

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
CURSO DE QUÍMICA LICENCIATURA

**RAIMUNDA ANÉSIA ARAÚJO PINTO SILVA**

**DETERMINAÇÃO DE METAIS EM BIODIESEL POR ESPECTROMETRIA DE  
ABSORÇÃO ATÔMICA EM CHAMA USANDO CINZAS SULFATADAS**

São Luís  
2015

**RAIMUNDA ANÉSIA ARAÚJO PINTO SILVA**

**DETERMINAÇÃO DE METAIS EM BIODIESEL POR ESPECTROMETRIA DE  
ABSORÇÃO ATÔMICA EM CHAMA USANDO CINZAS SULFATADAS**

Monografia apresentada ao Curso de Química Licenciatura da Universidade Federal do Maranhão, como requisito para a obtenção do grau de Licenciatura em Química.

Orientadora: Prof. Dra. Janyeid Karla Castro Sousa

São Luís  
2015

Silva, Raimunda Anésia Araújo Pinto.

Determinação de metais em biodiesel por espectrometria de absorção atômica com chama usando cinzas sulfatadas / Raimunda Anésia Araújo Pinto Silva. – 2015.

53 f.

Impresso por computador (fotocópia).

Orientador: Janyeid Karla Castro Sousa.

Monografia (Graduação)– Universidade Federal do Maranhão, Curso de Química, 2015.

1. Biodiesel – Tratamento de amostra 2. Espectrometria de absorção atômica com chama 3. Sódio 4. Potássio 5. Cálcio 6. Magnésio I. Título

CDU 662.756.3

**RAIMUNDA ANÉSIA ARAÚJO PINTO SILVA**

**DETERMINAÇÃO DE METAIS EM BIODIESEL POR ESPECTROMETRIA DE  
ABSORÇÃO ATÔMICA EM CHAMA USANDO CINZAS SULFATADAS**

Aprovada em:     /     /

**BANCA EXAMINADORA**

---

Profa. Dra. Janyeid Karla Castro Sousa (orientadora)  
BCT – UFMA

---

Profa. Dra. Jemmla Meira Trindade  
BCT – UFMA

---

Profa. Msc. Leydy Daiana Frazão da Silva  
DETQUI - UFMA

*“Sem esforço de nossa parte, jamais atingiremos o alto da montanha. Não desanime no meio da estrada: siga em frente, porque os horizontes se tornarão amplos e maravilhosos à medida que for subindo. Mas não se iluda, pois só atingirá o cimo da montanha se estiver decidido a enfrentar o esforço da caminhada.”*

*Carlos Torres Pastorino*

*Ao meu filho, Gael Pinto Silva, a flor que recebi do céu para cultivar o jardim da Terra, e ao meu marido, Luís Paulo Silva, pelo incentivo.*

*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.*

## Agradecimentos

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

A professora Janyeid por toda contribuição científica e principalmente pela confiança;

A todos os professores e colegas do curso de Química Licenciatura da UFMA;

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

Aos colegas dos laboratórios de pesquisa da UFMA: LAPQAP e LPQA;

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

## 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 para digestão de amostras de biodiesel para determinação de metais em biodiesel por espectrometria de absorção atômica com chama (F-AAS) utilizando o preparo da amostra a partir das cinzas do biodiesel. Para o processo de digestão da amostra de biodiesel, foi utilizado o mesmo procedimento da norma NBR 6294 para determinação do teor de cinzas sulfatas, em seguida, fez-se a diluição destas cinzas com uma solução de  $\text{HNO}_3$  10%, observando as variáveis de maior importância neste procedimento, tais como; volume dos reagentes e da amostra. Os teores de sódio, potássio, cálcio e magnésio no biodiesel de soja, foram  $1,58 \pm 0,03$ ;  $1,36 \pm 0,08$ ;  $1,49 \pm 0,34$  e  $1,37 \pm 0,03 \text{ mg Kg}^{-1}$ , respectivamente. O método de digestão proposto mostrou-se adequado para o preparo de amostras de biodiesel de soja, 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 os resultados fornecidos pelo boletim do Programa de Comparação Interlaboratorial em Biodiesel – PIB da 12ª edição de 2014. Os resultados obtidos pelo método proposto foram concordantes com os resultados do PIB, 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 amostra. Espectrometria de absorção atômica com chama. Metais.



## ABSTRACT

Considering that the metals sodium, potassium, calcium and magnesium could damage the stability of biodiesel, because they tend to react with esters and to produce soap, this study aimed to carry out a procedure for biodiesel sample digestion for determination of metals in biodiesel by flame atomic absorption spectrometry (F-AAS) using the sample preparation from the ashes of biodiesel. For the digestion process of biodiesel sample, we used the NBR 6294 standard procedure to determine the content of sulphates ashes, then became a dilution of these ashes with a solution of 10% HNO<sub>3</sub>, observing the most important variables in this procedure, such as; volume of reagents and sample. The levels of sodium, potassium, calcium and magnesium in soybean biodiesel were  $1.58 \pm 0.03$ ;  $1.36 \pm 0.08$ ;  $1.49 \pm 0.34$  and  $1.37 \pm 0.03$  mg kg<sup>-1</sup>, respectively. The proposed digestion method was adequate for the preparation of soybean biodiesel samples and can be applied to determination of these metals by F-AAS. The method validation was obtained by comparing the method proposed in this study and the results report on Programa de Comparação Interlaboratorial em Biodiesel – PIB of the 12th edition of 2014. The results obtained by the proposed method were in agreement with the PIB results, 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. Metals.

## LISTA DE TABELAS

		Pag.
<b>Tabela 1</b>	Amostra de biodiesel analisada neste trabalho e os respectivos materiais de partida utilizados para obtenção das mesmas.	33
<b>Tabela 2</b>	Ensaio de qualidade do biodiesel e seus métodos normalizados exigidos.	33
<b>Tabela 3</b>	Parâmetros operacionais utilizados no espectrômetro de absorção atômica com chama.	37
<b>Tabela 4</b>	Concentrações dos padrões para as curvas de calibração.	38
<b>Tabela 5</b>	Análise físico-química da amostra de biodiesel.	40
<b>Tabela 6</b>	Dados da curva de calibração obtidos pela técnica de F-AAS.	41
<b>Tabela 7</b>	Teores de sódio, potássio, cálcio e magnésio determinados em amostras de biodiesel por F-AAS.	41
<b>Tabela 8</b>	Teores de sódio, potássio, cálcio e magnésio fornecidas pelo boletim de resultados do PIB de 2014.	43
<b>Tabela 9</b>	Concentrações de Na, K, Ca e Mg para biodiesel pela metodologia utilizada e a do PIB de 2014.	43

## LISTA DE FIGURAS

		Pag.
<b>Figura 1</b>	Reação de transesterificação de triglicerídeos (óleo vegetal) com metanol para produzir ésteres de ácidos graxos (biodiesel).	16
<b>Figura 2</b>	Disponibilidade de matéria prima para a produção de biodiesel de acordo com as regiões brasileiras.	17
<b>Figura 3</b>	Curva de calibração para sódio em biodiesel de soja, concentração igual a 0,3162 mg/L.	53
<b>Figura 4</b>	Curva de calibração para potássio em biodiesel de soja, concentração igual a 0,2713 mg/L.	53
<b>Figura 5</b>	Curva de calibração para cálcio em biodiesel de soja, concentração igual a 0,2973 mg/L.	53
<b>Figura 6</b>	Curva calibração para magnésio em biodiesel de soja, concentração igual a 0,2749 mg/L.	53

## LISTA DE SIGLAS

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

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	13
2	REVISÃO DA LITERATURA .....	15
2.1	Biodiesel .....	15
2.1.1	Definição .....	15
2.1.2	Obtenção do Biodiesel .....	15
2.1.3	As principais matérias primas e o óleo vegetal .....	17
2.2	Determinação de metais nos combustíveis .....	18
2.2.1	Origem dos metais nos combustíveis .....	18
2.2.2	Origem de metais no biodiesel .....	19
2.2.3	Técnicas Analíticas .....	20
2.2.4	Métodos de preparação das amostras .....	23
2.2.4.1	Diluição direta com solvente orgânico .....	23
2.2.4.2	Emulsificação .....	24
2.2.4.3	Decomposição ou dissolução ácida .....	25
2.2.5	Determinação de metais em biodiesel .....	26
3	OBJETIVOS .....	30
3.1	Geral.....	30
3.2	Específicos .....	30
4	PARTE EXPERIMENTAL.....	30
4.1	Reagentes e soluções .....	31
4.2	Equipamentos e acessórios .....	31
4.3	Procedimento Experimental .....	32
4.3.1	Limpeza de materiais e vidrarias .....	32
4.3.2	Coleta das amostras .....	32
4.3.3	Determinação dos Parâmetros Físico-Químicos .....	33
4.3.3.1	Aspecto .....	33
4.3.3.2	Massa específica a 20°C .....	34
4.3.3.3	Viscosidade Cinemática a 40 °C .....	34
4.3.3.4	Ponto de fulgor.....	34
4.3.3.5	Cinzas sulfatadas.....	34
4.3.3.6	Estabilidade oxidativa, 6h a 110 °C .....	34
4.3.3.7	Teor de água.....	35
4.3.4	Digestão da amostra .....	35
4.3.5	Parâmetros do sistema .....	36
4.3.6	Curvas de Calibração.....	37
4.3.6.1	Preparo das soluções de calibração para sódio.....	37
4.3.6.2	Preparo das soluções de calibração para potássio .....	37
4.3.6.3	Preparo das soluções de calibração para cálcio .....	37
4.3.6.4	Preparo das soluções de calibração para magnésio.....	38
4.3.7	Quantificação dos teores de Na, K, Ca e Mg em biodiesel por F-AAS .....	38
4.3.8	Comparação dos resultados .....	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	40
5.1	Caracterização Físico-química do Biodiesel.....	40

5.2 Quantificação dos teores de Na, K, Ca e Mg em biodiesel por F-AAS .....	40
5.3 Figuras de Mérito .....	42
5.3.1 Precisão .....	42
5.3.2 Exatidão .....	42
5.3.2.1 Estudo Comparativo dos teores de Sódio, Potássio, Cálcio e Magnésio entre a metodologia utilizada e a do PIB de 2014 .....	43
6. CONCLUSÃO .....	45
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	46
APÊNDICE .....	52

## 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o biodiesel é considerado como um importante biocombustível alternativo devido aos seus benefícios ambientais e de produção industrial simples a partir de recursos renováveis.<sup>1</sup> 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.<sup>2</sup>

Novos investimentos, em escala industrial, no setor de plantas oleaginosas na Europa, Ásia, Austrália, Estados Unidos e Brasil têm levado ao aumento da produção de biodiesel a partir de matérias-primas à base de óleo vegetal, estes têm como vantagem maior capacidade de lubrificação em comparação com petro-diesel.<sup>1</sup> 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.<sup>2</sup>

A estabilidade oxidativa do biodiesel torna-se uma questão importante para sua qualidade durante o armazenamento em longo prazo.<sup>1</sup> A irradiação ultravioleta, exposição a alta temperatura e presença de elementos traços metálicos podem reduzir a estabilidade do biocombustível, impactando, significativamente, em sua qualidade de combustível. Portanto, 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.<sup>3</sup>

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.<sup>4</sup> A

proposta de metodologias complementares pode significar um apoio quanto a melhor caracterização do biodiesel proveniente de diferentes oleaginosas.

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.<sup>5</sup> 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.<sup>6</sup>

O teste de cinzas sulfatadas determina a quantidade de materiais incombustíveis contidos no óleo. Os óleos minerais puros não possuem cinzas sulfatadas. Os óleos aditivados, porém, possuem combinados metálicos, que não são totalmente queimados, deixando um resíduo apreciável.

O Programa de Comparação Interlaboratorial em Biodiesel da ANP, PIB-ANP, tem como objetivo fornecer subsídios para que os laboratórios participantes possam aprimorar suas metodologias analíticas; verificar o desempenho dos laboratórios; a identificação de problemas que podem estar relacionados, por exemplo, com o desempenho individual dos analistas ou com a calibração de equipamentos, gerando assim ações corretivas.

A presente pesquisa teve como objetivo o desenvolvimento de um procedimento para digestão de amostra de biodiesel para a determinação de metais por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (F-AAS) usando digestão ácida das cinzas sulfatadas. A principal justificativa é a de que os métodos atuais (EN 14108 e EN14109 para sódio e potássio) e espectrometria de emissão óptica 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 os resultados de uma amostra de biodiesel adquirido do Programa de Comparação Interlaboratorial em Biodiesel - PIB da 12ª edição de 2014.



## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 BIODIESEL

#### 2.1.1 Definição

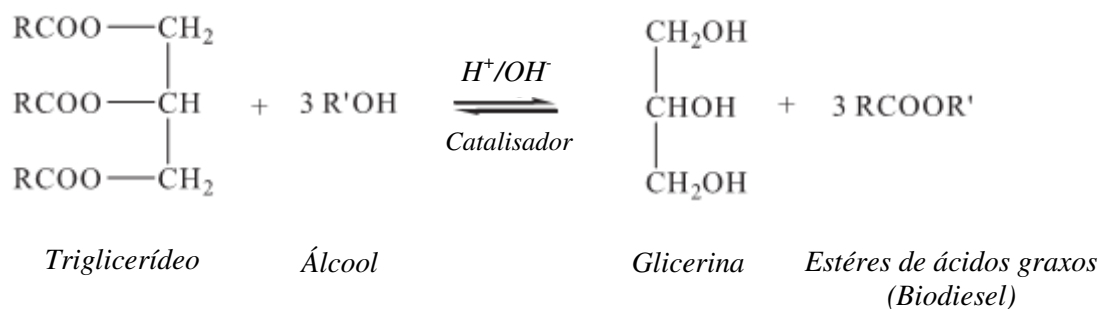
Por definição, biodiesel é um combustível biodegradável, não tóxico e pouco poluente, produzido a partir de óleos vegetais extraídos de diversas matérias-primas, que pode ser usado em motores diesel. Quimicamente, é definido como combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, 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.<sup>5,7</sup>

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.<sup>6</sup>

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. De acordo com a Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014, o teor de biodiesel em óleo diesel tipo B passa a ser de 7% a partir de 1º de novembro de 2014.<sup>6,8</sup>

#### 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.<sup>9</sup>



**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).<sup>7</sup> A transesterificação alcalina é mais rápida do que a ácida, e os catalisadores básicos são relativamente mais baratos e mais eficientes.<sup>10</sup> 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.<sup>10,11</sup>

A fim de minimizar os problemas dos processos homogêneos, testes foram feitos com catalisadores heterogêneos. Estes catalisadores simplificam o pós-tratamento do produto (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.<sup>10</sup>

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).<sup>12</sup> 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.<sup>13</sup>

### 2.1.3 As principais matérias primas e o óleo vegetal

O Brasil, pelas 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.<sup>14</sup>



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

**Fonte:** <http://www.brasilecola.com/quimica/biodiesel-no-brasil.htm>. Acesso em 20/03/2015

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.<sup>7</sup>

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.<sup>14</sup>

## **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.<sup>15</sup>

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.<sup>16</sup>

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.<sup>17</sup>

Para o álcool combustível, a legislação brasileira, regulamentada pela Agência Nacional do Petróleo<sup>18</sup> 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.<sup>19</sup>

### ***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.<sup>20</sup>

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.<sup>21</sup>

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.<sup>10</sup>

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 ( $\text{mg Kg}^{-1}$ ), 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,<sup>22</sup> além de causar riscos à saúde humana e ao meio ambiente.

### **2.2.3 Técnicas Analíticas para Quantificação de Metais**

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  $\text{N}_2\text{O}$ /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 consequências podem ocorrer interferências. Estas interferências 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 ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) e o custo relativamente baixo de sua instrumentação e operação.<sup>23</sup>

- ✓ 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 eletrorresistivo 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 à interferências 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.<sup>23,24</sup>
- ✓ 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.<sup>25</sup>

- ✓ 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”.<sup>10,25</sup>

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 devido às amostras serem aspiradas para um sistema de nebulização.

A espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS-AAS)<sup>26</sup> é uma técnica que ainda não foi utilizada para análise de combustíveis, apesar de já ter sido utilizada para análise de petróleo.<sup>27,28</sup> 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.<sup>29</sup>



### **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.<sup>15,16,30</sup>

#### *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.<sup>31</sup> 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 padrão, provocando diferentes taxas de aspiração. As inconsistências resultantes podem ser detectadas e compensadas pelo uso de padrão interno. A preparação de soluções padrão 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 padrão feitas com diferentes compostos organometálicos de um mesmo analito.<sup>32,33</sup>

Alguns trabalhos foram reportados com o procedimento da diluição direta de amostras de óleos e gorduras comestíveis com solventes orgânicos,<sup>34-40</sup> 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.<sup>41-44</sup>

#### *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,<sup>45-47</sup> 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 certo tempo.<sup>48,49</sup>

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, frequentemente permitindo o uso de soluções de calibração aquosas.<sup>31,50-53</sup> 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.<sup>50</sup> 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.<sup>54</sup>

A decomposição ácida é uma das formas mais tradicionais de preparo da amostra, em contra partida, 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.<sup>55</sup>

Em seguida, 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.<sup>56</sup>

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.<sup>57</sup>

### **2.2.5 Determinação de metais em biodiesel**

O monitoramento de metais traços em biodiesel é frequentemente 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,<sup>41</sup> EN 14.109<sup>42</sup> e ABNT NBR 15556<sup>44</sup> 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,<sup>43</sup> 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 com Plasma Indutivamente Acoplado a Espectrometria de Emissão Óptica (ICP OES) foi investigada por Orozco.<sup>58</sup> Ele propôs um método simples e rápido usando um multinebulizador protótipo de bico-duplo com Fluxo Indefinido e um padrão interno de calibração on-line. As amostras de biodiesel foram produzidas a partir de diferentes matérias-primas, como óleos de girassol, milho, soja e semente de uva, por meio de um catalisador de transesterificação base. A análise foi realizada sem qualquer tratamento prévio. Os padrões e amostras foram introduzidos através de um dos bicos do multinebulizador, enquanto que a solução aquosa contendo o ítrio como padrão interno foi introduzido através do segundo bico do multinebulizador. Assim, as interferências espectrais foram compensadas e a formação de depósitos de carbono sobre a tocha do ICP foi impedida. Os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) foram maiores que 0,99 para os analitos estudados, no intervalo 0,21-14,75 mg kg<sup>-1</sup>. Desvio Padrão Relativo tiveram seus

valores mais baixos que 10%. O (LQ) para Ca, K, Mg, Na, e P, dentro de um intervalo entre 4,9 ng g<sup>-1</sup> para Mg (279,553 nm) e 531,1 ng g<sup>-1</sup> para Na (588,995 nm). Valores de recuperação variaram entre 95% e 106%.

Um método foi proposto por Jesus<sup>10</sup> 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.

Amais *et al.*<sup>59</sup> apresentaram um procedimento analítico para determinação de cálcio, magnésio e zinco em amostras de biodiesel utilizando espectrometria de absorção atômica com chama baseado em formação de microemulsão para a preparação da amostra e aspiração discreta para introdução da amostra. As microemulsões foram feitas por biodiesel, Triton X-100, HNO<sub>3</sub> a 20% (v v<sup>-1</sup>), e n-propanol 10: 5: 5: 80 (v v<sup>-1</sup>). A calibração externa foi realizada empregando padrões inorgânicos e óleo mineral leve para simular a matriz de amostras de biodiesel. Os Desvios Padrão Relativo (RSD) foram menores que 4,0%, 2,2% e 5,7% (n = 10) para o Ca, Mg e Zn, respectivamente. Os efeitos da matriz não foram observados quando o método de adição de padrão foi aplicado. As sensibilidades por meio de aspiração discreta para o Ca, Mg e Zn, foram de 2,5, 6,1, e 7,0 vezes, respectivamente, melhor que as obtidas quando se emprega a aspiração contínua convencional. A precisão foi verificada por experimentos de adição e recuperação para diferentes tipos de amostras de biodiesel (óleo de palma africano, mamona, palma e soja), e as recuperações variaram de 90,8% a 115%.

Barros *et al.*<sup>60</sup> desenvolveram um método para a determinação de sódio e de potássio por espectrometria de emissão atômica com chama (F-AES), utilizando dissolução de biodiesel em etanol como um único passo de preparação da amostra. Solução padrão de biodiesel livre de analitos (obtida por extrações sucessivas com ácido) foi utilizada para ajuste da viscosidade. As curvas analíticas apresentaram coeficientes de correlação linear (r) superiores a 0,99. Os limites de quantificação (LQ) na solução de biodiesel/etanol 01:20 (w/v) foram

4,00 e 3,60 mg kg<sup>-1</sup> de Na e K, respectivamente. Em 1:10 (w/v) de solução de biodiesel/etanol o (LQ) foi de 2,16 e 2,00 mg kg<sup>-1</sup> de Na e K, respectivamente. Recuperações na faixa de 91-108% foram obtidas em testes de adição e recuperação, com coeficientes de variação (%CV) inferior a 13%. Estes resultados sugerem que o método proposto oferece uma alternativa simples, rápido e de baixo custo para determinação de Na e K em amostras de biodiesel.

Oliveira<sup>61</sup> apresenta um método para determinação de sódio em combustível biodiesel por espectrometria de emissão atômica com chama (F-AES), utilizando a decomposição seca como preparo de amostra. Foram avaliados dois métodos de calibração para a quantificação de sódio: a adição de padrão e do padrão externo. Em ambos os casos, não foram observados efeitos de matriz significativos ou perda de sensibilidade. Para toda a determinação, o padrão externo foi escolhido como método de calibração. O limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) foi de 1,3 e 4,3 mg kg<sup>-1</sup> de Na em biodiesel, respectivamente. A precisão foi verificada por meio de testes de adição e recuperação, os resultados variaram de 93% a 110%. Os resultados dos desvios padrão relativos foram inferiores a 4,0% em todos os casos. Em seguida, o desempenho de método foi verificado em diferentes amostras de biodiesel provenientes de matrizes vegetais e animais do Estado de Mato Grosso, Brasil. A concentração de sódio nessas amostras de biodiesel foram de 28,7 mg kg<sup>-1</sup> Na. A simplicidade, precisão e exatidão do método proposto sugerem que ele pode ser uma boa alternativa para a determinação de sódio em amostras de biodiesel.

Jain<sup>1</sup> desenvolveu um estudo sobre o efeito da contaminação por metais na estabilidade de armazenamento de biodiesel de pinhão manso, *Jatropha curcas* (JCB). Usando o ácido pirogálico como antioxidante mais eficaz baseado no trabalho anterior dos autores, JCB foi misturado com diferentes metais de transição: Fe, Ni, Mn, Co e Cu, em diferentes concentrações com e sem ácido pirogálico. O período de indução (IP) foi medido utilizando o método Rancimat (EN 14112). Com base nos resultados, várias correlações foram desenvolvidas para avaliar a estabilidade de armazenamento em termos do IP como uma função da concentração do antioxidante (A), a concentração de metal (M) e o tempo de armazenamento (T). Uma comparação entre os valores experimentais de IP e os

valores previstos pela correlação mostrou que cerca de 95% dos pontos de dados previstos encontram-se dentro de  $\pm 12\%$  de desvio linhas dos resultados experimentais. Este é o primeiro estudo desse tipo que está sendo relatado que mostra a relação de IP com a concentração de antioxidante, contaminantes metálicos e tempo de armazenamento. As correlações desenvolvidas podem ser utilizadas para prever a quantidade de antioxidantes necessários para estabilizar o JCB por período de tempo predefinido.

Santos<sup>62</sup> 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  $\mu\text{g/g}$  e 1,11; 38,4; 0,12; 47,7 e 15,1  $\mu\text{g/g}$  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.

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.<sup>63,64</sup> 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 para o preparo de amostras de biobiesel para a determinação de metais por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (F AAS) usando as cinzas sulfatadas.

#### **3.2 Específicos**

- 1- Desenvolver um procedimento para o preparo de amostras de biobiesel 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 através dos resultados fornecidos pelo boletim de resultados do Programa de Comparação Interlaboratorial em Biodiesel - PIB da 12ª edição de 2014.



## 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 1000 mg L<sup>-1</sup> de Na, K, Ca e Mg foram utilizados como solução estoque. As demais soluções padrão foram preparadas a partir de diluições da correspondente solução estoque.

Nos procedimentos de digestão das amostras foram utilizados, ácido sulfúrico concentrado 95%, ácido nítrico concentrado 65% e água purificada.

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

### 4.2 Equipamentos e acessórios

Para a digestão das amostras de biodiesel foram utilizados:

- 4 (quatro) cadinhos de porcelana;
- Balança semi-analítica;
- Chapa aquecedora (HOTLAB II);
- Garra;
- Bico de Busen
- Tripé
- Tela de amianto
- Dessecador;
- Forno mufla capaz de operar à temperatura de até 1200 °C (Quimis);
- 4 (quatro) balões de 25 mL;
- Pipetas volumétricas de 5 mL e 10 mL.

Todo o procedimento de preparo da amostra foi realizado no laboratório LAPQAP (UFMA).

Para as medidas espectrométricas das amostras de biodiesel foram utilizados:

- 5 (cinco) balões de 50 mL;
- Micropipetas de 20 – 200  $\mu$ L e de 100 – 1000  $\mu$ L.

As medidas espectrométricas foram feitas em um Espectrômetro de Absorção Atômica em Chama (F-AAS), marca VARIAN modelo AA-50 do laboratório LPQA (UFMA).

### **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 nítrico ( $\text{HNO}_3$  10% v/v) durante aproximadamente 12 horas, em seguida lavados com água destilada.

#### **4.3.2 Coleta das amostras**

A amostra (Biodiesel de Soja) foi adquirida do Programa de Comparação Interlaboratorial em Biodiesel - PIB da 12<sup>a</sup> edição de 2014. Esta amostra foi devidamente rotulada e armazenada em local sob refrigeração adequada. Na Tabela 1 são apresentados os materiais de partida utilizados para obtenção da amostra de biodiesel.

**Tabela 1.** Amostra de biodiesel analisada neste trabalho e os respectivos materiais de partida utilizados para obtenção da mesma.

Matéria-prima	Álcool
Soja	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
Aspecto	–	LII (1)	Visual
Massa específica a 20°C	Kg/m <sup>3</sup>	850-900	NBR 7148 / NBR 14065
Viscosidade cinemática a 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	3,0-6,0	NBR 10441
Ponto de fulgor, min.	°C	100,0	NBR 14598
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	NBR 6294
Estabilidade Oxidativa, mín.	h	6	EN 14112 / EN 15751
Teor de Água, máx.	mg Kg <sup>-1</sup>	500	ASTM D 6304

##### 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 do 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 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 cessar o desprendimento de vapores brancos. Depois, aquecido na mufla a 775 °C, para a completa oxidação do carbono. A cinza é então, resfriada, tratada novamente com ácido sulfúrico, queimada até cessar os vapores brancos e aquecida na mufla a 775 °C. A cinza é resfriada e pesada.

#### *4.3.3.6 Estabilidade oxidativa, 6h a 110 °C*

O equipamento utilizado nos ensaios é o Rancimat, marca Metrohm, modelo 743. No método, 3 g de amostra são envelhecidas por um fluxo de ar (10

L/h a 110 °C) em célula de medição abastecida por água bidestilada e deionizada. O tempo de indução é determinado pela medida da condutividade.

#### *4.3.3.7 Teor de água*

A determinação do teor de água através da técnica de Karl Fischer Coulométrico, consiste na reação do reagente de Karl Fischer com água com seu ponto final detectado potenciométricamente. Uma alíquota é injetada na solução catódica e o lodo é gerado na solução anódica. Quando toda a água é consumida na reação, o excesso de lodo é detectado e a titulação é finalizada.

#### **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 o preparo das cinzas da amostra de biodiesel foi feito da seguinte maneira:

Ligou-se a mufla a  $(775 \pm 25)$  °C. Selecionou-se 4 (quatro) cadinhos. Estes foram aquecidos a  $(775 \pm 25)$  °C por no mínimo 10 minutos. Em seguida, foram resfriados à temperatura ambiente em um dessecador, determinou-se a massa e anotou-se. Separou-se 3 (três) cadinhos, adicionou-se 5 g da amostra em cada um. Aqueceu-se cuidadosamente cada um dos cadinhos com a amostra até a ignição, pela passagem de uma chama na sua superfície com o bico de Bunsen. Manteve-se a temperatura de modo que a queima continuasse uniforme, deixando somente carvão e cinzas ao término da queima. Resfriou-se os cadinhos à temperatura ambiente.

Umedeceu-se completamente o resíduo adicionando por gotejamento ácido sulfúrico concentrado. Depois, foram aquecidos cuidadosamente em uma chama com o bico de Bunsen, evitando que a amostra transbordasse para fora do cadinho à medida que fosse sendo aquecida. Continuou-se o aquecimento até cessar o desprendimento de vapores brancos. Colocou-se os cadinhos na mufla a

(775±25) °C até que a oxidação do carbono estivesse completa. Resfriou-se, em seguida, até temperatura ambiente.

Adicionou-se 3 gotas de água e 10 gotas de uma solução diluída de ácido sulfúrico (1:1), movendo os cadinhos para umedecer todo o resíduo. Aqueceu-se cuidadosamente os cadinhos em uma chama com o bico de Bunsen. Continuou-se o aquecimento até cessar o desprendimento de vapores brancos. Colocou-se os cadinhos na mufla a (775±25) °C e manteve-se a esta temperatura por (30±1) min. Resfriou-se os cadinhos até temperatura ambiente. Determinou-se a massa dos cadinhos mais o resíduo. Repetiu-se o procedimento deste parágrafo até peso constante.

Dissolveu-se toda a cinza contida em um dos cadinhos com 5 mL de solução de HNO<sub>3</sub> 10%, aquecendo-se em uma chapa a uma temperatura de aproximadamente 60 °C para melhor dissolução das cinzas. Em seguida, diluiu-se para um balão de 25 mL. Repetiu-se este procedimento para os outros 2 (dois) cadinhos que continha a amostra.

O procedimento para o preparo do branco foi feito da seguinte maneira:

Adicionou-se 1 mL de ácido sulfúrico concentrado em um cadinho com a massa já conhecida. Aqueceu-se até não haver mais formação de vapores. Levou-se para a mufla a (775±25) °C por (30±1) min. Resfriou-se o cadinho a temperatura ambiente em um dessecador e determinou-se a massa. Repetiu-se o procedimento 3 e 4 até peso constante. Dissolveu-se toda a cinza contida no cadinho com 5 mL de solução de HNO<sub>3</sub> 10%, aquecendo-se em uma chapa para melhor dissolução das cinzas. Em seguida, diluiu-se para um balão de 25 mL.

#### **4.3.5 Parâmetros 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 3.

**Tabela 3:** Parâmetros operacionais utilizados no espectrômetro de absorção atômica com chama.

<b>Matriz</b>	<b>Biodiesel</b>			
Metais	Na	K	Ca	Mg
Unidade da concentração	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>
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

#### 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, com uma pipeta automática de volume variável, transferiu-se, respectivamente, 0,05 mL; 0,10 mL; 0,15 mL; 0,20 mL e 0,25 mL de uma solução de 100 mg L<sup>-1</sup> 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, com uma pipeta automática de volume variável, transferiu-se, respectivamente, 0,1 mL; 0,2 mL; 0,3 mL, 0,4 mL e 0,5 mL de uma solução de 100 mg L<sup>-1</sup> 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, com uma pipeta automática de volume variável, transferiu-se, respectivamente, 0,05 mL; 0,10 mL; 0,15 mL, 0,20 mL e 0,25 mL de uma solução de 1000 mg L<sup>-1</sup> 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, com uma pipeta automática de volume variável, transferiu-se, respectivamente, 0,02 mL; 0,04 mL; 0,06 mL; 0,08 mL e 0,1 mL de uma solução de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  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, foram utilizados o método da curva de calibração descrito acima. As concentrações dos padrões utilizados em cada curva de calibração estão descritas na Tabela 4.

**Tabela 4.** Concentrações dos padrões para as curvas de calibração.

Padrão	Concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ )				
Na	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
K	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
Ca	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
Mg	0,04	0,08	0,12	0,16	0,2

#### 4.3.8 Comparação dos resultados

Os resultados obtidos pela metodologia proposta foram comparados com os resultados do Programa de Comparação Interlaboratorial em Biodiesel, o qual utiliza a metodologia da norma para obter os teores destes metais.

Para verificar se o valor medido por um novo método analítico concorda ou não com um valor “conhecido”, calculamos o intervalo de confiança de 95%



para a resposta obtida e vemos se essa faixa inclui a resposta conhecida. Se a resposta conhecida não estiver dentro do intervalo de confiança de 95%, os dois resultados são considerados diferentes. Esta avaliação se faz por meio do teste t de Student.<sup>65</sup>

No presente estudo o valor de n é igual 3, para 3 medidas existem  $n - 1 = 2$  graus de liberdade. Para 2 graus de liberdade e um nível de confiança de 95%, temos que, o valor do teste t de Student  $t_{95\%}$  é igual a 4,303.

A partir da Equação 1, pôde-se calcular o intervalo de confiança de 95% para a resposta obtida.

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$$

Equação 1

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização Físico-química do Biodiesel

Na Tabela 5 constam os resultados das análises físico-química feitas para a 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 5:** Análise físico-química das amostras de biodiesel.

CARACTERÍSTICAS	UNIDADE	LIMITE	MÉTODOS
Aspecto	–	LII (1)	Lípido
Massa específica a 20°C	Kg/m <sup>3</sup>	850-900	880,9
Viscosidade cinemática a 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	3,0-6,0	4,175
Ponto de fulgor, min.	°C	100,0	171,3
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	0,002
Estabilidade Oxidativa, mín.	h	6	8,7
Teor de Água, máx.	mg Kg <sup>-1</sup>	500	304

\* 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 na amostra de biodiesel. Para esta determinação usou-se a curva de calibração. As soluções padrão de 1000 mg L<sup>-1</sup> de sódio, potássio, cálcio e magnésio em meio ácido (HNO<sub>3</sub> 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<sup>-1</sup>, foi usada como valor real da amostra, transformada em mg.Kg<sup>-1</sup>.

A amostra analisada apresentou boa linearidade e sensibilidade, apresentando detecção em  $\text{mg L}^{-1}$ , como mostram as Figuras de 3 a 6, do apêndice. A Tabela 6, mostra os dados da curva de calibração obtidos pela técnica de F-AAS.

**Tabela 6:** Dados da curva de calibração obtidos pela técnica de F-AAS.

<b>Metal</b>	<b>Equação de Regressão Linear</b> <b><math>Y = B \cdot X + A</math></b>	<b><math>R^2</math></b>	<b>%RSD</b>
Sódio	$Y = 1,3952 \cdot X - 0,0071$	0,9994	0,7040
Potássio	$Y = 0,502 \cdot X - 0,0085$	0,9991	2,2337
Cálcio	$Y = 0,0335 \cdot X - 0,0012$	0,99962	9,1281
Magnésio	$Y = 4,6192 \cdot X - 0,0134$	0,9992	0,9438

A Tabela 7 apresenta as concentrações de sódio, potássio, cálcio e magnésio em biodiesel para a amostra analisada usando curva de calibração, todos os valores das concentrações estão  $\text{mg Kg}^{-1}$ .

**Tabela 7:** Teores de sódio, potássio, cálcio e magnésio determinados em amostras de biodiesel por F-AAS.

<b>Amostras de Biodiesel</b>	<b>Concentração (<math>\text{mg Kg}^{-1}</math>)</b>			
	<b>Na</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Mg</b>
Soja	1,58	1,36	1,49	1,37

De acordo com a Tabela 7 pode-se observar que os teores destes metais apresentaram baixas concentrações. 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 Figuras de Mérito

#### 5.3.1 Precisão

A precisão é a expressão da concordância entre vários resultados analíticos obtidos para uma mesma amostra.<sup>65</sup> Geralmente é medida através do desvio padrão, desvio padrão relativo ou do coeficiente de variação.

Segundo os resultados obtidos nesse trabalho, observa-se que o desvio padrão relativo foi, no máximo, 9,12% 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  $\text{mg L}^{-1}$ .<sup>65</sup>

#### 5.3.2 Exatidão

A exatidão expressa a concordância entre o valor encontrado e o aceito como verdadeiro ou aceito como referência.<sup>65</sup> É geralmente determinada através do uso de uma amostra certificada, cuja concentração do analito de interesse é conhecida.

Para avaliar a exatidão do procedimento de digestão sugerido neste trabalho foram comparados os resultados obtidos por este procedimento e os fornecidos pelo boletim de resultados do Programa de Comparação Interlaboratorial em Biodiesel - PIB de 2014, que utiliza a metodologia exigida pela norma. Para esta avaliação utilizou-se o teste t de Student.

A Tabela 8 apresenta as concentrações de sódio, potássio, cálcio e magnésio fornecidas pelo boletim de resultados do Programa de Comparação Interlaboratorial em Biodiesel - PIB da 12ª edição de 2014, todos os valores das concentrações estão  $\text{mg Kg}^{-1}$ .

**Tabela 8:** Teores de sódio, potássio, cálcio e magnésio fornecidas pelo boletim de resultados do PIB de 2014.

Amostras de Biodiesel	Concentração (mg Kg <sup>-1</sup> )			
	Na	K	Ca	Mg
Soja	1,6	1,4	1,6	1,4

*5.3.2.1 Estudo comparativo dos teores de Sódio, Potássio, Cálcio e Magnésio entre a metodologia utilizada e a do PIB de 2014.*

As concentrações encontradas na amostra de biodiesel pela metodologia utilizada, juntamente com seus respectivos limites de confiança, assim como, as concentrações apresentadas pelo Programa de Comparação Interlaboratorial de Biodiesel, são demonstradas na Tabela 9, afim de, compararmos se os resultados são “idênticos” ou “diferentes”. Os limites de confiança foram calculados através da Equação 1, para  $t = 4,303$ ,  $n = 3$ . O desvio-padrão correspondente à média dos valores obtidos para cada metal, encontram-se na Tabela 9, também.

**Tabela 9:** Concentrações de Na, K, Ca e Mg para biodiesel pela metodologia utilizada e a do PIB de 2014.

METAL	Metodologia Utilizada				Relatório PIB 2014	Relação entre $\bar{x}_1$ e $\bar{x}_2$
	$\bar{x}_1$ (mg Kg <sup>-1</sup> )	s	$\mu$	$\bar{x}_1 \pm \mu$	$\bar{x}_2$ (mg Kg <sup>-1</sup> )	
Sódio	1,58	0,0022	0,03	1,58 ± 0,03	1,6	1,55 ≤ 1,6 ≤ 1,61
Potássio	1,36	0,0061	0,08	1,36 ± 0,08	1,4	1,28 ≤ 1,4 ≤ 1,44
Cálcio	1,49	0,0271	0,34	1,49 ± 0,34	1,6	1,15 ≤ 1,6 ≤ 1,83
Magnésio	1,37	0,0026	0,03	1,37 ± 0,03	1,4	1,34 ≤ 1,4 ≤ 1,40

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 9, observa-se que se compararmos as análises feitas pelo método proposto com os resultados apresentados pelo PIB, as concentrações estão próximas. Dessa forma, conclui-se que a análise feita pela metodologia proposta, que forneceu resultado semelhante ao da análise feita pela metodologia oficial, apresenta vantagem no que se refere ao custo e ao tempo da análise, além de evitar contatos com reagentes carcinogênicos. Sendo assim, foi possível quantificar os metais Na, K, Ca e Mg pela metodologia utilizada, obtendo resultados semelhantes, tal como na metodologia oficial. Conclui-se que as análises de Na, K, Ca e Mg em F-AAS utilizando as cinzas sulfatadas como preparo de amostra podem ser utilizadas com exatidão como uma metodologia eficaz para quantificar estes metais.

## 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 7% 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  $\text{mg L}^{-1}$  por apresentar boa sensibilidade e boa resposta analítica.

Através da comparação dos resultados com a metodologia oficial, 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.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Jain S, Sharma M. P. Effect of metals contaminants and antioxidants on the storage stability of *Jatropha curcas* biodiesel. **Fuel**, 109 (2013) 379–383.
- [2] AGARWAL, Avinash K. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. **Progress in Energy and Combustion Science** 33 (2007) 233-271.
- [3] 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](http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/caracterizacao/40.pdf)> Acesso em: 18/03/2015.
- [4] FERRARI, Roseli A.; OLIVEIRA, Vanessa S; SCABIO, Ardalla. Biodiesel de Soja – Taxa de Conversão em Ésteres Etílicos, Caracterização Físico-Química e Consumo em Gerador de Energia. **Química Nova**, vol. 28, nº 1, 19-23, 2005.
- [5] 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.
- [6] RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008.
- [7] 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.
- [8] AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, LEI Nº 13.033, DE 24.9.2014 - DOU 25.9.2014. Disponível em: [www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br). Acesso em 26/02/2015.
- [9] 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.
- [10] 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.



- [11] 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.
- [12] RANGANATHAN, S.; NARASIMHAN, S.; MUTHUKUMAR, K.; An overview of enzymatic production of Biodiesel. **Bioresource Technology** 99 (2008) 3975-3981.
- [13] 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.
- [14] Biodiesel: Aspectos Atuais e Viabilidade de Aplicação. Disponível em: <[www.petrobio.com.br](http://www.petrobio.com.br)> Acesso em: 14/03/2015.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] Agência Nacional do Petróleo. Regulamento Técnico ANP 1/2002, Portaria nº 2 de 16 de janeiro de 2002. Disponível em: <[www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br)>
- [19] POLSS, P. What additives do for gasoline? **Hydrocarbon Processing** 2 (1973) 61-68.
- [20] FURTADO, Jethânia Glasses Cutrim. Procedimento Eletroanalítico para Determinação Simultânea de Metais-traço em Biodiesel. 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Fortaleza, 2009.
- [21] MAHAJAN, S.; KONAR, S.; BOOCOOCK, D. Variables Affecting the Production of Standard Biodiesel. **J. Am. Oil Chem. Soc.** 84 (2007) 189-195.

- [22] 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.
- [23] HIGSON, Séamus. Química Analítica. McGraw-Hill, São Paulo – SP, 2009.
- [24] GONÇALVES, Maria de Lurdes S. Simões. Métodos Instrumentais para Análise de Soluções: Análise Quantitativa. Fundação Calouste Gulbenkian, 4ª edição, Lisboa, 2001.
- [25] SKOOG, WEST, HOLLER, CROUCH. Fundamentos de Química Analítica. Thomson, 8ª edição, Rio de Janeiro – RJ, 2008.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] VALE, M.; DAMIN, I.; KLASSEN, A.; SILVA, M.; WELZ, B.; SILVA, A.; LEPRI, F.; BORGES, D.; Heitmann, U. **Microchemical Journal** 77 (2004) 131.
- [29] BORGES, D.; CURTIUS, A.; WELZ, B.; HEITMANN, U. **Revista Analytica** 18 (2005) 58.
- [30] TRINDADE, Jemmla Meira. Otimização de um Procedimento Eletroanalítico usando Planejamento Experimental para Determinação de Metais em Gasolina Comum. Tese de Doutorado, UFPB, abril, 2009.
- [31] 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.
- [32] 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.

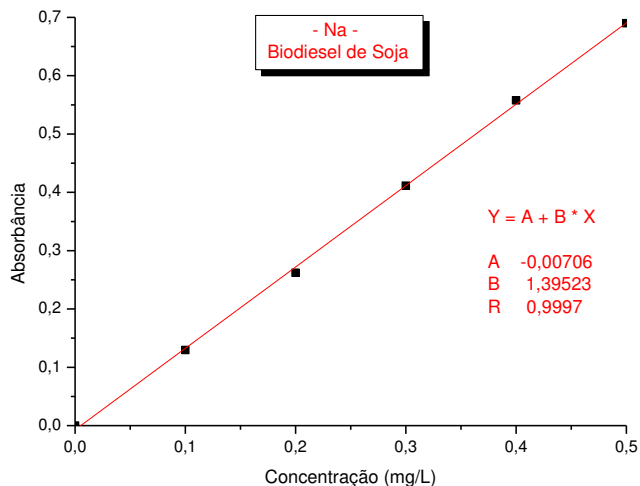
- [33] SILVA, I.; CAMPOS, A.; CURTIUS, R.; SELLA, S. Determination of lead and copper in kerosene by electrothermal atomic absorption spectrometry: Stabilization of metals in organic media by a three component solution. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry** 8 (1993) 749-754.
- [34] MARTIM-POLVILLO, M.; ALBI, T.; GUINDA, A. Determination of trace elements in edible vegetable oils by atomic spectrophotometry. **Journal American Oil Chemistry Society**. 71 (1994) 347.
- [35] 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.
- [36] 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.
- [37] 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.
- [38] PERSMARK, U. TOREGARD, B. Metal analysis of edible fats and oils by atomic absorption spectrometry. **Journal American Oil Chemistry Society** 48 (1971) 650-652.
- [39] LIST, G.; EVANS, C.; KWOLECK, W. Copper in edible oils: Atomic absorption spectroscopy. **Journal American Oil Chemistry Society** 48 (1971) 438-441.
- [40] DIJKSTRA, A.; MEERT, D. Determination of trace-elements in oils by plasma emission-spectroscopy. **Journal American Oil Chemistry Society** 59 (1982) 199-204.
- [41] EN 14108 – Derivados de aceites y grasas – Esteres metílicos de ácidos grasos (FAME) - Determinación del contenido de sodio mediante espectrometría de absorción atómica, 12p. Madri, 2003.
- [42] EN 14109 – Derivados de aceites y grasas – Esteres metílicos de ácidos grasos (FAME) - Determinación del contenido de potasio mediante espectrometría de absorción atómica, 12p. Madri, 2003.
- [43] 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), Bruxelas, 2002.
- [44] 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.

- [45] 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.
- [46] 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.
- [47] 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.
- [48] OLIVEIRA, A.; SCARPA, M. Microemulsões I: Fundamentos teóricos da formação do sistema microemulsionado. **Infarma** 13 (2001) 73-79.
- [49] 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.
- [50] LA GUARDIA, M. de; SANCHEZ, M. Determination of manganese in gasoline by atomic absorption spectroscopy using emulsions. **Program Analytical Atomic Spectroscopy** 3 (1982) 36-38.
- [51] 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.
- [52] 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.
- [53] GONÇALVES, I.; MURILLO, M.; GONZÁLEZ, A. Determination of metals in used lubricating oils by AAS using emulsified samples. **Talanta** 47 (1998) 1033-1042.
- [54] 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.
- [55] ERICKSON, B. Standardizing the word with microwaves. **Analytical Chemistry News & Features**, July 1, 467<sup>a</sup>, 1998.

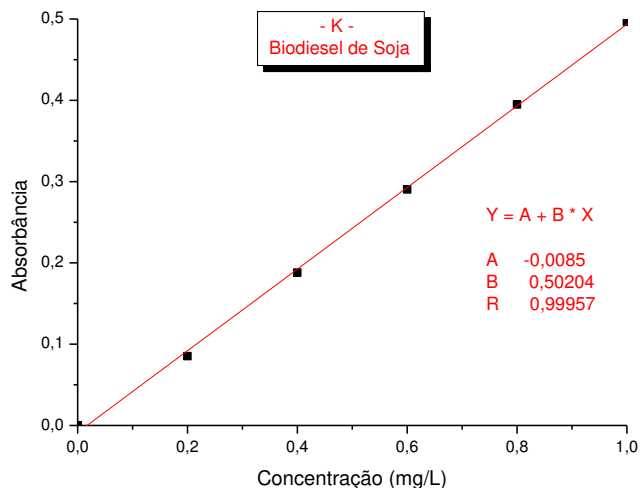
- [56] LINS, Fernando. Avaliação da Digestão de Amostras de Piche Assistida por Radiação de Microondas e Determinação de Metais por ICP-OES. Dissertação de Mestrado, UFFlu, outubro, 2006.
- [57] MCCORMICK, R.; JAH, M. Upgrading of Pitch Produced by Mild Gasification of Subbituminous Coal, **Energy & Fuels** 8 (1994) 388-394.
- [58] OROZCO, Francisco D. Avila; KOVACHEV, Nikolay; PASTOR, Miguel Ángel A.; DOMINI, Claudia E.; BAND, Beatriz S. Fernández; HERNÁNDEZ, Antonio Canals. Analysis of metals and phosphorus in biodiesel B100 from different feedstock using a Flow Blurring multinebulizer in inductively coupled plasma-optical emission spectrometry, **Analytica Chimica Acta** 827 (2014) 15-21.
- [59] AMAIS, Renata S.; GARCIA, Edivaldo E.; MONTEIRO, Marcos R.; NÓBREGA, Joaquim A. Determination of Ca, Mg, and Zn in biodiesel microemulsions by FAAS using discrete nebulization, **Fuel** 93 (2012) 167-171.
- [60] BARROS, Ariane Isis; OLIVEIRA, Adriana P. de; MAGALHÃES, Márcia R.L. de; VILLA, Ricardo D. Determination of sodium and potassium in biodiesel by flame atomic emission spectrometry, with dissolution in ethanol as a single sample preparation step, **Fuel** 93 (2012) 381–384.
- [61] OLIVEIRA, Adriana Paiva de; VILLA, Ricardo D.; ANTUNES, Keila Cristina Pinheiro; MAGALHÃES, Aparecida de; SILVA, Edinaldo Castro e. Determination of sodium in biodiesel by flame atomic emission spectrometry using dry decomposition for the sample preparation **Fuel** 88 (2009) 764–766.
- [62] 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<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, 2007.
- [63] RIBEIRO, Figueiredo. Catalise heterogênea. *Calouste Gulbekian* 7 (1987) 252.
- [64] KUMAR, Meeravali. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry** 16 (2001) 527.
- [65] HARRIS, Daniel. Análise Química Quantitativa. LTC, 7<sup>a</sup> edição, Rio de Janeiro – RJ, 2008.

# APÊNDICE

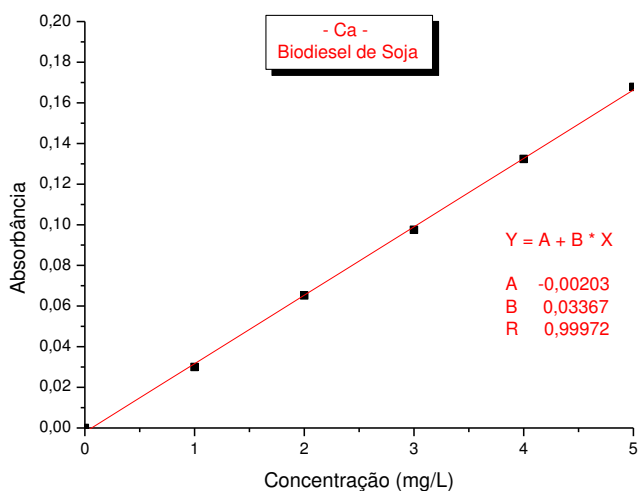
**Apêndice:** Curvas de Calibração para os metais Sódio, Potássio, Cálcio e Magnésio para a amostra de biodiesel analisada.



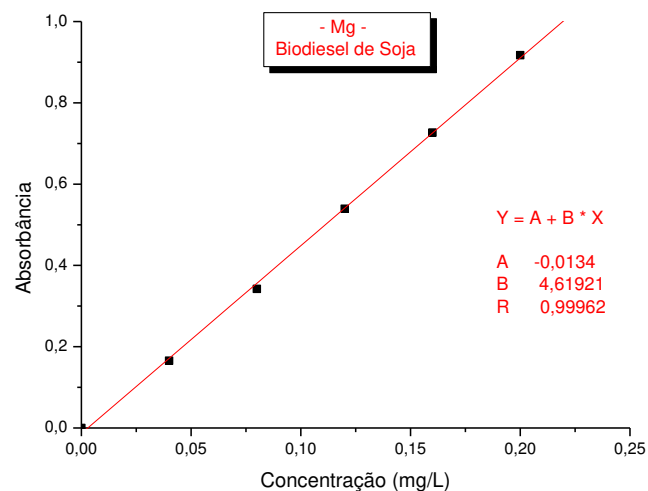
**Figura 3:** Curva de calibração para sódio em biodiesel de soja, concentração igual a 0,3162 mg/L.



**Figura 4:** Curva de calibração para potássio em biodiesel de soja, concentração igual a 0,2713 mg/L.



**Figura 5:** Curva de calibração para cálcio em biodiesel de soja, concentração igual a 0,2973 mg/L.



**Figura 6:** Curva calibração para magnésio em biodiesel de soja, concentração igual a 0,2749 mg/L.