

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE SÓDIO, POTÁSSIO, CÁLCIO,
MAGNÉSIO E FÓSFORO EM BIODIESEL POR ESPECTROMETRIA
DE EMISSÃO ÓTICA POR PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO
SEM PREPARO DE AMOSTRA**

Belo Horizonte

2015

UFMG/ICEX/DQ. 1056^a

D. 576^a

DANNIEL BRANDÃO MENDES

**DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE SÓDIO, POTÁSSIO, CÁLCIO,
MAGNÉSIO E FÓSFORO EM BIODIESEL POR ESPECTROMETRIA
DE EMISSÃO ÓTICA POR PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO
SEM PREPARO DE AMOSTRA**

Dissertação apresentada ao
Departamento de Química do Instituto de
Ciências Exatas da Universidade Federal
de Minas Gerais como requisito parcial
para a obtenção do grau de Mestre em
Química – Química Analítica.

BELO HORIZONTE

2015

Mendes, Dannel Brandão
M538d Determinação simultânea de sódio, potássio, cálcio,
2015 magnésio e fósforo em biodiesel por espectrometria de
D emissão ótica por plasma indutivamente acoplado sem
preparo de amostra [manuscrito] / Dannel Brandão
Mendes. 2015.
[xii], 89 f. : il.

Orientador: Paulo Jorge Sanches Barbeira.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais. Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1. Química analítica - Teses 2. Biodiesel - Análise
- Teses 3. [Espectroscopia de plasma](#) - Teses 4. [Metais](#)
- Teses I. Barbeira, Paulo Jorge Sanches, Orientador
II. Título.

CDU 043

UFMG

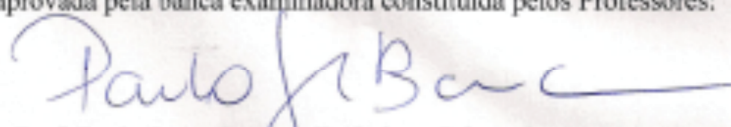
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEx
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3409-5732
FAX: 031 - 3409-5711
E-MAIL: pgquimic@qui.ufmg.br



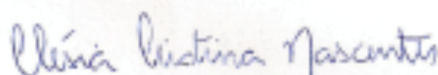
"Determinação Simultânea de Sódio, Potássio, Cálcio, Magnésio e Fósforo em Biodiesel por Espectrometria de Emissão Ótica por Plasma Indutivamente Acoplado sem Preparo de Amostra"

Daniel Brandão Mendes

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Prof. Paulo Jorge Sanches Barbeira - Orientador
UFMG


Prof. Helvecio Costa Menezes
UFMG


Profa. Clésia Cristina Nascentes
UFMG

Belo Horizonte, 23 de fevereiro de 2015.

Este trabalho é dedicado ao meu pai.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela sua fidelidade e amor que tem por mim.

À minha esposa, Caroline, pelo constante suporte, amizade e por ser a grande incentivadora do meu sucesso.

Ao Prof. Paulo, que ao me orientar permitiu minha participação nesse programa de formação que me marcou profundamente como pessoa e profissional.

Às professoras Vânia, Camila e Renata.

Aos amigos Mozart, Thiago e Edson

A cada um dos colegas do PRH 46, pelos momentos descontraídos, companheirismo e contribuições intelectuais.

Aos colaboradores do LEC, em especial à Carolina, Raquel Ramos e Soninha.

Ao apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP - , da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – e do Ministério da Ciência e Tecnologia – MCT por meio do Programa de Formação de Recursos Humanos da ANP para o Setor Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT.

*"Tudo tem o seu tempo
determinado, e há tempo para todo
propósito debaixo do céu"*

(Eclesiastes 3:1)

RESUMO

Está sendo proposto um método alternativo para a determinação simultânea de sódio, potássio, cálcio, magnésio e fósforo em biodiesel, frente aos disponíveis na literatura, focado na agilidade da análise. As amostras não passam por qualquer tipo de preparo, sendo inseridas diretamente em um espectrômetro de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Além de garantir maior frequência analítica, a ausência de pré-tratamento do biodiesel reduz drasticamente o risco de contaminação e confere maior exatidão ao método, uma vez que não há diluição. Para a quantificação dos analitos em amostras comerciais foi utilizada curva analítica preparada com oleato de metila como simulacro de matriz, já que este alquil-éster está presente em grande quantidade no biodiesel independentemente da sua origem, e ítrio como padrão interno para correção de qualquer efeito de transporte. O uso do oleato de metila se mostrou satisfatório para eliminar efeitos de matriz, podendo prosseguir a quantificação pela curva analítica. Para a validação do método foi utilizado o guia de validação do MAPA. A veracidade foi verificada utilizando dois Materiais de Referência Certificados (MRC) de concentrações 2,5 e 5,0 mg kg⁻¹, dois Materiais de Referência (MR) provenientes de ensaios interlaboratoriais da ANP e a comparação com o método ABNT NBR 15553, e apresentou boa concordância em todos os casos. A linearidade ($R^2 \geq 0,995$) e repetitividade (< 7%) do método foram satisfatórias. Os Limites de Detecção (LD) e Quantificação (LQ) foram determinados pelo uso das Curvas Limites de Previsão (CLP), sendo encontrados para LD os valores de 0,12 mg kg⁻¹, 0,16 mg kg⁻¹, 0,23 mg kg⁻¹, 0,21 mg kg⁻¹ e 0,24 mg kg⁻¹, respectivamente para Na, K, Ca, Mg e P. O método se mostrou adequado para aplicação em laboratório de rotina.

Palavras-chave: Biodiesel, inserção direta, ICP OES, determinação simultânea.

ABSTRACT

An alternative method for the simultaneous determination of sodium, potassium, calcium, magnesium and phosphorus in biodiesel it's proposed, compared to the available literature, focusing on the agility of analysis. No sample preparation is carried out, and they are inserted directly into an inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP OES). In addition to increasing the analytical frequency rate, the absence of pretreatment of biodiesel dramatically reduces the risk of contamination and gives greater accuracy to the method, since there is no dilution. For the quantification of analytes in commercial samples was used analytical curve prepared with methyl oleate as matrix simulacrum, as this alkyl ester is present in large amounts in biodiesel regardless their origin. Yttrium was used as internal standard to correct any effect transport. The use of methyl oleate were satisfactory for eliminating matrix effects, allowing the quantification with the calibration curve. To validate the method we used the Ministry of Agriculture (MAPA) validation guide. The accuracy was verified using two Certified Reference Materials (CRM) of 2.5 and 5.0 mg kg⁻¹, two Reference Materials (RM) from interlaboratory tests of the Brazilian petroleum agency (ANP) and the comparison with the ABNT NBR 15553 method, and showed good agreement in all cases. Linearity ($R^2 \geq 0.995$) and repeatability (<7%) were satisfactory on the method proposed. The detection limits (LOD) and quantification (LOQ) were determined by the use of prediction limit curve (PLC), being found LOD values of 0.12 mg kg⁻¹, 0.16 mg kg⁻¹, 0.23 mg kg⁻¹ 0.21 mg kg⁻¹ and 0.24 mg kg⁻¹, respectively for Na, K, Ca, Mg and P. The method was suitable for routine laboratory application.

Keywords: Biodiesel, direct insertion, ICP OES, simultaneous determination.

LISTA DE FIGURAS

Figura 5.1 - Reação de transesterificação.....	3
Figura 1.2 - Reação de saponificação.....	4
Figura 1.3 - Esquema simplificado da transesterificação por catálise homogênea básica adaptada de Leung <i>et al.</i> ²	5
Figura 1.4 - Evolução mensal da produção, demanda e capacidade nominal de biodiesel.....	7
Figura 1.5 - Evolução anual da produção, demanda e capacidade nominal de biodiesel.....	7
Figura 1.6 - Produção, demanda e capacidade nominal de biodiesel por região em novembro de 2014.	8
Figura 1.7 - Relação das matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel.....	9
Figura 4.1 - (a) Efeito da temperatura na viscosidade das amostras. (b) Desvio relativo da viscosidade das amostras em função da temperatura.	38
Figura 4.2 - Perfis da resposta analítica em função da temperatura para (a) Na, (b) K, (c) Ca, (d) Mg e (e) P com fluxo de aspiração de amostra de 0,8 mL min ⁻¹ , fluxo do argônio de 18 L min ⁻¹ , fluxo do gás auxiliar de 1,0 L min ⁻¹ , fluxo do nebulizador de 0,50 L min ⁻¹ e potência de 1500 W.	40
Figura 4.3 - Perfis de aspiração do (a) Na, (b) K, (c) Ca, (d) Mg e (e) P.	41
Figura 4.4 - Gráficos de pareto dos efeitos padronizados para (a) Na, (b) K, (c) Ca, (d) Mg e (e) P.	44
Figura 4.5 - Superfícies das respostas analíticas ajustadas após planejamento fatorial 2 ⁴ para Na (a), K (b) e Ca (c-d).....	45
Figura 4.6 - Superfícies das respostas analíticas ajustadas após planejamento fatorial 2 ⁴ para Mg (a-b) e P (c-d).....	46
Figura 4.7 - Exemplo de interferência espectral entre P e Cu na região de 213,6 nm.	47
Figura 4.8 - Espectro de emissão do Na em 588,965 nm antes e depois de ajuste da linha de base.	48
Figura 4.9 - Curvas analíticas Analito vs. Concentração e Razão Analito/Padrão interno vs. Concentração.	50
Figura 4.10 - Viscosidade final das soluções de oleato de metila e variação percentual.....	52
Figura 4.11 - Resíduos após regressão linear pelo MMQO para (a) Na, (b) K, (c) Ca, (d) Mg e (e) P.	54
Figura 4.12 - Curvas Limites de Previsão para a determinação de LD e LQ para (a) Na, (b) K, (c) Ca, (d) Mg e (e) P.....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Distribuição dos ésteres graxos em derivados de gordura animal e óleos vegetais ^a	3
Tabela 1.2 - Percentual das matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel por região em novembro de 2014.....	10
Tabela 1.3 - Especificação do Biodiesel segundo Resolução nº 45/14	11
Tabela 1.4 - Alguns métodos propostos na literatura, separados por analitos, que utilizam ICP OES para determinação de inorgânicos em biodiesel	21
Tabela 3.1 - Parâmetros instrumentais do ICP OES	24
Tabela 3.2 - Amostras de biodiesel de diferentes procedências e matérias-primas.....	27
Tabela 3.3 - Níveis de concentração preparados	29
Tabela 3.4 - Experimento fatorial 2 ⁴ em duplicata	31
Tabela 3.5 - Valores consensos das amostras interlaboratoriais da ANP em mg kg ⁻¹	33
Tabela 4.1 - Massa específica e viscosidade cinemática do oleato de metila e amostras	37
Tabela 4.2 - Comparação entre as inclinações da curva analítica e curvas de adição de padrão para intensidade de Na.....	56
Tabela 4.3 - Comparação entre as inclinações da curva analítica e curvas de adição de padrão para intensidade de K.....	56
Tabela 4.4 - Comparação entre as inclinações da curva analítica e curvas de adição de padrão para intensidade de Ca	57
Tabela 4.5 -- Comparação entre as inclinações da curva analítica e curvas de adição de padrão para intensidade de Mg.....	57
Tabela 4.6 - Comparação entre as inclinações da curva analítica e curvas de adição de padrão para intensidade de P	58
Tabela 4.7 - Valores de LD e LQ em mg kg ⁻¹ do método proposto.....	61
Tabela 4.8 - Tabela comparativa entre valores de concentração das amostras calculados pelo método proposto e método normatizado (n=5).....	62
Tabela I.1 - Perfil graxo das amostras de biodiesel calculadas em percentual da área (%)	73
Tabela II.1 - Comparação entre o valor médio medido pela intensidade e Na para MRC com valor certificado e verificação da respectiva precisão	74
Tabela II.2 - Comparação entre o valor médio medido pela razão da intensidade Na/Y para MRC com valor certificado e verificação da precisão	75
Tabela II.3 -Comparação entre o valor médio medido pela intensidade de Na para MR's com valor de referência e verificação da precisão para cada MR.....	76
Tabela II.4 - Comparação entre o valor médio medido pela intensidade e K para MRC com valor certificado e verificação da respectiva precisão	77
Tabela II.5 - Comparação entre o valor médio medido pela razão da intensidade K/Y para MRC com valor certificado e verificação da precisão.....	78

Tabela II.6 - Comparação entre o valor médio medido pela intensidade de K para MR's com valor de referência e verificação da precisão para cada MR.....	79
Tabela II.7 - Comparação entre o valor médio medido pela intensidade e Ca para MRC com valor certificado e verificação da respectiva precisão	80
Tabela II.8 - Comparação entre o valor médio medido pela razão da intensidade Ca/Y para MRC com valor certificado e verificação da precisão	81
Tabela II.9 - Comparação entre o valor médio medido pela intensidade de Ca para MR's com valor de referência e verificação da precisão para cada MR.....	82
Tabela II.10 - Comparação entre o valor médio medido pela intensidade e Mg para MRC com valor certificado e verificação da respectiva precisão	83
Tabela II.11 - Comparação entre o valor médio medido pela razão da intensidade Mg/Y para MRC com valor certificado e verificação da precisão	84
Tabela II.12 - Comparação entre o valor médio medido pela intensidade de Mg para MR's com valor de referência e verificação da precisão para cada MR.....	85
Tabela II.13 - Comparação entre o valor médio medido pela intensidade de P para MRC com valor certificado e verificação da respectiva precisão	86
Tabela II.14 - Comparação entre o valor médio medido pela razão da intensidade P/Y para MRC com valor certificado e verificação da precisão	87
Tabela II.15 - Comparação entre o valor médio medido pela intensidade de P para MR's com valor de referência e verificação da precisão para cada MR.....	88
Tabela II.16 - Comparativo entre o método proposto e método normatizado das médias das concentrações calculadas pelas intensidades de P de cada amostra.	89
Tabela II.17 - Comparativo entre o método proposto e método normatizado das médias das concentrações calculadas pela razão das intensidade de P/Y de cada amostra.	90

LISTA DE ABREVIATURAS

AAS	Espectrometria de Absorção Atômica
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
B"x"	Teor de x %v/v de biodiesel em diesel
EN	<i>Comité Européen de Normalisation</i>
FAES	Espectrometria de Emissão Atômica por Chama
FFA	Ácido graxo livre
FT	Faixa de Trabalho
GF-AAS	Espectrometria de Absorção Atômica por Forno de Grafite
	Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Indutivamente
ICP OES	Acoplado
	Espectrometria de Massas por Plasma Indutivamente
ICP-MS	Acoplado
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MR	Material de Referência
MRC	Material de Referência Certificado
PIB	Programa Interlaboratorial de Biodiesel
PNPB	Programa Nacional de Produção do Biodiesel
RSD	Desvio-padrão Relativo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	BIODIESEL	1
1.1.1	Produção de biodiesel.....	2
1.2	BIODIESEL NO BRASIL	5
1.2.1	Usinas produtoras	6
1.2.2	Matérias-primas utilizadas.....	8
1.2.3	Especificação e Qualidade.....	10
1.3	CONTAMINANTES INORGÂNICOS EM BIODIESEL	13
1.4	DETERMINAÇÃO DE METAIS E METALOIDES EM BIODIESEL	14
1.5	PREPARO DE AMOSTRAS.....	15
1.5.1	Diluição em solventes orgânicos.....	16
1.5.2	Emulsão e micro-emulsão.....	17
1.5.3	Digestão da amostra	18
1.5.4	Determinação direta.....	19
1.6	ICP OES NA DETERMINAÇÃO DE METAIS EM BIODIESEL	20
2	OBJETIVOS	22
3	MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1	EQUIPAMENTOS	23
3.1.1	Espectrômetro de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado.....	23
3.1.2	Outros equipamentos.....	24
3.2	MATERIAIS, REGENTES E SOLUÇÕES	25
3.3	AMOSTRAS	26
3.4	LIMPEZA DO MATERIAL.....	26
3.5	PREPARO DAS SOLUÇÕES	28
3.5.1	Soluções padrão	28
3.5.2	Soluções das amostras.....	28
3.5.3	Quantificação de Na, K, Ca, Mg e P	29
3.6	OTIMIZAÇÃO EXPERIMENTAL	30
3.6.1	Efeito da temperatura.....	30
3.6.2	Fluxo da solução	30

3.6.3	Parâmetros do equipamento.....	30
3.7	VALIDAÇÃO DO PROCEDIMENTO.....	31
3.7.1	Linearidade, Faixa linear de trabalho e Sensibilidade.....	32
3.7.2	Seletividade e Efeito de Matriz.....	32
3.7.3	Veracidade.....	33
3.7.4	Precisão.....	33
3.7.5	Limite de Detecção e Limite de Quantificação.....	35
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
4.1	ESTUDO DA TEMPERATURA.....	37
4.2	ESTUDO DO FLUXO DE ASPIRAÇÃO.....	41
4.3	OTIMIZAÇÃO.....	43
4.3.1	Parâmetros do ICP OES.....	43
4.3.2	Interferência.....	47
4.3.3	Padrão interno.....	48
4.4	VALIDAÇÃO DO MÉTODO.....	51
4.4.1	Linearidade e Faixa Linear de Trabalho (FT).....	51
4.4.2	Efeito de Matriz.....	55
4.4.3	Limites de Detecção e Quantificação.....	59
4.4.4	Veracidade.....	61
4.4.5	Precisão.....	63
5	CONCLUSÕES.....	64
	REFERÊNCIAS.....	65
	ANEXO I.....	73
	ANEXO II.....	74

1 INTRODUÇÃO

O mundo tem aumentado significativamente o consumo de combustíveis ¹ o que tem levado a redução das reservas de petróleo. ² Com o objetivo de diversificar a matriz energética, reduzindo a dependência do petróleo e garantindo a segurança energética ³, além do aumento na preocupação ambiental ², combustíveis alternativos têm sido propostos e dentre eles o biodiesel se destaca como um dos mais promissores. ⁴

1.1 Biodiesel

A escolha pelo biodiesel para a mistura com o diesel se deve às similaridades nas propriedades físico-químicas entre eles. ^{3,5} Além disso, para seu uso em motores a diesel não são necessárias grandes modificações ⁶ e podem ser aproveitadas as infraestruturas de distribuição e estocagem. ⁷ Quimicamente o biodiesel pode ser definido como uma mistura de mono-alquil ésteres de ácidos graxos de óleos vegetais ou gorduras animais, obtido principalmente pela transesterificação do óleo ou gordura com um álcool. ²

Dentre as vantagens do biodiesel está a segurança energética, por ser de origem doméstica, ser biodegradável e de fontes renováveis, melhor lubrificidade, além da redução nas emissões de gases do efeito estufa, como CO_x, SO_x, hidrocarbonetos e material particulado. ^{2,3,8,9} Existe um aumento na emissão de NO_x, que pode ser atribuída à maior temperatura de combustão no motor, uma vez que o biodiesel possui maior poder calorífico que o diesel. ⁶ Contudo, esse aumento na emissão pode ser contornado com uma simples regulação no motor, devido as diferenças sutis entre o diesel e biodiesel que passam a ser significativas para teores maiores que 20% v/v (B20).⁹

Dentre as matérias-primas utilizadas para a produção do biodiesel no mundo, mais de 95% é a partir de óleos comestíveis, já que são produzidos em larga escala em diversas regiões e as propriedades do biodiesel produzido através desses óleos

são adequadas para a mistura com o diesel. ^{2,10} Esse biodiesel produzido por fontes de alimentos é conhecido por biodiesel de 1ª geração, e pode provocar uma competição entre a produção de biodiesel e os alimentos, podendo elevar o preço de ambos. ^{2,8} Biodiesel produzido por outras matérias-primas que não óleos comestíveis é conhecido como biodiesel de 2ª geração, e pode ser produzido por óleos não comestíveis, óleos residuais (fritura), algas e esgoto. ^{1,2,8} Como 60%-80% do preço final do biodiesel se deve ao custo da matéria-prima, escolher a fonte de produção é muito importante para um preço final competitivo. ^{10,11} Além disso, diferentes fontes de matérias-primas garantem propriedades diferentes ao combustível, assegurando características necessárias, como estabilidade oxidativa e propriedades a frio no combustível formulado. ³

1.1.1 Produção de biodiesel

Existem quatro formas principais de se produzir biodiesel: uso direto do óleo bruto, microemulsão, craqueamento térmico e por transesterificação. Contudo o processo mais comumente utilizado é o da transesterificação por produzir um combustível com maior eficiência na combustão e maior número de cetano, além ser um processo mais rápido e economicamente viável se comparado aos demais. ²

Como dito anteriormente, o biodiesel pode ser produzido a partir de óleos vegetais e gorduras animais. Essas matérias-primas nada mais são, em sua maioria, que triglicerídeos, ou seja, ésteres de ácidos carboxílicos saturados e insaturados ligados a uma estrutura de glicerol. Na transesterificação, os triglicerídeos reagem com álcool na presença de catalisador, produzindo a glicerina como coproduto, além do biodiesel, conforme figura abaixo.

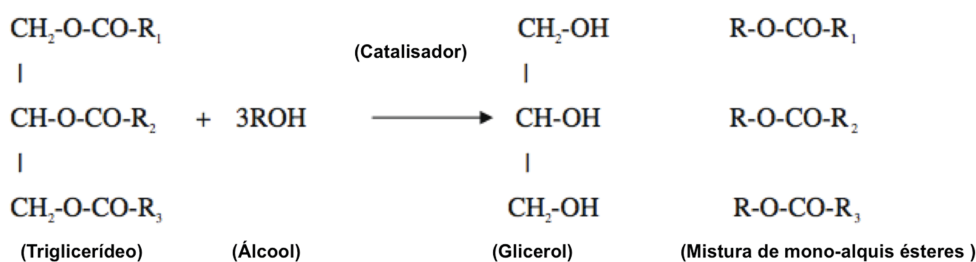


Figura 5.1 – Reação de transesterificação.

Na Figura 5.1 os grupos R₁, R₂, e R₃ são cadeias de ácidos graxos que dependem da matéria-prima utilizada. Dentre as cadeias mais comuns em óleos de origem vegetal e animal estão: palmítico (C16:0), esteárico (C18:0), oleico (C18:1), linoleico (C18:2) e linolênico (C18:3)^{12,13}, conforme apresentado pela Tabela 1.1.

Tabela 1.1 - Distribuição dos ésteres graxos em derivados de gordura animal e óleos vegetais^a

Derivado	Composição dos ésteres graxos (% m/m)						
	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
Soja	-	10,58	-	4,76	22,52	52,34	8,19
Girassol	-	6,08	-	3,26	16,93	73,73	-
Sebo	3,1	23,8	4,7	12,7	47,2	2,6	0,8
Algodão	1	23	1	2	17	56	-

^a Adaptada de^{12;13}

Os álcoois mais utilizados no processo de transesterificação são o etanol e o metanol.² Apesar de ser menos tóxico e produzido largamente no Brasil, o etanol possui como barreira tecnológica sua menor reatividade com o triglicerídeo que o metanol.^{14,15} Outro motivo é a condição mais branda de reação com o metanol, pois

na transesterificação, para maior miscibilidade entre o óleo e o álcool, a reação ocorre à temperatura de ebulição do álcool escolhido, que no caso do metanol é de aproximadamente 64,5 °C. ²

De forma geral existem três tipos de catálises empregadas na produção de biodiesel: básica, ácida e enzimática ^{16,17}, mas a mais utilizada nas usinas é a catálise básica homogênea devido ao baixo custo dos catalisadores. Esses catalisadores são o hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio. ^{2,4,8} Contudo, se a matéria-prima possui elevado teor de ácidos graxos livres (FFA), ao adicionar um catalisador básico pode ocorrer a reação indesejada de saponificação, Figura 1.2, pois além de consumir o catalisador, reduz o rendimento da reação e dificulta a separação da mistura biodiesel/glicerol. Caso isso ocorra, deve-se escolher outra rota sintética, neutralizar o óleo ou utilizar outro óleo que não possua altos teores de ácidos graxos livres.



Figura 1.2 - Reação de saponificação.

Após ocorrer a reação de transesterificação, o biodiesel deve ser separado do glicerol formado. Por possuir baixa miscibilidade com o biodiesel e por ser mais denso, o glicerol permanece na porção inferior do reator, e após algumas horas de decantação pode ser separado do biodiesel. ² O biodiesel obtido, ainda bruto, precisa ser purificado para a remoção de álcool e glicerol residuais do processo de separação. Para isso, o que mais se emprega são sucessivas lavagens desse biodiesel com água. ¹⁸ O produto final é então certificado para sua comercialização. ² Na Figura 1.3 é apresentado um esquema simplificado para a produção de biodiesel pela transesterificação via catálise homogênea básica.

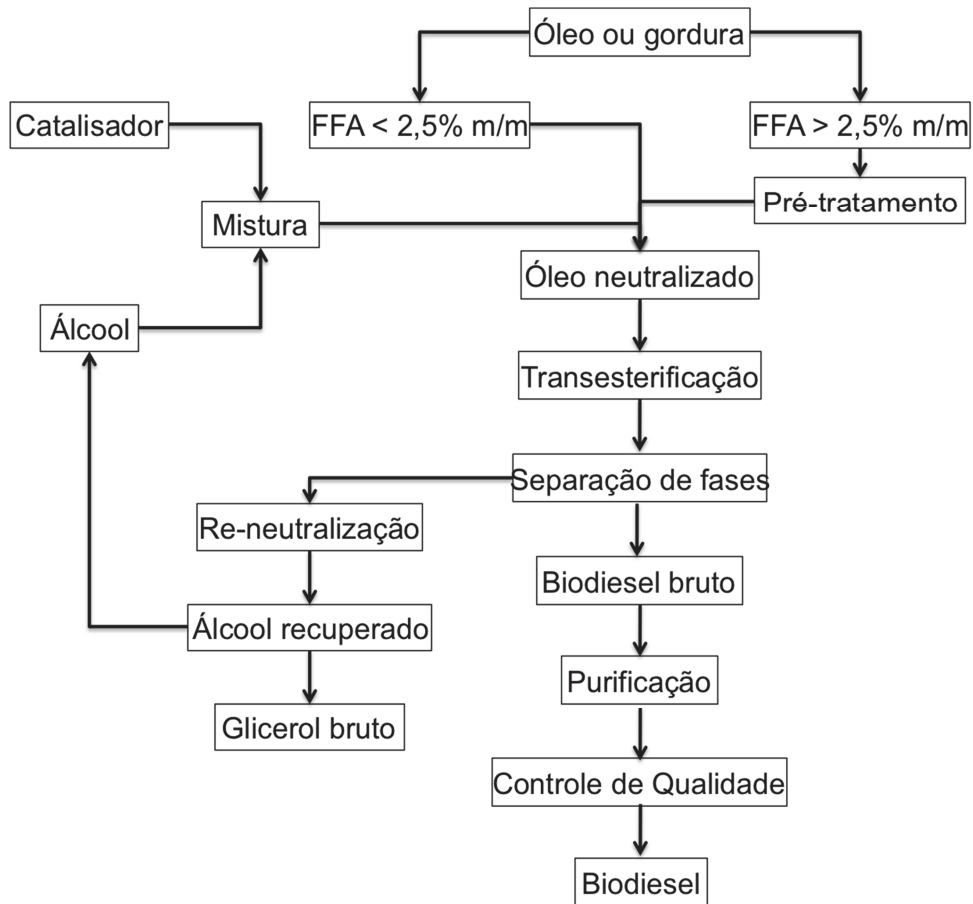


Figura 1.3 - Esquema simplificado da transesterificação por catálise homogênea básica adaptada de Leung *et al.*².

1.2 Biodiesel no Brasil

O Programa Nacional de Produção de Biodiesel (PNPB) define biodiesel como “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil.”^{19,20} A sua introdução na matriz energética brasileira foi regulamentada pela lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, que criava um marco regulatório para a adição de biodiesel em diesel nas concentrações de 2% v/v (B2) em 2008 e 5% v/v (B5) em 2013.¹⁹ O teor de biodiesel presente no diesel

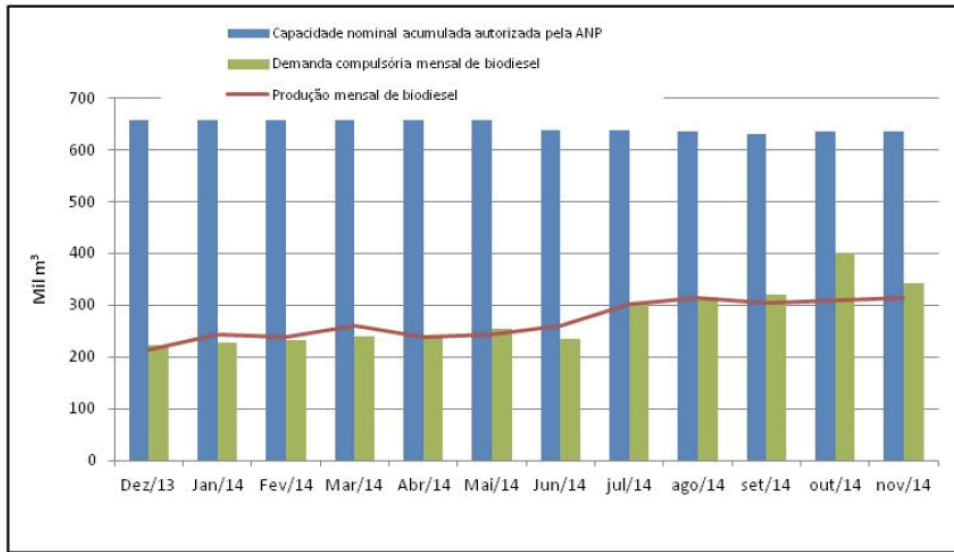
comercializado pelo país passou de 5% para 6% v/v (B6) a partir de 1º de julho de 2014, até recentemente atingir 7% v/v (B7) a partir de 1º de novembro do mesmo ano, conforme nova regulamentação.²¹

No Brasil, o biodiesel é comercializado por meio de leilões públicos realizados pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) de forma a garantir a transparência na comercialização e a aplicação do PNPB segundo suas diretrizes. Além disso, nos leilões são conhecidos todos os volumes comercializados, os fornecedores e os preços praticados por cada um, permitindo a participação de qualquer produtor, independente de seu porte, ao garantir a igualdade de acesso a informação.²²

Um dos principais objetivos do PNPB é a introdução da agricultura familiar no ciclo produtivo de biodiesel no país, para o desenvolvimento social desta classe. Para tanto, foi instituído o Selo Combustível Social que é cedido às indústrias do biodiesel que compram percentuais, pré-definidos por lei, de matérias-primas advindas da agricultura familiar. Uma vez com o selo, a usina além de possuir incentivos fiscais (PIS/Confins) oferecidos pelo governo, pode participar desde o início do leilão da compra de biodiesel. Para aquelas usinas que não possuem o selo, elas só poderão participar a partir da segunda rodada, quando já foram comercializados 80% do volume do leilão.²³

1.2.1 Usinas produtoras

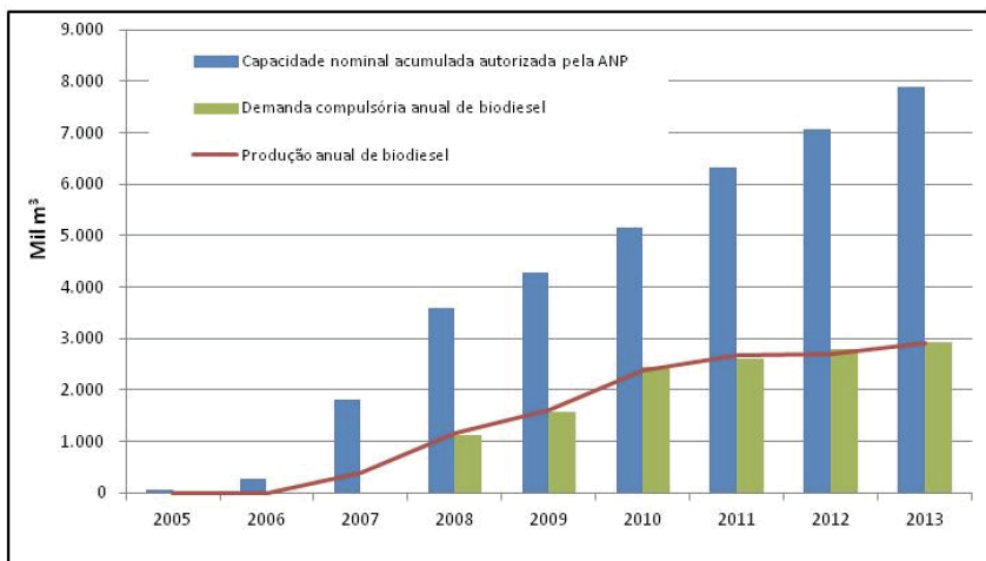
Até o mês de dezembro de 2014 existiam 58 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP, o que corresponde a uma capacidade total autorizada de 21.163,51 m³/dia.²⁴ A demanda de biodiesel é menor que a capacidade instalada e autorizada pela ANP, contudo ela tem crescido no último ano devido ao aumento de B5 para B6, seguido de B6 para B7, conforme é possível perceber na Figura 1.4.



(Fonte: ANP)

Figura 1.4 - Evolução mensal da produção, demanda e capacidade nominal de biodiesel.

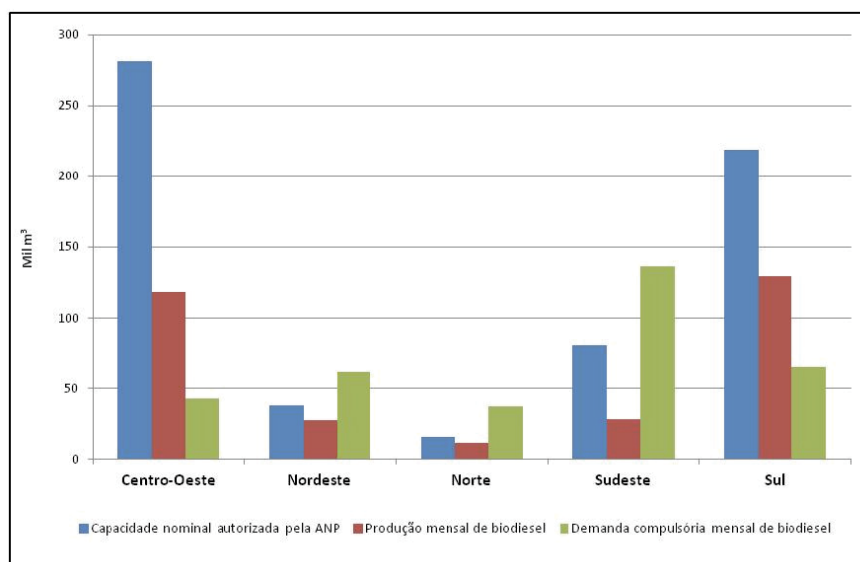
A capacidade nominal autorizada pela ANP manteve-se levemente constante ao longo do ano de 2014 e sempre esteve acima da demanda compulsória. Contudo, desde a implementação do PNPB essa capacidade tem crescido ao longo dos anos mais do que a demanda, indicando que o parque industrial do país já tem estrutura implementada para teores maiores do que B7. Essa tendência é vista na Figura 1.5.



(Fonte:ANP)

Figura 1.5 - Evolução anual da produção, demanda e capacidade nominal de biodiesel.

A Figura 1.6 mostra que a maior parte da produção de biodiesel do Brasil se encontra nas regiões Centro-Oeste e Sul, seguido da região Sudeste. Isso se deve a essas regiões serem as grandes produtoras agropecuárias do país, já que no Centro-Oeste se concentra grande parte da produção de soja e na região Sul a criação de rebanhos bovinos e suínos.

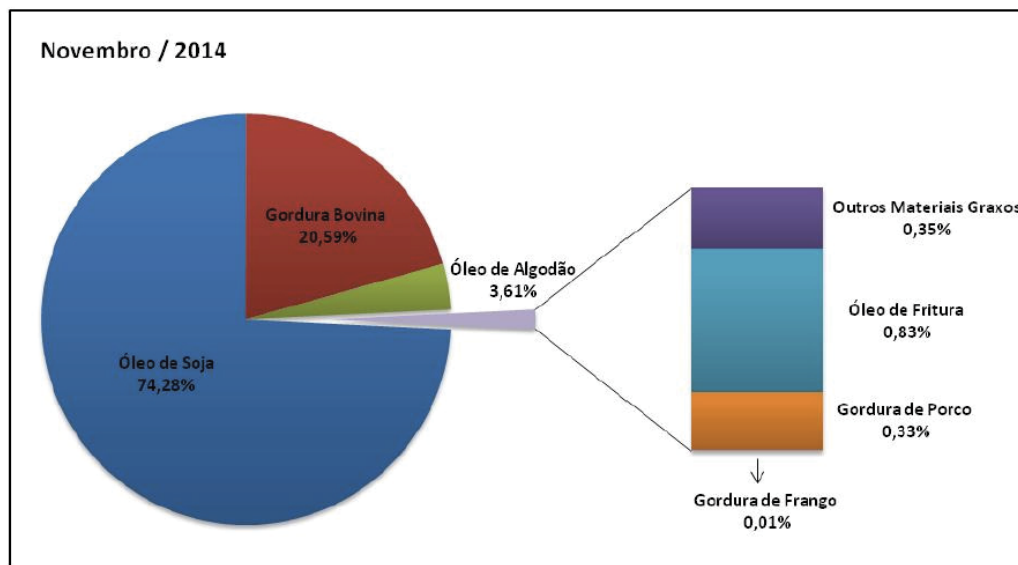


(Fonte: ANP)

Figura 1.6 - Produção, demanda e capacidade nominal de biodiesel por região em novembro de 2014.

1.2.2 Matérias-primas utilizadas

No Brasil quase um quarto de todo o biodiesel produzido é proveniente do óleo de soja, algo de se esperar já que é um dos maiores produtores de soja do mundo. Em seguida, tem-se a gordura bovina como a principal matéria-prima para produção de biodiesel, o que está de acordo com o grande rebanho nacional, o maior do mundo. O perfil brasileiro das matérias-primas é apresentado pela Figura 1.7 .



(Fonte: ANP)

Figura 1.7 – Relação das matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel.

Considerando as regiões do país, é possível perceber que as principais matérias-primas utilizadas são aquelas em que o setor agropecuário regional possui maior relevância. Assim, para o Norte e Centro-Oeste a soja tem grande destaque, no Nordeste e Sul, além da soja, há grande participação do óleo de algodão e sebo, respectivamente. Já no Sudeste entre as fontes de ésteres graxos produzidas na região, a gordura bovina tem maior participação. A Tabela 1.2 apresenta a distribuição percentual das matérias-primas utilizadas para cada região do Brasil, além daquelas discutidas anteriormente.

Tabela 1.2 - Percentual das matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel por região em novembro de 2014

Matéria-prima	Região				
	Norte	Nordeste	Centro-Oeste	Sudeste	Sul
Óleo de Soja	90,67%	56,50%	82,60%	43,56%	74,94%
Gordura Bovina	9,33%	20,79%	11,71%	52,55%	23,61%
Óleo de Algodão		22,57%	3,84%	1,60%	
Outros Materiais Graxos			0,79%	0,13%	
Óleo de Fritura Usado		0,14%	0,97%	2,16%	0,60%
Gordura de Porco			0,06%		0,85%
Gordura de Frango			0,03%		

(Fonte:ANP)

1.2.3 Especificação e Qualidade

No Brasil, a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) é o órgão responsável pelo monitoramento da qualidade do biodiesel produzido e comercializado no país. ¹⁹ Para tanto, a ANP utiliza-se de resoluções para regulamentar diversos assuntos relacionados à política energética, dentre elas a de definir a especificação do biodiesel para diversas características. A Tabela 1.3 apresenta a especificação mais recente, publicada na Resolução nº 45 de 25 de agosto de 2014 ²⁰, para características como massa específica, viscosidade, teores de alguns contaminantes inorgânicos (Na, K, Ca, Mg, P e S), índice de acidez, estabilidade oxidativa, entre outros. Além disso, consta na tabela os métodos analíticos a serem adotados para se determinar cada característica.

Tabela 1.3 - Especificação do Biodiesel segundo Resolução nº 45/14

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASMT D	EN/ISO
Aspecto	-	-	-	-	-
Massa Específica a 20 °C	kg/m ³	850 a 900	7148	1298	EN ISO 3675
			14065	4052	EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40 °C	mm ² /s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx	mg/kg	24	15995	-	EN 12662
Ponto de Fulgor, mín	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de Éster, mín	%massa	96,5	15764	-	EN 14103
Cinzas Sulfatadas, máx.	%massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre Total, máx	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20846
					EN ISO 20884
Na + K, máx.	mg/kg	5	15554	-	EN 14108
			15555		EN 14109
			15553		EN 14538
			15556		
Ca + Mg, máx	mg/kg	5	15553	-	EN 14538
			15556		
P, máx	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
					EN16294
Corrosividade ao Cobre, 3h a 50 °C, máx	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número Cetano	-	Anotar	-	613 6890	EN ISO 5165

(Continuação)

Ponto de Entupimento de Filtro a frio, máx	°C	0,50	14747	6371	EN 116
Índice de Acidez, máx	mg KOH/g	0,02	14440	664	EN 14104
Glicerol Livre, máx	%massa	0,25	15771 15908	6584	EN 14105 EN14106
Glicerol Total, máx	%massa	0,7	15344 15908	6584	EN 14105
Monoacilglicerol, máx%	%massa	0,20	15342 15344 15908	6584	EN 14105
Diacilglicerol, máx	%massa	0,20	15342 15344 15908	6584	EN14105
Triacilglicerol, máx	%massa	0,20	15342 15344 15908	6584	EN14105
Metanol e/ou Etanol, máx	%massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN14111
Estabilidade à Oxidação à 110 °C, min	h	6	-	-	EN14112 EN 15751

Cada característica se deve à matéria-prima utilizada e/ou ao processo de produção adotado. É o caso da estabilidade oxidativa e ponto de entupimento a frio que estão relacionadas principalmente ao grau de insaturação das cadeias carbônicas e de suas extensões, que dependem da matéria-prima utilizada. Já no caso do índice de acidez e glicerol total, por exemplo, dependem da produção.^{3,8}

1.3 Contaminantes inorgânicos em biodiesel

A incorporação de elementos inorgânicos no biodiesel se deve a diferentes fontes, mas principalmente pelo processo de produção empregado e pelas matérias-primas, sejam elas oleaginosas, gorduras animais ou sua mistura, utilizadas em sua fabricação.^{25,26} Contudo, em outras etapas da cadeia produtiva do biodiesel é possível a incorporação de contaminantes, como na estocagem e transporte devido aos materiais utilizados nessas etapas.^{27,28} Os elementos incorporados no processo de produção são principalmente Na e K, já que seus hidróxidos são utilizados como catalisadores na produção de biodiesel, e Ca e Mg, pela água de lavagem empregada.^{9,25} Já na matéria-prima, elementos inorgânicos podem estar presentes devido aos minerais presentes no solo em que foi plantada a oleaginosa²⁷, utilização de pesticidas e fertilizantes.^{28,29}

Segundo a literatura, os teores de alguns contaminantes inorgânicos podem variar de mg kg^{-1} para Na, Ca e Mg^{30,31} até $\mu\text{g kg}^{-1}$ para elementos como Cu, Fe, Al, Mn, Ni, V, Cd e Pd,^{14; 32; 33} A presença de Na e K no combustível pode provocar a formação de sabões insolúveis, obstruindo os filtros dos veículos e danificando suas peças.^{30,31} O P é um elemento que deve ser monitorado desde o refino do óleo vegetal e até mesmo da gordura animal, pois é oriundo dos fosfolipídios e quando não retirado antes da transesterificação, pelo processo de degomagem, reduz o rendimento da reação de síntese de biodiesel e produz um combustível com elevado teor de P.^{29,34} Altos teores de fósforo provoca o envenenamento de catalisadores automotivos, reduzindo suas eficiências.^{9,28} Metais como Cu, Fe, Zn, Ni e Mn podem agir como catalisadores da oxidação do óleo vegetal e do biodiesel, elevando o teor de FFA's, diminuindo o rendimento da reação.^{25,29}

Alguns metais são adicionados no biodiesel como aditivos, como é o caso de compostos organometálicos de Si e Mn, que agem como anti-espumante e melhorador de queima, respectivamente. Em aditivos para motores marítimos também são utilizados compostos metálicos como Cr, Fe e Ni, que devem ser monitorados para garantir a dosagem correta e evitar a degradação do combustível.²⁵

1.4 Determinação de metais e metaloides em biodiesel

Entre as técnicas espectrométricas mais comumente utilizadas para a determinação de elementos inorgânicos em biodiesel, as técnicas atômicas são as mais empregadas devido às baixas concentrações desses contaminantes nessa matriz.^{25,27,28,35} Três técnicas atômicas se destacam: espectrometria de absorção atômica (AAS), espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e a espectrometria de massas por plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).^{25,28} Existem trabalhos que estudam a possibilidade do uso de outras técnicas analíticas, como cromatografia³⁶, voltametria³⁷, potenciometria³⁸ e absorção molecular³⁹, mas ainda são minoria na área.

Conforme discutido anteriormente, as características do biodiesel devem seguir padrões de qualidade de acordo com o país onde está sendo produzido e comercializado. Dentro dessas características têm o monitoramento de alguns contaminantes inorgânicos, sendo eles: Na, K, Ca, Mg, P e S. No Brasil os valores são especificados pela Resolução nº 45 /14²⁰, que segue tendências da norma europeia EN 14214 e da norma americana ASTM D6751.

Para cada elemento, ou conjunto de elementos, cada norma indica métodos analíticos específicos. As normas europeia e brasileira indicam para a determinação de Na e K os métodos EN ISO 14108⁴⁰ e EN ISO 14109⁴¹, respectivamente. Ambos os métodos empregam a espectrometria de absorção atômica (AAS) como a técnica a ser empregada. Além desses dois métodos, a norma brasileira indica ainda outros métodos da ABNT, em que se destaca a os métodos ABNT NBR 15556 e 15553. A primeira emprega também a AAS, mas a segunda já utiliza a técnica de ICP OES. A norma americana, por outro lado, indica o método UOP 391, que também utiliza a AAS. Para todas as três normas o teor máximo permitido para a soma Na + K é de 5 mg kg⁻¹.

Para a determinação de Ca e Mg, que também possuem teores máximo da soma de suas concentrações de 5 mg kg⁻¹, as normas brasileira e europeia fazem uso do método BS EN 14538⁴², que determina a utilização de ICP OES como técnica a ser empregada. A norma brasileira recomenda também a utilização do

método ABNT NBR 15553.⁴³ Não existe especificação para esses elementos na norma americana ASTM D6751.

Por fim, para se determinar o fósforo, o método analítico EN ISO 14107⁴⁴ é o indicado pelas normas brasileira e europeia. O método ABNT NBR 15553⁴³ é novamente indicado pela norma brasileira, que incida também o método ASTM D4951, proposta pela norma americana. Todos esses métodos indicam ICP OES como a técnica a ser utilizada e nas três normas o teor máximo de fósforo permitido deverá ser 10 mg kg⁻¹.

Os métodos adotados pela Resolução nº 45/14²⁰ utilizam como preparo das amostras de biodiesel a diluição em xileno ou querosene e a construção de uma curva analítica com padrões organometálicos nesses mesmos solventes.⁴³ O grande problema desse preparo é a instabilidade dessas soluções, uma vez que os analitos diluídos em solventes orgânicos podem ser adsorvidos pelas paredes do recipiente, alterando sua concentração.⁴⁵ Outro grande problema se refere à toxicidade desses solventes, sendo preciso a utilização de capela ou exaustor e máscara para seus vapores durante o preparo e manuseio das soluções.³¹ Assim, na literatura, diversos pesquisadores têm proposto métodos alternativos de preparo de amostra para a determinação de metais e metaloides em biodiesel.

1.5 Preparo de amostras

As técnicas espectrométricas atômicas têm como ponto crítico a introdução da amostra, mais precisamente no que diz respeito à viscosidade da solução introduzida.⁴⁶ Diversos trabalhos têm sido publicados propondo diferentes preparos de amostras visando a redução da viscosidade, ou até mesmo a eliminação da matriz do biodiesel, para se quantificar elementos inorgânicos. Entre os procedimentos de preparo de amostra destacam-se alguns, como a diluição em solventes orgânicos, preparo de emulsões ou micro-emulsões, decomposição da amostra e análise direta.

1.5.1 Diluição em solventes orgânicos

O preparo das amostras de biodiesel pela simples diluição por solventes orgânicos se inspira em alguns dos métodos analíticos normatizados apresentados anteriormente.^{40,41,42,43,44} Normalmente, utiliza-se querosene, xileno, isobutil-metilcetona (IBMK), etanol, 1-propanol ou tolueno como solventes.^{9,25}

Edlund *et al.*⁴ determinaram Ca, Cl, K, Mg, Na e P em biodiesel utilizando ICP OES diluindo as amostra em querosene na proporção de 1:4 m/m. Para a redução da emissão de fundo devido a presença de compostos de carbono um fluxo de 0,8 L min⁻¹ de oxigênio foi adicionado ao argônio de nebulização. Os limites de detecção de Na e K tiveram melhoras significativas passando de 59 e 220 µg kg⁻¹ para 1,6 e 7,1 µg kg⁻¹.

Dos Santos *et al.*³¹ utilizaram a diluição de 2,5 g de biodiesel em uma solução final de 25 mL de etanol, para a determinação de Ca, P, Mg, K e Na por ICP OES. Foi utilizado ítrio como padrão interno e um fluxo de oxigênio para a redução da emissão de fundo. Os limites de detecção em µg g⁻¹ após a diluição foram de 0,03 para Ca, 0,5 para P, 0,005 para Mg, 0,3 para K e 0,1 para Na. A calibração externa foi realizada com etanol, podendo ser utilizado padrões aquosos. Foram realizados testes de recuperação para a verificação da exatidão do método que ficaram na faixa de 82 a 114% para todos os analitos e a precisão obtida foi menor que 9%.

Outro solvente orgânico, o 1-propanol, foi utilizado por Chaves *et al.*⁵ para o preparo de soluções 20% m/v de biodiesel para a determinação de Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, P, S e Zn por ICP OES. Os limites de detecção variaram de 0,001 a 0,4 µg g⁻¹ dependendo do analito e para a validação da exatidão foram realizados testes de recuperação, obtendo uma faixa de 95 a 106%. As curvas de calibração foram preparadas com 1-propanol e utilizando padrões aquosos, além de se utilizar o ítrio como padrão interno para correção de quaisquer efeitos de transporte.

Utilizando a espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS), Magalhães *et al.*⁴⁷ determinaram Ca, K, Mg, e Na em soluções 10% v/v de biodiesel em etanol. As curvas de calibração foram preparadas utilizando uma amostra de

biodiesel isenta dos analitos estudados e os limites de detecção e quantificação ficaram na faixa de 0,05-0,31 mg kg⁻¹ e 0,17-1,02 mg kg⁻¹, respectivamente. Os coeficientes de correlação foram maiores que 0,99 e as inclinações de diferentes matrizes indicaram não existir efeito de matriz.

1.5.2 Emulsão e micro-emulsão

Emulsificação pode ser definida como sendo uma dispersão de gotas de um líquido em outro imiscível, formando um sistema de duas fases que não é termodinamicamente estável, mas permanece homogêneo por tempo suficiente para análise, desde que submetido à agitação mecânica vigorosa.^{9,25} Usualmente utiliza-se um dispersante para reduzir a tensão superficial entre as fases, com a formação de uma fina camada anfifílica na interface, facilitando a formação da emulsão. Dois tipos de emulsão são possíveis, a dispersão de gotas de óleo em água (o/w) ou a dispersão de água em óleo (w/o). Micro-emulsão, por outro lado, é um sistema termodinamicamente estável que é obtido após uma simples agitação com componentes adequados.^{25, 48}

De Jesus *et al.*³⁰ utilizaram micro-emulsão do tipo w/o com composição final de 57,6% m/m de n-pentanol, 20% m/m de biodiesel, 14,4% m/m de Triton X-100 e 8% m/m de água para determinar Na e K por FAAS. As micro-emulsões permaneceram estáveis por três dias obtendo-se limites de detecção de 0,1 e 0,06 µg L⁻¹ para Na e K, respectivamente. Foram utilizados padrões aquosos de KCl e NaCl diluídos em HNO₃ com recuperação dos analitos na faixa de 95 a 115%.

Chaves *et al.*³³ prepararam micro-emulsões sem surfactante, utilizando 0,5 g de biodiesel, 0,4 mL de Cs (como supressor de ionização) e 100 µL de HCl. O volume foi completado até 10 mL com n-pentanol. Na e K foram determinados por FAES, obtendo-se limites de detecção de 0,01 µg g⁻¹ para ambos os analitos.

Emulsão do tipo o/w formada por 1,0 g de biodiesel, 0,2 mL de HNO₃ e 0,6 g de Triton X-100, completada com 10 g de água foi utilizada por de Souza *et al.*⁴⁹ em

ICP OES para determinar Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na e P em diversos tipos de biodiesel. As leituras foram realizadas tanto na posição axial, quanto radial e foram obtidos limites de detecções de 0,165, 0,099, 0,033, 0,007, 0,016, 0,132 e 0,660 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente.

Utilizando-se de um detector de fonte contínua, Raposo *et al.*⁵⁰ determinaram Na, K e Ca por FAES em amostras de biodiesel diluídas por querosene e emulsificadas com auxílio de HNO_3 , n-butanol e Triton X-100. As emulsões do tipo o/w apresentaram boa linearidade, taxas de recuperações adequadas (89-108%) e exatidão consistente quando comparada aos valores obtidos por método normatizado. Os limites de quantificação foram, 0,05, 0,02 e 1,0 mg kg^{-1} respectivamente para Na, K e Ca.

1.5.3 Digestão da amostra

As decomposições da amostra por via úmida ou via seca têm como objetivo eliminar totalmente ou parcialmente o seu conteúdo orgânico antes da análise.²⁵ Matrizes mais simples tendem a produzir menores interferências e possibilitam na maioria dos casos a utilização de padrões aquosos nas técnicas espectrométricas atômicas.^{51,52}

Pela decomposição por via seca, uma grande quantidade de amostra é utilizada, podendo seus analitos ser concentrados ao final do processo de abertura da amostra com ácidos inorgânicos, como HNO_3 e HCl . O grande problema desse procedimento é o grande risco de contaminação ou perdas dos analitos devido a formação de compostos voláteis.⁵³

A abertura da amostra por via úmida faz uso de ácidos ou de suas misturas para a decomposição da amostra. Esses processos podem ocorrer em sistema aberto ou fechado, assistido por micro ondas ou aquecimento por convecção.²⁵ As digestões assistidas por micro ondas têm se mostrado mais seguras e eficientes do que os processos convencionais.⁹ Contudo, as digestões de amostras são

laboriosas e possuem baixa frequência analítica, além de possuírem riscos de contaminação mais elevados se comparado 'a outros preparos.^{9,25}

Utilizando o preparo por via a seca, de Oliveira *et al.*⁵⁴ determinaram sódio por FAES. Para o preparo, 0,5 g das amostras foram queimadas em uma mufla variando-se a temperatura de 250 a 600 °C, os resíduos inorgânicos foram dissolvidos em uma solução de HNO₃ e as soluções transferidas para balões de 100 mL, obtendo-se uma concentração ácida final de 1,0 %v/v. Os LD e LQ para o sódio foram respectivamente 1,3 e 4,3 mg kg⁻¹, a recuperação ficou dentro da faixa de 93 a 110% e a precisão permaneceu sempre abaixo de 4%.

Korn *et al.*⁵⁵ avaliaram dois procedimentos de digestão de amostras de biodiesel, para se determinar Ca, P, Mg, K e Na por ICP OES, sendo um a digestão em sistema aberto por aquecimento condutivo e o outro a digestão assistida por radiação de micro-ondas. Foram empregadas diferentes soluções oxidantes para cada sistema estudado. O procedimento de digestão assistido por micro ondas se mostrou mais eficiente, apresentando testes de recuperação entre 89 e 103%, precisões menores que 5% e LD menores o iguais a 0,40 mg kg⁻¹ para todos os analitos estudados.

1.5.4 Determinação direta

Poucos estudos da determinação de elementos traço por inserção direta de biodiesel são encontrados na literatura, sendo em sua maior parte realizados por técnicas de atomização eletrotérmicas, como a espectrometria de absorção atômica por forno de grafite (GF-AAS). Apesar da aparente simplicidade, o desenvolvimento de um método sem o preparo da amostra apresenta desafios devido à alta viscosidade do biodiesel e elevado teor orgânico no processo de atomização, podendo em alguns casos provocar formação de depósitos.

Contudo, devido à ausência de pré-tratamento da amostra, a análise por inserção direta reduz o risco de contaminação, juntamente com o tempo de análise, elevando-se a frequência analítica, tornando-se atrativa para um laboratório de

rotina. Além disso, como a amostra não sofre diluição a análise pode apresentar maior sensibilidade frente a outros métodos de preparo de amostra.

Lyra *et al.*⁵⁶ utilizaram a técnica de GF-AAS para a determinação direta de P em biodiesel. Para tanto, fizeram uso de um acessório adequado para amostras sólidas e modificador químico (Pd em Triton X-100). As temperaturas ótimas de pirólise e atomização foram respectivamente 1300 e 2700 °C. A exatidão do método proposto se apresentou adequada, sendo determinada, utilizando soluções de calibração aquosas, pela análise de MRC's e comparando com métodos normatizados.

Mais recentemente Ferreira *et al.*⁵⁷ determinaram por FAES, com auxílio de um detector de fonte contínua do espectro na região de 200 a 800 nm, os teores de Na, K e Ca em biodiesel, por inserção direta das amostras. Para verificar a veracidade do método foram comparados os valores de concentrações das amostras obtidos com método normatizado que se apresentou adequada. A precisão das medidas foi sempre menor do que 4% e os LQ, em mg kg⁻¹, para Na, K e Ca foram respectivamente 0,09, 0,07 e 0,43.

1.6 ICP OES na determinação de metais em biodiesel

Como apresentado anteriormente, diversas técnicas de espectrometria atômica podem ser empregadas para determinação de metais e metaloides em biodiesel. Contudo, a técnica ICP OES tem sido largamente aplicada na indústria de combustíveis.³⁵ Além da segurança na análise, a possibilidade de se determinar simultaneamente diversos analitos nas amostras são exemplos dos benefícios por se optar por essa técnica em detrimento de outras aparentemente mais baratas.

A Tabela 1.4 adaptada de Sánchez *et al.*²⁷ apresenta um consolidado de alguns métodos propostos na literatura para a determinação dos analitos de interesse desse trabalho em ICP OES, incluindo o preparo da amostra utilizado, limite de detecção e faixa de concentração.

Tabela 1.4 - Alguns métodos propostos na literatura, separados por analitos, que utilizam ICP OES para determinação de inorgânicos em biodiesel

Analito	Condição ^a	LD (mg kg ⁻¹)	Faixa das Amostras	Referência
Na	Querosene (1:10)	0,1	0,6 - 23	58
	Querosene (1:10)	0,2	0,23 - 13,8	59
	Etanol (1:10) – p.i.: Y	0,1	1,4 - 44,3	31
	Etanol (1:20) – p.i.: Y	0,1	0,9 - 29,0	5
	1-propanol (1:20) – p.i.: Y	0,1	0,9 - 29,0	5
	Digestão aberta – p.i.: Y	0,56	6,5 - 7,6	55
	Digestão fechada – MO – p.i.: Y	0,16	6,5 - 7,6	55
K	Querosene (1:10)	0,1	-	58
	Querosene (1:10)	0,8	-	59
	Etanol (1:10) – p.i.: Y	0,3	1,3 - 6,0	31
	Etanol (1:20) – p.i.: Y	0,4	17,5 - 189	5
	1-propanol (1:20) – p.i.: Y	0,2	17,5 - 189	5
	Digestão aberta – p.i.: Y	0,11	2,1 - 7,3	55
	Digestão fechada – MO – p.i.: Y	0,16	2,1 - 7,3	55
Ca	Querosene (1:10)	0,05	0,06 - 7,4	58
	Querosene (1:10)	0,04	0,17 - 36,3	59
	Etanol (1:10) – p.i.: Y	0,03	0,38 - 0,56	31
	Etanol (1:20) – p.i.: Y	0,08	0,4 - 28,5	5
	1-propanol (1:20) – p.i.: Y	0,05	0,4 - 28,5	5
	Digestão aberta – p.i.: Y	0,78	-	55
	Digestão fechada – MO – p.i.: Y	0,40	-	55
Mg	Querosene (1:10)	0,01	0,63 - 3,6	58
	Querosene (1:10)	0,02	0,10 - 22,1	59
	Etanol (1:10) – p.i.: Y	0,005	0,058 - 5,9	31
	Etanol (1:20) – p.i.: Y	0,001	0,06 - 33,80	5
	1-propanol (1:20) – p.i.: Y	0,001	0,06 - 33,80	5
	Digestão aberta – p.i.: Y	0,04	-	55
	Digestão fechada – MO – p.i.: Y	0,03	-	55
P	Querosene (1:10)	0,09	1,2 - 7,6	58
	Querosene (1:10)	0,4	0,07 - 26,3	59
	Etanol (1:10) – p.i.: Y	0,5	2,8 - 7,9	31
	Etanol (1:20) – p.i.: Y	0,1	0,6 - 321,0	5
	1-propanol (1:20) – p.i.: Y	0,1	0,6 - 321,0	5
	Digestão aberta – p.i.: Y	0,22	-	55
	Digestão fechada – MO – p.i.: Y	0,40	-	55

^ap.i.: Padrão interno; MO: Micro ondas

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como principal objetivo o desenvolvimento de um método analítico para a determinação direta e simultânea de Na, K, Ca, Mg e P em amostras de biodiesel utilizando como técnica instrumental a espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

Objetivos específicos investigados neste trabalho são:

- Otimizar as condições ótimas para inserção da amostra e os parâmetros instrumentais;
- Avaliar possíveis interferências espectrais e não espectrais;
- Validar o método proposto avaliando figuras de mérito, como seletividade, efeito de matriz, faixa linear, limite de detecção, limite de quantificação, veracidade e precisão;
- Quantificar Na, K, Ca, Mg e P presente em amostras de biodiesel comerciais por procedimento normalizado e pelo método proposto.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Equipamentos

3.1.1 Espectrômetro de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado

As medidas tanto para o método proposto, bem como para o método normalizado, foram realizadas em espectrômetro de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado com visão dupla radial e axial (Optima 5300 DV, PerkinElmer, Norwalk, EUA). Argônio comercial (pureza maior que 99,997%) foi utilizado para a geração do plasma e como gás de nebulização e auxiliar. O sistema de introdução consiste em uma bomba peristáltica com vazão entre 0,5-3,0 mL min⁻¹, nebulizador do tipo GemCone® acoplado a uma câmara ciclônica de vidro tipo Baffled 4mm (PerkinElmer). O conjunto da tocha consiste de um Injetor de Alumina com 1,2 mm de diâmetro interno e tocha de quartzo com uma fenda. As intensidades de emissão foram medidas na posição axial em linhas com maior sensibilidade, melhor precisão e ausência de interferências, quando possível. Os parâmetros instrumentais do ICP OES e os comprimentos de onda utilizados estão na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Parâmetros instrumentais do ICP OES

Potência de radiofrequência	1500 W
Fluxo de Argônio	15,0 L.min ⁻¹
Fluxo de argônio auxiliar	0,50 L.min ⁻¹
Fluxo de nebulizador	0,68 L.min ⁻¹
Fluxo da amostra	1,5 mL.min ⁻¹
	Na(I) 588,995; K(I) 766,490;
Comprimento de onda / nm	Ca(II) 393,366; Mg(I) 285,213
	P(I) 213,617; Y(I) 271,029

(I): linha atômica, (II) linha iônica

3.1.2 Outros equipamentos

Para a pesagem das soluções e amostras foi utilizada balança analítica da Shimadzu modelo AY220 com capacidade mínima de 0,0001 g e máxima de 220 g.

As soluções foram homogeneizadas em agitador vortex da Labnet International, Inc., operando com rotação de 3400 rpm.

Banho-maria de um evaporador rotativo modelo 034481, produzido pela Quimis Aparelhos Científicos Ltda..

Sistema de purificação de água por osmose reversa modelo OS20 LZ acoplado a um ultra-purificador modelo Master System P&D produzido pela Ind. E Com. Eletro-Eletrônica Gehaka Ltda..

3.2 Materiais, reagentes e soluções

As curvas de calibração do método proposto, de adição de padrão e do método NBR 15553 foram preparadas com padrão organometálico multielementar a base de óleo 75 cSt, contendo Na, K, Ca, Mg e P (Conostan, EUA) e com concentração de 100 mg kg^{-1} para cada elemento. Foi utilizado também para as curvas de calibração do método proposto um padrão organometálico de Y a base de óleo 75 cSt de concentração 1000 mg kg^{-1} (SPEX Certiprep., EUA).

Na elaboração da curva de calibração no método NBR 15553 foi utilizado vaselina PA (Synth, Brasil) como corretor de viscosidade e xileno (Synth, Brasil) como solvente.

Como solvente e simulacro da matriz de biodiesel no procedimento proposto utilizou-se oleato de metila (Dhaymers Química Fina, Brasil).

Para verificação da veracidade do método proposto foram utilizados dois Materiais de Referência Certificados (MRC). Foram eles, biodiesel contendo $2,5 \text{ mg kg}^{-1}$ de K, Ca, Mg e P (SPEX Certiprep., EUA) e biodiesel contendo $5,0 \text{ mg kg}^{-1}$ de Na, K, Ca, Mg e P (SPEX Certiprep., EUA).

Para a limpeza do sistema de introdução de amostra do equipamento foi utilizado querosene de baixo odor (Sigma Aldrich, Brasil).

Todas as soluções foram preparadas em frascos de polipropileno descartáveis de 15 ou 50 mL de diversos fabricantes.

3.3 Amostras

Todas as amostras utilizadas nesse trabalho foram adquiridas de usinas de biodiesel autorizadas a comercializar biodiesel no Brasil, conforme Tabela 3.2, e foram produzidas de diferentes matérias-primas. Na rota de síntese foi utilizada apenas a metílica para todas elas. Além disso, foram utilizados também amostras do 11º e 12º Programa Interlaboratorial de Biodiesel (PIB) da ANP para comparação com o método proposto.

3.4 Limpeza do material

Todos os tubos e vidrarias utilizados no trabalho após lavados foram descontaminados em banho de HNO_3 10% v/v por pelo menos 24 h. Em seguida foram enxaguados com água ultra-purificada por cinco vezes e após secar foram devidamente guardados em caixa organizadora fechada.

Tabela 3.2 - Amostras de biodiesel de diferentes procedências e matérias-primas

Amostra	Procedência	Matéria prima
A01	Minas Gerais	50% Soja e 50% Sebo
A02	Bahia	55% Soja, 10% Algodão e 35% Sebo
A03	Rio Grande do Sul	100% Soja
A04	Goias	100% Soja
A05	Goias	95% Soja e 5% sebo
A06	Rio Grande do Sul	95% Soja e 5% sebo
A07	Tocantins	95% Soja e 5% sebo
A08	Rio grande do Sul	65% Soja, 34% Sebo e 1% óleo recuperado
A09	Mato Grosso do Sul	100% Soja
A10	Santa Catarina	100% Soja
A11	São Paulo	72% Sebo e 28% Soja
A12	Mato Grosso	70% Soja, 20% Sebo e 10% Algodão
A13	ANP (Ensaio de estabilidade)	100% Soja
A14	Paraná	100% Soja
A15	Bahia	90% Soja e 10% Sebo
A16	Rio Grande do Sul	100% Soja
A17	Ceará	60% Soja e 40% Sebo

3.5 Preparo das Soluções

3.5.1 Soluções padrão

As soluções padrão para as curvas de calibração foram preparadas pelo método gravimétrico, pesando-se exatamente 0,01 g do padrão de organometálico de ítrio (1000 mg kg^{-1}), seguido da pesagem de massa apropriada do padrão organometálico multielementar. A massa foi completada para 10 g com oleato de metila e a solução preparada foi agitada em vortex por dois minutos.

As soluções da curva de adição de padrão foram preparadas pela pesagem de massa apropriada do padrão organometálico multielementar e a massa foi completada para 10 g com a amostra. A solução preparada foi homogeneizada em vortex por dois minutos.

3.5.2 Soluções das amostras

As soluções das amostras, bem como dos MRC's, foram preparadas pesando-se exatamente 0,01 g de padrão organometálico de ítrio (1000 mg kg^{-1}) e completando a massa para 10 g com a amostra. A solução foi homogeneizada em vortex por dois minutos.

3.5.3 Quantificação de Na, K, Ca, Mg e P

Para a quantificação de Na, K, Ca, Mg e P foi utilizada o método de calibração e padrão interno. A curva foi preparada segundo níveis apresentados na Tabela 3.3, com a diluição do padrão organometálico multielementar e do padrão organometálico de ítrio, como padrão interno, em oleato de metila. Cada nível de concentração foi preparado em triplicata.

Tabela 3.3 - Níveis de concentração preparados

Nível	Concentração / mg kg ⁻¹
1	0,25
2	0,50
3	0,75
4	1,00
5	1,50
6	2,00
7	2,50
8	3,00
9	4,00
10	6,00

3.6 Otimização experimental

Antes e no decorrer, a cada 5 soluções, das leituras no ICP OES foi aspirado querosene para garantir a limpeza do sistema de introdução de amostra para melhor reprodutibilidade dos resultados.

3.6.1 Efeito da temperatura

Foi feita a verificação do comportamento da resposta analítica de uma solução multielementar de Na, K, Ca, Mg e P de concentrações 4 mg kg^{-1} em oleato de metila com a variação da temperatura. Para tanto, iniciou-se a medição à $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e finalizou à $90 \text{ }^\circ\text{C}$, a uma taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C}$. Uma vez que o ponto de ebulição do oleato de metila é de $280 \text{ }^\circ\text{C}$, a temperatura final da medição não provoca evaporação do solvente e conseqüente aumento da concentração.

3.6.2 Fluxo da solução

O fluxo da solução foi otimizado avaliando-se o sinal analítico com o aumento do fluxo de aspiração da bomba peristáltica do ICP OES. Para tanto, utilizou-se uma solução multielementar de Na, K, Ca, Mg e P de concentrações 4 mg kg^{-1} em oleato de metila aquecida.

3.6.3 Parâmetros do equipamento

Para a otimização dos parâmetros do ICP OES, como potência, fluxo de argônio, fluxo de argônio auxiliar e fluxo de nebulizador, foi feito um planejamento estatístico fatorial 2^4 em duplicata com soluções multielementares de Na, K, Ca, Mg e P de concentrações 4 mg kg^{-1} em oleato de metila previamente aquecidas. Após

tratamento foram avaliados os fatores significativos pelo gráfico de Pareto e em seguida foram construídas superfícies de resposta analítica em função desses fatores. Os experimentos são mostrados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Experimento fatorial 2⁴ em duplicata

Fatores	Níveis	
	Inferior	Superior
Plasma	15 L min ⁻¹	18 L min ⁻¹
Auxiliar	0,6 L min ⁻¹	1,0 L min ⁻¹
Nebulizador	0,70 L min ⁻¹	0,90 L min ⁻¹
Potência	1450 W	1500 W

3.7 Validação do procedimento

O procedimento proposto foi parcialmente validado, dentro das limitações operacionais, segundo o Guia de Validação do Ministério da Agricultura e Pecuária – MAPA.⁶⁰ Foram avaliados os seguintes parâmetros: Linearidade, faixa linear de trabalho, sensibilidade, efeito de matriz, veracidade, precisão, limite de detecção e limite de quantificação.

Foram obtidas cinco leituras de emissão de cada solução analisada, sendo que cada leitura foi feita em um tempo de integração de 100 ms. Todas as curvas de calibração e de adição de padrão foram ajustadas pelo Método dos Mínimos Quadrados Ordinários em planilhas eletrônicas desenvolvidas no programa Excel[®].

3.7.1 Linearidade, Faixa linear de trabalho e Sensibilidade

Os estudos de linearidade, faixa linear de trabalho (FT) e sensibilidade foram realizados com a construção de uma curva de calibração multielementar de Na, K, Ca, Mg e P a partir de um padrão organometálico multielementar e por um padrão organometálico de ítrio, como padrão interno, ambos dissolvidos em oleato de metila. A concentração do padrão interno foi constante para todas as soluções no valor de $1,00 \text{ mg kg}^{-1}$. Tanto para o estudo de linearidade, como para o da faixa linear de trabalho a curva de calibração possuía o intervalo de 0,05 a $6,00 \text{ mg kg}^{-1}$. Foram obtidas curvas de calibração de intensidade de emissão do analito e também da razão sinal do analito/sinal do padrão interno em função da concentração.

3.7.2 Seletividade e Efeito de Matriz

Para avaliar a seletividade e o efeito de matriz do método proposto foram construídas curvas de adição de padrão com algumas amostras de forma a garantir representatividade conforme os tipos de matérias-primas do cenário nacional. As amostras selecionadas foram: A01, A02, A05, A08, A09, A11, A12, A13 e A17. Os níveis de concentração foram: 0,5; 1,0; 1,5 e $3,0 \text{ mg kg}^{-1}$ preparados a partir de um padrão organometálico multielementar de Na, K, Ca, Mg e P. Foram obtidas curvas analíticas de intensidade de emissão de cada analito para as curvas de adição de padrão bem como para a curva de calibração e as sensibilidades dessas curvas foram comparadas através de testes de hipóteses. (Teste-F e Teste-t).

Todas as curvas de calibração assim como a de adição de padrão foram preparadas em três replicatas independentes em cada nível de concentração.

3.7.3 Veracidade

Apesar do teste de veracidade sugerido pelo MAPA exigir MRC's em três níveis de concentração, devido a inexistência comercial de níveis inferiores a $2,50 \text{ mg kg}^{-1}$ dos elementos analisados e como o nível superior da curva construída era de $6,00 \text{ mg kg}^{-1}$, só foi possível a utilização de dois níveis de concentração: $2,50$ e $5,00 \text{ mg kg}^{-1}$. Além disso, foram utilizadas duas amostras de programa interlaboratorial da ANP, que possuem os valores de consenso em mg kg^{-1} apresentados pela Tabela 3.5.

Por fim foi realizado também a comparação por testes de hipóteses (Teste-F e Teste-t) dos valores obtidos de concentração para Na, K, Ca, Mg e P as amostras analisadas pelo método proposto e pela norma ABNT NBR 15553.

Tabela 3.5 - Valores consensos das amostras interlaboratoriais da ANP em mg kg^{-1}

Amostra	Na	K	Ca	Mg	P
11° PIB	$3,2 \pm 0,7$	$3,0 \pm 0,6$	$3,0 \pm 0,4$	$3,0 \pm 0,3$	$2,9 \pm 1,2$
12° PIB	$1,4 \pm 0,3$	$1,4 \pm 0,3$	$1,5 \pm 0,3$	$1,3 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,4$

3.7.4 Precisão

O cálculo da precisão se procedeu verificando a repetitividade das amostras e padrões, expressando o resultado na forma de desvio-padrão relativo (RSD). Por motivos que serão discutidos mais adiante, a reprodutibilidade não foi determinada.

Foi determinada, também a repetitividade utilizando Materiais de Referência Certificados (MRC's) e Materiais de Referência (MR's), comparando-se o desvio-

padrão das medidas desses materiais (s) com um valor requerido do desvio-padrão interlaboratório (σ_D), segundo as fórmulas:

$$\sigma_{wd} = \mu \times RSD$$

Onde μ é o valor estabelecido da concentração do MRC ou MR.e RSD depende de sua concentração, valendo 10% para valores de μ maiores do que 1 mg kg^{-1} .⁶⁰

Em seguida calcula-se a seguinte razão:

$$\chi_c^2 = \left(\frac{s}{\sigma_{wd}} \right)^2$$

O valor obtido é então comparado ao tabelado, de acordo com a seguinte equação:

$$\chi_{decisão}^2 = \left(\frac{\chi_{(n-1);0,95}^2}{n-1} \right)^2$$

3.7.5 Limite de Detecção e Limite de Quantificação

Limite de detecção (LD) pode ser definido como sendo a concentração na qual abaixo dela presença de um determinado analito não pode ser deduzida com certeza analítica razoável, normalmente 95% de confiança. O mesmo raciocínio pode ser estendido para Limite de Quantificação (LQ), que pode ser considerado a menor concentração em que se é possível quantificar com certo grau de certeza um determinado analito.

Segundo o guia de validação do MAPA, para se determinar LD e LQ utiliza-se o valor do desvio-padrão da média da matriz branca (branco de amostra) obtido pela medida de pelo menos 21 replicatas. Uma vez que no método proposto não há presença de uma matriz branca, optou-se por utilizar o cálculo de LD e LQ apresentado por Meier.⁶¹

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foi proposto um método analítico para a determinação simultânea e direta de Na, K, Ca, Mg e P em biodiesel por espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Para isso, foi empregado o oleato de metila (C18:1) como simulacro de matriz de biodiesel na construção da curva de calibração externa. Essa escolha se fez pela grande presença deste composto em biodieseis de diversas matérias-primas, conforme discutido anteriormente e apresentado na Tabela 1.1 (p.3). Compostos ésteres de 18 carbonos são majoritários em todas as amostras utilizadas neste trabalho, conforme Anexo I, portanto é de se esperar um comportamento na nebulização muito semelhante entre a curva e as amostras.

Devido a essas semelhanças químicas, as propriedades físico-químicas como massa específica e viscosidade são muito parecidas. Isso já era de se esperar uma vez que essas propriedades estão diretamente relacionadas ao grau de empacotamento das moléculas de mono-alkil ésteres.³ A Tabela 4.1 mostra a grande semelhança entre o oleato de metila e as amostras de biodiesel, que são misturas de mono-alkil ésteres.

A maior viscosidade da amostra A11 em relação às demais se deve ao grande teor de sebo utilizado como matéria-prima nessa amostra. Mas, mesmo assim suas propriedades, bem como das demais amostras são muito próximas do oleato de metila. Essas duas propriedades físico-químicas, principalmente a viscosidade, são as mais críticas quanto a inserção das amostras no equipamento e na formação de aerossol no nebulizador, e é exatamente pela semelhança nas propriedades que o oleato de metila foi escolhido como simulacro de matriz.

No desenvolvimento do método proposto foi feito um estudo do efeito da temperatura no sinal analítico, um estudo do efeito do fluxo de aspiração da amostra, seguido da otimização dos demais parâmetros instrumentais. Tendo esses valores sido definidos, foi feita uma investigação dos comprimentos de onda de cada analito a serem selecionados levando-se em conta a sensibilidade, ausência de interferência espectral e melhor precisão. Feito isso, o método foi parcialmente validado segundo instruções do guia de validação do MAPA.⁶⁰

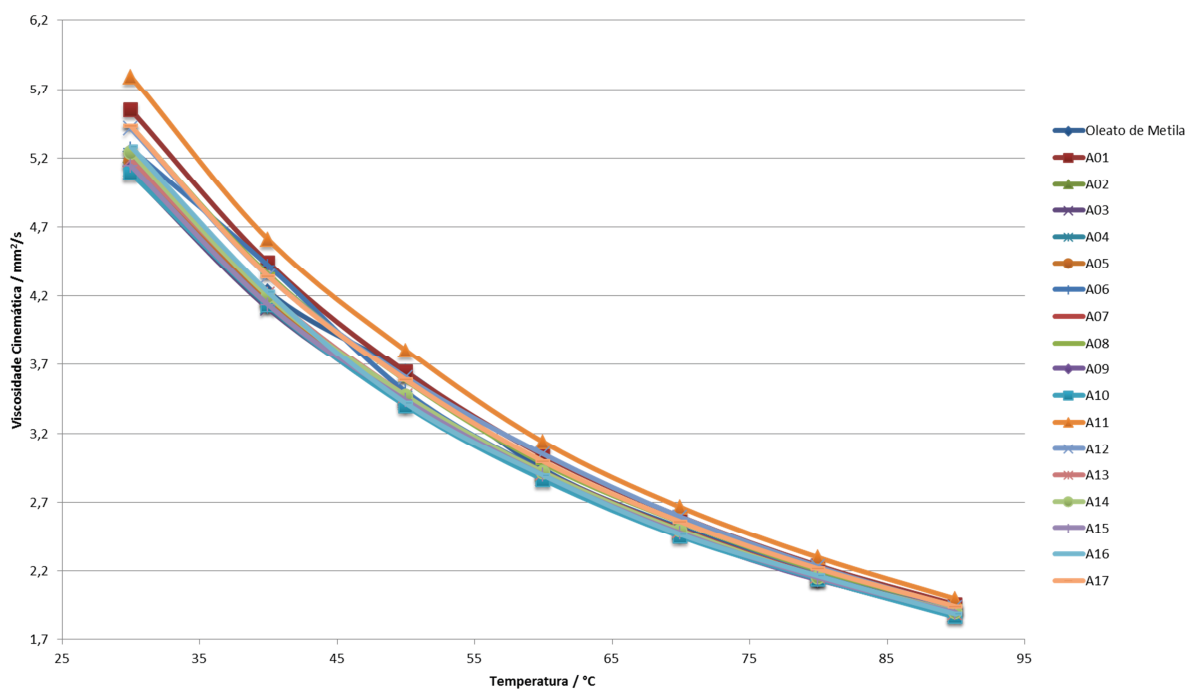
Tabela 4.1 - Massa específica e viscosidade cinemática do oleato de metila e amostras

Composto/Amostra	Massa Especifica a 20 °C ±0,5 (kg.m ⁻³)	Viscosidade cinemática a 40 °C ±0,1 (mm ² .s ⁻¹)
Oleato de metila	882,7	4,2
A01	876,5	4,4
A02	880,9	4,2
A03	881,3	4,1
A04	881,6	4,1
A05	880,8	4,2
A06	880,5	4,4
A07	880,3	4,2
A08	878,9	4,4
A09	880,9	4,1
A10	881,5	4,1
A11	874,0	4,6
A12	878,9	4,3
A13	880,9	4,2
A14	878,9	4,2
A15	881,0	4,1
A16	881,5	4,2
A17	878,6	4,3

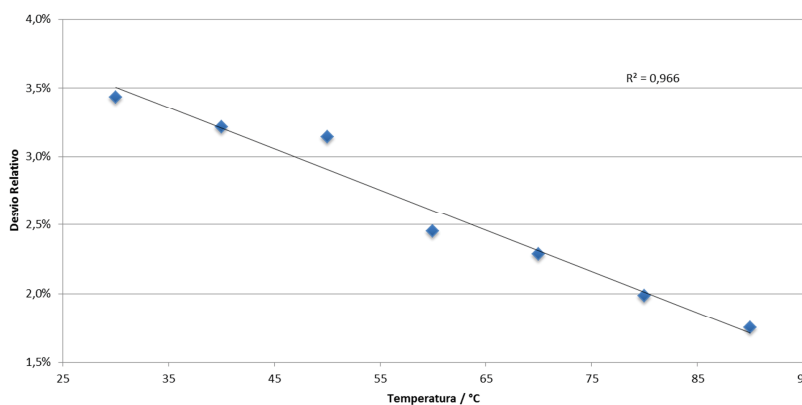
4.1 Estudo da Temperatura

Uma vez que a viscosidade é uma propriedade físico-química crítica em técnicas espectrométricas atômicas, muitos trabalhos realizam preparo de amostras com intuito de reduzir esse efeito, conforme discutido anteriormente.^{27,35} Assim, o estudo da temperatura se viu necessário pois a inserção da amostra é direta, ou seja, sem qualquer preparo. Ao aquecer um líquido qualquer a viscosidade é geralmente reduzida e por isso decidiu-se determinar uma temperatura ótima de inserção da amostra para a redução do efeito da viscosidade.

A Figura 4.1(a) mostra que as viscosidades cinemáticas das amostras convergem para um determinado valor com o aumento da temperatura. Este comportamento está de acordo com estudo realizado por Verduzco *et. al*⁶² em que independente do comprimento da cadeia do éster metílico as viscosidades se convergem com o aumento da temperatura.



(a)



(b)

Figura 4.1 - (a) Efeito da temperatura na viscosidade das amostras. (b) Desvio relativo da viscosidade das amostras em função da temperatura.

A diferença entre as viscosidades das amostras a cada temperatura é apresentada na Figura 4.1(b). Nela é possível perceber que a redução dessa diferença cai linearmente com a temperatura.

Utilizando uma solução de oleato metila com concentração de padrão organometálico multielementar de $4,00 \text{ mg kg}^{-1}$ foi feito o estudo da resposta analítica em função da temperatura. Os perfis obtidos estão apresentados na Figura 4.2.

É possível perceber que Na e K possuem comportamentos semelhantes e com o aumento da temperatura de 40 para 50 °C há um aumento de aproximadamente 50 e 250% na resposta analítica, respectivamente. Já para Ca em 80 °C a precisão foi prejudicada devido à saturação do detector no comprimento de onda selecionado para algumas replicatas e a 90 °C o sinal estava saturado para todas as replicatas. O aumento na resposta analítica é de aproximadamente 40% quando varia de 40 para 50 °C. A emissão do Mg sofre pequenas variações positivas com o aumento da temperatura, sendo significativo apenas quando se varia de 80 para 90°C. Para o P há um decréscimo de aproximadamente 25% na resposta analítica após 40 °C.

Tentando conciliar todas as respostas e levando em consideração a prioridade dos elementos mais facilmente ionizáveis (Na e K) foi escolhida 50 °C como sendo a temperatura de inserção da amostra, mesmo com uma diminuição na resposta do P. Esse decréscimo poderá ser contornado por outra condição e além disso, temperaturas maiores de 50 °C tendem a provocar a decomposição do biodiesel. O favorecimento na resposta de Na e K se deve, também, à baixa sensibilidade do ICP OES para esses analitos devido à elevada interferência de fundo pelas espécies C_2 e CN nas faixas de suas emissões.⁶³

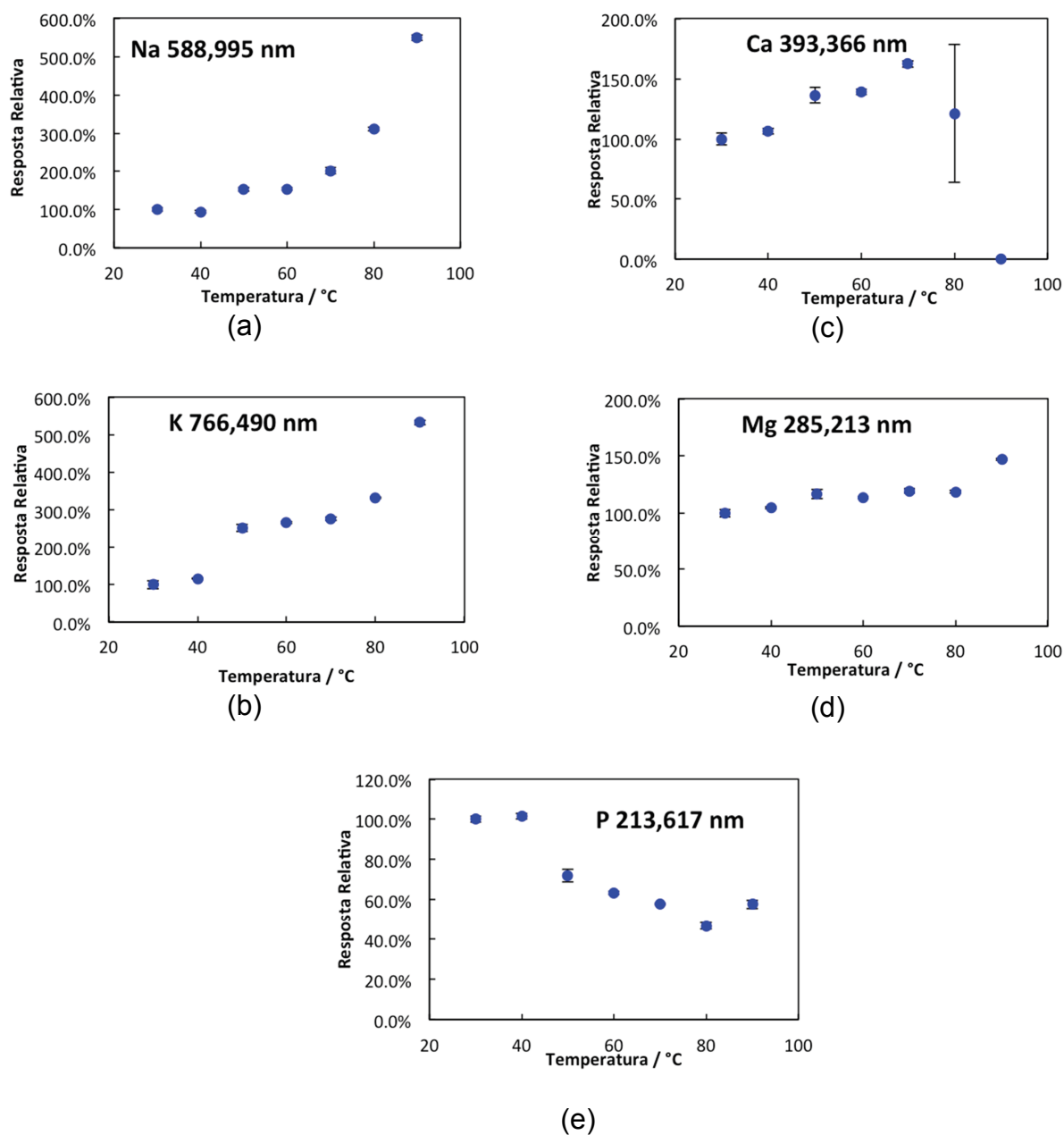


Figura 4.2 - Perfis da resposta analítica em função da temperatura para (a) Na, (b) K, (c) Ca, (d) Mg e (e) P com fluxo de aspiração de amostra de $0,8 \text{ mL min}^{-1}$, fluxo do argônio de 18 L min^{-1} , fluxo do gás auxiliar de $1,0 \text{ L min}^{-1}$, fluxo do nebulizador de $0,50 \text{ L min}^{-1}$ e potência de 1500 W .

4.2 Estudo do Fluxo de Aspiração

Uma vez definida a temperatura de 50 °C como a ideal para inserção da amostra, foi feita uma avaliação de como o fluxo de aspiração influenciava na resposta analítica. A mesma solução utilizada no estudo da temperatura foi empregada neste estudo onde se variou o fluxo de aspiração de 0,5 a 3,0 mL min⁻¹.

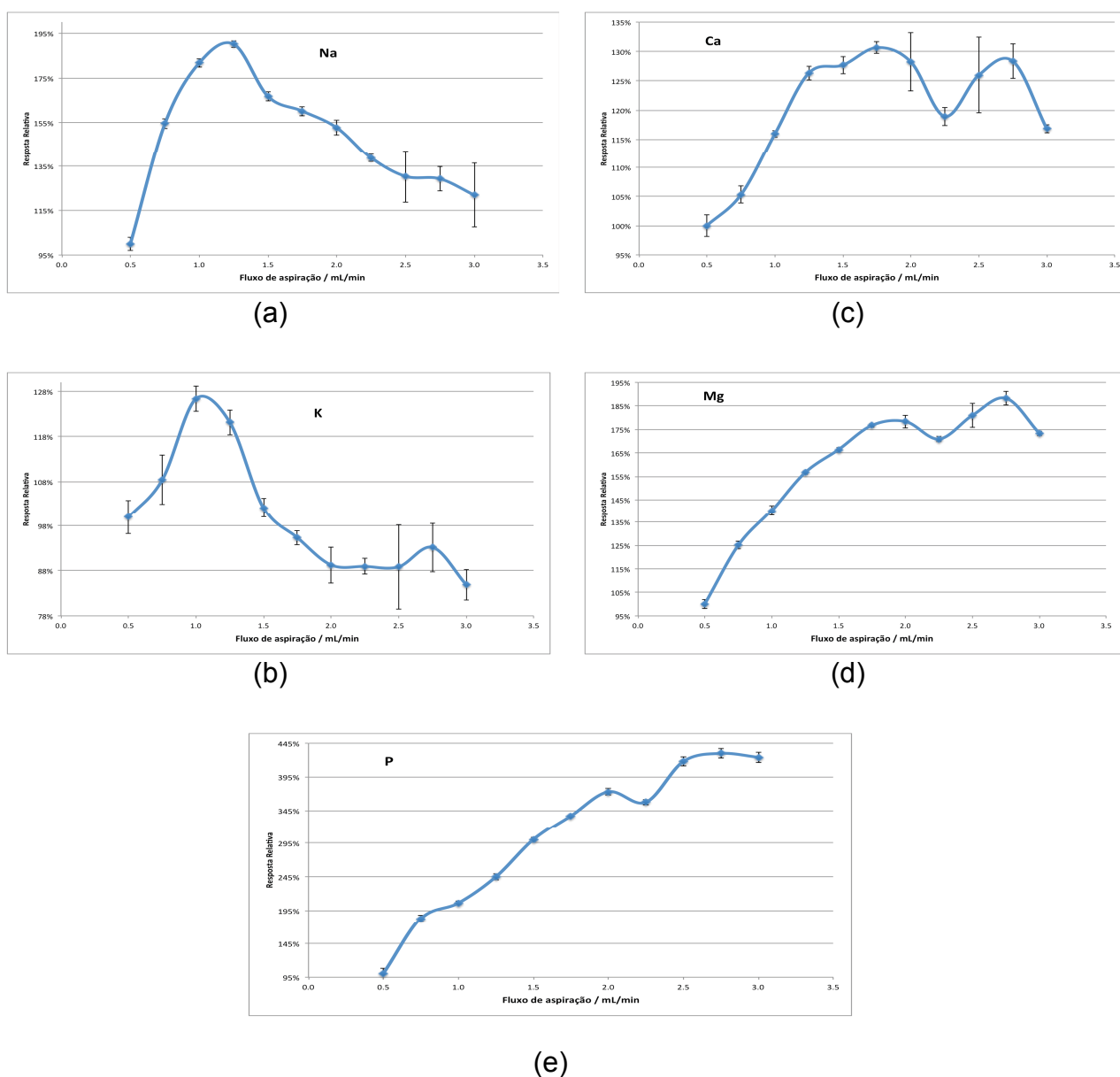


Figura 4.3 - Pefis de aspiração do (a) Na, (b) K, (c) Ca, (d) Mg e (e) P.

Na Figura 4.3 é possível perceber que para Na e K a resposta analítica atinge um máximo, respectivamente, em 1,25 e 1,00 mL min⁻¹ e que para valores maiores do que esses o sinal decresce até se estabilizar. Os analito Ca, Mg e P também possuem comportamentos semelhantes entre si, aumentando a resposta analítica com aumento do fluxo de aspiração. Apenas para o Ca é que essa avaliação pode estar prejudicada para valores de aspiração superiores a 2,0 mL min⁻¹ devido às elevadas variações nas medidas.

Uma vez que se decidiu por uma temperatura em que o sinal analítico do K era aumentado em detrimento do sinal analítico do P, para este estudo decidiu-se escolher fluxo de aspiração em que o sinal do P for elevado consideravelmente sem grandes perdas para o K. Assim, foi decidido o fluxo de 1,5 mL min⁻¹, pois nesta condição o sinal do P é aumentado em aproximadamente 200% e o sinal do K não sofre alterações significativas. Já para Na, Ca e Mg, os ganhos de sinal analítico são de 70%, 25% e 65%, respectivamente.

O valor de temperatura escolhido é o mesmo de estudo apresentado pelo grupo de trabalho em que estou inserido.⁵⁷ Contudo, essa igualdade se deve à uma mera coincidência, uma vez que o processo de nebulização entre as técnicas de FAES e ICP OES possuem diferenças significativas.⁶⁴ Na primeira técnica a aspiração ocorre de forma livre (pneumática) e a formação da névoa se dá por impactos das gotículas formadas com obstáculos até o queimador, produzindo gotas cada vez menores.⁶⁵ Já no ICP OES, a solução é bombeada (peristáltica) até o nebulizador, e lá o fluxo de argônio de nebulização em um nebulizador concêntrico provoca a formação da névoa que é acelerada para a câmara de nebulização ciclônica, onde se forma um ciclone em que apenas as gotas menores e, portanto mais leves, atingem a tocha pelo centro da câmara. O tamanho da gota está diretamente relacionado à viscosidade da amostra e, por isso, à medida que se reduz a viscosidade, mais amostra chega até a tocha.^{27,64}

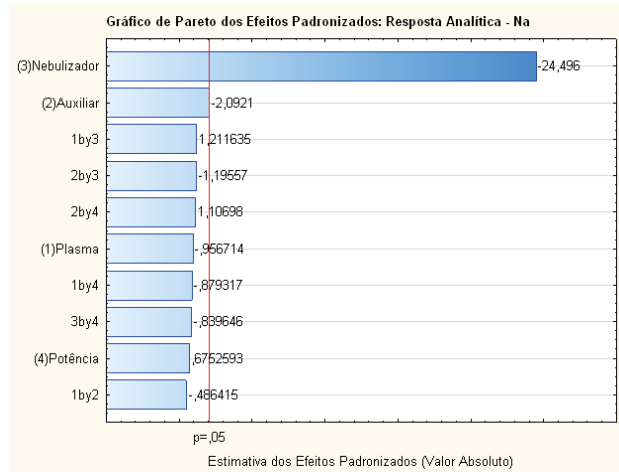
4.3 Otimização

4.3.1 Parâmetros do ICP OES

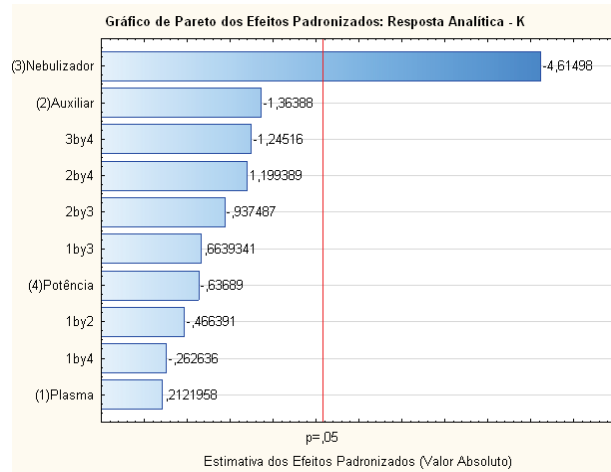
Após definidos a temperatura e o fluxo de aspiração ideais, procedeu com o planejamento fatorial 2^4 para se avaliar quais fatores entre potência, fluxo de argônio do plasma, fluxo de argônio auxiliar e fluxo de nebulizador são significativos na resposta analítica e quais são seus respectivos valores em que as emissões de todos os analitos são ótimas.

Na Figura 4.4 é possível perceber que para Na e K apenas o nebulizador possui efeito significativo para a resposta analítica e que para Ca, Mg e P tanto nebulizador, auxiliar e plasma provocam efeitos significativos no sinal com 95% de confiança.

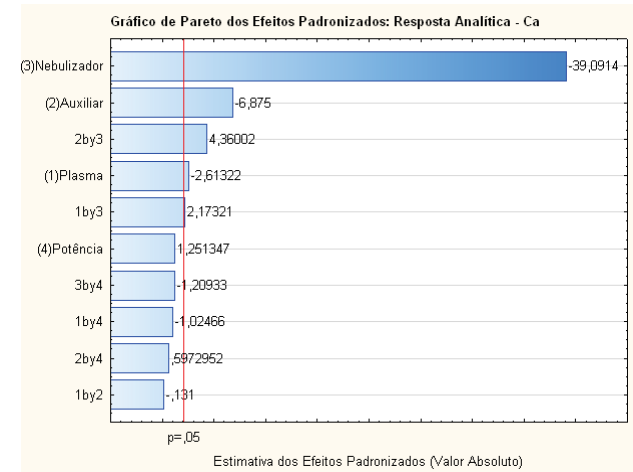
O elevado efeito do nebulizador na resposta de todos os analitos se deve ao seu papel fundamental no processo de carregamento da massa de amostra em formato de aerossol para a tocha.²⁷ Mas, como se podem observar nas Figura 4.5 a Figura 4.6, menores valores de nebulizador implica em maiores resposta. Essa aparente contradição pode ser entendida pelo tempo de residência do analito no plasma, que é mais elevada quando o fluxo de nebulizador é reduzido.⁶⁶ Contudo, esses dois fenômenos físicos devem ser balanceados, atingindo-se uma condição ótima ,sendo escolhidos os parâmetros da Tabela 3.1 (p.24).



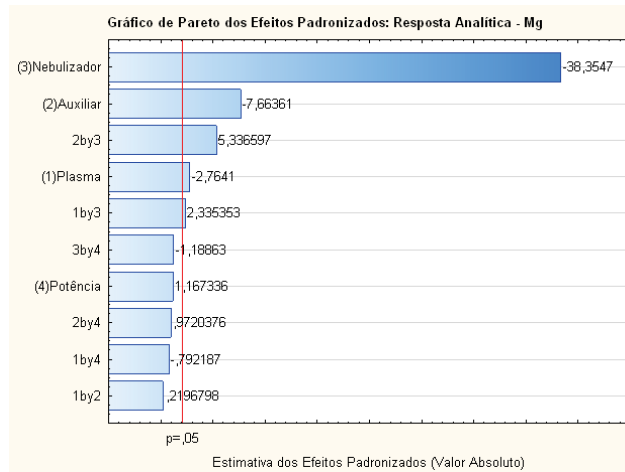
(a)



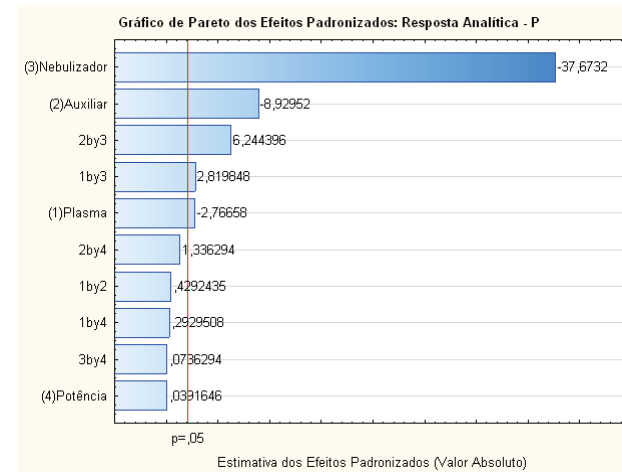
(b)



(c)

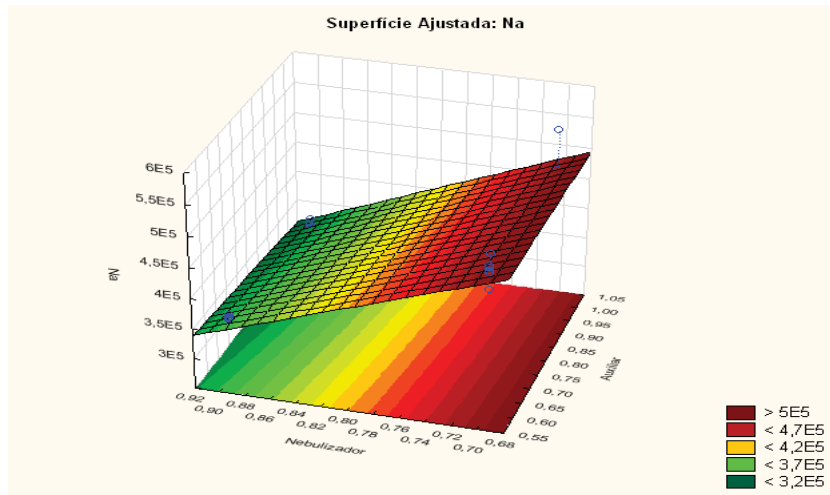


(d)

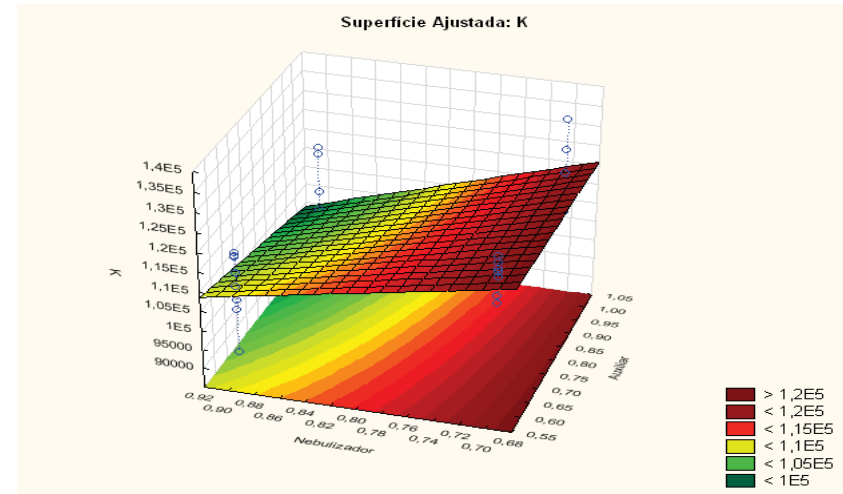


(e)

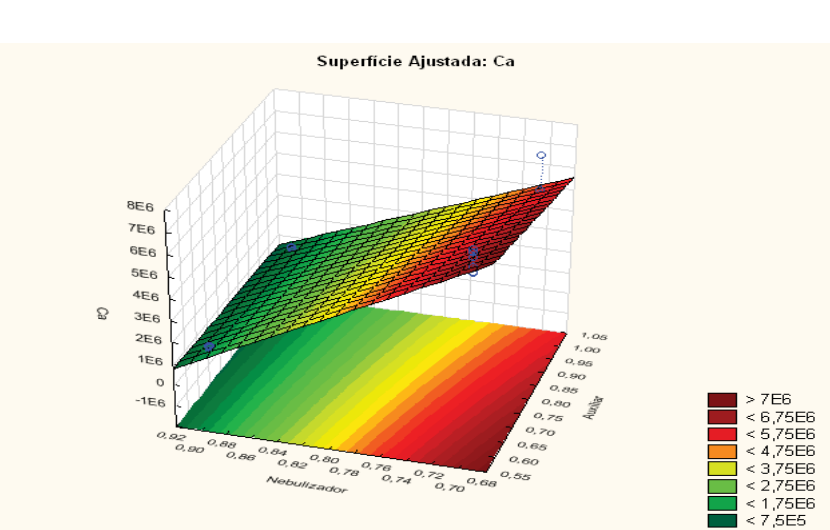
Figura 4.4 - Gráficos de pareto dos efeitos padronizados para (a) Na, (b) K, (c) Ca, (d) Mg e (e) P.



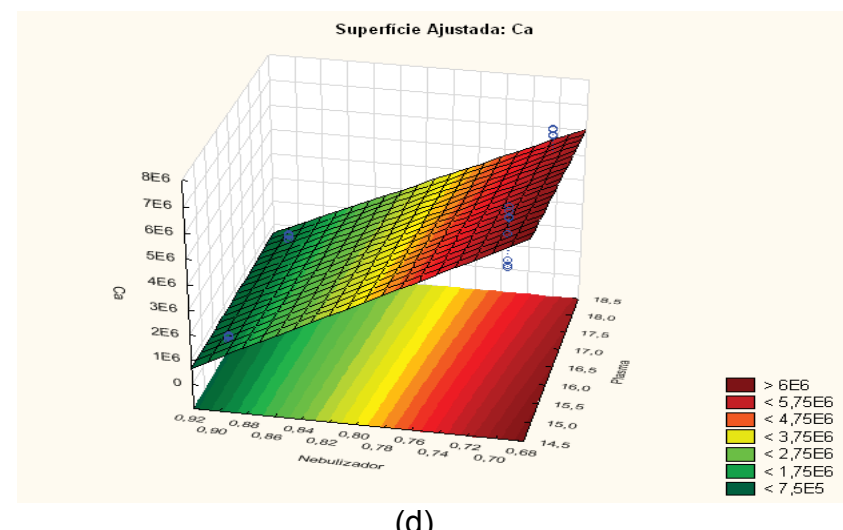
(a)



(b)

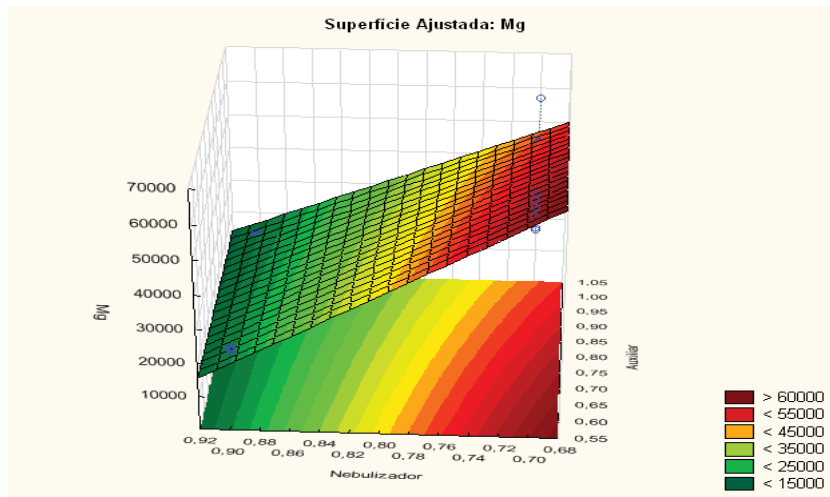


(c)

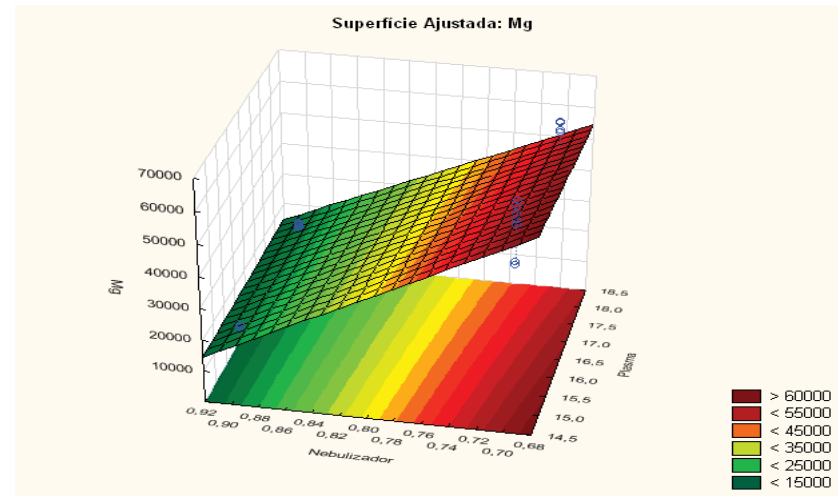


(d)

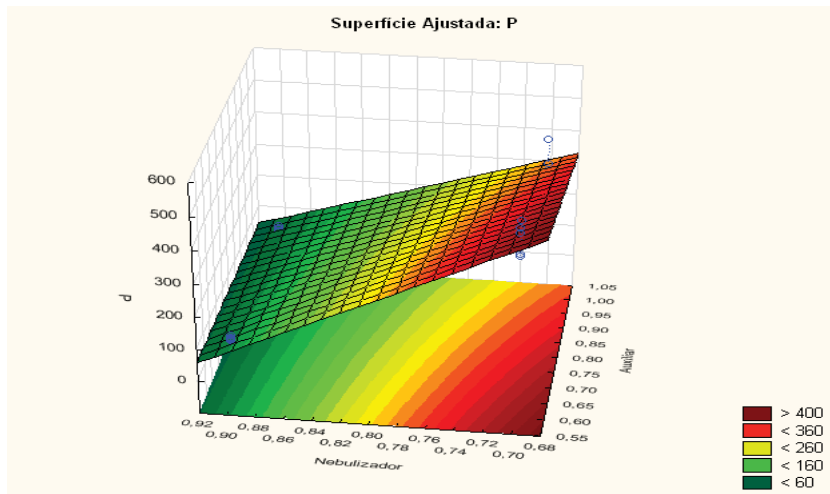
Figura 4.5 - Superfícies das respostas analíticas ajustadas após planejamento fatorial 2^4 para Na (a), K (b) e Ca (c-d).



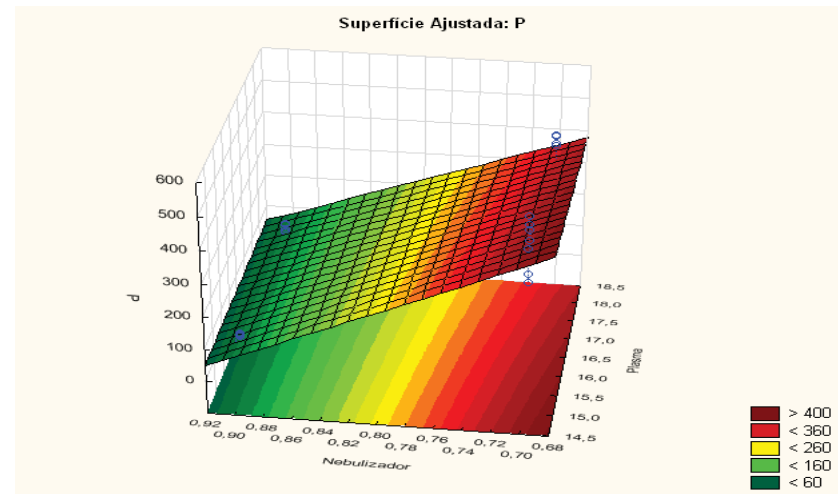
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.6 - Superfícies das respostas analíticas ajustadas após planejamento fatorial 2^4 para Mg (a-b) e P (c-d).

4.3.2 Interferência

A escolha das linhas de emissão utilizando ICP OES se baseia principalmente na verificação de interferências espectrais, que nessa técnica ocorrem com elevada frequência.⁴⁶ Devido às altas temperaturas do plasma, diversas transições eletrônicas de um mesmo elemento são possíveis o que aumenta a probabilidade de sobreposição de raios de emissão de elementos diferentes quando presentes na amostra. Um exemplo comum de interferência espectral ocorrida em amostras de biodiesel nos analitos estudados é a do Cu com o P na região de 213,6 nm. Na Figura 4.7 é apresentada a interferência da emissão do Cu em 213,594 nm com a emissão do P em 213,61 nm existente na amostra do 11º PIB, o que não ocorre, por exemplo, na amostra A15.

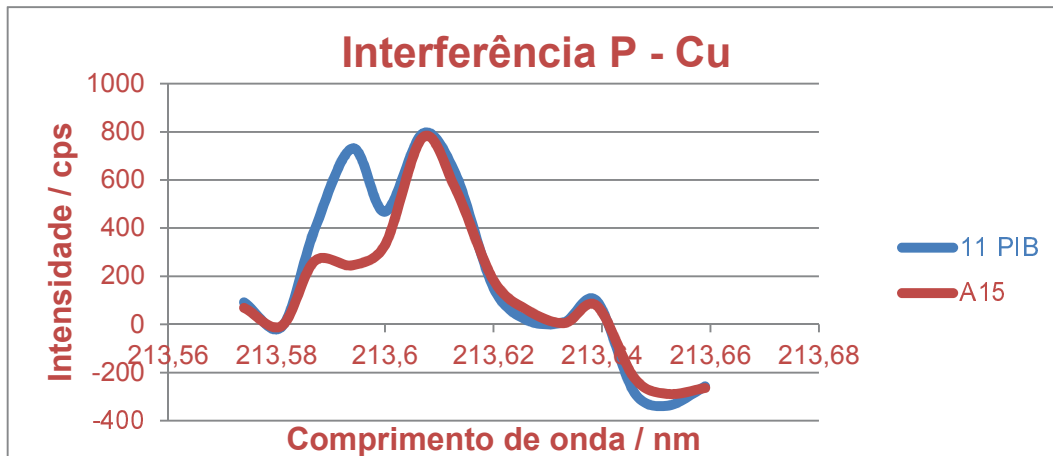


Figura 4.7 - Exemplo de interferência espectral entre P e Cu na região de 213,6 nm.

Outro tipo de interferência espectral possível é a sobreposição entre a emissão atômica ou iônica de um analito com a emissão de uma espécie molecular formada no plasma. Ao inserir amostras orgânicas no ICP OES, espécies como C_2 , CN e C são extremamente abundantes na tocha, podendo provocar sérias interferências.^{27,67} Exemplo dessa interferência é apresentado na Figura 4.8 para a região de emissão do Na em 588,965 nm. Para esse tipo de interferência, um simples ajuste da linha de base e subtração do branco é o suficiente para eliminá-la na maioria dos casos.

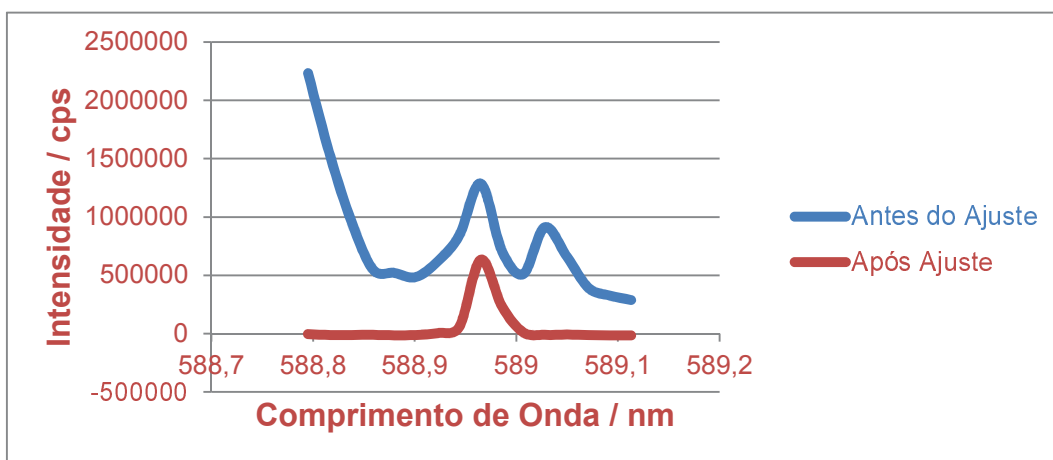


Figura 4.8 - Espectro de emissão do Na em 588,965 nm antes e depois de ajuste da linha de base.

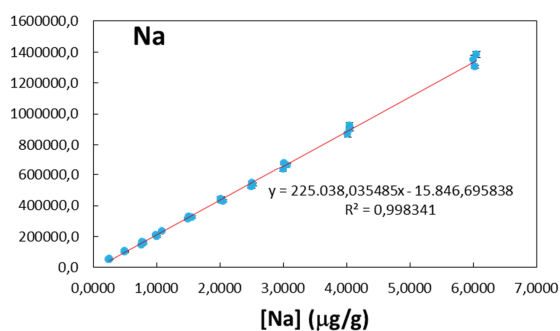
4.3.3 Padrão interno

O uso de padrão interno em calibração externa tem sido largamente utilizada em ICP OES com o propósito de se corrigir eventuais diferenças de transporte do aerossol formado até a tocha das diferentes soluções. Comumente utiliza-se um elemento que possui características químicas semelhantes a dos analitos estudados, mas no caso da técnica de ICP OES é comum o uso de ítrio, escândio, cobalto e berílio.^{68,69,70,71}

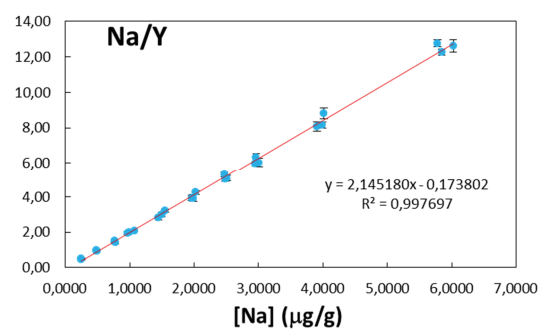
Optou-se pelo ítrio como padrão interno, e sua escolha se deve a ausência desse elemento nas amostras, teor abaixo do limite de detecção, e a não existência de interferência entre sua linha de emissão com as linhas dos analitos estudados. A

concentração de padrão interno deve ser aquela que garante boa reprodutibilidade ³¹, sendo definida a concentração de 1,00 mg kg⁻¹.

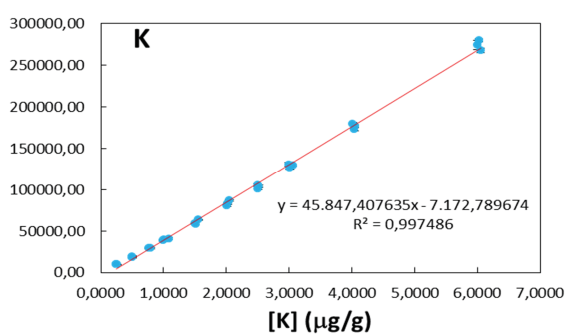
Para se determinar a necessidade do uso do padrão interno na curva de calibração externa, procede-se avaliando a curva da razão intensidade do analito/intensidade do padrão interno pela concentração do analito. A linearidade da curva desse gráfico é comparada à linearidade de uma curva intensidade do analito pela concentração do analito, juntamente com a precisão de cada curva. Assim, percebe-se que não há a necessidade do uso do padrão interno, pois não houve melhora significativa na linearidade, além de uma piora da precisão.



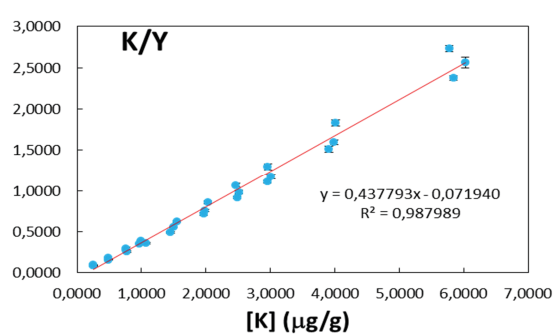
(a)



(b)



(c)



(d)

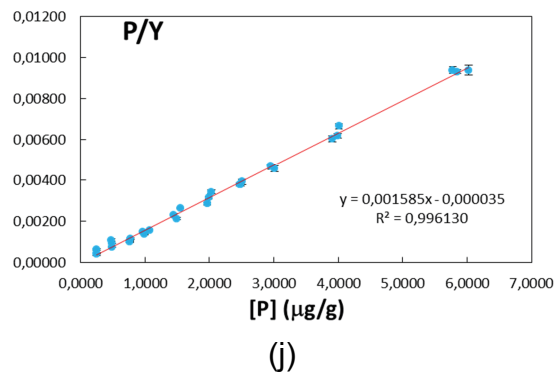
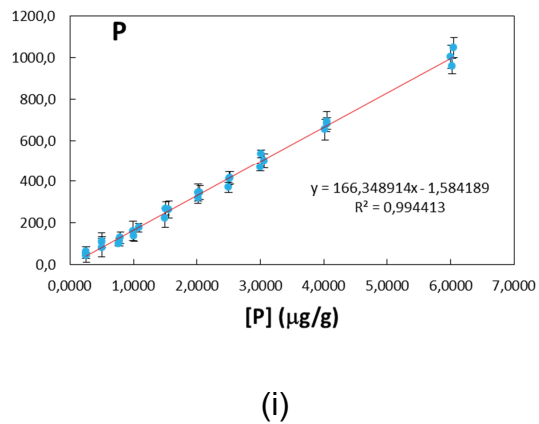
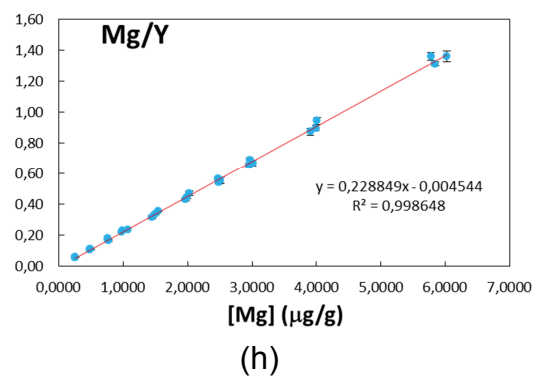
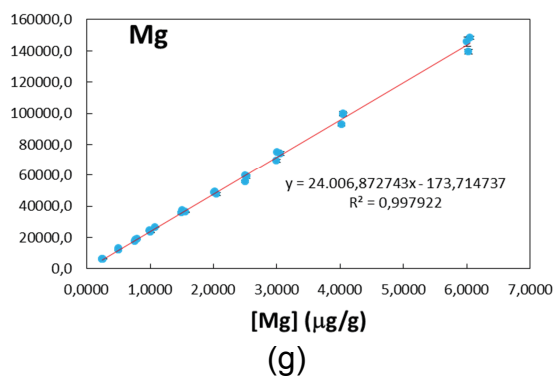
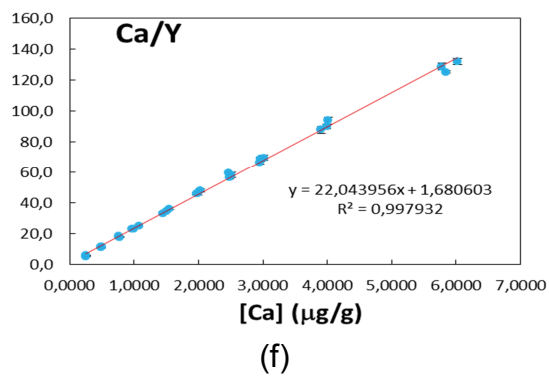
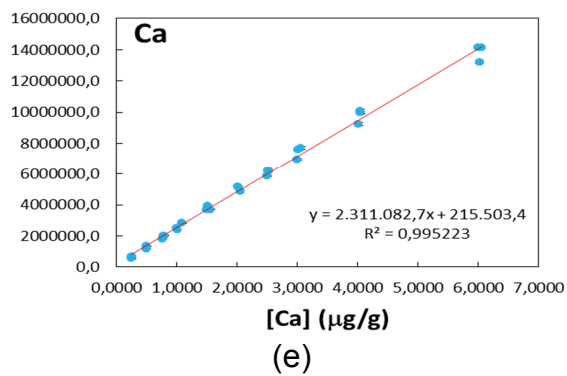


Figura 4.9 - Curvas analíticas Analito vs. Concentração e Razão Analito/Padrão interno vs. Concentração.

4.4 Validação do Método

Segundo o guia de validação do MAPA, ⁶⁰ a construção da curva de calibração externa deve ter como referência o teor máximo de contaminante. (TMC). Idealmente, seu valor deverá ficar na região central da curva, pois nessa região a imprecisão da medida é a menor possível. De acordo com a Resolução nº 45/14 ²⁰ os limites máximos para Na + K e Ca + Mg são se 5 mg kg⁻¹ e para P é de 10 mg kg⁻¹. Esses valores, contudo, não puderam ser dispostos no centro das curvas elaboradas, apesar de estarem dentro da curva, com exceção do P, por motivos que serão discutidos mais adiante.

Para a validação foram determinadas as seguintes figuras de mérito: Linearidade, Faixa Linear de Trabalho, Efeito de Matriz, Limites de Detecção e Quantificação, Veracidade e Precisão.

4.4.1 Linearidade e Faixa Linear de Trabalho (FT)

Para a análise da faixa linear de trabalho (FT) devem-se preparar soluções de concentrações crescentes a partir de uma concentração mínima detectável pelo instrumento, e construir um gráfico do tipo resposta analítica por concentração do analito. A análise pode ser realizada por inspeção visual do gráfico obtido ou por análises estatísticas após a regressão linear.

Devido a limitação do laboratório não possuir padrão organometálico de concentração mais elevada que 100 mg kg^{-1} , o estudo da FT para concentrações superiores a 6 mg kg^{-1} não foram possíveis, pois as viscosidade finais das soluções de concentrações maiores possuem valores muito diferentes do biodiesel, como é possível perceber na Figura 4.10. Assim, não foi possível determinar a concentração máxima até onde a curva de calibração era linear sendo, portanto, a concentração de 6 mg kg^{-1} considerada a maior para todos os analitos.

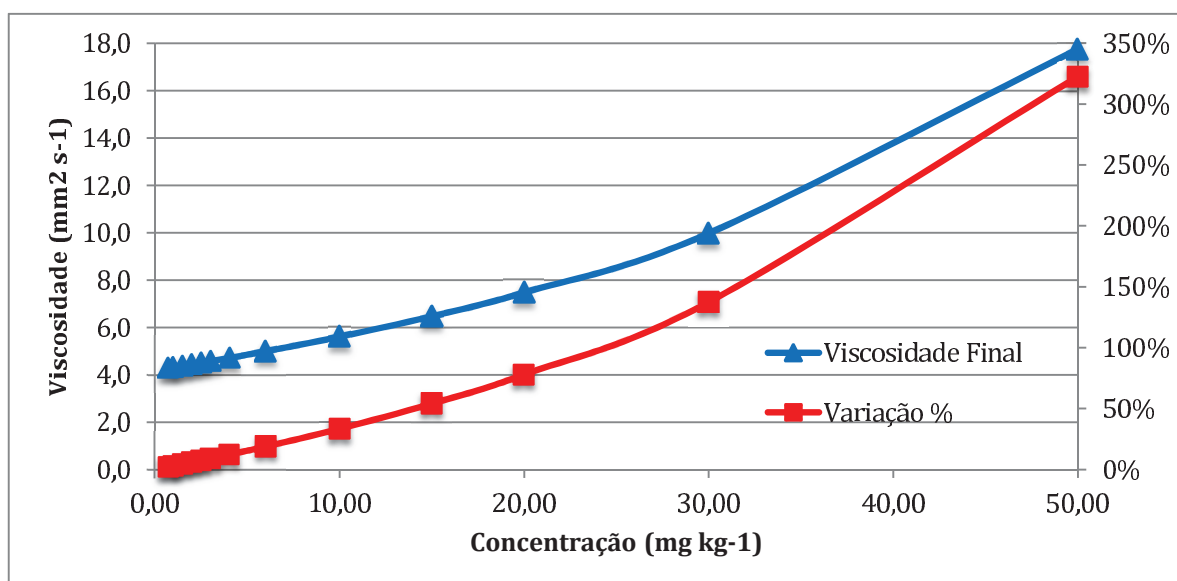


Figura 4.10 - Viscosidade final das soluções de oleato de metila e variação percentual.

Para a análise da linearidade o guia de validação do MAPA ⁶⁰ determina o preparo de uma curva analítica levando em conta algumas considerações:

- Deve-se ter cinco ou mais níveis de concentração, $I \geq 5$;
- Cada nível deve possuir pelo menos três replicatas independentes, $J \geq 3$;
- Cada solução deve ser injetada um número L de vezes, de forma que $N_y (I \times J \times L)$ seja maior que 30.

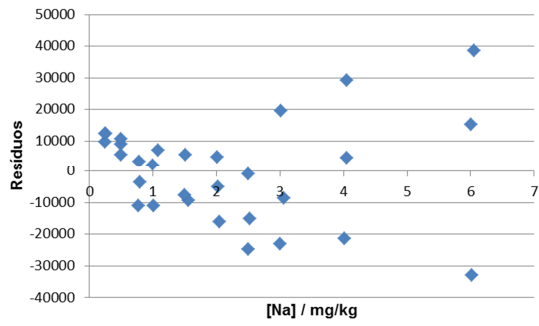
Após as cinco leituras por replicata em cada nível ($L = 5$), foi verificada a ausência de valores discrepantes aplicando-se o teste de Dixon, eliminando-os

quando existentes. Aos valores restantes realizou uma regressão linear pelo Método dos Mínimos Quadrados Ordinários (MMQO).

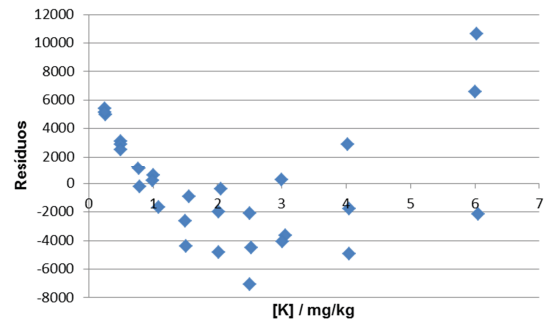
Para a verificação da homoscedasticidade, independência e normalidade dos resíduos após a regressão, foram aplicados os testes de Leven, Durbin-Watson e Anderson-Darling, respectivamente para cada analito. Pelos testes de independência e normalidade, foi possível definir que os resíduos são independentes e apresentam distribuição normal para todos os analitos.

A Figura 4.11 apresenta a distribuição dos resíduos das três replicatas para cada nível de concentração de cada analito. Aparentemente não seria possível indicar homoscedasticidade dos resíduos, ou poder-se-ia cometer algum equívoco, ao analisar visualmente os gráficos. Aplicando o teste Levene nos resíduos para cada analito, com um índice de confiança de 95%, concluiu-se que as variâncias dos resíduos são homogêneas, portanto homoscedástica. Isso implica em poder-se utilizar o MMQO em detrimento do Método dos Mínimos Quadrados Ponderados (MMQP), onde nesse último utiliza-se em consideração a variância de cada nível para a regressão.

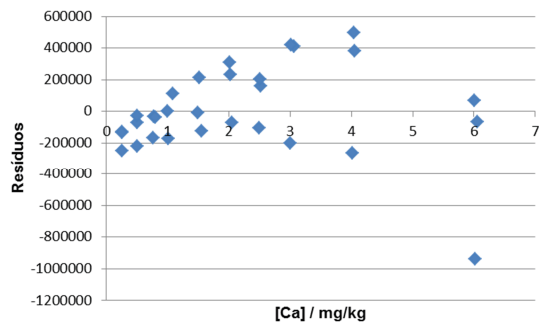
Segundo o guia de validação, ainda, o coeficiente de determinação, R^2 , deve ser maior ou igual a 0,995, e caso esse valor não seja obtido é sugerido a aplicação de um teste t para se verificar se todos os pontos pertencem à curva. Como é possível perceber na Figura 4.9 todos os coeficiente R^2 são maiores ou iguais a 0,995, com exceção do P, indicando que as linearidades das curvas obtidas para o método são adequadas.



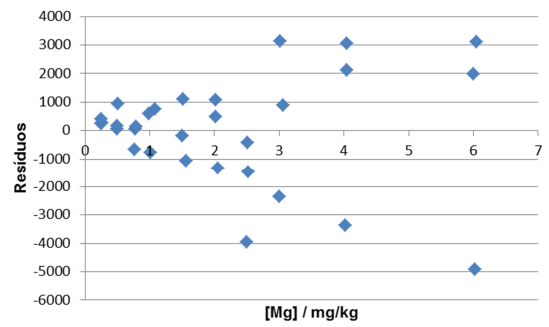
(a)



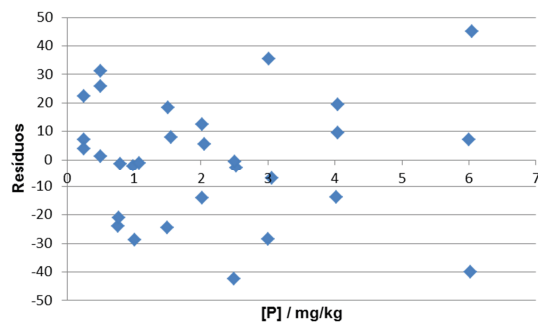
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 4.11 - Resíduos após regressão linear pelo MMQO para (a) Na, (b) K, (c) Ca, (d) Mg e (e) P.

4.4.2 Efeito de Matriz

Segundo o guia de validação do MAPA, ⁶⁰ efeito de matriz pode ser definido como “o estudo de seletividade que objetiva averiguar possíveis interferências causadas pelas diversas substâncias que compõe a matriz amostral, gerando basicamente, fenômenos de diminuição ou ampliação da resposta instrumental”.

Para se verificar a presença de efeito de matriz no método proposto, deve-se comparar estatisticamente, com certo nível de confiança, as inclinações das retas da curva de calibração com as obtidas pelo método de adição de padrão. Essa comparação foi realizada para algumas amostras selecionadas que representavam grupos das diferentes matérias-primas.

As leituras foram realizadas em triplicatas independentes, tanto para a curva de calibração, como para a curva de adição de padrão, sendo lidas as replicatas da curva de calibração primeiro, seguido da leitura das curvas de adição de padrão para cada replicata uma após a outra na seguinte ordem: A01 – A09 – A05 – A08 – A02 – A11 – A12 – A17 – A13.

Contudo, por problemas de repetitividade que serão discutidos mais adiante, cada replicata possuía sensibilidade diferente uma da outra, tanto para a curva de calibração, como para as curvas de adição de padrão. Isso impossibilitou a utilização de todas as replicatas para os cálculos estatísticos de comparação e, decidiu-se utilizar a terceira replicata da curva juntamente com as primeiras replicatas das curvas de adição de padrão. As comparações entre as inclinações foram feitas por testes-F e teste t com um nível de 95% de confiança.

Tabela 4.2 - Comparação entre as inclinações da curva analítica e curvas de adição de padrão para intensidade de Na

Amostra	Curva de Adição de Padrão	Curva Analítica	Efeito de Matriz
	$b \pm s_b$	$b \pm s_b$	
A01	110146,7 ± 4648,2		Sim
A02	165744,5 ± 1958,6		Sim
A05	208261,1 ± 10685,9		Sim
A08	199735,6 ± 31152,9		Sim
A09	191638,5 ± 28842,8	149950,5 ± 2460,1	Sim
A11	144192,9 ± 2453,8		Sim
A12	168583,2 ± 30701,2		Não
A13	122745,1 ± 2225,7		Sim
A17	130710,8 ± 3115,9		Sim
Ordem decrescente da sensibilidade			
A05, A08, A09, A12, A02, A11, A17, A13, A01			

Tabela 4.3 - Comparação entre as inclinações da curva analítica e curvas de adição de padrão para intensidade de K

Amostra	Curva de Adição de Padrão	Curva Analítica	Efeito de Matriz
	$b \pm s_b$	$b \pm s_b$	
A01	13481,67 ± 492,8		Sim
A02	6916,56 ± 239,1		Sim
A05	8046,71 ± 295,6		Sim
A08	6207,41 ± 343,0		Sim
A09	8494,12 ± 1280,5	18820,41 ± 675,1	Sim
A11	6465,26 ± 195,9		Sim
A12	6588,76 ± 218,8		Sim
A13	5677,60 ± 219,7		Sim
A17	5990,64 ± 130,9		Sim
Ordem decrescente da sensibilidade			
A01, A09, A05, A02, A12, A11, A08, A17, A13			

Tabela 4.4 - Comparação entre as inclinações da curva analítica e curvas de adição de padrão para intensidade de Ca

Amostra	Curva de Adição de Padrão	Curva Analítica	Efeito de Matriz
	$b \pm s_b$	$b \pm s_b$	
A01	2687536 \pm 38746,6		Sim
A02	1825755 \pm 14153,4		Sim
A05	1785069 \pm 33158		Sim
A08	1509896 \pm 67069,1		Sim
A09	1610638 \pm 238814	2404802 \pm 27790,49	Sim
A11	1808845 \pm 38382,1		Sim
A12	1713889 \pm 46629,1		Sim
A13	1677665 \pm 32917,1		Sim
A17	1744017 \pm 19205		Sim
Ordem decrescente da sensibilidade			
A01, A02, A11, A05, A17, A12, A13, A09, A08			

Tabela 4.5 -- Comparação entre as inclinações da curva analítica e curvas de adição de padrão para intensidade de Mg

Amostra	Curva de Adição de Padrão	Curva Analítica	Efeito de Matriz
	$b \pm sb$	$b \pm sb$	
A01	23699,71 \pm 270,1		Sim
A02	25968,89 \pm 438,5		Sim
A05	27576,74 \pm 257,6		Sim
A08	20987,06 \pm 1710,4		Sim
A09	21926,48 \pm 658,4	23971,99 \pm 205,6	Sim
A11	27207,73 \pm 661,2		Sim
A12	26065,91 \pm 460,0		Sim
A13	27826,43 \pm 1099,9		Sim
A17	23096,23 \pm 159,6		Sim
Ordem decrescente da sensibilidade			
A13, A05, A11, A12, A02, A01, A17, A09, A08			

Tabela 4.6 - Comparação entre as inclinações da curva analítica e curvas de adição de padrão para intensidade de P

Amostra	Curva de Adição de Padrão	Curva Analítica	Efeito de Matriz
	$b \pm s_b$	$b \pm s_b$	
A01	156,5 \pm 4,0		Sim
A02	303,5 \pm 28,4		Sim
A05	211,3 \pm 13,7		Não
A08	326,9 \pm 102,9		Sim
A09	117,6 \pm 19,7	201,7 \pm 4,3	Sim
A11	288,1 \pm 9,6		Sim
A12	265,2 \pm 13,1		Sim
A13	382,8 \pm 26,6		Sim
A17	215,8 \pm 9,5		Sim

Ordem decrescente da sensibilidade
A13, A08, A02, A11, A12, A17, A05, A01, A09

Como é possível perceber pelas Tabela 4.2 a 4.6, todas as amostras apresentaram efeito de matriz para todos os analitos, dentro de um nível de confiança de 95%, com exceção de duas A12 para o Na e A05 para o P. Contudo, como reportado anteriormente, houve um problema de repetitividade entre as replicatas e analisando o comportamento das inclinações das curvas de adição de padrão de cada analito pode-se supor que o motivo da falta de precisão se deve ao efeito de transporte das amostras no passar do tempo.

Ao analisar a ordem decrescente de inclinação para cada analito e comparar com a ordem de inserção das amostras encontra-se para cada analito um comportamento similar ao obtido pela Figura 4.3 (p.41), para um aumento no fluxo de aspiração. Ou seja, ao longo do tempo a aspiração se eleva ao ponto de interferir com a precisão da análise. Acredita-se que a aspiração das amostras de maneira aquecida combinada ao contato mecânico provocado pela bomba peristáltica, o polímero do tubo de aspiração de amostras se desgasta ao longo da análise. A confirmação dessa suspeita poderia ser feita pela adição de padrão interno para a correção de efeitos de transporte, o que não foi feito.

Como a ordem de grandeza das inclinações para cada analito são semelhantes entre sua curva analítica e as curvas de adição de padrão (com exceção do K), foi suposto ausência do efeito de matriz e se atribuiu aos resultados positivos para efeito de matriz dos testes estatísticos o problema de transporte da amostra. Assim, o procedimento de validação foi continuado pelo método de calibração externa e a verificação da existência do efeito de matriz foi feita pela avaliação da veracidade ao se comparar o método proposto com método normatizado e/ou Materiais de Referência.

4.4.3 Limites de Detecção e Quantificação

Segundo o guia de validação do MAPA ⁶⁰ e de diversos outros guias de validação (INMETRO, por exemplo) para se determinar o Limite de Detecção (LD) e o Limite de Quantificação (LQ) utiliza-se o branco de amostra. Contudo, como no método proposto a amostra é lida de forma direta e a curva é preparada em um simulacro de matriz, essa forma de se determinar o LD não é adequada. Assim, decidiu-se utilizar o cálculo da Curva Limite de Previsão (CLP) para se determinar tanto o LD e LQ do método para cada analito. ⁶¹

Para se determinar o LD e LQ pela CLP, realizam-se os seguintes passos:

- Plota-se em um mesmo gráfico a curva analítica e as curvas limites superior e inferior com confiança de 95%;
- O valor do intercepto da curva limite superior é substituído na equação da reta da curva analítica e da curva limite inferior.
- Os valores de “x” obtidos nas duas substituições acima mencionadas são respectivamente o LD e LQ

A Figura 4.12 apresenta a determinação gráfica dos valores de LD e LQ para os elementos estudados.

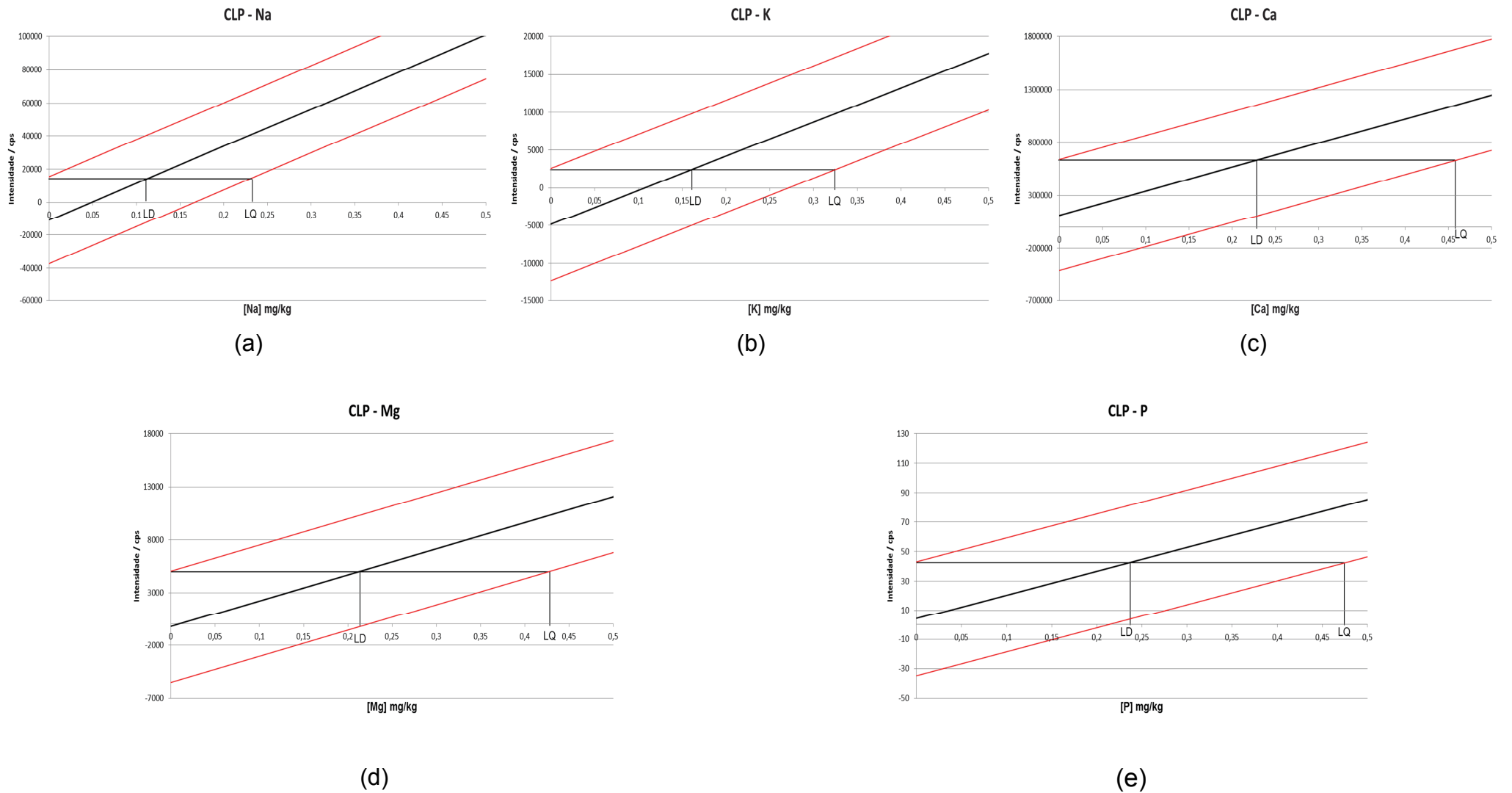


Figura 4.12 - Curvas Limites de Previsão para a determinação de LD e LQ para (a) Na, (b) K, (c) Ca, (d) Mg e (e) P.

Tabela 4.7 - Valores de LD e LQ em mg kg⁻¹ do método proposto

Analito	LD	LQ
Na	0,12	0,24
K	0,16	0,32
Ca	0,23	0,46
Mg	0,21	0,43
P	0,24	0,48

Os valores de LD e LQ apresentados pela Tabela 4.7 podem parecer elevados se comparados aos apresentados na Tabela 1.4 (p.21), que apresenta resultados de outros métodos propostos na literatura. Contudo, vale lembrar que como a determinação é direta, ou seja, sem diluição da amostra, os valores encontrados para tais limites são equivalentes, se não em alguns casos, melhores que desses outros métodos.

4.4.4 Veracidade

A veracidade pode ser definida como "a concordância entre a média de um número suficientemente grande de resultados de um ensaio e o valor de referência aceito convencionalmente como verdadeiro." ⁶⁰ Para se determinar a veracidade do método proposto foram feitas comparações com valores de Materiais de Referência Certificados (MRC) em dois níveis de concentração (2,5 e 5,0 mg kg⁻¹), amostras do 11º e 12º Programa Interlaboratorial de Biodiesel (PIB) da ANP, além da comparação entre os valores de concentrações da amostras obtidos pelo método ABNT NBR 15553 ⁴³, adotado pela resolução da ANP que define a qualidade do biodiesel²⁰

Tabela 4.8 - Tabela comparativa entre valores de concentração das amostras calculados pelo método proposto e método normalizado (n=5)

Amostra	[Na] ± s (mg/kg)		[K] ± s (mg/kg)		[Ca] ± s (mg/kg)		[Mg] ± s (mg/kg)		[P] ± s (mg/kg)	
	Método Proposto	ABNT NBR 15553	Método Proposto	ABNT NBR 15553	Método Proposto	ABNT NBR 15553	Método Proposto	ABNT NBR 15553	Método Proposto	ABNT NBR 15553
A01	< 0,24	< 0,49	< 0,32	< 1,01	< 0,46	< 0,49	< 0,43	< 0,49	2,06±0,28	1,95±0,53
A02	< 0,24	< 0,49	< 0,32	< 1,01	< 0,46	< 0,49	< 0,43	< 0,49	2,06±0,07	1,64±0,88
A03	< 0,24	< 0,49	< 0,32	< 1,01	< 0,46	< 0,49	< 0,43	< 0,49	2,09±0,38	1,2±0,3
A04	< 0,24	< 0,49	< 0,32	< 1,01	< 0,46	< 0,49	< 0,43	< 0,49	2,03±0,17	1,68±0,36
A05	< 0,24	< 0,49	< 0,32	< 1,01	< 0,46	< 0,49	< 0,43	< 0,49	2,07±0,27	1,36±0,65
A06	< 0,24	< 0,49	< 0,32	< 1,01	< 0,46	< 0,49	< 0,43	< 0,49	2,07±0,14	1,35±1,09
A07	< 0,24	< 0,49	< 0,32	< 1,01	< 0,46	< 0,49	< 0,43	< 0,49	2,06±0,19	1,61±0,54
A08	< 0,24	< 0,49	< 0,32	< 1,01	< 0,46	< 0,49	< 0,43	< 0,49	2,83±0,23	1,94±0,64
A09	< 0,24	< 0,49	< 0,32	< 1,01	< 0,46	< 0,49	< 0,43	< 0,49	2,22±0,54	1,44±0,59
A10	< 0,24	< 0,49	< 0,32	< 1,01	< 0,46	< 0,49	< 0,43	< 0,49	2,17±0,39	1,64±0,88
A11	< 0,24	< 0,49	< 0,32	< 1,01	< 0,46	< 0,49	< 0,43	< 0,49	2,13±0,12	1,64±0,83
A12	< 0,24	< 0,49	< 0,32	< 1,01	< 0,46	< 0,49	< 0,43	< 0,49	1,92±0,26	1,77±0,99
A13	< 0,24	< 0,49	< 0,32	< 1,01	< 0,46	< 0,49	< 0,43	< 0,49	2,18±0,12	1,66±0,42
A14	< 0,24	< 0,49	< 0,32	< 1,01	< 0,46	< 0,49	< 0,43	< 0,49	2,05±0,38	1,67±0,65
A15	< 0,24	< 0,49	< 0,32	< 1,01	< 0,46	< 0,49	< 0,43	< 0,49	3,15±0,15	2,49±1,06
A16	< 0,24	< 0,49	< 0,32	< 1,01	< 0,46	< 0,49	< 0,43	< 0,49	2,15±0,13	2,49±0,82
A17	< 0,24	< 0,49	< 0,32	< 1,01	< 0,46	< 0,49	< 0,43	< 0,49	2,06±0,18	1,97±1,03

A Tabela 4.8 apresenta a comparação entre os resultados obtidos pelo método proposto e o método normatizado. Nas amostras analisadas, apenas o P apresentou concentração superior ao limite de quantificação do método normatizado, que era de $1,01 \text{ mg kg}^{-1}$. No Anexo II são apresentadas as comparações estatísticas entre os valores de concentração e seus desvios-padrão para o método proposto e o método ABNT NBR 15553. Para tanto foram realizados teste-F e teste t para os valores obtidos pelas curvas de calibração externa com padrão interno e sem padrão interno, em um nível de confiança de 95%.

Apesar de apenas uma amostra apresentar valor de concentração calculada de fósforo estatisticamente diferente entre os métodos, agrupando-se as médias das concentrações de todas as amostras para cada método e comparando os dois valores entre si, em um teste t com 95% de nível de confiança, não existe diferença significativa entre os dois métodos para este analito.

Para verificar a veracidade dos demais analitos, juntamente com o fósforo, dois MRC's foram utilizados para comparar os valores certificados com os valores obtidos pelo método proposto. Outras duas amostras de programas interlaboratoriais também foram utilizadas para a verificação da veracidade. As comparações entre os resultados certificados ou de consenso com os valores de concentrações obtidos pelo método proposto estão apresentadas no Anexo II, e é possível perceber a boa concordância do método com os valores de referência.

4.4.5 Precisão

A precisão pode ser definida como sendo a estimativa da dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, ou padrões, em condições definidas. A repetitividade é o grau de concordância entre os resultados de medições sucessivas, e para o método proposto, ela apresentou valores sempre menores que 10%. O Anexo II apresenta os valores das precisões obtidas em comparação 'a MRC/MR, e todas elas estão satisfatórias.

5 CONCLUSÕES

Na análise de constituintes inorgânicos em biodiesel, o preparo de amostras é a etapa crítica de todo o processo analítico. O método proposto apresenta a possibilidade de se determinar Na, K, Ca, Mg e P em biodiesel sem qualquer preparo da amostra, sendo a amostra inserida diretamente em um ICP OES. Essa ausência de pré-tratamento garante agilidade na rotina de análise e redução significativa na contaminação da amostra, risco habitual quando se faz qualquer preparo. Além disso, analisar diretamente a amostra confere maior exatidão ao método, pois não há qualquer tipo de diluição.

Após a realização de ensaios visando maximizar a resposta analítica de cada elemento, foram definidas condições ótimas para análise. Dentre elas, destaca-se a inserção da amostra a uma temperatura de 50 °C, o que reduz a viscosidade do biodiesel e a diferença dessa propriedade físico-química entre cada amostra. O ajuste de viscosidade foi crítico para melhor nebulização da amostra no ICP OES, garantindo precisão adequada nas medidas.

A presença do padrão interno de ítrio na curva analítica não se viu necessária, sendo dispensável sua utilização. Contudo, sua ausência no preparo do método de adição de padrão não permitiu garantir medidas repetitivas entre as replicatas, além de poder confirmar a suspeita de alteração na taxa de aspiração devido ao desgaste, provocado pela temperatura, do polímero utilizado na bomba peristáltica, que aparentemente explica o comportamento de cada analito.

Considerando a ausência de efeito de matriz, as amostras foram quantificadas pela curva preparada em oleato de metila e os valores obtidos são concordantes com as concentrações determinadas pelo método normatizado. A utilização de MRC's e MR's ratifica a veracidade do método proposto após realizações de testes estatísticos com níveis de confiança de 95%. As linearidades se mostraram satisfatórias com $R^2 > 0,99$, bem como a precisão. Foram determinados LD's menores do que 0,24 indicando boa detecção do método.

REFERÊNCIAS

- 1 SIDDIQUEE, M. N.; ROHANI, S. Lipid extraction and biodiesel production from municipal sewage sludges: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 2, p. 1067-1072, 2011. ISSN 1364-0321. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032110003989> >.
- 2 LEUNG, D. Y.; WU, X.; LEUNG, M. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied energy**, v. 87, n. 4, p. 1083-1095, 2010. ISSN 0306-2619. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261909004346> >.
- 3 KNOTHE, G. "Designer" biodiesel: optimizing fatty ester composition to improve fuel properties†. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 2, p. 1358-1364, 2008. ISSN 0887-0624.
- 4 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**, v. 17, n. 3, p. 232-235, 2002.
- 5 CHAVES, E. S. et al. Determination of trace elements in biodiesel and vegetable oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry following alcohol dilution. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 66, n. 9, p. 733-739, 2011. ISSN 0584-8547.
- 6 MONTEIRO, M. R. et al. Critical review on analytical methods for biodiesel characterization. **Talanta**, v. 77, n. 2, p. 593-605, 2008. ISSN 0039-9140. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914008005055> >.
- 7 TAT, M. E.; VAN GERPEN, J. H. The kinematic viscosity of biodiesel and its blends with diesel fuel. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 76, n. 12, p. 1511-1513, 1999. ISSN 0003-021X.
- 8 KNOTHE, G. Biodiesel and renewable diesel: a comparison. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 36, n. 3, p. 364-373, 2010. ISSN 0360-1285. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360128509000677> >.

- ⁹ KORN, M. D. G. A. et al. Atomic spectrometric methods for the determination of metals and metalloids in automotive fuels—a review. **Talanta**, v. 73, n. 1, p. 1-11, 2007. ISSN 0039-9140. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914007002172> >.
- ¹⁰ GUI, M. M.; LEE, K.; BHATIA, S. Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock. **Energy**, v. 33, n. 11, p. 1646-1653, 2008. ISSN 0360-5442.
- ¹¹ SINGH, S.; SINGH, D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 1, p. 200-216, 2010. ISSN 1364-0321. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032109001695> >.
- ¹² WYATT, V. T. et al. Fuel properties and nitrogen oxide emission levels of biodiesel produced from animal fats. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 82, n. 8, p. 585-591, 2005. ISSN 0003-021X.
- ¹³ ALPTEKIN, E.; CANAKCI, M. Optimization of pretreatment reaction for methyl ester production from chicken fat. **Fuel**, v. 89, n. 12, p. 4035-4039, 2010. ISSN 0016-2361.
- ¹⁴ PINTO, A. C. et al. Biodiesel: an overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 6B, p. 1313-1330, 2005. ISSN 0103-5053.
- ¹⁵ LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.
- ¹⁶ NELSON, L. A.; FOGLIA, T. A.; MARMER, W. N. Lipase-catalyzed production of biodiesel. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 73, n. 9, p. 1191-1195, 1996. ISSN 0003-021X.
- ¹⁷ CANACKI, M.; VAN GERPEN, J. Biodiesel production via acid catalysis. **Transactions of the American Society of Agricultural Engineers**, v. 42, p. 1203-1210, 1999.

- 18 DEMIRBAŞ, A.; KARA, H. New options for conversion of vegetable oils to alternative fuels. **Energy Sources, Part A**, v. 28, n. 7, p. 619-626, 2006. ISSN 1556-7036.
- 19 BRASIL. **LEI Nº 11.097, DE 13 DE JANEIRO DE 2005.**
- 20 ANP. **Resolução ANP nº 45, de 25 de agosto de 2014.**
- 21 BRASIL. **LEI Nº 13.033, DE 24 DE SETEMBRO DE 2014.**
- 22 <http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/biodiesel/pnpb.html>. Acesso em: 23/01/2015.
- 23 <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/legislacao/legislacao-biodiesel.htm>. Acesso em: 23/01/2015.
- 24 ANP. **Boletim Mensal do Biodiesel - Dezembro de 2014** 2014.
- 25 LEPRI, F. G. et al. Determination of trace elements in vegetable oils and biodiesel by atomic spectrometric techniques—a review. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 46, n. 3, p. 175-206, 2011. ISSN 0570-4928.
- 26 CHAVES, E. S. et al. Metals and phosphorus determination in vegetable seeds used in the production of biodiesel by ICP OES and ICP-MS. **Microchemical Journal**, v. 96, n. 1, p. 71-76, 2010. ISSN 0026-265X.
- 27 SÁNCHEZ, R. et al. Metal and metalloid determination in biodiesel and bioethanol. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 30, n. 1, p. 64-101, 2015.
- 28 DE QUADROS, D. P. et al. Contaminantes em Biodiesel e Controle de Qualidade. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 5, p. 376-384, 2011. ISSN 1984-6835.

- 29 ACHTEN, W. et al. < i> *Jatropha*</i> bio-diesel production and use. **Biomass and bioenergy**, v. 32, n. 12, p. 1063-1084, 2008. ISSN 0961-9534. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953408000767> >.
- 30 DE JESUS, A.; SILVA, M. M.; VALE, M. G. R. The use of microemulsion for determination of sodium and potassium in biodiesel by flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 74, n. 5, p. 1378-1384, 2008. ISSN 0039-9140. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003991400700642X> >.
- 31 DOS SANTOS, E. J. et al. Simultaneous determination of Ca, P, Mg, K and Na in biodiesel by axial view inductively coupled plasma optical emission spectrometry with internal standardization after multivariate optimization. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 22, n. 10, p. 1300-1303, 2007.
- 32 QUADROS, D. P. et al. A simple and fast procedure for the determination of Al, Cu, Fe and Mn in biodiesel using high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 66, n. 5, p. 373-377, 2011. ISSN 0584-8547. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0584854711000656> >.
- 33 CHAVES, E. S. et al. Determination of Co, Cu, Fe, Mn, Ni and V in diesel and biodiesel samples by ETV-ICP-MS. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 10, n. 10, p. 1211-1216, 2008.
- 34 GERPEN, J. V. Biodiesel processing and production. **Fuel processing technology**, v. 86, n. 10, p. 1097-1107, 2005. ISSN 0378-3820. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382004001924> >.
- 35 GIBSON, B. et al. Atomic spectrometry update. Review of advances in the analysis of metals, chemicals and functional materials. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 29, n. 11, p. 1969-2021, 2014.
- 36 CALAND, L. B. D.; SILVEIRA, E. L. C.; TUBINO, M. Determination of sodium, potassium, calcium and magnesium cations in biodiesel by ion chromatography. **Analytica chimica acta**, v. 718, p. 116-120, 2012. ISSN 0003-2670.

- 37 ZEZZA, T. R. C.; CASTILHO, M. D. S.; STRADIOTTO, N. R. Determination of phosphorus in biodiesel using 1: 12 phosphomolybdic modified electrode by cyclic voltammetry. **Fuel**, v. 95, p. 15-18, 2012. ISSN 0016-2361.
- 38 SANTOS, A. L. et al. Electrochemical determination of inorganic contaminants in automotive fuels. **Electroanalysis**, v. 24, n. 8, p. 1681-1691, 2012. ISSN 1521-4109.
- 39 PINTO, P. C.; SARAIVA, M.; LIMA, J. L. A flow sampling strategy for the analysis of oil samples without pre-treatment in a sequential injection analysis system. **Analytica chimica acta**, v. 555, n. 2, p. 377-383, 2006. ISSN 0003-2670.
- 40 EN. **BS 14108: Fatty Acid Methyl Esters (FAME). Determination of Sodium Content by Atomic Absorption Spectrometry** 2003.
- 41 _____ **BS 14109: Fat and oil derivatives, Fatty acid methyl esters (FAME)** 2003.
- 42 _____ **BS 14538: Fat and Oil Derivates-Fatty Acid Methyl Esters (FAME)-Determination of Ca, K, Mg and Na Contents by Optical Emission Spectral Analysis with Inductively Coupled Plasma (ICP OES)** 2006.
- 43 ABNT. **NBR 15553 - Produtos derivados de gorduras e óleos - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação dos teores de cálcio, magnésio, sódio, fósforo e potássio por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICPOES):** 1-5 p. 2008.
- 44 EN. **BS 14107, Fatty Acid Methyl Esters (FAME). Determination of phosphorous content by inductively coupled plasma (ICP) emission spectrometry** 2003.
- 45 CALIXTO DE CAMPOS, R.; REIS DOS SANTOS, H.; GRINBERG, P. Determination of copper, iron, lead and nickel in gasoline by electrothermal atomic absorption spectrometry using three-component solutions. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 57, n. 1, p. 15-28, 2002. ISSN 0584-8547. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0584854701003627> >.
- 46 SKOOG, D. et al. Fundamentos de Química Analítica, Editora Thomson, tradução da 8ª edição, 2006. **Skoog, DA**, p. 0-50,

- 47 REGINA LOPES DE MAGALHÃES, M. et al. Dissolution in Ethanol as a Sample Preparation Procedure for Determination of Metals in Biodiesel by FAAS. **Current Analytical Chemistry**, v. 10, n. 1, p. 166-171, 2014. ISSN 1573-4110.
- 48 PELIZZETTI, E.; PRAMAURO, E. Analytical applications of organized molecular assemblies. **Analytica Chimica Acta**, v. 169, p. 1-29, 1985. ISSN 0003-2670.
- 49 DE SOUZA, R. M.; LEOCADIO, L. G.; DA SILVEIRA, C. L. P. ICP OES simultaneous determination of Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, and P in biodiesel by axial and radial inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. **Analytical Letters**, v. 41, n. 9, p. 1615-1622, 2008. ISSN 0003-2719.
- 50 RAPOSO, J. D.; COSTA, L. M.; BARBEIRA, P. J. S. Simultaneous Determination of Na, K and Ca in Biodiesel by Flame Atomic Emission Spectrometry. **J. Braz. Chem. Soc**, v. 26, n. 1, p. 147-155, 2015.
- 51 ANDRADE KORN, M. D. G. et al. Sample preparation for the determination of metals in food samples using spectroanalytical methods—a review. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 43, n. 2, p. 67-92, 2008. ISSN 0570-4928.
- 52 SNEDDON, J. et al. Sample preparation of solid samples for metal determination by atomic spectroscopy—An overview and selected recent applications. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 41, n. 1, p. 1-14, 2006. ISSN 0570-4928.
- 53 EKANEM, E.; LORI, J.; THOMAS, S. Ashing procedure for the determination of metals in petroleum fuels. **Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia**, v. 12, n. 1, p. 9-16, 1998. ISSN 1011-3924.
- 54 DE OLIVEIRA, A. P. et al. Determination of sodium in biodiesel by flame atomic emission spectrometry using dry decomposition for the sample preparation. **Fuel**, v. 88, n. 4, p. 764-766, 2009. ISSN 0016-2361. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236108003980>>.
- 55 KORN, M. G. A. et al. Evaluation of digestion procedures for simultaneous determination of Ca, P, Mg, K and Na in biodiesel by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, n.

12, p. 2278-2284, 2010. ISSN 0103-5053. Disponível em: <
http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-50532010001200015&lng=en&nrm=iso&tlng=en>.

- 56 LYRA, F. H. et al. Direct determination of phosphorus in biodiesel samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry using a solid sampling accessory. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 24, n. 9, p. 1262-1266, 2009.
- 57 FERREIRA, C. C. **Determinação Direta e Simultânea de Sódio, Potássio e Cálcio por Espectrometria de Emissão Atômica em Chama**. 2013. 99 (Mestrado). Departamento de Química - ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais
- 58 GROSSER, Z.; DAVIDOWSKI, L.; WEE, P. The analysis of biodiesel for inorganic contaminants including sulfur by ICP-OES. **Net, Shelton, CT USA. Application Note, PerkinElmer, Inc**, 2009.
- 59 SAROJAM, P. Quality control of biofuels using an inductively coupled plasma optical emission spectrophotometer (ICP-OES) for metals determination. **PerkinElmer Application Note, 008435B-01**, 2009.
- 60 BRASIL. **Manual de Garantia da Qualidade Analítica**. MAPA, M. D. A. P. E. A.-. 227 p. 2011.
- 61 MEIER, P. C.; ZÜND, R. E. **Statistical methods in analytical chemistry**. John Wiley & Sons, 2005. ISBN 0471726117.
- 62 RAMÍREZ VERDUZCO, L. F. Density and viscosity of biodiesel as a function of temperature: empirical models. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 19, p. 652-665, 2013. ISSN 1364-0321.
- 63 WEIR, D.; BLADES, M. Characteristics of an inductively coupled argon plasma operating with organic aerosols. Part 1. Spectral and spatial observations. **J. Anal. At. Spectrom.**, v. 9, n. 12, p. 1311-1322, 1994. ISSN 1364-5544.
- 64 EBDON, L.; EVANS, E. H. **An introduction to analytical atomic spectrometry**. John Wiley & Sons, 1998. ISBN 0471974188.

- 65 WELZ, B. **Atomic absorption spectroscopy**. 3 rd. Wiley, 1999.
- 66 BROWNER, R. F.; CANALS, A.; HERNANDIS, V. Effect of analyte and solvent transport on signal intensities in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 47, n. 5, p. 659-673, 1992. ISSN 0584-8547. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/058485479280060T> >.
- 67 HAUSER, P.; BLADES, M. Atomization of organic compounds in the inductively coupled plasma. **Applied spectroscopy**, v. 42, n. 4, p. 595-598, 1988.
- 68 WALLACE, G. F. Some considerations on the selection of an internal standard for ICP emission spectrometry. **Atomic spectroscopy**, v. 5, n. 1, p. 5-9, 1984. ISSN 0195-5373.
- 69 GROTTI, M.; MAGI, E.; LEARDI, R. Selection of internal standards in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry by principal component analysis. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 18, n. 3, p. 274-281, 2003.
- 70 IVALDI, J. C.; TYSON, J. F. Real-time internal standardization with an axially-viewed inductively coupled plasma for optical emission spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 51, n. 12, p. 1443-1450, 1996. ISSN 0584-8547. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0584854796015479> >.
- 71 ROMERO, X.; POUSSEL, E.; MERMET, J. Influence of the operating conditions on the efficiency of internal standardization in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 52, n. 4, p. 487-493, 1997. ISSN 0584-8547. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S058485479601600X> >.

ANEXO II

Tabela II.1 - Comparação entre o valor médio medido pela intensidade e Na para MRC com valor certificado e verificação da respectiva precisão

Teste da Veracidade por MRC - Na								Veracidade	Não Adequada
MRC/MR	μ	σ_{mrc}	x	Média	s^2	σ_d			
5,0 ppm			5,27						
5,0 ppm			5,48						
5,0 ppm	5,0	0,05	5,43	5,43	0,013	0,07	108,55%		
5,0 ppm			5,33						
5,0 ppm			5,47						
5,0 ppm			5,59						

Precisão		
σ_{wo}	χ_c^2	$\chi_{decisão}^2$
0,5	0,052	2,51
Precisão Requerida		

Tabela II.2 - Comparação entre o valor médio medido pela razão da intensidade Na/Y para MRC com valor certificado e verificação da precisão

Teste da Veracidade por MRC - Na/Y							
MRC/MR	μ	σ_{mrc}	x	Média	s^2	σ_d	Veracidade
5,0 ppm			5,31				
5,0 ppm	5,0	0,05	4,94	5,09	0,04	0,12	101,88%
5,0 ppm			5,03				

Adequada

Precisão		
σ_{wo}	χ_c^2	$\chi_{decisão}^2$
0,5	0,15	3,91
Precisão Requerida		

Tabela II.3 -Comparação entre o valor médio medido pela intensidade de Na para MR's com valor de referência e verificação da precisão para cada MR

Teste da Veracidade por MR - Na								Adequada
MRC/MR	μ	σ_{mrc}	x	Média	s^2	σ_d	Veracidade	
11 PIB			3,79					
11 PIB	3,2	0,7	3,87	3,9	0,01	0,7	120,92%	
11 PIB			3,95					

Precisão		
σ_{wo}	χ_c^2	$\chi_{decisão}^2$
0,32	0,057	3,91
Precisão Requerida		

Teste da Veracidade por MR - Na								Adequada
MRC/MR	μ	σ_{mrc}	x	Média	s^2	σ_d	Veracidade	
12 PIB			0,99					
12 PIB	1,4	0,3	1,01	1,0	0,00004	0,3	71,36%	
12 PIB			1,00					

Precisão		
σ_{wo}	χ_c^2	$\chi_{decisão}^2$
0,14	0,0021	3,91
Precisão Requerida		

Tabela II.4 - Comparação entre o valor médio medido pela intensidade e K para MRC com valor certificado e verificação da respectiva precisão

Teste da Veracidade com MRC - K							
MRC/MR	μ	σ_{mrc}	x	Média	s^2	σ_d	Veracidade
2,5 ppm			2,57				
2,5 ppm			2,57				
2,5 ppm	2,7	0,027	2,46	2,41	0,02	0,06	89,28%
2,5 ppm			2,32				
2,5 ppm			2,30				
2,5 ppm			2,24				

Não Adequada**Precisão**

σ_{wo}	χ_c^2	$\chi_{decisão}^2$
0,27	0,28	2,52

Precisão Requerida

Teste da Veracidade com MRC - K							
MRC/MR	μ	σ_{mrc}	x	Média	s^2	σ_d	Veracidade
5,0 ppm			5,13				
5,0 ppm			5,10				
5,0 ppm	5,0	0,05	4,89	5,05	0,010	0,06	101,08%
5,0 ppm			5,15				
5,0 ppm			5,07				
5,0 ppm			4,98				

Adequada**Precisão**

σ_{wo}	χ_c^2	$\chi_{decisão}^2$
0,5	0,038	2,52

Precisão Requerida

Tabela II.5 - Comparação entre o valor médio medido pela razão da intensidade K/Y para MRC com valor certificado e verificação da precisão

Teste da Veracidade com MRC - K/Y								Não Adequada
MRC/MR	μ	σ_{mrc}	x	Média	s^2	σ_d	Veracidade	
2,5 ppm			2,40					
2,5 ppm	2,7	0,027	2,20	2,2	0,019	0,08	83,12%	
2,5 ppm			2,13					

Precisão		
σ_{wo}	χ_c^2	$\chi_{decisão}^2$
0,27	0,26	3,91

Precisão Requerida

Teste da Veracidade com MRC - K/Y								Adequada
MRC/MR	μ	σ_{mrc}	x	Média	s^2	σ_d	Veracidade	
5,0 ppm			5,13					
5,0 ppm	5,0	0,05	4,60	4,7	0,12	0,2	94,85%	
5,0 ppm			4,50					

Precisão		
σ_{wo}	χ_c^2	$\chi_{decisão}^2$
0,5	0,46	3,91

Precisão Requerida

Tabela II.6 - Comparação entre o valor médio medido pela intensidade de K para MR's com valor de referência e verificação da precisão para cada MR

Teste da Veracidade com MR - K							
MRC/MR	μ	σ_{mrc}	x	Média	s^2	σ_d	Veracidade
11 PIB			2,79				
11 PIB	3,0	0,6	2,75	2,7	0,004	0,6	91,20%
11 PIB			2,67				

Adequada**Precisão**

σ_{wo}	χ_c^2	$\chi_{decisão}^2$
0,3	0,04	3,91

Precisão Requerida

Teste da Veracidade com MR - K							
MRC/MR	μ	σ_{mrc}	x	Média	s^2	σ_d	Veracidade
12 PIB			1,56				
12 PIB	1,4	0,3	1,56	1,5	0,001	0,3	110,21%
12 PIB			1,51				

Adequada**Precisão**

σ_{wo}	χ_c^2	$\chi_{decisão}^2$
0,14	0,05	3,91

Precisão Requerida

Tabela II.7 - Comparação entre o valor médio medido pela intensidade e Ca para MRC com valor certificado e verificação da respectiva precisão

Teste da Veracidade com MRC - Ca							
MRC/MR	μ	σ_{mrc}	x	Média	s^2	σ_d	Veracidade
2,5 ppm			2,59				
2,5 ppm			2,47				
2,5 ppm	2,5	0,025	2,25	2,37	0,03	0,08	94,66%
2,5 ppm			2,46				
2,5 ppm			2,35				
2,5 ppm			2,09				
Precisão							
σ_{wo} χ_c^2 $\chi_{decisão}^2$							
0,25 0,51 2,52							
Precisão Requerida							
Teste da Veracidade com MRC - Ca							
MRC/MR	μ	σ_{mrc}	x	Média	s^2	σ_d	Veracidade
5,0 ppm			5,27				
5,0 ppm			5,00				
5,0 ppm	5,0	0,05	4,63	4,95	0,09	0,13	99,02%
5,0 ppm			5,28				
5,0 ppm			4,95				
5,0 ppm			4,57				
Precisão							
σ_{wo} χ_c^2 $\chi_{decisão}^2$							
0,5 0,37 2,52							
Precisão Requerida							

Tabela II.8 - Comparação entre o valor médio medido pela razão da intensidade Ca/Y para MRC com valor certificado e verificação da precisão

Teste da Veracidade com MRC - Ca/Y							
MRC/MR	μ	σ_{mrc}	x	Média	s^2	σ_d	Veracidade
2,5 ppm			2.53				
2,5 ppm	2.5	0.025	2.45	2.5	0.002	0.04	99.01%
2,5 ppm			2.44				

Adequada**Precisão**

σ_{wo}	χ_c^2	$\chi_{decisão}^2$
0.25	0.04	3.91

Precisão Requerida

Teste da Veracidade com MRC - Ca/Y							
MRC/MR	μ	σ_{mrc}	x	Média	s^2	σ_d	Veracidade
5,0 ppm			5.11				
5,0 ppm	5.0	0.05	4.89	5.0	0.01	0.1	99.42%
5,0 ppm			4.92				

Adequada**Precisão**

σ_{wo}	χ_c^2	$\chi_{decisão}^2$
0.5	0.06	3.91

Precisão Requerida

Tabela II.9 - Comparação entre o valor médio medido pela intensidade de Ca para MR's com valor de referência e verificação da precisão para cada MR

Teste da Veracidade com MR - Ca								Adequada
MRC/MR	μ	σ_{mrc}	x	Média	s^2	σ_d	Veracidade	
11 PIB			2.52					
11 PIB	3.0	0.4	2.61	2.6	0.01	0.4	86.90%	
11 PIB			2.68					

Precisão		
σ_{wo}	χ_c^2	$\chi_{decisão}^2$
0.3	0.07	3.91

Precisão Requerida

Teste da Veracidade com MR - Ca								Adequada
MRC/MR	μ	σ_{mrc}	x	Média	s^2	σ_d	Veracidade	
12 PIB			1.63					
12 PIB	1.5	0.3	1.69	1.7	0.002	0.3	112.04%	
12 PIB			1.72					

Precisão		
σ_{wo}	χ_c^2	$\chi_{decisão}^2$
0.15	0.08	3.91

Precisão Requerida

Tabela II.10 - Comparação entre o valor médio medido pela intensidade e Mg para MRC com valor certificado e verificação da respectiva precisão

Teste da Veracidade com MRC - Mg							
MRC/MR	μ	σ_{mrc}	x	Média	s^2	σ_d	Veracidade
2,5 ppm			2,42				
2,5 ppm			2,73				
2,5 ppm	2,5	0,025	2,89	2,62	0,04	0,09	104,83%
2,5 ppm			2,36				
2,5 ppm			2,62				
2,5 ppm			2,70				
Precisão							
σ_{wo}	χ_c^2	$\chi_{decisão}^2$					
0,25	0,64	2,52					
Precisão Requerida							
Teste da Veracidade com MRC - Mg							
MRC/MR	μ	σ_{mrc}	x	Média	s^2	σ_d	Veracidade
5,0 ppm			4,66				
5,0 ppm			5,18				
5,0 ppm	5,0	0,05	5,41	5,15	0,13	0,15	102,97%
5,0 ppm			4,78				
5,0 ppm			5,32				
5,0 ppm			5,54				
Precisão							
σ_{wo}	χ_c^2	$\chi_{decisão}^2$					
0,5	0,51	2,52					
Precisão Requerida							

Tabela II.11 - Comparação entre o valor médio medido pela razão da intensidade Mg/Y para MRC com valor certificado e verificação da precisão

Teste da Veracidade com MRC - Mg/Y							
MRC/MR	μ	σ_{mrc}	x	Média	s^2	σ_d	Veracidade
2,5 ppm			2,63				
2,5 ppm	2,5	0,025	2,55	2,6	0,002	0,04	102,92%
2,5 ppm			2,54				

Adequada

Precisão		
σ_{wo}	χ_c^2	$\chi_{decisão}^2$
0,25	0,03	3,91

Precisão Requerida

Teste da Veracidade com MRC - Mg/Y							
MRC/MR	μ	σ_{mrc}	x	Média	s^2	σ_d	Veracidade
5,0 ppm			5,16				
5,0 ppm	5,0	0,05	4,96	5,0	0,01	0,1	100,91%
5,0 ppm			5,01				

Adequada

Precisão		
σ_{wo}	χ_c^2	$\chi_{decisão}^2$
0,5	0,04	3,91

Precisão Requerida

Tabela II.12 - Comparação entre o valor médio medido pela intensidade de Mg para MR's com valor de referência e verificação da precisão para cada MR

Teste da Veracidade com MR - Mg								Adequada
MRC/MR	μ	σ_{mrc}	x	Média	s^2	σ_d	Veracidade	
11 PIB			2,75					
11 PIB	3,0	0,3	2,89	2,9	0,01	0,3	95,06%	
11 PIB			2,92					

Precisão		
σ_{wo}	χ_c^2	$\chi_{decisão}^2$
0,3	0,09	3,91

Precisão Requerida

Teste da Veracidade com MR - Mg								Adequada
MRC/MR	μ	σ_{mrc}	x	Média	s^2	σ_d	Veracidade	
12 PIB			1,03					
12 PIB	1,3	0,2	1,07	1,1	0,001	0,2	82,18%	
12 PIB			1,10					

Precisão		
σ_{wo}	χ_c^2	$\chi_{decisão}^2$
0,13	0,07	3,91

Precisão Requerida

Tabela II.13 - Comparação entre o valor médio medido pela intensidade de P para MRC com valor certificado e verificação da respectiva precisão

Teste da Veracidade com MRC - P								Não Adequada
MRC/MR	μ	σ_{mrc}	x	Média	s^2	σ_d	Veracidade	
2,5 ppm			3,04					
2,5 ppm			3,30					
2,5 ppm	2,8	0,028	3,37	3,28	0,02	0,07	117,11%	
2,5 ppm			3,16					
2,5 ppm			3,32					
2,5 ppm			3,48					
Precisão								
σ_{wo}	χ_c^2	$\chi_{decisão}^2$						
0,28	0,31	2,52						
Precisão Requerida								
Teste da Veracidade com MRC - P								Adequada
MRC/MR	μ	σ_{mrc}	x	Média	s^2	σ_d	Veracidade	
5,0 ppm			4,68					
5,0 ppm			4,94					
5,0 ppm	5,0	0,05	5,03	4,99	0,04	0,10	99,84%	
5,0 ppm			4,88					
5,0 ppm			5,21					
5,0 ppm			5,22					
Precisão								
σ_{wo}	χ_c^2	$\chi_{decisão}^2$						
0,5	0,17	2,52						
Precisão Requerida								

Tabela II.14 - Comparação entre o valor médio medido pela razão da intensidade P/Y para MRC com valor certificado e verificação da precisão

Teste da Veracidade com MRC - P/Y								Não Adequada
MRC/MR	μ	σ_{mrc}	x	Média	s^2	σ_d	Veracidade	
2,5 ppm			3,29					
2,5 ppm	2,8	0,028	3,18	3,3	0,005	0,05	116,41%	
2,5 ppm			3,31					

Precisão		
σ_{wo}	χ_c^2	$\chi_{decisão}^2$
0,28	0,06	3,91

Precisão Requerida

Teste da Veracidade com MRC - P/Y								Não Adequada
MRC/MR	μ	σ_{mrc}	x	Média	s^2	σ_d	Veracidade	
2,5 ppm			3,29					
2,5 ppm	2,8	0,028	3,18	3,3	0,005	0,05	116,41%	
2,5 ppm			3,31					

Precisão		
σ_{wo}	χ_c^2	$\chi_{decisão}^2$
0,5	0,04	3,91

Precisão Requerida

Tabela II.15 - Comparação entre o valor médio medido pela intensidade de P para MR's com valor de referência e verificação da precisão para cada MR

Teste da Veracidade com MR - P								Adequada
MRC/MR	μ	σ_{mrc}	x	Média	s^2	σ_d	Veracidade	
11 PIB			2,64					
11 PIB	2,9	1,2	2,76	2,8	0,05	1,2	97,23%	
11 PIB			3,06					

Precisão		
σ_{wo}	χ_c^2	$\chi_{decisão}^2$
0,29	0,56	3,91
Precisão Requerida		

Teste da Veracidade com MR - P								Não Adequada
MRC/MR	μ	σ_{mrc}	x	Média	s^2	σ_d	Veracidade	
12 PIB			2,96					
12 PIB	1,3	0,2	3,21	3,2	0,04	0,2	244,28%	
12 PIB			3,35					

Precisão		
σ_{wo}	χ_c^2	$\chi_{decisão}^2$
0,13	2,32	3,91
Precisão Requerida		

Tabela II.16 – Comparativo entre o método proposto e método normalizado das médias das concentrações calculadas pelas intensidades de P de cada amostra.

Amostra	Método Oleato			ABNT NBR 15553			Testes de Hipóteses						
	Média	Desv. Pad.	n	Média	Desv. Pad.	n	F _{calc}	F _{tab}	Variâncias	t _{calc}	GL	t _{tab}	Médias
A01	2,06	0,28	3	1,95	0,53	3	3,50	9,28	Iguais	0,25	4	2,13	Iguais
A02	2,06	0,07	3	1,64	0,88	3	142,33	9,28	Diferentes	0,83	2,06	2,92	Iguais
A03	2,09	0,38	3	1,20	0,30	3	1,55	9,28	Iguais	2,62	4	2,13	Diferentes
A04	2,03	0,17	3	1,68	0,36	3	4,18	9,28	Iguais	1,23	4	2,13	Iguais
A05	2,07	0,27	3	1,36	0,65	3	6,06	9,28	Iguais	1,42	4	2,13	Iguais
A06	2,07	0,14	3	1,35	1,09	3	63,61	9,28	Diferentes	1,13	2,13	2,92	Iguais
A07	2,06	0,19	3	1,61	0,54	3	8,11	9,28	Iguais	1,10	4	2,13	Iguais
A08	2,83	0,23	3	1,94	0,64	3	7,77	9,28	Iguais	1,84	4	2,13	Iguais
A09	2,22	0,54	3	1,44	0,59	3	1,19	9,28	Iguais	1,38	4	2,13	Iguais
A10	2,17	0,39	3	1,64	0,88	3	5,09	9,28	Iguais	0,78	4	2,13	Iguais
A11	2,13	0,12	3	1,64	0,83	3	51,02	9,28	Diferentes	1,02	2,16	2,92	Iguais
A12	1,92	0,26	3	1,77	0,99	3	14,15	9,28	Diferentes	0,25	2,56	2,92	Iguais
A13	2,18	0,12	3	1,66	0,42	3	11,72	9,28	Diferentes	2,04	2,68	2,92	Iguais
A14	2,05	0,38	3	1,67	0,65	3	2,96	9,28	Iguais	0,71	4	2,13	Iguais
A15	3,15	0,15	3	2,49	1,06	3	51,78	9,28	Diferentes	1,08	2,15	2,92	Iguais
A16	2,15	0,13	3	2,49	0,82	3	41,55	9,28	Diferentes	0,69	2,19	2,92	Iguais
A17	2,06	0,18	3	1,97	1,03	3	33,09	9,28	Diferentes	0,15	2,24	2,92	Iguais

Tabela II.17 - Comparativo entre o método proposto e método normalizado das médias das concentrações calculadas pela razão das intensidade de P/Y de cada amostra.

Amostra	Método Oleato			ABNT NBR 15553			Testes de Hipóteses						
	Média	Desv. Pad.	n	Média	Desv. Pad.	n	F _{calc}	F _{tab}	Variâncias	t _{calc}	GL	t _{tab}	Médias
A01	2,13	0,18	3	1,95	0,53	3	8,48	9,28	Iguais	0,46	4,00	2,13	Iguais
A02	2,10	0,09	3	1,64	0,88	3	100,61	9,28	Diferentes	0,90	2,08	2,92	Iguais
A03	2,07	0,18	3	1,20	0,30	3	2,67	9,28	Iguais	3,50	4,00	2,13	Diferentes
A04	2,06	0,15	3	1,68	0,36	3	5,27	9,28	Iguais	1,39	4,00	2,13	Iguais
A05	2,06	0,03	3	1,36	0,65	3	521,47	9,28	Diferentes	1,85	2,02	2,92	Iguais
A06	2,05	0,19	3	1,35	1,09	3	33,10	9,28	Diferentes	1,10	2,24	2,92	Iguais
A07	1,98	0,19	3	1,61	0,54	3	8,63	9,28	Iguais	0,90	4,00	2,13	Iguais
A08	2,63	0,11	3	1,94	0,64	3	33,62	9,28	Diferentes	1,83	2,24	2,92	Iguais
A09	2,19	0,05	3	1,44	0,59	3	143,22	9,28	Diferentes	2,18	2,06	2,92	Iguais
A10	2,09	0,16	3	1,64	0,88	3	30,76	9,28	Diferentes	0,87	2,26	2,92	Iguais
A11	2,03	0,17	3	1,64	0,83	3	23,31	9,28	Diferentes	0,80	2,34	2,92	Iguais
A12	1,98	0,04	3	1,77	0,99	3	619,17	9,28	Diferentes	0,37	2,01	2,92	Iguais
A13	2,18	0,14	3	1,66	0,42	3	8,46	9,28	Iguais	1,64	4,00	2,13	Iguais
A14	2,10	0,11	3	1,67	0,65	3	35,58	9,28	Diferentes	1,13	2,22	2,92	Iguais
A15	2,88	0,07	3	2,49	1,06	3	233,46	9,28	Diferentes	0,63	2,03	2,92	Iguais
A16	2,05	0,20	3	2,49	0,82	3	16,82	9,28	Diferentes	0,88	2,47	2,92	Iguais
A17	2,01	0,15	3	1,97	1,03	3	44,30	9,28	Diferentes	0,07	2,18	2,92	Iguais