

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**PROCEDIMENTO ALTERNATIVO PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS EM
BIODIESEL POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA USANDO
DIGESTÃO EM MICROONDAS**

Raimunda Anésia Araújo Pinto

São Luís
2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

RAIMUNDA ANÉSIA ARAÚJO PINTO

**PROCEDIMENTO ALTERNATIVO PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS EM
BIODIESEL POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA USANDO
DIGESTÃO EM MICROONDAS**

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-graduação em Química da
Universidade Federal do Maranhão
para obtenção do título de Mestre em
Química – Área de Concentração:
Química Analítica.

Orientador: Prof^o. Dr. Edmar Pereira Marques
Co-orientadora: Prof^a. Dra. Aldaléa Lopes Brandes Marques

São Luís
2010

Pinto, Raimunda Anésia Araújo.

Procedimento alternativo para determinação de metais em biodiesel por espectrometria de absorção atômica usando digestão em microondas/Raimunda Anésia Araújo. – 2010.

66 f.

Impresso por computador (fotocópia).

Orientador: Edmar Pereira Marques.

Co-Orientadora: Aldaléa Lopes Brandes Marques.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, Curso de Mestrado em Química, 2010.

1. Biodiesel – Análise química 2. Espectrofotometria de absorção atômica com chama 3. Sódio 4. Potássio 5. Cálcio 6. Magnésio I. Título

CDU 543.2:662.756.3

PROCEDIMENTO ALTERNATIVO PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS EM
BODIESEL POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA USANDO
DIGESTÃO EM MICROONDAS

Raimunda Anésia Araújo Pinto

Aprovada em: / /

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Edmar Pereira Marques (orientador)
DEQUI – UFMA

Prof. Dr. Ridvan Nunes Fernandes
DEQUI – UFMA

Profa. Dra. Gisele Simone Lopes
DQAFQ – UFC

“As chuvas da misericórdia divina não se acumulam no topo das montanhas do orgulho, mas fluem facilmente para os vales da humildade.”

SRI Yogananda ji

*Aos meus pais José Ribamar Lourival Gomes
Pinto e Maria da Conceição Araújo Pinto pelos
esforços, confiança e compreensão.*

*Aos meus irmãos Alberto Carlos, Carlos
Milton e José Milton e às minhas irmãs
Solange e Jodmária que sempre me
incentivaram.*

*A Werbeth das Chagas Ferreira por ter
proporcionado a continuação dos meus
estudos.*

*Ao prof. Dr. Edmar Pereira Marques e à
profa. Dra. Aldaléa Lopes Brandes Marques
meu especial agradecimento, pelo incentivo
para meu crescimento profissional e respeito e
amizade adquiridos.*

Agradecimentos

A Deus por estar sempre ao meu lado e ter proporcionado a conclusão deste trabalho;

Aos professores Edmar e Aldaléa por toda contribuição científica e principalmente pela confiança;

A todos os professores e colegas do Programa de Pós-graduação em Química da UFMA;

Ao Laboratório de combustíveis (LAPQAP) pela concessão das amostras e a realização de algumas análises;

Aos colegas dos laboratórios de pesquisa da UFMA: NARP, LPQIA, Núcleo de Biodiesel e em especial aos colegas do LPQA;

À todos que durante este trabalho tiveram ao meu lado me incentivando e contribuindo de alguma forma para a realização deste trabalho;

À CAPES pela bolsa concedida.

RESUMO

Tendo em vista que os metais sódio, potássio, cálcio e magnésio podem danificar a estabilidade do biodiesel, pois tendem a reagir com ésteres e produzir sabão, o presente trabalho teve como objetivo realizar um procedimento alternativo para determinação de metais em biodiesel de diferentes matrizes por espectrometria de absorção atômica com chama (F-AAS) utilizando o preparo da amostra em forno de microondas. Para o processo de digestão, foi utilizado o procedimento sugerido pelo equipamento para digestão de amostras de biodiesel, observando as variáveis de maior importância neste procedimento, tais como; tempo de potência máxima, volume dos reagentes e da amostra. Os teores de sódio, potássio, cálcio e magnésio no biodiesel de soja, por exemplo, foram $2925,00 \pm 527,89$; $164,45 \pm 28,27$; $306,58 \pm 42,98$ e $26,95 \pm 3,92$ mg Kg⁻¹, respectivamente. O método de digestão proposto mostrou-se adequado para o preparo de amostras de biodiesel de diferentes matrizes, podendo ser aplicado para determinação destes metais por F-AAS. A validação do método foi obtida através da comparação entre o método proposto no presente trabalho e um procedimento que utiliza digestão da amostra em forno de microondas para determinar estes metais por ICP-OES. Os resultados obtidos pelo método proposto foram concordantes com os resultados obtidos pelo método proposto, deste modo, o novo método é uma eficiente alternativa para a determinação de metais em biodiesel, além de suprir as deficiências apresentadas pelo método de diluição com solvente.

Palavras-chave: Biodiesel, Tratamento de amostras, Espectrofotometria de absorção atômica com chama, Sódio, Potássio, Cálcio e Magnésio.

ABSTRACT

Thinking of the metals sodium, potassium, calcium and magnesium can damage the stability of biodiesel, because they tend to react with esters and to produce soap, this work aimed to carry out a procedure for determination of metals in biodiesel of different matrices by flame atomic absorption spectrometry (F-AAS) using the sample preparation procedure in microwave. For the digestion process, we used the procedure suggested by the equipment for digestion of samples of biodiesel, noting the most important variables in this procedure, such as; time of maximum power, volume of reagents and sample. The levels of sodium, potassium, calcium and magnesium in soybean biodiesel, for instance, were 2925.00 ± 527.89 ; 164.45 ± 28.27 ; 306.58 ± 42.98 e 26.95 ± 3.92 mg Kg⁻¹, respectively. The digestion method proposed was adequate for the preparation of biodiesel samples from different matrices and can be applied for determination of these metals by F-AAS. The method validation was obtained by comparing the method proposed in this work and a procedure that uses sample digestion in microwave oven to determine these metals by ICP-OES. The results obtained by the proposed method were in agreement with results obtained by the proposed method, thereby, the new method is an efficient alternative for the determination of metals in biodiesel, in addition to supplying the deficiencies presented by the method of dilution with solvent.

Keywords: Biodiesel, Samples Digestion, Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS), Sodium, Potassium, Calcium and magnesium.

LISTA DE TABELAS

		Pag.
Tabela 1	Amostras de biodiesel analisadas neste trabalho e os respectivos materiais de partida utilizados para obtenção das mesmas.	35
Tabela 2	Ensaio de qualidade do biodiesel e seus métodos normalizados exigidos.	36
Tabela 3	Programa de aquecimento com radiação microondas utilizado para digestão das amostras de biodiesel.	38
Tabela 4	Parâmetros operacionais utilizados no espectrômetro de absorção atômica com chama.	39
Tabela 5	Resumo das adições padrão utilizadas.	41
Tabela 6	Parâmetros operacionais do ICP-OES.	41
Tabela 7	Análise físico-química das amostras de biodiesel.	45
Tabela 8	Dados da curva de adição padrão obtidos pela técnica de F-AAS.	47
Tabela 9	Teores de sódio, potássio, cálcio e magnésio determinados em amostras de biodiesel por F-AAS.	48
Tabela 10	Teores de sódio, potássio, cálcio e magnésio determinados em amostras de biodiesel por ICP-OES.	50
Tabela 11	Concentrações de Na, K, Ca e Mg para biodiesel por F-AAS e ICP-OES.	51
Tabela 12	LD e LQ obtidos por F-AAS para a determinação de sódio, potássio, magnésio e cálcio nas amostras de biodiesel.	52

LISTA DE FIGURAS

		Pag.
Figura 1	Reação de transesterificação de triglicerídeos (óleo vegetal) com metanol para produzir ésteres de ácidos graxos (biodiesel).	17
Figura 2	Disponibilidade de matéria prima para a produção de biodiesel de acordo com as regiões brasileiras.	18
Figura 3	Curva de adição padrão para sódio em biodiesel de soja, concentração igual a 0,2925 mg/L.	62
Figura 4	Curva de adição padrão para sódio em biodiesel de soja + sebo, concentração igual a 0,3856 mg/L.	62
Figura 5	Curva de adição padrão para sódio em biodiesel de babaçu, concentração igual a 0,4256 mg/L.	62
Figura 6	Curva de adição padrão para sódio em biodiesel de algodão, concentração igual a 0,3677 mg/L.	62
Figura 7	Curva de adição padrão para potássio em biodiesel de soja, concentração igual a 0,0164 mg/L.	63
Figura 8	Curva de adição padrão para potássio em biodiesel de soja + sebo, concentração igual a 0,0183 mg/L.	63
Figura 9	Curva de adição padrão para potássio em biodiesel de babaçu, concentração igual a 0,0169 mg/L.	63
Figura 10	Curva de adição padrão para potássio em biodiesel de algodão, concentração igual a 0,0141 mg/L.	63
Figura 11	Curva de adição padrão para cálcio em biodiesel de soja, concentração igual a 0,0306 mg/L.	64
Figura 12	Curva de adição padrão para cálcio em biodiesel de soja + sebo, concentração igual a 0,0267 mg/L.	64
Figura 13	Curva de adição padrão para cálcio em biodiesel de babaçu, concentração igual a 0,0263 mg/L.	64
Figura 14	Curva de adição padrão para cálcio em biodiesel de algodão, concentração igual a 0,0319 mg/L.	64
Figura 15	Curva de adição padrão para magnésio em biodiesel de soja, concentração igual a 0,0027 mg/L.	65
Figura 16	Curva de adição padrão para magnésio em biodiesel de soja + sebo, concentração igual a 0,0041 mg/L.	65
Figura 17	Curva de adição padrão para magnésio em biodiesel de babaçu, concentração igual a 0,0046 mg/L.	65
Figura 18	Curva de adição padrão para magnésio em biodiesel de algodão, concentração igual a 0,0037 mg/L.	65
Figura 19	Curva de calibração para sódio.	66

Figura 20	Curva de calibração para potássio.	66
Figura 21	Curva de calibração para cálcio.	66
Figura 22	Curva de calibração para magnésio.	66

LISTA DE SIGLAS

EN	Norma Européia (do inglês <i>European Norm</i>)
ABNT/NBR	Associação Brasileira de Normas Técnicas / Norma Brasileira Registrada
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel
GB	Glicerina Bruta
ABIOVE	Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais
AAS	Espectrofotometria de Absorção Atômica (do inglês <i>Atomic Absorption Spectrometry</i>)
F AAS	Espectrofotometria de Absorção Atômica com chama (do inglês <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>)
FG-AAS	Espectrofotometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (do inglês <i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i>)
ICP-OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Spectrometry</i>)
ICP-MS	Espectrômetro de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>)
LD e LQ	Limite de Detecção e Limite de Quantificação
HR CS AAS	Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua (do inglês <i>High-Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry</i>)
ETV-ICP-MS	Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado com Vaporizador Eletrotérmico (do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Electrothermal Vaporizer</i>)
Nubio	Núcleo de Biodiesel
ASTM	Sociedade Americana para Testes e Materiais (do inglês <i>American Society for Testing and Materials</i>)
O/W	Emulsão óleo em água (do inglês <i>Oil-in-water emulsion</i>)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	16
2.1 Biodiesel	16
2.1.1 Definição	16
2.1.2 Obtenção do Biodiesel	16
2.1.3 As principais matérias primas e o óleo vegetal	18
2.2 Determinação de metais nos combustíveis	19
2.2.1 Origem dos metais nos combustíveis	19
2.2.2 Origem de metais no biodiesel	20
2.2.3 Técnicas Analíticas	21
2.2.4 Métodos de preparação das amostras	24
2.2.4.1 Diluição direta com solvente orgânico	24
2.2.4.2 Emulsificação	25
2.2.4.3 Decomposição ou dissolução ácida	26
2.2.5 Determinação de metais em biodiesel	28
3 OBJETIVOS	33
3.1 Geral	33
3.2 Específicos	33
4 PARTE EXPERIMENTAL	34
4.1 Reagentes e soluções	34
4.2 Equipamentos e acessórios.....	34
4.3 Procedimento Experimental.....	34
4.3.1 Limpeza de materiais e vidrarias	34
4.3.2 Coleta das amostras	35
4.3.3 Determinação dos Parâmetros Físico-Químicos	35
4.3.3.1 Aspecto	36
4.3.3.2 Massa específica a 20°C	36
4.3.3.3 Viscosidade Cinemática a 40 °C	37
4.3.3.4 Ponto de fulgor.....	37
4.3.3.5 Cinzas sulfatadas.....	37
4.3.3.6 Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C.....	37
4.3.3.7 Ponto de entupimento de filtro a frio.....	38
4.3.4 Digestão da amostra	38
4.3.5 Otimização do sistema	39
4.3.6 Curvas de Calibração Adição-padrão	39
4.3.6.1 Preparo das soluções de calibração para sódio	39
4.3.6.2 Preparo das soluções de calibração para potássio	40
4.3.6.3 Preparo das soluções de calibração para cálcio	40
4.3.6.4 Preparo das soluções de calibração para magnésio	40
4.3.7 Quantificação por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (F-AAS).. ..	40
4.3.8 Quantificação por Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)	41
4.3.9 Limite de detecção e quantificação.....	42
4.3.10 Comparação dos resultados.....	43

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1 Caracterização Físico-química do Biodiesel	45
5.2 Quantificação dos teores de Na, K, Ca e Mg em biodiesel por F-AAS	46
5.3 Figuras de Mérito	48
5.3.1 Precisão	48
5.3.2 Exatidão	49
5.3.2.1 Quantificação dos teores de Na, K, Ca e Mg em biodiesel por ICP-OES.....	49
5.3.2.2 Estudo Comparativo dos teores de Sódio, Potássio, Cálcio e Magnésio entre F-AAS e ICP-OES	50
5.3.3 Limite de Detecção e Limite de Quantificação	52
6. CONCLUSÃO	53
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	54
ANEXOS	61

1 INTRODUÇÃO

O mundo está atualmente confrontado com duas crises, a de esgotamento de combustíveis fósseis e a de degradação ambiental. O consumo intensivo de combustíveis fósseis levaram à redução em recursos de petróleo, causam emissão maciça de NO_x , SO_x e CO e contaminação ambiental por metais pesados como Cd, Co, Cu, Pb, V e Ni.^{1,2} A pesquisa para combustíveis alternativos que prometem uma relação harmoniosa com o desenvolvimento sustentável, conservação de energia, eficiência e preservação ambiental tornou-se muito acentuada no contexto atual.¹

Os biocombustíveis podem fornecer uma solução viável para a crise mundial do petróleo. Programas de governo e de empresas privadas em muitos países tem sido estabelecidos afim de encontrar fontes de energia alternativas para substituir os derivados de petróleo.^{1,3} Várias alternativas de biocombustíveis incluem a biomassa, o biogás, alcoóis primários, óleos vegetais, biodiesel, etc. Estas fontes de energia alternativas são amplamente favorável ao meio ambiente, mas elas precisam ser avaliadas caso a caso, suas vantagens, desvantagens e aplicações específicas.¹

O Biodiesel é um combustível obtido de fontes renováveis, tais como óleos vegetais e gorduras animais. Por ser biodegradável, não-tóxico e praticamente livre de enxofre e compostos aromáticos, é considerado um combustível ecológico. Contaminantes inorgânicos podem estar presentes em amostras de biodiesel e o monitoramento quantitativo de elementos metálicos nestes biocombustíveis é de primordial importância em termos econômicos, não só para a indústria de combustíveis, mas também para vários outros setores da indústria e serviços.⁴

A diversidade de oleaginosas cultivadas no Brasil como matéria-prima na produção de biodiesel (mamona, girassol, milho, etc.)⁵ justificam um estudo de correlação sobre a possível influência destas matérias primas no conteúdo de metais traço. O conteúdo destas espécies inorgânicas ainda não é totalmente conhecido.

Apesar de o biodiesel estar conectado à redução de emissões de metais, existem lacunas quanto ao real conhecimento das características do biodiesel, quanto a estes elementos. Um dos problemas da aplicação direta dos óleos vegetais nos motores é a alta viscosidade, onde várias alternativas têm sido consideradas, tais como, diluição, microemulsão com metanol ou etanol, craqueamento catalítico e reação de transesterificação com metanol ou etanol. Entre essas alternativas, a transesterificação tem se apresentado como a melhor opção, visto que o processo é relativamente simples promovendo a obtenção de um combustível, denominado biodiesel, cujas propriedades são similares às do óleo diesel.⁶ As etapas de produção do biodiesel podem estar associadas à possível introdução de metais através dos resíduos de catalisadores, refino incompleto de fosfolipídios, inclusive metais oriundos de óleos usados. A proposta de metodologias complementares pode significar um apoio quanto a melhor caracterização do biodiesel proveniente de diferentes oleaginosas.

Os estudos sobre biodiesel também mostram que o combustível se oxida rapidamente em temperaturas típicas dos motores tradicionais sendo, portanto, a sua estabilidade é um dos assuntos mais interessantes em termos de estudos sobre este biocombustível. Os metais são introduzidos no biodiesel durante o processo de produção do combustível, sendo os metais alcalinos, oriundos dos resíduos dos catalisadores. Já os alcalinos terrosos são oriundos da água.⁷ O procedimento padrão para sódio e potássio (EN 14108 e EN14109) aplica espectrometria de absorção atômica e o de magnésio e cálcio usa a espectrometria de emissão óptica acoplada a plasma (EN 14538). E no Brasil, o procedimento padrão para sódio, potássio, cálcio e magnésio segue o método de ensaio ABNT NBR 15556 aplicando-se a técnica espectrometria de absorção atômica.⁸

Um dos assuntos mais estudados no processo de obtenção do biodiesel é a catálise. Entre as vantagens dos catalisadores homogêneos, está o baixo custo, a cinética mais simples e a maior atividade catalítica. Entretanto, como desvantagem pode-se citar a possibilidade da contaminação do produto final. Por outro lado a possível formação de emulsões, pode criar dificuldades na separação e purificação do Biodiesel.⁹

A presente pesquisa tem como objetivo o desenvolvimento de um procedimento analítico alternativo para a determinação de metais por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (F-AAS) usando digestão em microondas como preparo de amostra. A principal justificativa é a de que os métodos atuais (EN 14108 e EN14109 para sódio e potássio) e espectrometria de emissão ótica acoplada a plasma (EN 14538, para magnésio e cálcio) são considerados procedimentos caros e laboriosos e, portanto, é importante que outros métodos sejam avaliados. Neste estudo, pretende-se validar o procedimento proposto através da comparação dos resultados com outra técnica.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 BIODIESEL

2.1.1 Definição

Por definição, biodiesel é um substituto natural do diesel de petróleo, que pode ser produzido a partir de fontes renováveis como óleos vegetais, gorduras animais e óleos utilizados para cocção de alimentos (fritura). Quimicamente, é definido como combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais e pode ser produzido, juntamente com a glicerina, através da reação de triacilgliceróis (ou triglicerídeos) com etanol ou metanol, na presença de um catalisador ácido ou básico.^{7,10}

A mistura biodiesel/diesel é designada como sendo "BX", onde X refere-se à percentagem em volume do biodiesel que é misturado ao diesel do petróleo, assim, B2, B5, B20 e B100 referem-se, respectivamente às misturas de biodiesel/diesel contendo 2, 5, 20 e 100% de biodiesel.⁸

O PNPB (Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel) introduziu os biocombustíveis derivados de óleos e gorduras na matriz energética brasileira pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Esta lei previu o uso opcional de B2 até o início de 2008, quando passou a ser obrigatório. Entre 2008 e 2013, poderão ser usadas blends com até 5% de biodiesel, quando o B5 será obrigatório.^{8,11}

2.1.2 Obtenção do Biodiesel

O biodiesel é produzido pela reação de transesterificação de triglicerídeos (óleo vegetal ou gordura animal) com álcoois de cadeia curta (metanol ou etanol) na presença de um catalisador adequado. A reação é mostrada na Figura 1. A estequiometria requer 1 mol de triglicerídeos e 3 mols de álcool para formar 3 mol de ésteres de ácidos graxos e 1 mol de glicerina. O processo total é uma seqüência de três reações reversíveis consecutivas onde diglicerídeo e monoglicerídeo são produtos intermediários.¹²

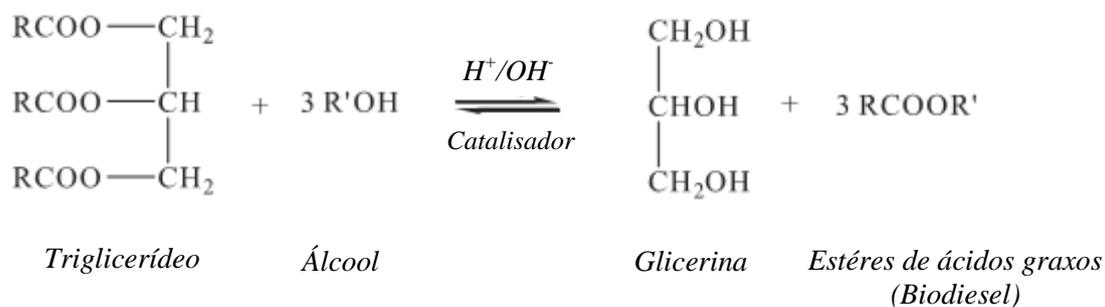


Figura 1: Reação de transesterificação de triglicerídeos (óleo vegetal) com metanol para produzir estéres de ácidos graxos (biodiesel).

A reação de transesterificação de óleos vegetais ou gordura animal pode ser conduzida por uma variedade de rotas tecnológicas em que diferentes tipos de catalisadores podem ser empregados, em condições homogêneas ou heterogêneas.

Nos processos homogêneos, o tipo de catálise pode ser ácida ou alcalina. Os catalisadores mais utilizados são bases inorgânicas (hidróxidos de sódio e potássio), ácidos minerais (ácido sulfúrico).¹⁰ A transesterificação alcalina é mais rápida do que a ácida, e os catalisadores básicos são relativamente mais baratos e mais eficientes.¹³ Por outro lado, a sua utilização na transesterificação de óleo vegetais produz sabões, a formação de sabão é uma reação indesejável, porque consome parte do catalisador, diminui a produção de biodiesel e dificulta a separação e etapas de purificação.^{13,14}

A fim de minimizar os problemas dos processos homogêneos, testes foram feitos com catalisadores heterogêneos. Estes catalisadores simplificam o pós-tratamento do produtos (separação e purificação), podem ser facilmente separados do sistema no final da reação e também podem ser reutilizados. Além disso, não produz sabão através da neutralização dos ácidos graxos livres ou saponificação dos triglicerídeos. Entretanto, esta via de catálise é ainda desfavorável comparada à catálise homogênea.¹³

A produção enzimática de biodiesel, relatada usualmente com lipases, tem a vantagem de obtenção de biodiesel com maior pureza, uma vez que o processo permite uma separação mais fácil de seu coproduto, a Glicerina Bruta (GB).¹⁵ No entanto, as enzimas não podem ser reutilizadas, tornando-se uma

barreira econômica para a produção comercial. Uma solução é a imobilização da enzima (intracelular ou extracelular) num suporte que pode ser de biomassa, mas a sua atividade é inibida pela presença de metanol e de GB da mistura reacional. É possível evitar a desativação da enzima com o uso de terc-butanol (solvente comum a óleo e metanol), a remoção contínua da GB produzida por diálise ou por extração por solvente e, a adição progressiva de metanol mantendo sua concentração sempre baixa no meio.¹⁶

2.1.3 As principais matérias primas e o óleo vegetal

O Brasil, pela suas imensas extensões territoriais, associadas às excelentes condições climáticas, é considerado um país apto para a exploração da biomassa para fins alimentares, químicos e energéticos. No campo das oleaginosas, as matérias-primas potenciais para a produção de óleo diesel vegetal são bastante diversificadas, dependentemente da região considerada. Muitas oleaginosas podem ser citadas: óleo de soja, amendoim, algodão, babaçu, dendê, pequi, mamona, entre outras, e também gordura animal. Esses óleos podem ser brutos, degomados ou refinados, bem como óleos residuais de fritura.¹⁷

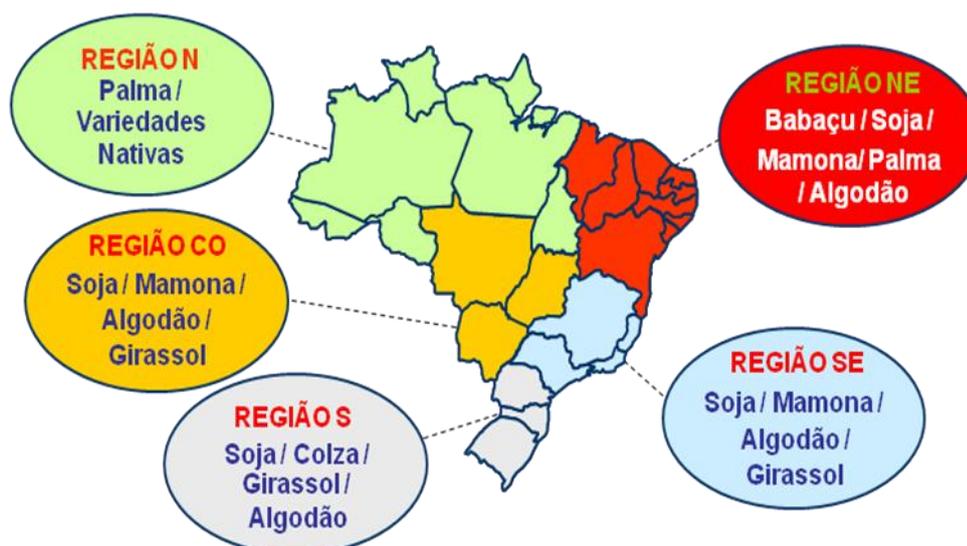


Figura 2: Disponibilidade de matéria prima para a produção de biodiesel de acordo com as regiões brasileiras.

Fonte: Comissão de biodiesel da Abiove.

Diferentes oleaginosas apresentam diferentes teores em óleos vegetais e a complexidade exigida para a extração do óleo pode contribuir negativamente para a viabilidade do processo. Oleaginosas de baixo teor de óleo, como a soja, exigem procedimentos de extração caros e relativamente complexos. Porém, oleaginosas de maior teor em óleos vegetais, cujos processos de extração sejam mais simplificados, certamente apresentarão melhor competitividade econômica por não exigirem a instalação de operações unitárias complexas para esse objetivo.¹⁰

O biodiesel pode ser um importante produto para exportação e para a independência energética nacional, associada à geração de emprego e renda nas regiões mais carentes do Brasil. Além da perspectiva de auto-suficiência em diesel, o Brasil é apontado por especialistas do mundo todo como o país com potencial para se tornar o principal exportador de biodiesel.¹⁷

2.2 Determinação de metais em combustíveis

2.2.1 Origem dos metais nos combustíveis

O petróleo, e conseqüentemente seus derivados, possui na sua composição vários metais em concentrações variáveis, proveniente do tipo de rocha sedimentar de procedência do óleo. Íons metálicos podem também ser introduzidos nos combustíveis durante a extração, através do contato e conseqüente corrosão dos equipamentos de refino e destilação, durante o transporte ou, ainda, na forma de aditivos.¹⁸

A corrosão pode contribuir na introdução de elementos metálicos nos derivados do petróleo, pois durante longo tempo de estocagem ou processamento, alguns desses elementos podem ser introduzidos como substâncias contaminantes devido à corrosão de tanques e equipamentos. O emprego de catalisadores no processamento das frações, ou mesmo do óleo cru pode ser fonte de metais e metalóides, como por exemplo, a introdução de arsênio e antimônio na gasolina devido ao uso de catalisadores para craqueamento.¹⁹

No caso de óleos combustíveis leves, alguns compostos metálicos de bário, cobre, cobalto, tungstênio, cromo ou ferro, na forma de naftenatos e alquilarilsulfonatos são adicionados como catalisadores de combustão. Já em óleos combustíveis pesados, além dos catalisadores de combustão, que contêm metais, inibidores de corrosão e aditivos anti-atrito, sob a forma de naftenatos de magnésio, cálcio, bário ou zinco, alguns compostos inorgânicos como, carbonatos de cálcio e magnésio, sulfonato ou cloreto de magnésio são tipicamente usados. Esses aditivos são colocados em pequenas quantidades não somente devido ao seu alto custo, mas também para evitar a emissão excessiva desses metais e seus compostos durante a queima dos combustíveis.²⁰

Para o álcool combustível, a legislação brasileira, regulamentada pela Agência Nacional do Petróleo²¹ especifica apenas limites de concentração de Cu, Fe e Na. A presença de cobre no etanol é proveniente, principalmente, do uso de equipamentos de destilação feitos de ligas de cobre, embora estes estejam em desuso, sendo substituídos por equipamentos feitos em aço inox ou vidro.²²

2.2.2 Origem de metais no biodiesel

A presença de metais pesados em Biodiesel está ligada a impurezas no processo de obtenção e contaminação durante o armazenamento.²³

A presença dos metais alcalinos (sódio e potássio) e alcalino-terrosos (magnésio e cálcio) no biodiesel pode ser proveniente das seguintes fontes:

- ✓ Dos catalisadores básicos utilizados no processo de obtenção;
- ✓ Do desgaste das resinas que são utilizadas para purificação, pois essas resinas normalmente apresentam óxidos de Ca e Mg em sua composição;
- ✓ Possuir origem no próprio óleo vegetal utilizado, pois esses metais podem ser encontrados como macronutrientes das oleaginosas.²⁴

A presença dos íons alcalinos e alcalinos terrosos no produto final é responsável na presença de ácidos graxos livres ou triglicerídeos, pela formação de sabões, que podem vir a causar entupimento do filtro com conseqüente dano

no avanço de injeção, desvio do início da injeção ou na quantidade de combustível injetada e ainda depósitos em bicos e peças fixas.¹³

Assim, a avaliação das quantidades de metais em biodiesel representa o ponto de partida para o desenvolvimento de técnicas visando melhorar as características desse produto, a presença de alguns metais, mesmo em baixas concentrações (mg Kg^{-1}), pode afetar o desempenho de motores, diminuir a estabilidade oxidativa do biodiesel, causar problemas de corrosão, envenenamento de catalisadores e indicar possíveis contaminações por transporte ou estocagem,²⁵ além de causar riscos à saúde humana e ao meio ambiente.

2.2.3 Técnicas Analíticas

As técnicas empregadas para determinação de metais em combustíveis e biocombustíveis normalmente são técnicas espectroanalíticas. Entre essas técnicas as principais utilizadas são: Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (F-AAS), Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica em Forno de Grafite (GF-AAS), Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES) e Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS).

Essas técnicas podem ser utilizadas para a quantificação de vários metais, cada técnica de quantificação apresentando suas características distintas:

- ✓ Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (F-AAS): Técnica monoelementar na qual a chama é utilizada como fonte de atomização dos analitos na amostra. Utiliza-se um nebulizador, que produz um aerossol de microgotículas a partir da solução da amostra, que é introduzida na chama de ar/acetileno ou N_2O /acetileno onde se evapora o solvente, e os sólidos remanescentes se separam em átomos. A F-AAS é uma técnica na qual podem ocorrer efeitos de matriz, como conseqüências podem ocorrer interferências. As interferências de transporte podem ocorrer devido a variações na viscosidade ou tensão superficial da solução, o que influencia na eficiência de seu transporte para a chama e, portanto, na quantidade de

analito na chama. A F-AAS é muito utilizada para detectar traços de metais em diferentes tipos de amostras, provavelmente é a técnica mais amplamente utilizada para a análise de metais em combustíveis em virtude da relativa facilidade de prontamente obter determinações de concentrações em nível de ppm (mg kg^{-1}) e o custo relativamente baixo de sua instrumentação e operação.²⁶

- ✓ Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica em Forno de Grafite (GF-AAS): os fornos de grafite dispensam a necessidade de chama, pois utilizam, para o aquecimento, um eletroresistivo de grafite na forma de um tubo oco. As amostras são injetadas por meio de uma micropipeta através de uma janela situada no teto do forno, o qual é aquecido em etapas, até produzir vapor atômico do analito. Requer uma otimização cuidadosa de todos os parâmetros do aquecimento para obter resultados reproduzíveis e exatos. A precisão pode ser afetada por vários fatores, dentre eles estão: o tipo do tubo, que deve estar limpo e não estar atacado; o tipo de solvente, pois a presença de ácidos e solventes orgânicos podem atacar o tubo de grafite. A GF-AAS é menos susceptível a interferências físicas na introdução da amostra que a F-AAS, mas sua velocidade analítica é muito menor. Esta é uma desvantagem importante quando é necessário determinar um grande número de elementos de forma rotineira. É também mais susceptível a interferências espectrais, embora os corretores de fundo atuais sejam eficientes em muitos casos.^{26,27}
- ✓ Espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES): é uma técnica multielementar ao contrário das técnicas de AAS, que são monoelementares. Baseia-se na medida da intensidade de radiação de uma linha espectral emitida por átomos ou íons excitados, em um plasma de argônio gerado por aquecimento indutivo em um campo eletromagnético de alta frequência. O plasma alcança temperaturas de até 10000 K. Isto faz com que a dessolvatação e vaporização sejam essencialmente completas e a eficiência de atomização é bastante alta. As amostras podem ser introduzidas no ICP pelo gás de argônio fluindo a cerca de 1 L/min através de um tubo de quartzo para o nebulizador, este processo de transporte é

denominado aspiração. A alta velocidade do gás dispersa o líquido em gotículas finas de diversos tamanhos, as quais são carregadas para o plasma. Os LDs dessa técnica são intermediários aos da F-AAS e GF-AAS, para a maioria dos elementos.²⁸

- ✓ Espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS): a ICP-MS é uma técnica analítica relativamente nova se comparada com os métodos já descritos, e tem se posicionado como uma técnica bastante versátil para a determinação de traços nas mais diferentes amostras. O plasma acoplado indutivamente se gera tal como se descreve anteriormente para ICP-OES. É desejável que a amostra seja convertida em íons em fase gasosa em vez de átomos em fase gasosa. Os íons de massas atômicas diferentes são separados, essa separação se dá com base na razão massa-carga das espécies iônicas. A forma mais comum de introduzir a amostra é a injeção direta de soluções utilizando um nebulizador pneumático e uma câmara “spray”.^{13,28}

As técnicas nas quais se utilizam plasma como fonte de excitação apresentam uma grande desvantagem que é alto consumo de argônio, tornando o custo operacional bastante elevado. Além de também poderem sofrer interferências físicas devido às amostras serem aspiradas para um sistema de nebulização.

A espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS-AAS)²⁹ é uma técnica que ainda não foi utilizada para análise de combustíveis, apesar de já ter sido utilizada para análise de petróleo.^{30,31} Esta técnica provavelmente em um curto período de tempo deve se tornar bastante utilizada para a determinação de metais em combustíveis; devido principalmente as suas características como a utilização de uma única fonte de radiação para todos os elementos, cuja determinação é possível por AAS, capacidade de realização de determinações multielementares, melhoria na relação sinal/ruído, melhor desempenho analítico na determinação de elementos traço em amostras complexas, além de outras vantagens.³²

2.2.4 Métodos de preparação das amostras

A seleção de uma técnica de preparo de amostra envolve a avaliação de muitos parâmetros, incluindo tipo de método analítico, número de amostras, exatidão e precisão desejadas, disponibilidade de equipamento, tempo de preparo da amostra, simplicidade, custo, riscos de contaminação. Dependendo da técnica analítica empregada, alguns procedimentos podem ser aplicados às amostras orgânicas, afim de tornar possível a análise, como por exemplo, diluição direta com solvente orgânico, decomposição ou dissolução ácida, emulsificação.^{18,19,33}

2.2.4.1 Diluição direta com solvente orgânico

A diluição da amostra com um solvente orgânico apropriado é um procedimento que requer o uso de padrões orgânicos, que são instáveis e, quando se trabalha com concentrações muito baixas, diluições da amostra podem impossibilitar a determinação.³⁴ Entre os solventes usados para diluir óleos crus e derivados de petróleo, assim como amostras de óleos e gorduras, encontram-se, xileno, metil isobutil cetona (MIBK), tolueno, metanol, dimetilbenzeno, 1,2-dimetilbenzeno, 4-metil-2-pentanona, querosene e mistura de n-pentano:heptano (6:2). Uma preocupação importante para técnicas que utilizam a introdução contínua e nebulização de soluções (F-AAS, ICP-OES e ICP-MS) está relacionada com as variações na viscosidade das soluções de amostras e de soluções padrões, provocando diferentes taxas de aspiração. As inconsistências resultantes podem ser detectadas e compensadas pelo uso de padrão interno. A preparação de soluções padrões com os solventes orgânicos exige o uso de padrões organometálicos que são disponíveis no mercado e que são apropriados para diluição em todos os solventes citados acima. Esses padrões são caros e relativamente instáveis por causa da adsorção de espécies metálicas nas paredes do recipiente e por serem voláteis, o que provoca mudança na concentração do analito nas soluções-estoque e nas de calibração, afetando a exatidão dos resultados analíticos. Diferenças na sensibilidade dos sinais também podem ser verificadas a partir de soluções padrões feitas com diferentes compostos organometálicos de um mesmo analito.^{35,36}

Alguns trabalhos foram reportados com o procedimento da diluição direta de amostras de óleos e gorduras comestíveis com solventes orgânicos,³⁷⁻⁴³ todos citam que este procedimento reduz a concentração de metal e requer a utilização de óleo base livre de metal.

Outra desvantagem do método de diluição com solventes é a ação conhecidamente carcinogênica. Apesar das dificuldades citadas, o método da diluição com solvente é proposto em algumas normas técnicas para determinação de metais em combustíveis.⁴⁴⁻⁴⁷

2.2.4.2 Emulsificação

Uma emulsão é um sistema heterogêneo de duas fases líquidas, uma das quais é dispersa na outra fase na forma de micro gotículas. Tais sistemas são formados a partir dos seus componentes líquidos por meio mecânico, como agitação, e possuem estabilidade mínima, uma vez que os componentes têm muito pouca ou nenhuma solubilidade entre si. A estabilidade do sistema pode ser aumentada por aditivos que atuam na superfície de contato entre os líquidos,⁴⁸⁻⁵⁰ como agentes surfactantes. Emulsões óleo em água (o/w) consistem de gotas de óleo dispersas em uma fase aquosa contínua, com um agente surfactante na interface, estando sua parte hidrofílica direcionada para a fase aquosa. Já microemulsões são sistemas também formados por dois líquidos imiscíveis, porém com maior dispersão, resultando em menor tamanho de gota. O mesmo sistema que forma uma emulsão pode formar uma microemulsão pela adição de um agente surfactante ou um co-solvente apropriado. Ou seja, emulsões diferem de microemulsões pelo tamanho de gota e pelas características físico-químicas, uma vez que as microemulsões são sistemas opticamente transparentes e termodinamicamente estáveis enquanto que as emulsões são opacas e tendem a se separar em fases depois de um certo tempo.^{51,52}

Entre as principais vantagens do uso de emulsões ou microemulsões estão a não necessidade de destruir a matéria orgânica da amostra nem a necessidade do uso de solventes orgânicos como diluentes. Outra vantagem é o comportamento das emulsões e microemulsões similar a soluções aquosas, freqüentemente permitindo o uso de soluções de calibração aquosas.^{34,53-56} As

soluções de calibração são preparadas formando uma emulsão de um solvente orgânico apropriado em água e adicionando-se determinadas quantidades de uma solução padrão aquosa que contém o elemento a ser determinado.⁵³ Assim, obtendo-se uma fina dispersão de gotículas do solvente orgânico em água pelo uso de um agente emulsificante, resulta em uma distribuição homogênea do analito na solução final.

2.2.4.3 Decomposição ou dissolução ácida

Para eliminar os problemas relacionados com as diferenças do sinal analítico para diferentes espécies de um mesmo analito e minimizar problemas relacionados com as matrizes complexas, a mineralização das amostras com mistura de ácidos inorgânicos fortes tem sido uma alternativa bastante utilizada. Na dissolução ácida, todas as espécies químicas do analito são convertidas em íons inorgânicos, o que facilita o procedimento de calibração por possibilitar o uso de soluções-padrão aquosas como referência, já que as propriedades físicas e químicas da amostra tratada neste meio são similares aos dos padrões aquosos. Componentes da matriz também são decompostos em espécies mais simples, minimizando a possibilidade de interferências.⁵⁷

A decomposição ácida é uma das formas mais tradicionais de preparo da amostra, é uma técnica lenta e requer várias horas de aquecimento quando realizada em chapa aquecida ou em blocos digestores e necessita de grandes volumes de reagentes que geram quantidades indesejáveis de vapores agressivos.⁵⁸

Na tentativa de simplificar o procedimento de decomposição ácida, surgiram as técnicas usando decomposição em forno de microondas, o uso da energia de microondas para o preparo de diferentes tipos de amostras orgânicas e inorgânicas veio acelerar a etapa de pré-tratamento, proporcionando o desenvolvimento de procedimentos que geram resultados tão precisos e exatos quanto os meios convencionais.⁵⁹

Nos métodos tradicionais de aquecimento, empregando chama ou resistência elétrica, a transferência de calor ocorre somente nas partes do reator

que estão em contato com a fonte de calor e este se propaga pelo meio através de processos de condução, convecção e irradiação. Neste caso, a dispersão de calor por toda a solução eleva lentamente a temperatura do sistema e o máximo valor de temperatura que pode ser atingido pelo conteúdo fica basicamente limitado ao seu ponto de ebulição e pela pressão ambiente. Por outro lado, o aquecimento promovido por energia de microondas é um processo que se dá *in situ*, ou seja, a produção de calor ocorre diretamente em cada molécula de um meio ao interagir com a energia de microondas. Este modo de aquecimento⁶⁰ impulsionou o uso da radiação de microondas como uma nova fonte de energia para digestões principalmente por via ácida, sendo empregada na preparação de amostras para determinação de elementos em diversos materiais.^{61,62}

A radiação eletromagnética na faixa de microondas é uma radiação que está associada a uma quantidade de energia não-ionizante com frequência entre 300 e 30000000 MHz. Porém, apesar da larga faixa de frequências em que as microondas estão situadas, apenas quatro são convencionalmente utilizadas para fins científicos e industriais: 915, 245, 5800 e 22125 MHz. Decomposição ácida assistida por microondas envolve o uso de radiação eletromagnética de 2450 KHz para dissolver amostras.

O uso instrumental em laboratório das interações entre microondas em meios sólidos e líquidos tem sido reportado em muitos trabalhos como uma fonte alternativa de energia com resultados positivos não só para misturas digestoras, mas também para extrações, sínteses e microscopia.⁶³ Estes resultados se apóiam principalmente na redução do tempo para a obtenção dos resultados quando comparados aos métodos tradicionais e são baseados no controle da quantidade de energia incidente, na alta taxa de transferência de energia ao sistema, no controle das condições do meio reacional e na seletividade de interação das ondas eletromagnéticas com espécies químicas polares.

Procedimentos de Digestão assistidos por microondas podem ser implementados permitindo a calibração com soluções aquosas para a determinação dos analitos de interesse em matrizes orgânicas complexas como o biodiesel. O tempo de preparo da amostra pode ser reduzido significativamente,

quando comparado aos procedimentos convencionais, que incluem pré-queima, calcinação em mufla e ataque ácido.⁶⁴

2.2.5 Determinação de metais em biodiesel

O monitoramento de metais traço em biodiesel é freqüentemente requerido, tais como; sódio, potássio, cálcio e magnésio, devido aos problemas já relatados. As determinações desses metais em amostras de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos segundo as normas EN 14108,⁴⁴ EN 14.109⁴⁵ e ABNT NBR 15556⁴⁷ consistem na diluição da amostra com solventes orgânicos (xileno, ciclohexano ou éter de petróleo) e posterior determinação por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (F-AAS). Para a realização das curvas de calibração são utilizados padrões orgânicos dos metais. A determinação de metais segundo estas normas apresenta as desvantagens já citadas anteriormente quanto a diluição com solventes orgânicos. Existe ainda a norma EN 14.538,⁴⁶ a qual também faz uso da diluição com solvente orgânico, no entanto, a determinação é realizada por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

A determinação de Na, K, Ca, Mg, e P em amostras de biodiesel por ICP-OES foi investigada por Edlund *et al.*⁶⁵ As amostras foram diluídas com querosene. A aplicação de um plasma frio de argônio-oxigênio permitiu a determinação de K e Na em biodiesel com concentrações de $\mu\text{g kg}^{-1}$ devido à redução de emissão de fundo de carbono e compostos de carbono. Para a determinação de Ca e Mg não foi necessária a utilização de condições especiais, pois os LDs não melhoram com o plasma frio de argônio-oxigênio. Ca e Mg foram determinados com condições normais de funcionamento do ICP.

Chaves *et al.*⁶⁶ desenvolveram uma metodologia para a determinação de Co, Cu, Fe, Mn, Ni e V em amostras de biodiesel através da emulsão por ETV-ICP-MS, esta metodologia apresentou além da vantagem da análise seqüencial rápida, uma alta sensibilidade. Os resultados foram concordantes com os valores certificados para Co, Ni e V na amostra de óleo combustível residual (NIST 1634c) e com os valores obtidos para Cu, Fe e Mn através da análise por FG-AAS. Uma metodologia apresentada por Souza e colaboradores²⁵ para a

determinação simultânea de Ca, Cu, Fe, Mg, Mn e Na por ICP-OES em amostras de biodiesel preparadas por emulsão, mostraram ótimas recuperações em torno de (90-109%) indicando a exatidão da metodologia. Além disso, o método se mostrou bastante eficiente e preciso, com um desvio padrão entre 1 e 8 %.

Um método foi proposto por Jesus¹³ para a determinação de Na, K, Ca e Mg em amostras de biodiesel baseado no uso de microemulsões e determinação em F-AAS, o método apresentou alta estabilidade de padrões e amostras, possibilitou o uso de padrões inorgânicos para a curva de calibração, baixos limites de detecção e desvio padrão relativo.

Oliveira *et al.*,⁴ desenvolveram um procedimento analítico para a determinação de cádmio empregando-se a técnica de espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (FG-AAS). As amostras de biodiesel de diferentes origens, tais como, soja, gordura animal, girassol, algodão foram preparadas na forma de microemulsão. Os resultados mostraram baixos limites de detecção e quantificação, os quais variaram de 0,04 e 0,15 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, mostrando a eficiência do método proposto.

Furtado *et al.*,²³ desenvolveram um procedimento eletroanalítico para determinação simultânea de Cd(II), Pb(II) e Zn(II) em biodiesel de algodão através da digestão ácida em microondas, utilizando-se a técnica Voltametria de Redissolução Anódica com o eletrodo de carbono vítreo com filme de mercúrio como eletrodo de trabalho. O procedimento mostrou-se viável e adequado, do ponto de vista analítico. Apenas o metal Pb foi encontrado nas amostras de biodiesel analisadas com valor médio de $1,5 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$.

Castillo *et al.*,⁶⁷ realizaram a determinação de potássio em amostras de biodiesel por potenciometria utilizando um eletrodo modificado de hexacianoferrato de níquel(II). Para a realização das determinações foi necessária uma etapa previa de extração líquido-líquido com HCl, para extrair o potássio do biodiesel. O método apresentou resultados similares aos resultados obtidos por fotometria de chama. Os autores relataram uma boa seletividade do método, devido a estrutura do hexacianoferrato de níquel, pois somente os íons potássio conseguem ocupar os sítios específicos na sua estrutura para garantir a

neutralidade de cargas. Outros cátions presentes no biodiesel como cálcio e magnésio não conseguem esta interação com o hexacianoferrato de níquel. Um inconveniente do método proposto foi a prévia etapa de extração com HCl, devido a possibilidade de extração incompleta do analito.

Santos⁶⁸ determinou Na, K, Ca, Mg e P em biodiesel de mamona por ICP-OES após digestão em forno de microondas com radiação focalizada. A exatidão do método descrito foi estimada através de testes de recuperação em amostras artificialmente contaminadas. As recuperações obtidas ficaram entre 86,2 – 104,7% para todos os analitos. Os valores dos limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) obtidos foram 0,33; 11,5; 0,035; 14,3 e 4,5 µg/g e 1,11; 38,4; 0,12; 47,7 e 15,1 µg/g para Ca, K, Mg, Na e P respectivamente. O método de digestão proposto mostrou-se adequado para o preparo de amostras de biodiesel de mamona, podendo ser aplicado para determinação de Na, Ca, K e Mg por ICP-OES.

Lobo⁶⁹ avaliou o comportamento eletrotérmico de Cu, Cd, Pb e Zn em amostras de biodiesel por GF AAS utilizando-se emulsão e digestão por via úmida como preparo de amostras. a) emulsão: utilizando aproximadamente 0,5 g de biodiesel, 5 g de Triton X-100, completando o volume de 50 mL com HNO₃ 1,0% (v/v) destilado, e seguida, agitando-se durante 20 minutos; b) digestão por via úmida: utilizando aproximadamente 0,5 g de biodiesel, 18 mL de HNO₃ concentrado, 12 mL de H₂O₂ e catalisador V₂O₅. A mistura foi mantida sem aquecimento por “overnight” (24 h), e em seguida foi aberta em um sistema de microondas focalizado (Rapid Digestion System SPEX) durante 1 h. Após esta etapa ajustou-se para um volume de 10 mL com HNO₃ 1,0% (v/v) destilado. Por meio das temperaturas de pirólise e de atomização foi observado que os diferentes procedimentos de preparo de amostras apresentaram um comportamento eletrotérmico semelhante para as diferentes formas de preparo das amostras (emulsão e via úmida), possibilitando o emprego dos mesmos para o desenvolvimento de métodos analíticos para determinar metais em biodiesel.

Nowka⁷⁰ propôs o uso de espectrometria de emissão atômica com chama (FAES) para determinação de Na e K em amostras de biodiesel, após diluição

com querosene. Com a aplicação de um fluxo de oxidante auxiliar (oxigênio atmosférico), foi possível eliminar o sinal de fundo observado na determinação de potássio, permitindo a determinação livre de interferentes de ambos os elementos em amostras de biodiesel. O autor destacou em seu trabalho o tempo relativamente curto das análises, não excedendo 15 minutos. Se as mesmas análises fossem realizadas por ICP OES, este tempo não seria nem mesmo suficiente para estabilizar o plasma. A utilização da técnica de ICP OES somente seria justificável se uma grande quantidade de elementos necessitasse ser determinada no biodiesel, o que na verdade não ocorre.

Um método para determinação de Na e K em biodiesel proveniente de diferentes óleos vegetais foi proposto por Chaves *et al.*² usando F AES e microemulsão como preparação de amostra. As microemulsões foram preparadas pela mistura de biodiesel, *n*-propanol e solução aquosa ácida, permitindo o uso de padrões inorgânicos para a calibração. Foram comparados os modos de introdução da amostra através da Aspiração Discreta (DA) e Aspiração Contínua (CA) apresentando LDs semelhantes, na ordem de $0,1 \mu\text{g g}^{-1}$ para ambos os analitos, que são adequados para a determinação dos mesmos, conforme os limites estabelecidos na legislação brasileira. A exatidão do método foi avaliada por testes de recuperação, com resultados entre 83% e 120% e, por meio da comparação dos resultados obtidos por ICP OES. Segundo o autor, ambos os modos de introdução da amostra foram eficientes, o modo de Aspiração Discreta (DA) tem mais vantagem, pois requer uma quantidade menor de amostra. As recuperações foram adequadas, pois os resultados foram de acordo com os obtidos por ICP-OES.

Leocádio *et al.*²⁵ desenvolveu uma metodologia para determinar Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na e P em diferentes amostras de biodiesel por ICP OES usando emulsão como preparo de amostra. As emulsões óleo em água foram preparadas usando proporções de biodiesel, ácido nítrico concentrado, Triton X-100, padrão interno, água Milli-Q e tempo de agitação, cuidadosamente otimizadas, de modo a garantir que as emulsões fossem homogêneas e estáveis. Com a finalidade de se validar a metodologia apresentada, realizou-se um teste de recuperação, fortificando as diferentes amostras de biodiesel com $1,00 \pm 0,09 \mu\text{g g}^{-1}$ dos

analitos de interesse com padrão organometálico de referência. De acordo com o autor, a metodologia apresentada se mostrou adequada e eficiente para determinação de quantidades-traço de Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na e P em diferentes amostras de biodiesel. Ótimas recuperações foram obtidas (90 – 109 %) o que indica a exatidão da metodologia proposta. Além disso, o método se mostrou bastante eficiente e preciso, com um desvio padrão entre 1 e 8 %.

A determinação de outros metais como arsênio, níquel, cádmio, cobre e outros já vem sendo feita. Esses metais normalmente não são monitorados em biodiesel, como ocorre com sódio, potássio, magnésio e cálcio; mas eles podem afetar o desempenho de motores, diminuir a estabilidade oxidativa do biodiesel, causar problemas de corrosão, envenenamento de catalisadores e indicar possíveis contaminações por transporte ou estocagem.^{71,72} Devido aos inconvenientes que a presença desses metais podem causar no biodiesel é possível que, em curto período de tempo, outros metais, também, passem a ser monitorados no biodiesel.

3 OBJETIVOS

3.1 Geral

Desenvolver um procedimento analítico alternativo para a determinação de metais por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (F AAS) usando digestão em microondas como preparo de amostra

3.2 Específicos

- 1- Desenvolver procedimento analítico alternativo para a determinação de metais do grupo I (Na e K) e do grupo II (Ca e Mg) em biodiesel usando Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (F AAS);
- 2- Validar o procedimento proposto com o uso da técnica de Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES).

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Reagentes e soluções

Todos os reagentes usados no preparo das soluções foram de pureza analítica e de procedência MERCK.

Padrões MERCK (TITRISOL) de 1000mgL^{-1} de Na, K, Ca e Mg foram utilizados como solução estoque. As demais soluções padrões foram preparadas a partir de diluições da correspondente solução estoque.

Nos procedimentos de digestão das amostras foram utilizados, ácido nítrico concentrado (65%), peróxido de hidrogênio, ácido clorídrico concentrado e água purificada.

Todas as soluções foram preparadas utilizando água destilada purificada em sistema NANOPURE (modelo Barnstead).

4.2 Equipamentos e acessórios

Para as digestões das amostras de biodiesel foi utilizado um forno de microondas (Anton Paar – MULTIWAVE 3000).

As medidas espectrofotométricas foram feitas em um Espectrofotômetro de Absorção Atômica em Chama (F-AAS), marca VARIAN modelo AA-50 do laboratório Central Analítica (UFMA) e em um Espectrofotômetro de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), marca VARIAN modelo 720-ES, do laboratório de solos da (UEMA).

4.3 Procedimento Experimental

4.3.1 Limpeza de materiais e vidrarias

Todas as vidrarias, assim como todos os materiais utilizados nos experimentos, foram previamente deixados imersos em banho ácido (HNO_3 10%

v/v) durante aproximadamente 12 horas, em seguida lavados com água destilada.

4.3.2 Coleta das amostras

Algumas amostras (Biodiesel de Soja, Biodiesel de Babaçu e Biodiesel de Algodão) foram provenientes do grupo de pesquisa do laboratório Núcleo de Biodiesel (Nubio) localizado na Universidade Federal do Maranhão, que estão desenvolvendo pesquisas sobre a produção de biodiesel e outra (Biodiesel de Soja + Sebo) foi adquirida do Programa de Comparação Interlaboratorial em Biodiesel do ano 2009. Todas as amostras foram devidamente rotuladas e armazenadas em local sob refrigeração adequada. Na Tabela 1 são apresentados os materiais de partida utilizados para obtenção das amostras de biodiesel.

Tabela 1. Amostras de biodiesel analisadas neste trabalho e os respectivos materiais de partida utilizados para obtenção das mesmas.

Amostra de Biodiesel	Catalisador	Álcool
Soja	NaOH	Metanol
Soja + Sebo	NaOH	Metanol
Babaçu	NaOH	Metanol
Algodão	NaOH	Metanol

4.3.3 Determinação dos Parâmetros Físico-Químicos

A determinação dos parâmetros Físico-Químicos para a especificação do biodiesel B100 segue métodos normalizados e especificados segundo ANP. A Tabela 2 mostra os métodos padrão exigidos para análise de qualidade do biodiesel.

Tabela 2: Ensaio de qualidade do biodiesel e seus métodos normalizados exigidos.

CARACTERÍSTICAS	UNIDADE	LIMITE	MÉTODOS
			ABNT NBR
Aspecto	–	LII (1)	Visual
Massa específica a 20°C	Kg/m ³	850-900	7148 14065
Viscosidade cinemática a 40 °C	mm ² /s	3,0-6,0	10441
Ponto de fulgor, min.	°C	100,0	14598
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19	14747

4.3.3.1 Aspecto

O teste é feito observando-se contra a luz natural, uma amostra de 0,9L do produto contida em recipiente de vidro transparente e com capacidade total de 1L.

4.3.3.2 Massa específica a 20°C

Um pequeno volume (aproximadamente 0.7 mL) da amostra é introduzido dentro do tubo de amostra limpo e seco do instrumento, usando uma seringa adequada. O tubo de amostra oscila e a mudança na frequência de oscilação causada pela mudança na massa do tubo é usada em conjunto com o dado de calibração para determinar a densidade da amostra.

4.3.3.3 Viscosidade Cinemática a 40 °C

O tempo é medido em segundos para um volume fixo de líquido fluir sob gravidade, através do capilar de um viscosímetro calibrado, sob um impulso superior reproduzível e a uma temperatura rigorosamente controlada e conhecida. A viscosidade cinemática é o produto da medida de tempo de fluxo e a constante de calibração do viscosímetro.

4.3.3.4 Ponto de fulgor

Um volume de 75 mL de amostra é aquecida a taxa lenta e constante com agitação contínua em uma cuba de latão com uma tampa de dimensões especificadas. Uma fonte de ignição é direcionada para o interior da cuba a intervalos regulares com interrupção simultânea da agitação. O ponto de fulgor é a menor temperatura na qual a aplicação da fonte de ignição causa ignição do vapor acima da amostra.

4.3.3.5 Cinzas sulfatadas

A amostra é queimada até que fiquem somente cinzas e carbono residual. Após o resfriamento, o resíduo é tratado com ácido sulfúrico e aquecido até 775 °C até completa oxidação do carbono. A cinza é, então, resfriada, tratada novamente com ácido sulfúrico e aquecida a 775 °C até peso constante.

4.3.3.6 Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C

Uma lâmina de cobre polida é imersa em dada quantidade de amostra e aquecida a uma temperatura e por tempo característico do material que está sendo testado. No final deste período a lâmina de cobre é removida, lavada e comparada com os Padrões ASTM de Corrosão da Lâmina de Cobre.

4.3.3.7 Ponto de entupimento de filtro a frio

Uma alíquota é resfriada sob condições específicas e, em intervalos de 1 °C, é para uma pipeta através de um filtro de malha metálica padronizado, sob vácuo controlado. Este procedimento é repetido até que a quantidade de cristais que se separam da solução seja suficiente para interromper ou reduzir a circulação da amostra, de modo que o tempo necessário para preencher a pipeta ultrapasse 60 s ou que o biodiesel deixe de retornar completamente para o recipiente de ensaio, antes de ser resfriado em mais 1 °C.

4.3.4 Digestão da amostra

A digestão foi realizada com a finalidade de decompor totalmente a amostra e permitir a determinação do teor total dos metais.

O procedimento para a dissolução das amostras de biodiesel foi feito da seguinte maneira: 100 mg da amostra (~ 65 µL), acrescentando-se 3,0 mL de ácido nítrico concentrado (65%); 3,0 mL de peróxido de hidrogênio 30% m/v (para clarificar a amostra e dissolução dos sais formados durante o aquecimento); 0,5 mL de ácido clorídrico e 4 mL de água, a amostra foi digerida no forno de microondas (Aton Paar – MULTIWAVE 3000) segundo programa de aquecimento mostrado na Tabela 3. Deixou-se resfriar e diluiu-se com água purificada até completar 25 mL.

Tabela 3: Programa de aquecimento com radiação microondas utilizado para digestão das amostras de biodiesel.

Etapa	Potência (w)	Tempo (min)	Ventilação
1	500	20	1
2	0	20	3

4.3.5 Otimização do sistema

Os valores de absorvância obtidos em todos os experimentos com chama foram medidos segundo parâmetros operacionais fornecidos pelo manual do fabricante, e mostrados na Tabela 4.

Tabela 4: Parâmetros operacionais utilizados no espectrômetro de absorção atômica com chama.

Matriz	Biodiesel			
Metais	Na	K	Ca	Mg
Unidade da concentração	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹
Comprimento de onda	589,0 nm	766,5 nm	422,7 nm	285,2 nm
Resolução espectral (slit)	0,5 nm	1,0 nm	0,5 nm	0,5 nm
Corrente da lâmpada	07 mA	07 mA	10 mA	07 mA
Modo de amostragem	Manual	Manual	Manual	Manual
Número de replicatas	3	3	3	3

4.3.6 Curvas de Calibração Adição-padrão

4.3.6.1 Preparo das soluções de calibração para sódio

Para obtenção da curva usou-se 5 balões de 50 mL; em cada balão, colocou-se 3 mL da amostra de biodiesel (digerida).

Em seguida, com uma pipeta automática de volume variável, transferiu-se, respectivamente, 0,0 mL; 0,05 mL; 0,10 mL; 0,15 mL e 0,20 mL de uma solução de 100 mg L⁻¹ do padrão de Na, completando-se o volume com água destilada.

4.3.6.2 Preparo das soluções de calibração para potássio

Para obtenção da curva usou-se 5 balões de 50 mL; em cada balão, colocou-se 3 mL da amostra de biodiesel (digerida).

Em seguida, com uma pipeta automática de volume variável, transferiu-se, respectivamente, 0,0 mL; 0,1 mL; 0,2 mL; 0,3 mL e 0,4 mL de uma solução de 100 mg L⁻¹ do padrão de K, completando-se o volume com água destilada.

4.3.6.3 Preparo das soluções de calibração para cálcio

Para obtenção da curva usou-se 5 balões de 50 mL; em cada balão, colocou-se 3 mL da amostra de biodiesel (digerida).

Em seguida, com uma pipeta automática de volume variável, transferiu-se, respectivamente, 0,00 mL; 0,05 mL; 0,10 mL; 0,15 mL e 0,20 mL de uma solução de 1000 mg L⁻¹ do padrão de Ca, completando-se o volume com água destilada.

4.3.6.4 Preparo das soluções de calibração para magnésio

Para obtenção da curva usou-se 5 balões de 50 mL; em cada balão, colocou-se 3 mL da amostra de biodiesel (digerida).

Em seguida, com uma pipeta automática de volume variável, transferiu-se, respectivamente, 0,0 mL; 0,02 mL; 0,04 mL; 0,06 mL e 0,08 mL de uma solução de 100 mg L⁻¹ do padrão de Mg, completando-se o volume com água destilada.

4.3.7 Quantificação dos teores de Na, K, Ca e Mg em biodiesel por F-AAS

Para as determinações dos metais; sódio, potássio, cálcio e magnésio, foi utilizado o método da adição padrão descrito acima. As concentrações de padrões adicionadas estão descritas na Tabela 5.

Tabela 5 . Resumo das adições padrão utilizadas.

Padrão	Concentração (mg L ⁻¹)				
Na	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4
K	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8
Ca	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0
Mg	0,0	0,04	0,08	0,12	0,16

4.3.8 Quantificação dos teores de Na, K, Ca e Mg em biodiesel por ICP-OES

Os teores destes metais em biodiesel, também, foram determinados para validar o procedimento proposto, utilizando a técnica de Espectrofotometria Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), com os parâmetros operacionais do equipamento listado na Tabela 6. Utilizou-se o mesmo método de digestão de amostras usado para quantificação destes metais pela técnica de Espectrofotometria de Absorção Atômica em chama (F-AAS).

Uma curva analítica foi usada com as seguintes concentrações: 0; 1; 2,5; 5 e 10 mg L⁻¹ usando soluções padrões de 1000 mg L⁻¹.

Tabela 6: Parâmetros operacionais do ICP OES.

Parâmetros	Ajuste
Potência da fonte de radiofrequência	1000 W
Fluxo do gás de nebulização	0,8 mL min ⁻¹
Fluxo do gás auxiliar	15,0 L min ⁻¹
Fluxo do gás do plasma	1,8 L min ⁻¹
Fluxo do gás da amostra	0,8 L min ⁻¹
Número de replicatas	3

4.3.9 Limite de detecção e quantificação

O limite de detecção (LD) corresponde à menor quantidade de um analito a qual pode ser detectada. Na prática, é determinado como a menor concentração do analito a qual pode ser diferenciada do ruído do sistema, com segurança.⁷³

Para as medidas espectrofotométricas o limite de detecção foi determinado através de curva de calibração⁷⁴ usando-se o desvio padrão e o coeficiente angular através da equação abaixo:

$$LD = \frac{3,27 \times SD}{B} \quad \text{Equação 1}$$

Tem-se:

SD como desvio padrão

B como coeficiente angular

O limite de quantificação (LQ) corresponde à menor quantidade de um analito a qual pode ser quantificada com exatidão e com uma fidelidade determinada.⁷³

O limite de quantificação para as medidas espectrofotométricas também foi obtido a partir de curva de calibração⁷⁴ segundo equação abaixo:

$$LQ = \frac{10 \times SD}{B} \quad \text{Equação 2}$$

Para obtenção do limite de detecção e quantificação foi construída uma curva de calibração em triplicata para cada metal analisado, a faixa de concentrações foram descritas na Tabela 5.

4.3.10 Comparação dos resultados

Para comparação dos resultados aplicou-se uma metodologia existente na literatura; a de SANTOS *et al*,⁶⁸ que propõem a determinação dos metais Na, K, Ca e Mg em amostras de biodiesel por ICP-OES usando amostras digeridas em forno de microondas.

Para verificar se dois grupos de medidas obtidas por técnicas distintas fornecem resultados “idênticos” ou “diferentes” dentro de um determinado nível de confiança, utiliza-se o teste t de *Student*.

Neste teste, temos dois grupos de medidas, cada um com a sua própria incerteza e nenhum valor “conhecido”; admitimos que o desvio padrão populacional (σ) para cada método e essencialmente o mesmo.⁷⁵

Para dois grupos de dados constituídos em n_1 e n_2 , médias (\bar{x}_1 e \bar{x}_2) calculamos um valor de t utilizando as Equações 3 e 4.

$$t_{\text{calculado}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{S_{\text{agrupado}}} \cdot \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

$$S_{\text{agrupado}} = \sqrt{\frac{s_1^2 (n_1 - 1) + s_2^2 (n_2 - 1)}{n_1 + n_2 - 2}} \quad \text{Equação 4}$$

Neste caso S_{agrupado} é o desvio padrão agrupado fazendo uso de ambos os grupos de dados. O t_{cal} a partir da Equação 1 é comparado com o t_{tab} para $n_1 + n_2 - 2$ graus de liberdade. Se o t_{cal} for maior que o t_{tab} os dois resultados são considerados diferentes. No presente estudo os valores de n_1 e n_2 são iguais e o t_{tab} para $n_1 + n_2 - 2$ no nível de confiança de 95% é 2,776.

Em ambos os métodos as análises foram feitas em triplicatas, logo, $n_1 = n_2 = 3$. A partir daí, as Equações 3 e 4 tornam-se:

$$S_{\text{agrupado}} = \sqrt{\frac{s_1^2 + s_2^2}{2}} \quad \text{Equação 5}$$

$$t_{\text{calculado}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{S_{\text{agrupado}}} \cdot \sqrt{1,5} \quad \text{Equação 6}$$

A partir dessas equações comparou-se os resultados obtidos pelas duas técnicas utilizadas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização Físico-química do Biodiesel

Na Tabela 7 constam os resultados das análises físico-química feitas para cada amostra de biodiesel em estudo. De acordo com os resultados confirmou-se que as amostras estavam dentro dos padrões de qualidade exigidos, tendo como referência os valores especificados na resolução ANP N° 7 de 19 de março de 2008.

Tabela 7: Análise físico-química das amostras de biodiesel.

Parâmetros	Unidade	MÉTODOS	LIMITE	B. M. ⁽¹⁾ Soja	B. M. Babaçu	B. M. Algodão	B. M. Soja+Sebo
		ABNT/NBR					
Aspectos	—	Visual	LII ⁽²⁾	Límpido	Límpido	Límpido	Límpido
Massa Específica	Kg/m ³	7148 14065	850-900	883,1	874,7	883,7	881,3
Viscosidade cinemática	mm ² /s	10441	3,0-6,0	4,212	3,368	4,377	4,171
Ponto de Fulgor	°C	14598	100,0	120	120	120	147,4
Cinzas sulfatadas	% massa	6294	0,020	0,02	0,02	0,02	0,004
Corrosividade ao cobre	-	14359	1	1	1	1	-
Ponto de entupimento de filtro a frio	°C	14747	19	-10	-10	-10	-2,5

(1) B.M. – Biodiesel Metílico.

(2) LII – Límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio.

5.2 Quantificação dos teores de Na, K, Ca e Mg em biodiesel por F-AAS

Após otimização do equipamento foi possível determinar os teores de Na, K, Ca e Mg nas amostras de biodiesel. Para esta determinação usou-se a curva de adição padrão, por ser um método muito utilizado devido à possibilidade de minimizar o efeito matriz. As soluções padrões de 1000 mg L⁻¹ de sódio, potássio, cálcio e magnésio em meio ácido (HNO₃ 0,01% v/v) foram usadas como soluções estoques de trabalho, e a partir dessas foram feitas as diluições para traçar as curvas analíticas como descrito na sessão 4.3.6. Cada leitura foi realizada em triplicata, a média desses valores, obtida em mg.L⁻¹, foi usada como valor real da amostra, transformada em mg.Kg⁻¹. Para se determinar sódio foi feita, primeiramente, uma diluição da amostra em 50 vezes; sendo assim, o seu valor real foi obtido multiplicando-se a média do valor da concentração encontrada pelo fator multiplicativo: 50.

Foram analisadas quatro amostras e todas apresentaram comportamento analítico semelhante, com boa linearidade e sensibilidade, apresentando detecção em mg L⁻¹, como mostram as Figuras de 3 a 18, presentes no anexo A. A Tabela 8, mostra os dados da curva de adição padrão obtidos pela técnica de F-AAS.

Tabela 8: Dados da curva de adição padrão obtidos pela técnica de F-AAS

Metal	Amostra de Biodiesel	Equação de Regressão Linear Y = A + B*X	R²	SD
Sódio	Soja	$Y = 0,033 + 2,347*X$	0,9999	0,0013
	Soja + Sebo	$Y = 0,043 + 2,344*X$	0,9998	0,0017
	Babaçu	$Y = 0,048 + 2,353*X$	0,9998	0,0019
	Algodão	$Y = 0,042 + 2,417*X$	0,9998	0,0016
Potássio	Soja	$Y = 0,042 + 1,073*X$	0,9994	0,0037
	Soja + Sebo	$Y = 0,052 + 1,197*X$	0,9994	0,0038
	Babaçu	$Y = 0,050 + 1,238*X$	0,9994	0,0036
	Algodão	$Y = 0,041 + 1,216*X$	0,9997	0,0023
Cálcio	Soja	$Y = 0,005 + 0,067*X$	0,9999	0,0056
	Soja + Sebo	$Y = 0,004 + 0,068*X$	0,9999	0,0047
	Babaçu	$Y = 0,004 + 0,067*X$	0,9999	0,0056
	Algodão	$Y = 0,002 + 0,033*X$	0,9999	0,0075
Magnésio	Soja	$Y = 0,031 + 4,820*X$	0,9999	0,0005
	Soja + Sebo	$Y = 0,048 + 4,845*X$	0,9999	0,0006
	Babaçu	$Y = 0,053 + 4,873*X$	0,9998	0,0007
	Algodão	$Y = 0,044 + 4,892*X$	0,9998	0,0008

A Tabela 9 apresenta as concentrações de sódio, potássio, cálcio e magnésio em biodiesel para as quatro amostras analisadas usando curva de adição padrão, todos os valores das concentrações estão mg Kg^{-1} .

Tabela 9: Teores de sódio, potássio, cálcio e magnésio determinados em amostras de biodiesel por F-AAS.

Amostras de Biodiesel	Concentração (mg/Kg) $\pm \mu$			
	Na	K	Ca	Mg
Soja	2925,00 \pm 527,89	164,45 \pm 28,27	306,58 \pm 42,98	26,96 \pm 3,92
Soja + Sebo	3856,25 \pm 677,07	183,16 \pm 28,93	267,46 \pm 36,26	41,21 \pm 4,45
Babaçu	4256,25 \pm 758,47	169,66 \pm 27,97	263,50 \pm 42,84	46,04 \pm 6,02
Algodão	3677,08 \pm 630,27	141,08 \pm 17,68	319,66 \pm 57,40	37,58 \pm 6,16

A Tabela 9 apresenta os teores de sódio, potássio, cálcio e magnésio nas amostras de biodiesel, juntamente com seus respectivos limites de confiança. Para o cálculo do limite de confiança, multiplicou-se o desvio padrão (s_x) pelo valor t de Student, o valor de t para $n - 2$ graus de liberdade, no nível de confiança de 95% é 3,182, sendo $n = 5$. De acordo com a Tabela 9 pode-se observar que os teores de sódio, apresentaram altas concentrações com relação aos demais metais analisados. Estes altos teores de sódio podem ser provenientes do catalisador utilizado na produção do biodiesel, ou seja, o NaOH. Essas concentrações podem variar de acordo com o tipo da oleaginosa que dá origem ao biodiesel, o álcool (metanol ou etanol) usado em sua produção e, também, conforme seu transporte e estocagem, etc.

5.3 Fíguas de Mérito

5.3.1 Precisão

A precisão é a expressão da concordância entre vários resultados analíticos obtidos para uma mesma amostra.⁷⁵ Geralmente é medida através do desvio padrão, desvio padrão relativo ou do coeficiente de variação.

Segundo resultados obtidos nesse trabalho, observa-se que o desvio padrão relativo máximo das amostras foi de 9,8% o que indica uma boa precisão

levando em consideração que o valor máximo aceitável em F-AAS é de 10,0% por se tratar de concentrações em nível de mg L^{-1} .⁷³

5.3.2 Exatidão

A exatidão expressa a concordância entre o valor encontrado e o aceito como verdadeiro ou aceito como referência.⁷⁵ É geralmente determinada através do uso de uma amostra certificada, cuja concentração do analito de interesse é conhecida.

Devido à não disponibilidade de um material de referência, usou-se como ferramenta para verificação da exatidão a comparação entre os resultados obtidos pela técnica F-AAS com a técnica de ICP-OES, através do teste t de student.

5.3.2.1 Quantificação dos teores de Na, K, Ca e Mg em biodiesel por ICP-OES

Para validar o procedimento proposto, realizou-se a quantificação de sódio, potássio, cálcio e magnésio em biodiesel pela técnica de Espectrofotometria Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), usando o mesmo método de digestão de amostras usado para quantificação destes metais pela técnica de Espectrofotometria de Absorção Atômica em Chama (F-AAS).

Cada leitura foi realizada em triplicata. As análises foram realizadas preparando-se curva analítica com as concentrações dos padrões de 0; 1; 2,5; 5 e 10 mg L^{-1} . As Figuras de 19 a 22 presentes no anexo B, mostram as curvas obtidas para os metais, com boa linearidade.

A Tabela 10 apresenta as concentrações de sódio, potássio, cálcio e magnésio em biodiesel para as quatro amostras analisadas usando curva de calibração, todos os valores das concentrações estão mg L^{-1} .

Tabela 10: Teores de sódio, potássio, cálcio e magnésio determinados em amostras de biodiesel por ICP-OES.

Amostras de Biodiesel	Concentração (mg/Kg) $\pm \mu$			
	Na	K	Ca	Mg
Soja	3258,89 \pm 68,55	132,54 \pm 36,31	252,76 \pm 54,87	37,21 \pm 15,26
Soja + Sebo	3378,03 \pm 71,09	145,23 \pm 36,18	252,04 \pm 54,88	38,72 \pm 15,26
Babaçu	3654,72 \pm 77,09	131,02 \pm 36,33	257,68 \pm 54,80	40,03 \pm 15,25
Algodão	3312,69 \pm 69,69	127,46 \pm 36,37	257,40 \pm 54,81	36,55 \pm 15,27

5.3.2.2 Estudo comparativo dos teores de Sódio, Potássio, Cálcio e

Magnésio entre as técnicas F-AAS e ICP-OES

Para verificar se dois grupos de medidas obtidas por técnicas distintas fornecem resultados “idênticos” ou “diferentes” dentro de um determinado nível de confiança, utilizou-se o teste t de *Student*.

Em ambos os métodos as análises foram feitas em triplicatas. As equações utilizadas para a comparação dos resultados entre as técnicas encontram-se no item 4.3.9.

As concentrações encontradas nas amostras de biodiesel por análise em F-AAS e em ICP-OES, juntamente com seus respectivos desvios padrões, além da relação entre o t_{cal} e o t_{tab} para comparar os resultados obtidos entre ambas as técnicas, são demonstradas na Tabela de 11.

Tabela 11: Concentrações de Na, K, Ca e Mg para biodiesel por F-AAS e ICP-OES.

METAL	AMOSTRA DE BIODIESEL	F-AAS		ICP-OES		t_{cal}	t_{tab}	Relação entre t_{cal} e t_{tab}
		\bar{x}_1 (mg/Kg)	s_1	\bar{x}_2 (mg/Kg)	s_2			
Sódio	soja	2925,00	278,35	3258,89	37,32	1,996	2,776	$t_{cal} < t_{tab}$
	soja + sebo	3856,25	368,55	3378,03	38,69	2,235	2,776	$t_{cal} < t_{tab}$
	babaçu	4256,25	412,86	3654,72	41,96	2,510	2,776	$t_{cal} < t_{tab}$
	algodão	3677,08	343,07	3312,69	37,93	1,828	2,776	$t_{cal} < t_{tab}$
Potássio	soja	164,45	15,38	132,54	20,37	2,165	2,776	$t_{cal} < t_{tab}$
	soja + sebo	183,16	15,75	145,23	20,14	2,570	2,776	$t_{cal} < t_{tab}$
	babaçu	169,66	15,22	131,02	19,77	2,682	2,776	$t_{cal} < t_{tab}$
	algodão	141,08	9,62	127,46	19,79	1,071	2,776	$t_{cal} < t_{tab}$
Cálcio	soja	306,58	23,40	252,76	29,87	2,457	2,776	$t_{cal} < t_{tab}$
	soja + sebo	267,46	19,74	252,04	29,88	0,746	2,776	$t_{cal} < t_{tab}$
	babaçu	263,50	23,32	257,68	29,83	0,266	2,776	$t_{cal} < t_{tab}$
	algodão	319,66	31,25	257,40	29,83	2,496	2,776	$t_{cal} < t_{tab}$
Magnésio	soja	26,96	2,13	37,21	8,31	2,069	2,776	$t_{cal} < t_{tab}$
	soja + sebo	41,21	2,42	38,72	8,30	0,497	2,776	$t_{cal} < t_{tab}$
	babaçu	46,04	3,27	40,03	8,30	1,166	2,776	$t_{cal} < t_{tab}$
	algodão	37,58	3,35	36,55	8,31	0,198	2,776	$t_{cal} < t_{tab}$

De acordo com os resultados apresentados na Tabela de 11, observa-se que se compararmos as análises feitas pela técnica de F-AAS e ICP-OES as concentrações encontradas são próximas. A diferença na quantificação (as análises feitas em F-AAS, em sua maioria, fornecem teores maiores que as

análises por ICP-OES) é caracterizada por possíveis contaminações durante o tratamento da amostra. Dessa forma, conclui-se que a análise por F-AAS, que forneceu resultado semelhante ao da análise por ICP-OES, apresenta vantagem no que se refere ao custo da análise. Sendo assim, foi possível quantificar os metais Na, K, Ca e Mg por F-AAS e em ICP-OES. Conclui-se que as análises de Na, K, Ca e Mg em F-AAS podem ser utilizadas com exatidão pela metodologia proposta neste trabalho.

5.3.3 Limite de Detecção e Limite de Quantificação

Uma outra forma de se avaliar o método proposto foi através do limite de detecção (LD) e do limite de quantificação (LQ).

A tabela 12 fornece valores de LD e LQ, para a determinação de sódio, potássio, magnésio e cálcio nas amostras de biodiesel, obtidos por F-AAS.

Tabela 12. LD e LQ obtidos por F-AAS para a determinação de sódio, potássio, magnésio e cálcio nas amostras de biodiesel.

Analito	LD (n=10)/mg.L ⁻¹	LQ (n=10)/mg.L ⁻¹	RSD (n=10)/%
Sódio	0,0032	0,0099	0,1 - 1,3
Potássio	0,0025	0,0077	0,4 - 0,8
Cálcio	0,0991	0,3032	0,4 - 0,9
Magnésio	0,0022	0,0067	1,5 - 2,7

6. CONCLUSÃO

- O presente trabalho ressalta a importância da quantificação dos metais sódio, potássio, cálcio e magnésio em biodiesel, considerando que este biocombustível já possui um teor de 5% presente no óleo diesel o que contribui para o aumento do teor desses elementos no combustível;
- A avaliação estatística mostra que o procedimento proposto é adequado para determinação em nível de mg L^{-1} pela técnica proposta por apresentar boa sensibilidade e boa resposta analítica;
- Através da comparação dos resultados com a técnica de Espectrofotometria Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), pode-se observar que houve uma boa concordância entre os valores encontrados.
- A diferença na quantificação é caracterizada por possíveis contaminações durante o tratamento da amostra.
- A metodologia empregada demonstra que o procedimento de digestão é eficaz para a quantificação dos metais Na, K, Ca e Mg por F-AAS e em ICP-OES.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] AGARWAL, Avinash K. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. **Progress in Energy and Combustion Science** 33 (2007) 233-271.
- [2] CHAVES, Eduardo S.; SAINT'PIERRE, Tatiana. D.; SANTOS, Eder. J.; TORMEN, Luciano; BASCUÑAN, Vera Lúcia A.; CURTIUS, Adilson. J. Determination of Na and K in Biodiesel by Flame Atomic Emission Spectrometry and Microemulsion Sample Preparation. **J. Braz. Chem. Soc.**, vol. 19, nº 05, 856-861, 2008.
- [3] SAINT'PIERRE, Tatiana D.; MARANHÃO, Tatiane de A.; FRESCURA, Vera Lúcia A.; CURTIUS, Adilson J. Determination of Cd and Pb in Fuel Ethanol by Filter Furnace Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. **Química Nova**, vol. 31, nº 07, 1626-1630, 2008.
- [4] OLIVEIRA, A. P.; LOBO, Fabiana A.; ROSA, André H.; GOUVEIA, Danielle; PEREIRA-FILHO, E. R. Uso de Micro Emulsões para Determinação de Cádmio em Biodiesel por Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite. Disponível em: <www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/caracterizacao/40.pdf> Acesso em: 18/03/2010.
- [5] PARENTE, Expedito J. Biodiesel – Uma aventura tecnológica num país engraçado. 1ª. Tecbio, Fortaleza, 2003.
- [6] FERRARI, Roseli A.; OLIVEIRA, Vanessa S; SCABIO, Ardalla. Biodiesel de Soja – Taxa de Conversão em Ésteres Etilícos, Caracterização Físico-Química e Consumo em Gerador de Energia. **Química Nova**, vol. 28, nº 1, 19-23, 2005.
- [7] MITTELBAACH, M.; TRITTHART, P.; JUNEK, H. Diesel fuel derived from vegetable oils, II: emission tests using rape oil methyl ester. **Energy in Agriculture** 4 (1985) 207-215.
- [8] RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008.
- [9] ZHANG, Y. Biodiesel production from waste cooking oil. 1. Process design and technological assessment. **Bioresource Technology** 89 (2003) 1–1689.
- [10] RAMOS, Luís P.; KUČEK, Karla T.; DOMINGOS, Anderson K.; WILHEIM, Helena. Biodiesel: Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. Revista **Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**, nº 31, jul-dez/2003.

- [11] SUAREZ, Paulo A.; MENEGHETTI, Simoni N. 70º Aniversário do Biodiesel em 2007: Evolução Histórica e Situação Atual no Brasil. **Química Nova**, Vol. 30, nº 8, 2068-2071, 2007.
- [12] PINTO, Angelo C.; GUARIEIRO, Lilian L.; REZENDE, Michelle J.; RIBEIRO, Núbia M.; TORRES, Ednildo A.; LOPES, Wilson A.; PEREIRA, Pedro A.; ANDRADE, Jailson B. Biodiesel: An Overview, **J. Braz. Chem. Soc.**, Vol. 16, nº 6B, 1313-1330, 2005.
- [13] JESUS, Alexandre de. Desenvolvimento de Método Analítico para Determinação de Metais em Biodiesel e Óleo Vegetal por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama. Dissertação de Mestrado, UFRGS, agosto, 2008.
- [14] MARQUES, M.; SILVA, C.; NACIUK, F.; FONTOURA, L. A Química, os Processos de Obtenção e as Especificações do Biodiesel. **Revista Analytica**, nº 33, fev-mar/2008.
- [15] RANGANATHAN, S.; NARASIMHAN, S.; MUTHUKUMAR, K.; An overview of enzymatic production of Biodiesel. **Bioresource Technology** 99 (2008) 3975-3981.
- [16] QUINTELLA, Cristina M.; TEIXEIRA, Leonardo S.; KORN, Maria Graças A.; NETO, Pedro R.; TORRES, Ednildo A.; CASTRO, Marilu P.; JESUS, Carlos A. Cadeia do Biodiesel da Bancada à Indústria: Uma Visão Geral com Prospecção de Tarefas e Oportunidades para P&D&I. **Química Nova**, Vol. 32, nº 3, 793-808, 2009.
- [17] Biodiesel: Aspectos Atuais e Viabilidade de Aplicação. Disponível em: <www.petrobio.com.br> Acesso em: 24/03/2010.
- [18] SAINT'PIERRE, Tatiana. Desenvolvimento de Métodos Analíticos para Determinação de Metais Traços em Álcool Combustível e Gasolina por GF-AAS e de ICP-MS. Dissertação de Mestrado, UFSC, outubro, 2004.
- [19] SOUZA, Roseli Martins de. Desenvolvimento de Métodos Analíticos para Determinação de Elementos-Traço em Amostras Oleosas e Pastosas por ICP-OES e ICP- MS. Tese de Doutorado, PUC-Rio, março, 2007.
- [20] SYCHRA, V.; LANG, I., SEBOR. G. Analysis of petroleum and petroleum products by atomic absorption spectroscopy and related techniques. **Program Analytical Atomic Spectroscopy** 4 (1981) 341-426.

[21] Agência Nacional do Petróleo. Regulamento Técnico ANP 1/2002, Portaria nº 2 de 16 de janeiro de 2002. Disponível em: <www.anp.gov.br>

[22] POLSS, P. What additives do for gasoline? **Hydrocarbon Processing** 2 (1973) 61-68.

[23] FURTADO, Jethânia Glasses Cutrim. Procedimento Eletroanalítico para Determinação Simultânea de Metais-traço em Biodiesel. 32^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Fortaleza, 2009.

[24] MAHAJAN, S.; KONAR, S.; BOOCOOCK, D. Variables Affecting the Production of Standard Biodiesel. **J. Am. Oil Chem. Soc.** 84 (2007) 189-195.

[25] SOUZA, R.; LEOCÁDIO, L.; SILVEIRA, C. 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. **Anal. Letters** 41 (2008) 1614-1621.

[26] HIGSON, Séamus. Química Analítica. McGraw-Hill, São Paulo – SP, 2009.

[27] GONÇALVES, Maria de Lurdes S. Simões. Métodos Instrumentais para Análise de Soluções: Análise Quantitativa. Fundação Calouste Gulbenkian, 4^a edição, Lisboa, 2001.

[28] SKOOG, WEST, HOLLER, CROUCH. Fundamentos de Química Analítica. Thomson, 8^a edição, Rio de Janeiro – RJ, 2008.

[29] WELZ, B.; BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; HEITMANN, U. High-resolution Continuum Source AAS: The Better Way to do Atomic Absorption Spectrometry Wiley-VCH, 2005.

[30] LEPRI, F.; WELZ, B.; BORGES, D.; SILVA, A.; VALE, M.; HEITMANN, U. Speciation analysis of volatile and non-volatile Compounds in Brazilian crude oil using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry, **Anal. Chim. Acta** 558 (2006) 195-200.

[31] VALE, M.; DAMIN, I.; KLASSEN, A.; SILVA, M.; WELZ, B.; SILVA, A.; LEPRI, F.; BORGES, D.; Heitmann, U. **Microchemical Journal** 77 (2004) 131.

[32] BORGES, D.; CURTIUS, A.; WELZ, B.; HEITMANN, U. **Revista Analytica** 18 (2005) 58.

[33] TRINDADE, Jemmla Meira. Otimização de um Procedimento Eletroanalítico usando Planejamento Experimental para Determinação de Metais em Gasolina Comum. Tese de Doutorado, UFPB, abril, 2009.

[34] AUCÉLIO, R.; CURTIUS, A. Comparative study of electrothermal atomic absorption spectrometric methods for the determination of silver in used lubricating oils. **Analyst** 125 (2000) 1673-1679.

[35] MURILLO, M.; CHIRINOS, J. Use of emulsion systems for the determination of sulfur, nickel and vanadium in heavy crude oil samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry** 9 (1994) 237-240.

[36] SILVA, I.; CAMPOS, A.; CURTIUS, R.; SELLA, S. Determination of lead and copper in kerosene by electrothermal atomic absorption spectrometry: Stabilization of metals in organic media by a three component solution. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry** 8 (1993) 749-754.

[37] MARTIM-POLVILLO, M.; ALBI, T.; GUINDA, A. Determination of trace elements in edible vegetable oils by atomic spectrophotometry. **Journal American Oil Chemistry Society**. 71 (1994) 347.

[38] HENDRIKSE, P.; SLIKKERVEER, F.; ZALLBERG, J., HAUTFENNE, A. Determination of copper, iron and nickel in oils and fats by direct graphite-furnace atomic-absorption spectrometry- results of a collaborative study and the standardized method. **Pure and Applied Chemistry** 60 (1988) 893-900.

[39] OOMS, R.; PEE, V. Determination of trace metal content in corn oil by atomic absorption spectrometry. **Journal American Oil Chemistry Society** 60 (1983) 957-960.

[40] EVANS, C.; LIST, G.; BLACK, L. Char-ashing of glyceride oils preliminary to the atomic absorption determination of their copper and iron contents. **Journal American Oil Chemistry Society** 48 (1971) 840-842.

[41] PERSMARK, U. TOREGARD, B. Metal analysis of edible fats and oils by atomic absorption spectrometry. **Journal American Oil Chemistry Society** 48 (1971) 650-652.

[42] LIST, G.; EVANS, C.; KWOLECK, W. Copper in edible oils: Atomic absorption spectroscopy. **Journal American Oil Chemistry Society** 48 (1971) 438-441.

[43] DIJKSTRA, A.; MEERT, D. Determination of trace-elements in oils by plasma emission-spectroscopy. **Journal American Oil Chemistry Society** 59 (1982) 199-204.

- [44] EN 14108 – Derivados de aceites y grasas – Esteres metílicos de ácidos grasos (FAME) - Determinación del contenido de sodio mediante espectrometría de absorción atómica, 12p. Madrid, 2003.
- [45] EN 14109 – Derivados de aceites y grasas – Esteres metílicos de ácidos grasos (FAME) - Determinación del contenido de potasio mediante espectrometría de absorción atómica, 12p. Madrid, 2003.
- [46] EN 14538 – Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl ester (FAME) – Determination of Ca and Mg content by Optical emission spectral analysis with inductively coupled plasma (ICP-OES), Bruselas, 2002.
- [47] ABNT NBR 15556 – Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação do teor de sódio, potássio, magnésio e cálcio por espectrometria de absorção atômica, Brasil, 2008.
- [48] BURGUERA, J.; SALAGER, R.; BURGUERA, M.; SALAGER, J.; Rondón, C.; CARRERO, P.; GALLIGNANI, M.; BRUNETTO, M.; Briceño, M. On-line emulsification of lubricating oils in a flow-injection system for chromium determination by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**. 15 (2000) 549-555.
- [49] PRINCE, L. Microemulsions in K. J. Lissant (Ed.), Emulsions and Emulsion Technology, Part I. Surfactant Science Series vol.6. Marcel Dekker, Inc., New York, 1974.
- [50] CASTILLO, J.; JIMENEZ, M.; EBDON, L. Semiquantitative simultaneous determination of metals in olive oil using direct emulsion nebulization. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**. 14 (1999) 1515-1518.
- [51] OLIVEIRA, A.; SCARPA, M. Microemulsões I: Fundamentos teóricos da formação do sistema microemulsionado. **Infarma** 13 (2001) 73-79.
- [52] OLIVEIRA, A.; SCARPA, M.; CORREA, L.; CERA, T. Formariz. Microemulsões: Estrutura e aplicações como sistema de liberação de fármacos. **Química Nova** 27 (2004) 131-138.
- [53] LA GUARDIA, M. de; SANCHEZ, M. Determination of manganese in gasolines by atomic absorption spectroscopy using emulsions. **Program Analytical Atomic Spectroscopy** 3 (1982) 36-38.
- [54] AUCÉLIO, R.; CURTIUS, A.; WELZ, B. Sequential determination of Sb and Sn in used lubricating oil by electrothermal atomic absorption spectrometry using Ru as a permanent modifier and microemulsion sample introduction. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry** 15 (2000), 1389-1393.
- [55] MURILLO, M.; BENZO, Z.; MARCANO, E.; GARABOTO, A. Determination of Cu, Fe and Ni in edible oils using emulsified solutions by ICP-AES. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry** 14 (1999) 815-820.

- [56] GONÇALVES, I.; MURILLO, M.; GONZÁLEZ, A. Determination of metals in used lubricating oils by AAS using emulsified samples. **Talanta** 47 (1998) 1033-1042.
- [57] TAO, H.; MYIAZAKI, A.; BANSHO, K.; UMEZAKI, Y. Determination of trace levels of heavy metals in waters by extraction with ammonium tetramethylenedithiocarbamate and hexamethylenammonium hexamethylenedithiocarbamate into xylene followed by inductively-coupled plasma emission spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, 156 (1984) 159-168.
- [58] ERICKSON, B. Standardizing the word with microwaves. **Analytical Chemistry News & Features**, July 1, 467^a, 1998.
- [59] LINS, Fernando. Avaliação da Digestão de Amostras de Piche Assistida por Radiação de Microondas e Determinação de Metais por ICP-OES. Dissertação de Mestrado, UFFlu, outubro, 2006.
- [60] MINGOS, D.; BAGHURST, D. Applications of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry, **Chemical Society Reviews**, vol. 20, 1991, 1.
- [61] KINGSTON, H.; HASWELL, S. Microwave Enhanced Chemistry – Fundamentals, Sample Preparation and Applications. **American Chemical Society**, Washington, 1997.
- [62] KINGSTON, H.; JASSIE, L. Introduction to Microwave Sample Preparation – Theory and Practice. **American Chemical Society**, Washington, 1988.
- [63] BOON, M.; KOK, L. Microwave CookBook of Patology, Coulomb Press Leyden, 1988.
- [64] MCCORMICK, R.; JAH, M. Upgrading of Pitch Produced by Mild Gasification of Subbituminous Coal, **Energy & Fuels** 8 (1994) 388-394.
- [65] EDLUND, M.; VISSER, H.; HEITLAND, P. Analysis of biodiesel by argon–oxygen mixed-gas inductively coupled plasma optical emission spectrometry, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry** 17 (2002) 232–235.
- [66] CHAVES, E.; LEPRE, F.; SILVA, J.; QUADROS, D. de; SAINT'PIERRE, T.; CURTIUS, A. Determination of Co, Cu, Fe, Mn, Ni and V in diesel and biodiesel samples by ETV-ICP-MS. **J. Environ. Monit.** 10 (2008) 1211–1216.
- [67] CASTILHO, M.; STRADIOTTO, N. Determination of potassium ions in biodiesel using a nickel(II) hexacyanoferrate-modified electrode. **Talanta** 74 (2008) 1630-1634.
- [68] SANTOS, D. dos; KORN, M.; BARBOSA, J.; LIMA, D.; GUMES, S.; CAJADO, C.; SANTOS, D.; SARAIVA, M.; LIMA, J. Determinação de Ca, K, Mg, Na e P em biodiesel de mamona por ICP-OES após digestão em forno de microondas com

radiação focalizada. 30^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, 2007.

[69] LOBO, Fabiana A.; ROSA, André H.; GOUVEIA, Danielle; OLIVEIRA, A. Avaliação do comportamento eletrotérmico de metais em amostras de biodiesel por GFAAS. 30^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, 2007.

[70] Nowka, R.; Determination of Na and K in Biodiesel by Flame Atomic Emission Spectrometry. **GIT Labor-Fachzeitschrift** 47 (2003) 518.

[71] RIBEIRO, Figueiredo. Catalise heterogênea. *Calouste Gulbekian* 7 (1987) 252.

[72] KUMAR, Meeravali. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry** 16 (2001) 527.

[73] HARRIS, Daniel. Análise Química Quantitativa. LTC, 7^a edição, Rio de Janeiro – RJ, 2008.

[74] MILLER, JC.; MILER JN. Estatística para química analítica – 2^o Ed Addison – Wesley Ibero-americano- 1993.

[75] BACCAN N.; GODINHO, O.; ANDRADE, J. de; BARONE, J. Química Analítica Quantitativa Elementar. 3^o Ed, Campinas –SP , 2001.

ANEXOS

Anexo A: Curvas de Adição Padrão para os metais Sódio, Potássio, Cálcio e Magnésio para as quatro amostras de biodiesel analisadas.

✓ Na

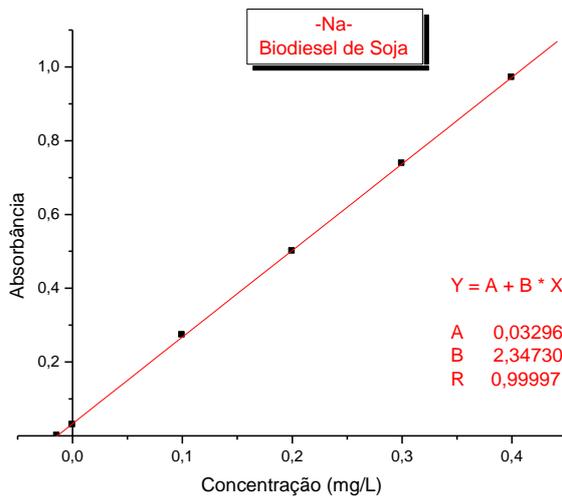


Figura 3: Curva de adição padrão para sódio em biodiesel de soja, concentração igual a 0,2925 mg/L.

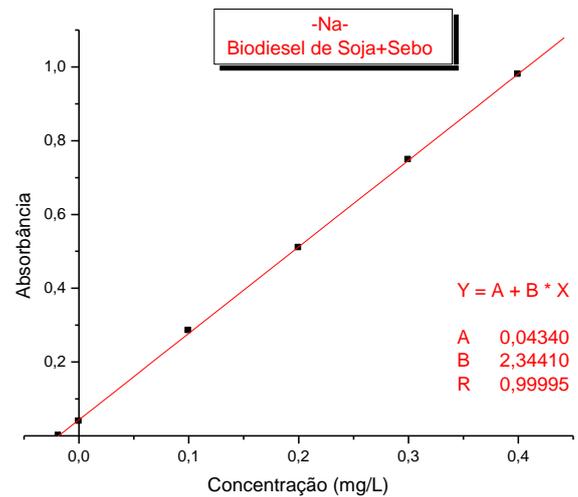


Figura 4: Curva de adição padrão para sódio em biodiesel de soja + sebo, concentração igual a 0,3856 mg/L.

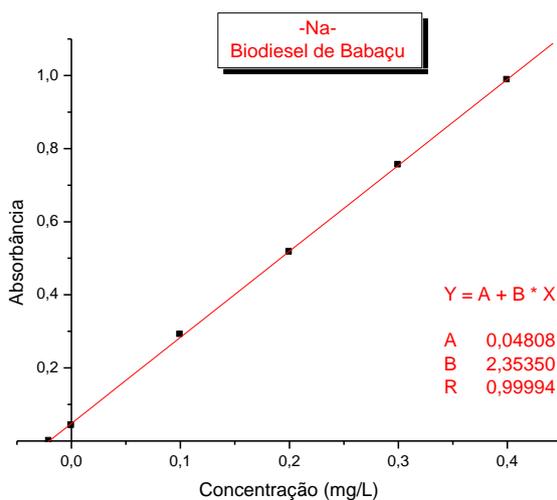
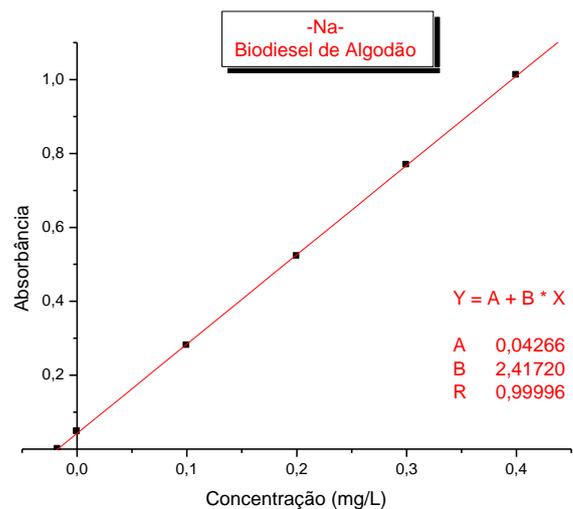


Figura 6: Curva de adição padrão para sódio em biodiesel de algodão, concentração igual a 0,3677 mg/L.



ção para sódio
tração igual a

✓ K

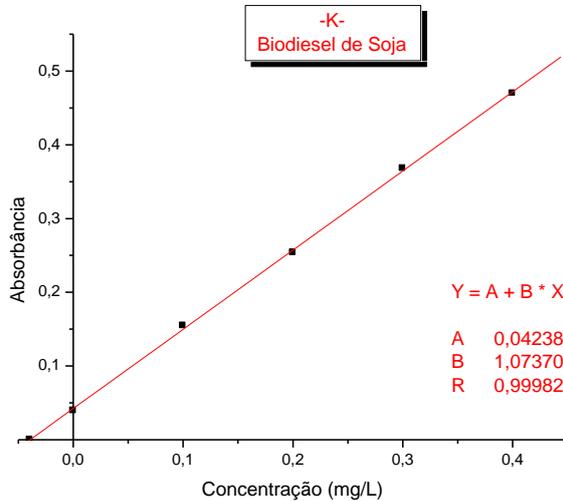


Figura 7: Curva de adição padrão para potássio em biodiesel de soja, concentração igual a 0,0164 mg/L.

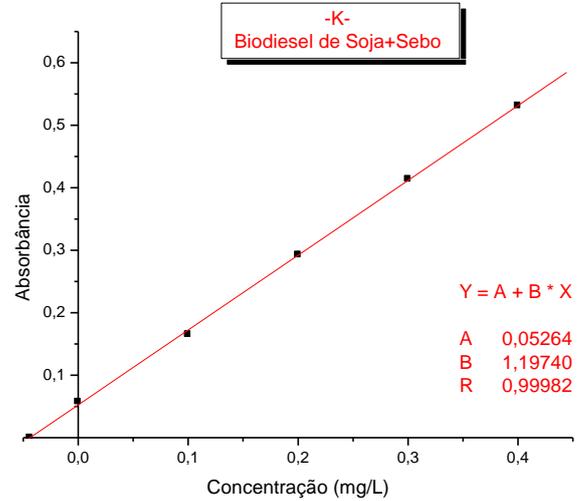


Figura 8: Curva de adição padrão para potássio em biodiesel de soja + sebo, concentração igual a 0,0183 mg/L.

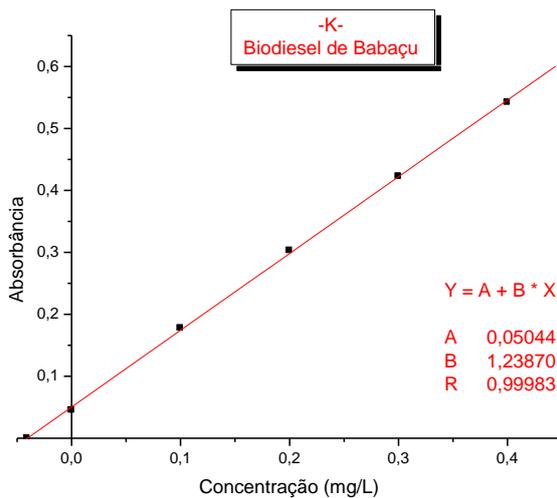


Figura 9: Curva de adição padrão para potássio em biodiesel de babaçu, concentração igual a 0,0169 mg/L.

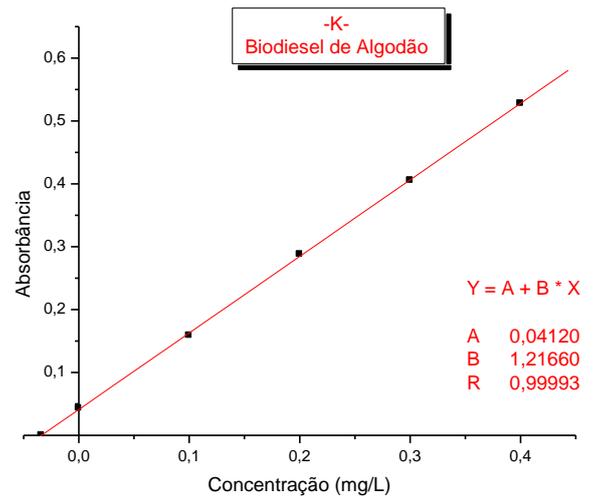


Figura 10: Curva de adição padrão para potássio em biodiesel de algodão, concentração igual a 0,0141 mg/L.

✓ Ca

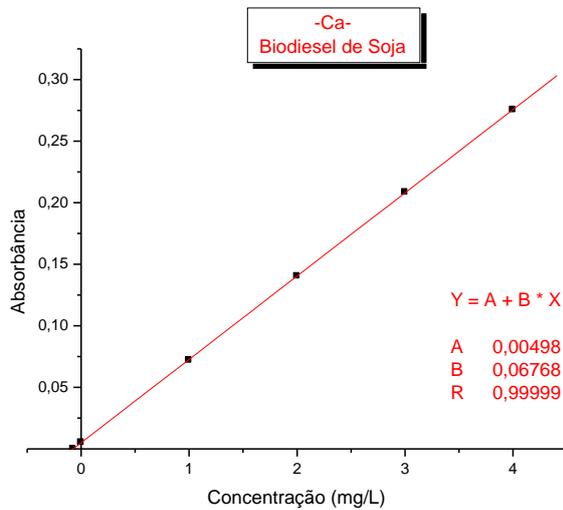


Figura 11: Curva de adição padrão para cálcio em biodiesel de soja, concentração igual a 0,0306 mg/L.

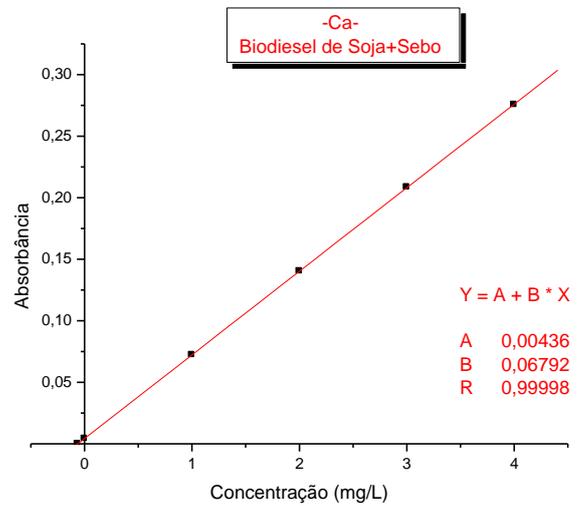


Figura 12: Curva de adição padrão para cálcio em biodiesel de soja + sebo, concentração igual a 0,0267 mg/L.

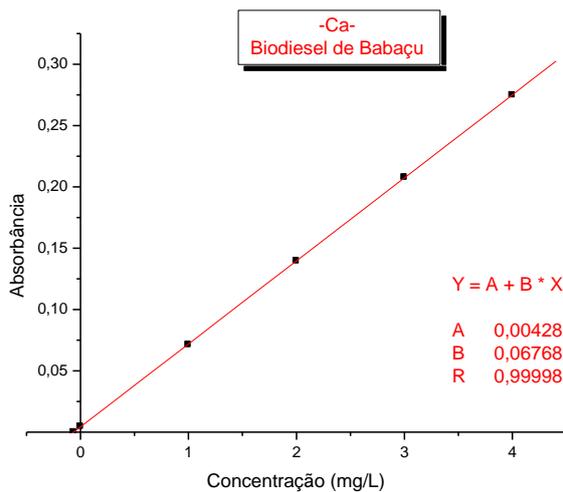


Figura 13: Curva de adição padrão para cálcio em biodiesel de babaçu, concentração igual a 0,0263 mg/L.

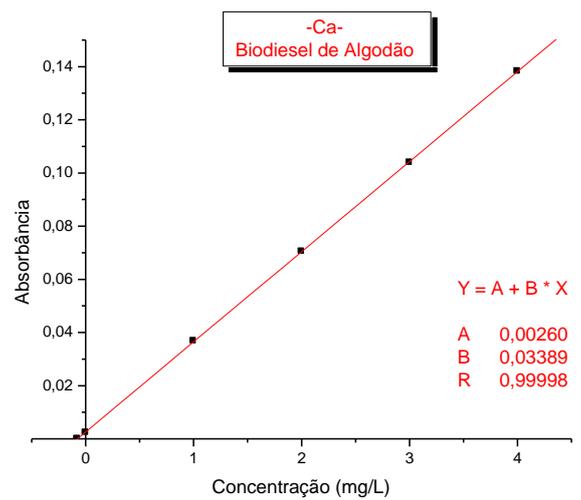


Figura 14: Curva de adição padrão para cálcio em biodiesel de algodão, concentração igual a 0,0319 mg/L.

✓ Mg

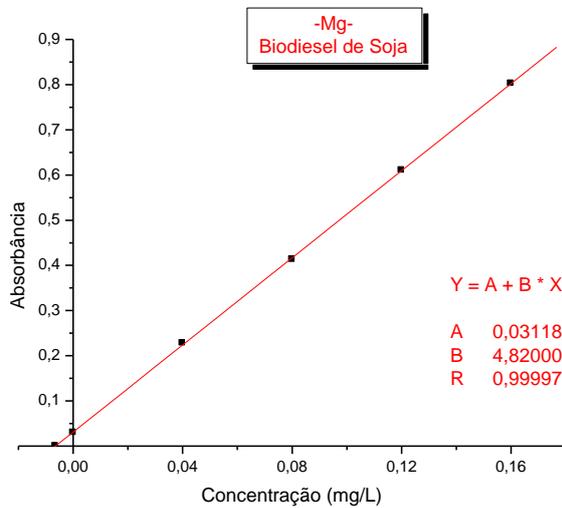


Figura 15: Curva de adição padrão para magnésio em biodiesel de soja, concentração igual a 0,0027 mg/L.

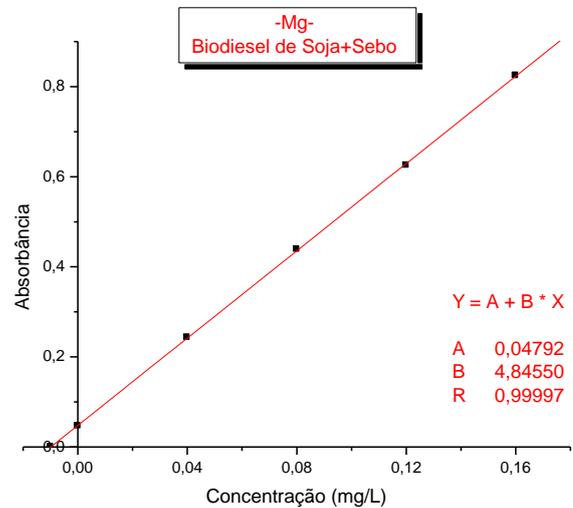


Figura 16: Curva de adição padrão para magnésio em biodiesel de soja + sebo, concentração igual a 0,0041 mg/L.

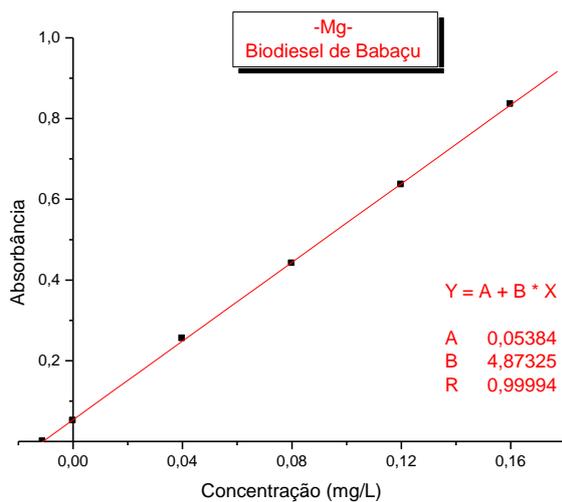


Figura 17: Curva de adição padrão para magnésio em biodiesel de babaçu, concentração igual a 0,0046 mg/L.

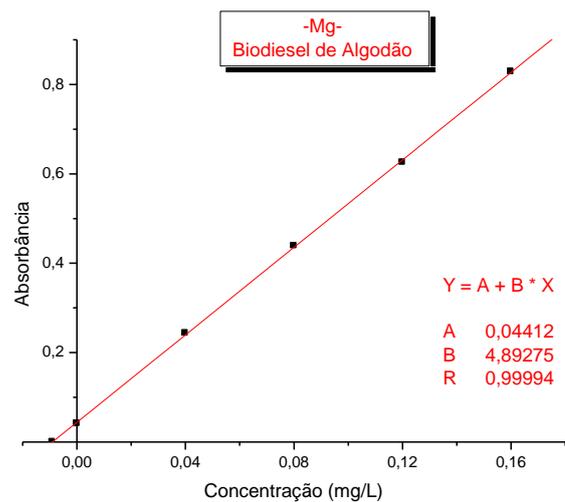


Figura 18: Curva de adição padrão para magnésio em biodiesel de algodão, concentração igual a 0,0037 mg/L.

Anexo A: Curvas de Calibração para os metais Sódio, Potássio, Cálcio e Magnésio.

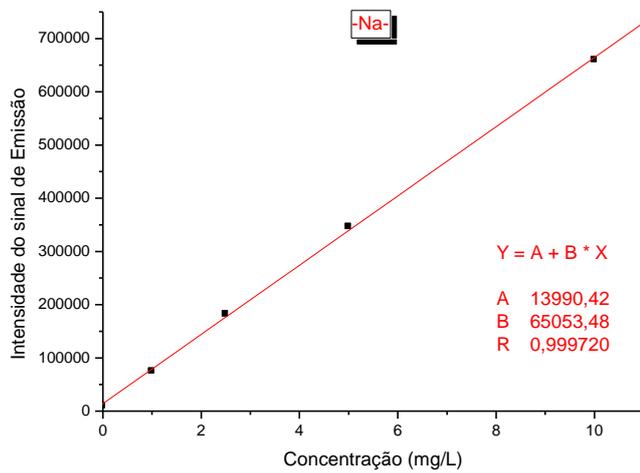


Figura 19: Curva de calibração para sódio.

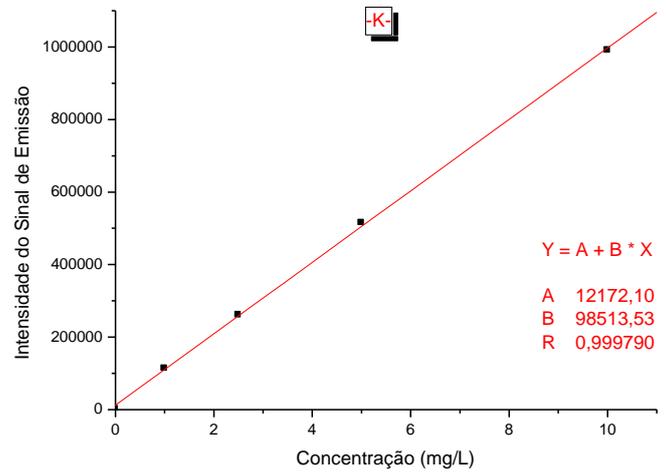


Figura 20: Curva de calibração para potássio.

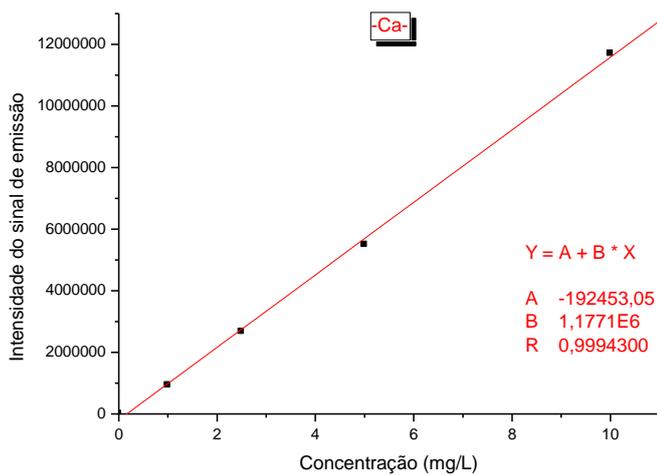


Figura 21: Curva de calibração para cálcio.

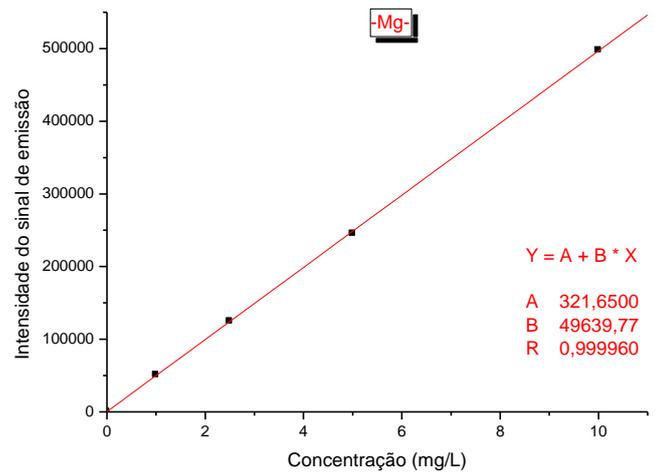


Figura 22: Curva de calibração para magnésio.