uma possível explicação para esses resultados deve-se ao fato de que as vidrarias, reagentes e ambiente para as determinações por ICP-MS são diferentes, o que provavelmente tenha evitado contaminações durante o processo de preparo de amostras.

Capítulo 6

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

6 - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Ao longo deste trabalho, foram desenvolvidos procedimentos analíticos para a determinação inorgânica em amostras de biodiesel empregando a formação de microemulsões. As microemulsões formadas se apresentaram como uma boa alternativa à digestão total das amostras ou à diluição em solventes orgânicos, como recomendado pela legislação.

Esta viabilidade foi alcançada em função de as microemulsões apresentarem elevada estabilidade, praticidade do preparo, elevada frequência analítica e ao não emprego de solventes potencialmente tóxicos. Além disso, as microemulsões possibilitaram a calibração externa com padrões inorgânicos e compatibilização de matriz utilizando óleo mineral tanto no procedimento empregando F AAS como também para ICP OES e ICP-MS, diferentemente do procedimento recomendado pela ANP em que se faz necessário o uso de padrões orgânicos para a calibração.

As determinações de Ca, Mg e Zn em F AAS foram simples, práticas e de baixo custo. Em especial, a nebulização discreta das amostras sob a forma de microemulsões proporcionou maior sensibilidade, além de menor consumo da amostra e, conseqüentemente, menor efeito de memória, que são atrativos para o procedimento. O procedimento desenvolvido atende à faixa de concentrações de Ca e Mg exigida pela norma ANP 07/2008.

Com relação às técnicas com plasma indutivamente acoplado, a introdução de gás oxigênio na composição do gás auxiliar do plasma proporcionou redução significativa da emissão das bandas de Swan e, conseqüentemente, reduziu o desgaste da tocha, depósitos de carbono na tocha, no sistema pré-ótico do ICP OES e na interface do ICP-MS. Além disso, apesar da redução de sensibilidade, mais evidente em ICP-MS, a adição de oxigênio proporcionou melhor exatidão aos procedimentos.

Na Tabela 6.1 está apresentada uma relação entre os elementos estudados e as respectivas técnicas empregadas no estudo. O ICP-MS mostrou-se bastante satisfatório com relação à determinação de elementos traço, tais como Cd, Co, Cu, Mn, Pb e Ti, uma vez que apresenta maior sensibilidade quando comparado com os métodos F AAS e ICP OES. O método da espectrometria de absorção

atômica em forno de grafite poderia ser empregado para tais determinações, entretanto, apresenta baixa frequência analítica devido ao caráter monoelementar.

Apesar da elevada sensibilidade do ICP-MS, a determinação de elementos majoritários, como por exemplo Ca e Mg, e, ainda, S, é bastante dificultada, em especial pela interferência isobárica do Ar ($m/z = 40$) que se sobrepõe ao isótopo mais abundante do Ca ($m/z = 40$), assim como a interferência poliatômica do dímero de carbono C_2 ($m/z = 24$) dificultou a determinação de Mg ($m/z = 24$) e o dímero de oxigênio O_2 ($m/z = 32$) dificultou a determinação de S ($m/z = 32$). Alternativamente, futuros estudos relacionados com a interface de colisão e reação (CRI – *Collision and reaction interface*), plasma frio (*cool plasma*) e/ou separação da matriz empregando a vaporização eletrotérmica configuram-se como possíveis alternativas para a eliminação ou redução desses interferentes.

TABELA 6.1 - Procedimentos desenvolvidos para a análise inorgânica em microemulsões de amostras de biodiesel.

	Ca	Cd	Co	Cu	Mg	Mn	P	Pb	S	Ti	Zn
FAAS	X				X						X
ICP OES	X				X		X		X		
ICP-MS		X	X	X		X		X		X	X

Portanto, diante do exposto, o analista que necessita executar a análise inorgânica de amostras de biodiesel deve selecionar o procedimento que supre as necessidades da análise, considerando parâmetros como analitos a serem determinados, faixa de concentrações esperada, precisão, exatidão, frequência analítica, custo, sensibilidade e limites de quantificação, uma vez que cada um dos procedimentos desenvolvidos neste trabalho apresenta peculiaridades distintas e características para diferentes analitos e objetivos.

Capítulo 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. LIMA, J. R. O.; SILVA, R. B.; SILVA, C. C. M.; SANTOS, L. S. S.; SANTOS Jr., J. R.; MOURA E. M. & MOURA, C. V. R. "Biodiesel de babaçu (*Orbignya sp.*) obtida por via etanólica". *Quim. Nova*, **30**(3): 600, 2007.
2. MA, F. & HANNA, M. A. "Biodiesel production: a review". *Bioresour. Technol.*, **70**: 1, 1999.
3. PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; Lopes, W. A.; PEREIRA, P. A. P. & Andrade, J. B. "Biodiesel: an overview". *J. Braz. Chem. Soc.*, **16**: 1313, 2005.
4. POUSA, G. P. A. G.; SANTOS, A. L. F. & SUAREZ, P. A. Z. "History and policy of biodiesel in Brazil". *Energy Policy* **35**: 5393, 2007.
5. MCCORMICK, R. L. *Biodiesel Handling and Use Guide*, 4a ed. Golden, US Department of Energy, National Renewable Energy Laboratory, 2009. p. 35.
6. JEGANNATHAN, K. R.; CHAN, E.-S.; RAVINDRA, D. "Harnessing biofuels: a global renaissance in energy production". *Renew. Sustain. Energy Rev.* **13**: 2163, 2009
7. 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*, **73**: 1, 2007.
8. COSTA, L. M.; FERREIRA, S. L. C.; NOGUEIRA, A. R. A. & NÓBREGA, J. A. "Use of factorial design for optimization of microwave-assisted digestion of lubricating oil". *J. Braz. Chem. Soc.* **16**: 1269, 2005.
9. MONTEIRO, M. R.; AMBROZIN, A. R. P.; LIÃO, L. M. & Ferreira, A. G. "Critical review on analytical methods for biodiesel characterization". *Talanta*, **77**(2): 593, 2008.
10. VAN HEUZEN, A. A. "ICP-MS in petroleum industry". IN: *Applications of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. DATE, A. R. & GRAY, A. L. (Eds.) London, Blackie Academic & Professional, 1989. p. 169-188.
11. EDLUND, M.; VISSER, H. & Heitland, P. "Analysis of biodiesel by argon–oxygen mixed-gas inductively coupled plasma optical emission spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**: 232, 2002.
12. AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. www.anp.gov.br Acesso em 08 de março de 2010.
13. HANH, H. D.; DONG, N. T.; OKITSU, K.; NISHIMURA, R. & MAEDA, Y. "Biodiesel production by esterification of oleic acid with short-chain alcohols under ultrasonic irradiation condition". *Renewable Energy*, **34**: 780, 2009.
14. KANSEDO, J.; LEE, K. T. & S. BHATIA "Biodiesel production from palm oil via heterogeneous Transesterification". *Biomass and Bioenergy* **33**: 271, 2009.
15. RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L. L.; ROSSI, A. V. & SCHUCHARDT, U. "Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral". *Quim. Nova*, **30**(5): 1374, 2007.
16. VILLELA, G. G.; BACILA, M. & TASTALDI, H. *Bioquímica*. 4ª ed. Rio de Janeiro, Guanabara Koogana, 1978. p. 154.
17. NELSON, D. L. & COX, M. M. *Lehninger Princípios de Bioquímica*. 4a ed. São Paulo, Sarvier. 2006. p. 344.
18. SINGH, S. P. & SINGH, D. "Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel:

- A review". *Renew. Sustain. Energy Rev.* **14**: 200, 2010.
19. KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. *Manual de Biodiesel*. 1a ed. São Paulo, Editora Bucher, 2006. cap. 4, 6.
 20. DEMIRBAS, A.; "Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods". *Progress in Energy and Combustion Science*, **31**: 466, 2005.
 21. KUMAR, S.; SINGH, N. & PRASAD, R. "Anhydrous ethanol: A renewable source of energy". *Renew. Sustain. Energy Rev.* **14**: 1830, 2010.
 22. OLIVEIRA, J.F.G.; LUCENA, I. L.; SABOYA, R. M. A.; RODRIGUES, M. L.; TORRES, A. E. B.; FERNANDES, F. A. N.; CAVALCANTE JR., C. L. & PARENTE JR, E. J. S. "Biodiesel production from waste coconut oil by esterification with ethanol: The effect of water removal by adsorption". *Renewable Energy*, **35**: 2581, 2010.
 23. ARZAMENDI, G.; ARGUINÁRENA, E.; CAMPO, I.; ZABALA, S. & GANDÍA, L. M. "Alkaline and alkaline-earth metals compounds as catalysts for the methanolysis of sunflower oil". *Catalysis Today*. **133-135**: 305, 2008.
 24. RANGANATHAN, S. V.; NARASIMHAN, S. L. & MUTHUKUMAR, K. "An overview of enzymatic production of biodiesel". *Bioresource Technology*, **99**: 3975, 2008.
 25. CHAVES, E. S.; SAINT'PIERRE, T. D.; SANTOS, E. J.; TORMEN, L.; BASCUÑANA, V. L. A. F. & CURTIUS, A. J. "Determination of Na and K in Biodiesel by Flame Atomic Emission Spectrometry and Microemulsion Sample Preparation". *J. Braz. Chem. Soc.*, **19**(5) 856, 2008.
 26. BETTINELLI, M.; SPEZIA, S.; BARONI, U. & BIZZARRI, G. "The use of reference material in the fossil fuels quality". *Microchim. Acta*, **123**: 217, 1996.
 27. ANSELMIA, A.; TITTARELLIA, P. & KATSKOV, D. A. "Determination of trace elements in automotive fuels by filter furnace atomic absorption spectrometry". *Spectrochim. Acta Part B*, **57**: 403, 2002.
 28. TAYLOR, C. G. & TREVASKIS, J. M. "Determination of lead in gasoline by a flow-injection technique with atomic absorption spectrometric detection". *Anal. Chim. Acta*, **179**: 491, 1986.
 29. 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". *Spectrochim. Acta Part B*, **57**: 1991, 2002.
 30. BRANDÃO, G. P.; CAMPOS, R. C.; CASTRO, E. V. R. & JESUS, H. C. "Determination of manganese in diesel, gasoline and naphtha by graphite furnace atomic absorption spectrometry using microemulsion medium for sample stabilization". *Spectrochim. Acta Part B*, **63**: 880, 2008.
 31. ROLDANA, P. S.; ALCÂNTARA, I. L.; PADILHA, C. C. F. & PADILHA, P. M. "Determination of copper, iron, nickel, and zinc in gasoline by F AAS after analyte transfer to aqueous solution". *Spectrochim. Acta Part B*, **60**: 351, 2005.
 32. KOWALEWSKA, Z.; RUSZCZYŃSKA, A. & BULSKA, E. "Cu determination in crude oil distillation products by atomic absorption and inductively coupled plasma mass spectrometry after analyte transfer to aqueous solution". *Spectrochim. Acta Part B*, **60**: 351, 2005.
 33. DITTERT, I. M.; SILVA, J. S. A.; ARAUJO, R. G. O.; CURTIUS, A. J.; WELZ, B. & BECKER-ROSS, H. "Direct and simultaneous determination of Cr and Fe in crude oil using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry". *Spectrochim. Acta Part B*, **64**: 537, 2009.
 34. OLIVEIRA, A. P.; MORAES, M.; NETO, J. A. G. & LIMA, E. C. "Simultaneous

- determination of Al, As, Cu, Fe, Mn, and Ni in fuel ethanol by GF AAS". *Atomic Spectroscopy*, **23**(2): 39, 2002.
35. OLIVEIRA, A. P.; MORAES, M.; NETO, J. A. G. & LIMA, E. C. "Direct determination of Al, As, Cu, Fe, Mn, and Ni in fuel ethanol by GF AAS using integrated platforms pretreated with W-Rh permanent modifier together with Pd+Mg modifier. *Atomic Spectroscopy*, **23**(6): 190, 2002.
 36. VALE, M. G. R.; DAMIN, I. C.F.; KLASSEN, A.; SILVA, M. M.; WELZ, B.; SILVA, A. F.; LEPRI, F. G.; BORGES, D. L. G. & HEITMANN, U. "Method development for the determination of nickel in petroleum using line-source and high-resolution continuum-source graphite furnace atomic absorption spectrometry". *Microchem. J.*, **77**: 131, 2004.
 37. SANTOS, D. S. S.; TEIXEIRA, A. P.; BARBOSA, J. T. P.; FERREIRA, S. L. C.; KORN, M. G. A. & TEIXEIRA, L. S. G. "Use of cetyltrimethylammonium bromide as surfactant for the determination of copper and chromium in gasoline emulsions by electrothermal atomic absorption spectrometry". *Spectrochim. Acta Part B*, **62**: 1072, 2007.
 38. SANTOS, D. S. S.; TEIXEIRA, A. P.; KORN, M. G. A. & TEIXEIRA, L. S. G. "Determination of Mo and V in multiphase gasoline emulsions by electrothermal atomic absorption spectrometry". *Spectrochim. Acta Part B*, **61**: 592, 2006.
 39. BURGUERA, J. & BURGUERA, M. "Analytical applications of organized assemblies for on-line spectrometric determinations: present and future". *Talanta*, **64**: 1099, 2004.
 40. HINZE, W. L. & PRAMAURO, E. "A critical review of surfactante-mediated phase separations (cloud-point extractions): theory and applications". *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **24**: 133, 1993.
 41. REYES, M. N. M. & CAMPOS, R. C. "Graphite furnace atomic absorption spectrometric determination of Ni and Pb in diesel and gasoline samples stabilized as microemulsion using conventional and permanent modifiers". *Spectrochim. Acta Part B*, **60**: 615, 2005.
 42. DU, B.; WEI, Q.; WANG, S. & YU, W. "Application of microemulsions in determination of chromium naphthenate in gasoline by flame atomic absorption spectroscopy". *Talanta*, **44**: 1803, 1997.
 43. SOUZA, R. M. ; MATHIAS, B. M.; SCARMINIO, I. S.; SILVEIRA, C. L. P. & AUCÉLIO, R. Q. "Comparison Between Two Sample Emulsification Procedures for the Determination of Mo, Cr, V and Ti in Diesel and Fuel Oil by ICP OES Along with Factorial Design". *Microchim. Acta*, **153**: 219, 2006.
 44. DUYCK, C.; MIEKELEY, N.; SILVEIRA, C. L. P.; AUCÉLIO, R. Q.; CAMPOS, R.; GRINBERG, P. & BRANDÃO, G. P. "The determination of trace elements in crude oil and its heavy fractions by atomic spectrometry: Viewpoint". *Spectrochim. Acta Part B*, **62**: 939, 2007.
 45. VARIAN. www.varianinc.com Acesso em 3 de novembro de 2009.
 46. 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". *Spectrochim. Acta Part B*, **63**: 800, 2008.
 47. CAUMETTE, G.; LIENEMANN, C.-H.; MERDRIGNAC, I.; PAUCOT, H.; BOUYSSIÈRE, B. & LOBINSKI, R. "Sensitivity improvement in ICP MS analysis of fuels and light petroleum matrices using a microflow nebulizer and heated spray chamber sample introduction". *Talanta*, **80**: 1039, 2009.

48. EDLUND, M.; VISSER, H. & HEITLAND, P. "Analysis of biodiesel by argon–oxygen mixed-gas inductively coupled plasma optical emission spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**: 232, 2002.
49. 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". *J. Anal. At. Spectrom.*, **22**: 1300, 2007.
50. SOUZA, R. M.; LEOCÁDIO 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*, **41**: 1615, 2008.
51. 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* **74**: 1378, 2008.
52. LYRA, F. H.; CARNEIRO, M. T. W. D.; BRANDÃO, G. P.; PESSOA, H. M. & CASTRO, E. V. "Determination of Na, K, Ca and Mg in biodiesel samples by flame atomic absorption spectrometry (F AAS) using microemulsion as sample preparation". *Microchem. J.*, **96**: 180, 2010.
53. JESUS, A.; ZMOZINSKI, A. V.; BARBARÁ, J. A.; VALE, M. G. R. & SILVA, M. M. "Determination of Calcium and Magnesium in Biodiesel by Flame Atomic Absorption Spectrometry Using Microemulsions as Sample Preparation". *Energy Fuels*, **24**: 2109, 2010.
54. OLIVEIRA, A. P.; VILLA, R. D.; ANTUNES, K. C. P.; MAGALHÃES, A. & E. C. SILVA. "Determination of sodium in biodiesel by flame atomic emission spectrometry using dry decomposition for the sample preparation". *Fuel*, **88**: 764, 2009.
55. VIEIRA, M. A.; OLIVEIRA, L. C. C. ; GONÇALVES, R. A.; SOUZA, V. & CAMPOS, R. C. "Determination of As in Vegetable Oil and Biodiesel by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry". *Energy Fuels*, **23**: 5942, 2009.
56. LYRA, F. H.; CARNEIRO, M. T. W. D.; BRANDÃO, G. P.; PESSOA, H. M. & CASTRO, E. V. "Direct determination of phosphorus in biodiesel samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry using a solid sampling accessory". *J. Anal. At. Spectrom.*, **24**: 1262, 2009.
57. LOBO, F. A.; GOVEIA, D.; OLIVEIRA, A. P.; PEREIRA-FILHO, E. R.; FRACETO, L. F.; FILHO, N. L. D. & ROSA, A. H. "Comparison of the univariate and multivariate methods in the optimization of experimental conditions for determining Cu, Pb, Ni and Cd in biodiesel by GF AAS". *Fuel*, **88**: 1907, 2009.
58. WOODS, G. D. & FRYER, F. I. Direct elemental analysis of biodiesel by inductively coupled plasma–mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.*, **389**: 753, 2007.
59. 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". *J. Environ. Monit.*, **10**: 1211, 2008.
60. GHISI, M.; RIBEIRO, A. S.; VIEIRA, M. A. & CURTIUS, A. J. "Avaliação de diferentes formas de introdução de amostra biológica tratada com hidróxido de tetrametilamônio em absorção atômica de chama". *Revista Analytica*, **28**: 58,

- 2007.
61. NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY www.nist.gov
 62. THOMSEN, V.; ROBERTS, G. & BURGUESS, K. "The concept of background equivalent concentration in spectroscopy". *Spectrosc.*, **15**(1): 33, 2000.
 63. LEE, D.-W.; PARK, Y.-M. & LEE, K.-Y. "Heterogeneous base catalysts for transesterification in biodiesel synthesis". *Catal. Surv. Asia*, **13**: 63, 2009.
 64. SINGH, M. & CHATURVEDI, J. P. "One hundred and fifty-three diatomic molecules, molecular ions, and radicals of astrophysical interest". *Astrophys. Space Sci.*, **135**: 1, 1987.
 65. DRESSLER, R. A. *Chemical Dynamics in Extreme Environments*, 11, Singapore, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, Danvers, 2001. p. 632.