

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para melhor compreensão do capítulo “Resultados e Discussão” este foi dividido em três seções (3.1, 3.2 e 3.3). Sendo a primeira intitulada “Estudos de suporte ao desenvolvimento da norma ABNT NBR 15556 para determinação de Na, K, Ca e Mg em amostras de biodiesel por LS F AAS e HR-CS AAS”, a segunda “Determinação de As em óleo vegetal e biodiesel por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite” e uma terceira “Determinação de Si em óleo vegetal e biodiesel por Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS)”. Cada seção consta da parte experimental, assim como resultados e discussão referentes às determinações da seção.

#### 3.1

#### **Estudos de suporte ao desenvolvimento da norma ABNT NBR 15556 para determinação de Na, K, Ca e Mg em amostras de biodiesel por LS F AAS e HR-CS AAS**

Na literatura, vários artigos têm sido publicados sobre os métodos para a determinação de Na, K, Ca e Mg em biodiesel.<sup>26,37,40,41,42,49</sup>

Como já dito anteriormente, a determinação de Na, K, Mg e Ca é importante e as agências de regulamentação européia e americana recomendam o uso de procedimentos analíticos específicos para estas determinações. Para a determinação de Na e K, as normas européias (EN 14108<sup>8</sup> e EN 14109<sup>9</sup>, respectivamente) propõem a diluição da amostra com xileno seguido da determinação por F AAS. Para a determinação de Ca e Mg, é recomendado semelhante pré-tratamento da amostra e determinação instrumental por ICP OES (EN 14538<sup>10</sup>); procedimentos similares são sugeridos pelas ASTM D6751-03<sup>11</sup> e ASTM D6751-10<sup>12</sup> e, em todos esses casos, a calibração é feita com soluções de padrões organometálicos, diluídos em xileno, e devem ser tomados cuidados na aproximação entre a viscosidade das soluções de calibração e da amostra. Recentemente, a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) lançou uma série de normas, relacionadas com a determinação de Na, K, Ca e Mg em biodiesel. A ABNT recomenda a diluição da amostra com xileno e determinação instrumental por F AAS para o Na (NBR 15554)<sup>32</sup> e K (NBR 15555)<sup>33</sup>, e ICP OES para o Ca e Mg (NBR 15553)<sup>51</sup>, seguindo a mesma tendência das normas Européias e Americanas. No entanto, a norma ABNT NBR

15556<sup>34</sup>, oferece também, como alternativa para Na e K, bem como Ca e Mg, sua determinação por F AAS, em contraste com as normas européias e americanas, que recomendam a utilização da técnica de F AAS apenas para o Na e K.

A recente introdução de espectrômetros de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua indica a possibilidade de melhorias de desempenho de procedimentos analíticos tradicionais por técnicas espectrométricas. A espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS) tem uma série de vantagens quando comparada à espectrometria de absorção atômica com fonte de linha (LS AAS) na determinação de elementos - traço em matrizes complexas, devido à sua maior capacidade de correção de fundo, à visibilidade do ambiente espectral em torno da linha analítica, o aumento da intensidade da fonte primária, à compensação na linha de base dos *pixels* vizinhos e à possibilidade de determinação multielementar sequencial. Assim, os limites de detecção, a velocidade de análise e precisão são melhores em relação ao convencional LS AAS.

Desta forma, são apresentados nesta parte do presente trabalho, os estudos de otimização e validação que deram suporte à Norma ABNT NBR 15556 e também a comparação do desempenho das técnicas de LS F AAS e HR- CS AAS na aplicação desta norma para a determinação de Na, K, Mg e Ca em biodiesel obtidos de diferentes matérias - prima.

### **3.1.1 Experimental**

#### **3.1.1.1 Instrumentação**

As determinações foram realizadas em dois espectrômetros de absorção atômica: (a) espectrômetro de absorção atômica com fonte de linha convencional modelo 1100B (Perkin Elmer, Bodenseewerk, Alemanha) com sistema de atomização em chama, sistema de correção de fundo contínuo (lâmpada de deutério) e lâmpadas de catodo oco de Na, K, Ca e Mg (Varian, Monash, Austrália) como fontes de linha e (b) espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua, modelo ContrAA 300 (Analytik Jena, Jena, Alemanha), com atomizador de chama, lâmpada de arco curto de xenônio operando em modo de *hot spot* (como fonte de radiação contínua), monocromador duplo Echelle e detector de linha do tipo CCD. No espectrômetro

com fonte contínua, uma avaliação simultânea de 200 *pixels*, o que corresponde a um ambiente espectral de cerca de  $\pm 0,2$  nm em torno do pixel central, é disponível. O *pixel* central foi sempre utilizado para as medições. Os parâmetros instrumentais ótimos de ambos os equipamentos são apresentados na tabela 1, e o processo de otimização que levou à sua escolha é discutido na próxima seção.

As amostras foram pesadas usando uma microbalança Ohaus Adventurer AR 2140 (NJ, EUA) com precisão de  $\pm 0,0001$  g.

Tabela 1 - Parâmetros instrumentais para determinação de Na, K, Mg e Ca por LS F AAS e HR- CS F AAS.

Parâmetros Instrumentais	LS F AAS				HR- CS F AAS			
	Na	K	Mg	Ca	Na	K	Mg	Ca
Corrente da Lâmpada (mA)	10	10	4	4	Modo "Hot spot"			
$\lambda$ (nm)	589,0	766,5	285,5	422,5	588,99	766,49	285,21	422,67
Fenda (nm)/número de pixels	0,8	0,8	1,2	1,2	7	7	7	9
Tempo de Integração (s)	3,5	3,5	3,5	3,5	3	3	3	3
Taxa de aspiração (mL min <sup>-1</sup> )	1,5	1,5	1,5	1,5	1,6	1,6	1,6	1,6
Vazão de acetileno (L min <sup>-1</sup> )	2,2	2,2	2,2	6,5	0,7	0,7	0,7	4,3
Altura de observação (cm)	0,5	0,4	0,6	0,6	0,5	0,4	0,6	0,4
Vazão de óxido nitroso (L min <sup>-1</sup> )				7				10,2
Vazão de ar (L min <sup>-1</sup> )	11,5	11,5	11,5		12,8	12,8	12,8	

### 3.1.1.2

#### Materiais, reagentes, soluções e amostras

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. Xileno P.A. e óleo mineral (vaselina líquida), com viscosidade de 10,8 mm<sup>2</sup>/s a 13,6 mm<sup>2</sup>/s, a 40 °C e massa específica de 0,828 g mL<sup>-1</sup> a 0,856 g mL<sup>-1</sup> (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) foram utilizados. Soluções-padrão individuais de Na, K, Ca e Mg, com concentração de 1.000 µg g<sup>-1</sup> (Spex, Metuchen, EUA), bem como uma solução de padrão organometálico multielementar (S-21+k - Conostan, Champlain, EUA), com a concentração do analito de 885 µg g<sup>-1</sup> foram utilizados para a preparação das soluções de calibração.

A solução diluente (óleo mineral em xileno, 120 g L<sup>-1</sup>) foi preparada diluindo-se 120 g de óleo mineral com xileno a 1000 mL em balão volumétrico. Esta solução foi utilizada como diluente para as soluções de calibração e branco.

Amostras de biodiesel de diferentes matérias-primas (palma, mamona, girassol, soja, amendoim, canola, algodão e babaçu) foram analisadas.

### 3.1.1.3

#### Procedimento

As amostras foram preparadas em conformidade com o procedimento descrito pela norma ABNT NBR 15556<sup>35</sup>. Aproximadamente 1,0 g de biodiesel foi pesado com precisão de 0,1 mg, em um frasco de polipropileno de 15 mL, diluído para 10 mL com xileno e homogeneizado. As soluções de calibração foram preparadas por diluição apropriada das soluções padrão com o óleo mineral em solução de xileno ( $120 \text{ g L}^{-1}$ ), para corresponder à viscosidade das soluções de amostra. As soluções das amostras foram então analisadas pela técnica de F AAS, de acordo com os parâmetros instrumentais apresentados na tabela 1.

As curvas de calibração de adição de analito foram preparadas pela adição de biodiesel, microvolumes adequados das soluções de padrão organometálico e diluição (1 + 9) com xileno.

As viscosidades das soluções de amostra de biodiesel de diferentes origens diluída em xileno foram determinadas por meio de um viscosímetro de *Ostwald* o qual permite uma determinação simples do coeficiente de viscosidade a partir de uma substância padrão. Neste caso as medidas de viscosidade foram feitas por comparação entre o tempo de vazão de um líquido de viscosidade conhecida, água, e do líquido cuja viscosidade se deseja determinar. As viscosidades são apresentadas na tabela 2.

Todo o material plástico e de vidro foi lavado com água corrente, imersos em Extran (48 h), lavados com água da torneira e deionizada, e imersos em 20% (v/v)  $\text{HNO}_3$  por pelo menos, 24h. Antes da utilização, o material foi cuidadosamente lavado com água ultra pura e seco em capela apropriada.

Tabela 2- Viscosidade das soluções de amostra de biodiesel de diferentes origens diluída em xileno (aproximadamente 1g + 9 mL).

<b>Biodiesel</b>	<b><math>\eta</math> (<math>\text{mm}^2/\text{s}</math>)</b>	<b>Densidade (<math>\text{kg L}^{-1}</math>)</b>
Soja	0,839	0,873
Mamona	0,898	0,875
Algodão	0,855	0,874
Palma	0,828	0,873
Sebo	0,841	0,869
Sebo + Soja	0,821	0,871
Canola	0,936	0,872
90% Soja + 10% Mamona	0,840	0,871
Girassol	0,837	0,869

### 3.1.2 Resultados e discussão

#### 3.1.2.1 Ajuste da viscosidade das soluções de calibração com óleo mineral

Atenção especial deve ser dada à questão do ajuste de viscosidade entre as soluções de amostra e de calibração, considerando também que as amostras de biodiesel de diferentes origens apresentam diferentes viscosidades. Uma vez que o fator de diluição das amostras foi previamente definido como de aproximadamente 1g de biodiesel para 9 mL de xileno, já visando minimizar as diferenças de viscosidade entre as amostras de biodiesel e soluções de calibração, sem diluição excessiva, o óleo mineral foi adicionado às soluções de calibração para promover este ajuste. A viscosidade das soluções de óleo mineral em xileno em diferentes concentrações foram medidas e os resultados obtidos são mostrados na figura 1. As viscosidades das soluções de amostra de biodiesel de diferentes origens diluídos em xileno (1 + 9) também foram medidas e apresentaram valores variando entre 0,82 a 0,94 mm<sup>2</sup>/s, como mostra a tabela 2. De acordo com a figura 1, para essa faixa de viscosidade, a solução de óleo mineral em solução de xileno, com a correspondência mais próxima desta viscosidade, corresponde a uma concentração de 120 g L<sup>-1</sup>, que foi então utilizada como meio diluente final para as soluções de calibração. Vale lembrar que a viscosidade do xileno puro é 0,64 mm<sup>2</sup>/s.

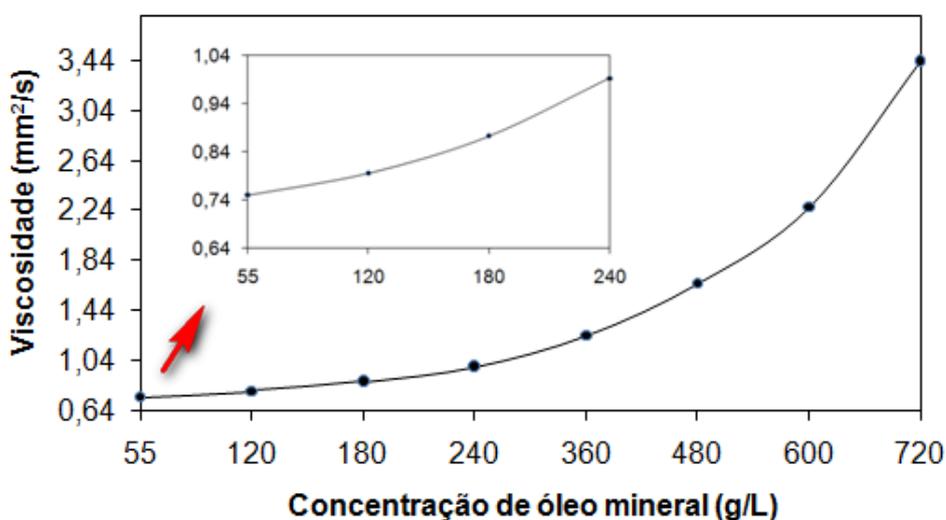


Figura 1 – Viscosidade das soluções de óleo mineral em xileno, em diferentes concentrações (g L<sup>-1</sup>). No destaque é mostrado um zoom da região contendo os quatro primeiros pontos do gráfico.

### 3.1.2.2

#### Otimização dos parâmetros instrumentais

Planejamentos estatísticos de experimentos ou planejamentos fatoriais são ferramentas muito importantes para otimização de sistemas, pois fornecem, com menor quantidade de experimentos, uma maior quantidade de informações e indicações sobre a influência das variáveis estudadas. A metodologia clássica, normalmente empregada, se baseia no estudo separado de cada variável experimental, mas pode ser ineficiente na determinação das condições ótimas de um dado sistema, pois as interações entre as variáveis são desprezadas.

Determinar a influência de um ou mais fatores sobre um outro fator de interesse em um sistema é um dos problemas mais comuns em experimentos. O sistema atua como uma função, desconhecida em princípio, sobre os fatores e produz uma saída às respostas observadas. Há então, que se descobrir essa função, ou pelo menos obter uma aproximação satisfatória para ela.

Um experimento no qual a resposta variável é medida por todas as possíveis combinações dos fatores, em dois níveis diferentes, é conhecido como um planejamento fatorial completo. Esse planejamento detecta e estima todas as interações dos fatores, o que não pode ser feito pelo método univariado. Além disso, se os efeitos dos fatores forem aditivos, o planejamento fatorial requer, para fornecer um resultado com a mesma precisão, uma quantidade menor de medidas ( $2^k$ , no qual  $k$  é o número de fatores) em relação ao método univariado.

Nesse trabalho será utilizada a metodologia de superfície de resposta. Essa metodologia tem duas etapas distintas: modelagem e deslocamento, que são repetidas tantas vezes quantas forem necessárias, com o objetivo de atingir uma região ótima da superfície investigada. A modelagem normalmente é feita ajustando-se modelos simples (em geral, lineares ou quadráticos) a respostas obtidas com planejamentos fatoriais ou com planejamentos fatoriais ampliados. O deslocamento se dá sempre ao longo do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, que é a trajetória na qual a resposta varia de forma mais pronunciada.

Parâmetros instrumentais, como a altura de observação (medida pela altura do queimador), a composição da chama (medida pela vazão de acetileno) e a taxa de aspiração (amostra e soluções de calibração), foram otimizados utilizando-se um planejamento fatorial ( $3^3$ ) completo. Inicialmente, os experimentos foram realizados no espectrômetro de fonte de linhas. A sensibilidade, medida pela inclinação das curvas de calibração tomadas em cada

uma das condições estudadas, foi utilizada como resposta. Os níveis, avaliados são mostrados na tabela 3.

Tabela 3 - Fatores e níveis avaliados no planejamento fatorial  $3^3$ .

Fatores	Níveis			Níveis		
	Na, K e Mg			Ca		
	-1	0	1	-1	0	1
1 - Altura de observação (cm)	0	0,5	1	0	0,5	1
2 - Vazão de acetileno ( $L \text{ min}^{-1}$ )	2	2,5	3	4	5,5	7
3 - Taxa de aspiração ( $mL \text{ min}^{-1}$ )	1	1,5	2	1	1,5	2

A figura 2 apresenta os gráficos de Pareto para os 4 analitos avaliados. De acordo com estes gráficos, para o Na, os efeitos significativos foram a taxa de aspiração (linear), altura de observação (linear) e vazão de acetileno (linear). Para o K, além destes três efeitos, a interação entre a taxa de aspiração (linear) e vazão de acetileno (linear) também foi significativa. Para o Mg, os efeitos significativos foram a taxa de aspiração (linear), altura de observação (linear), e a interação entre a altura de observação (linear) e vazão de acetileno (linear). Para o Ca, apenas a taxa de aspiração (linear) e a vazão de acetileno (linear) foram significativas.

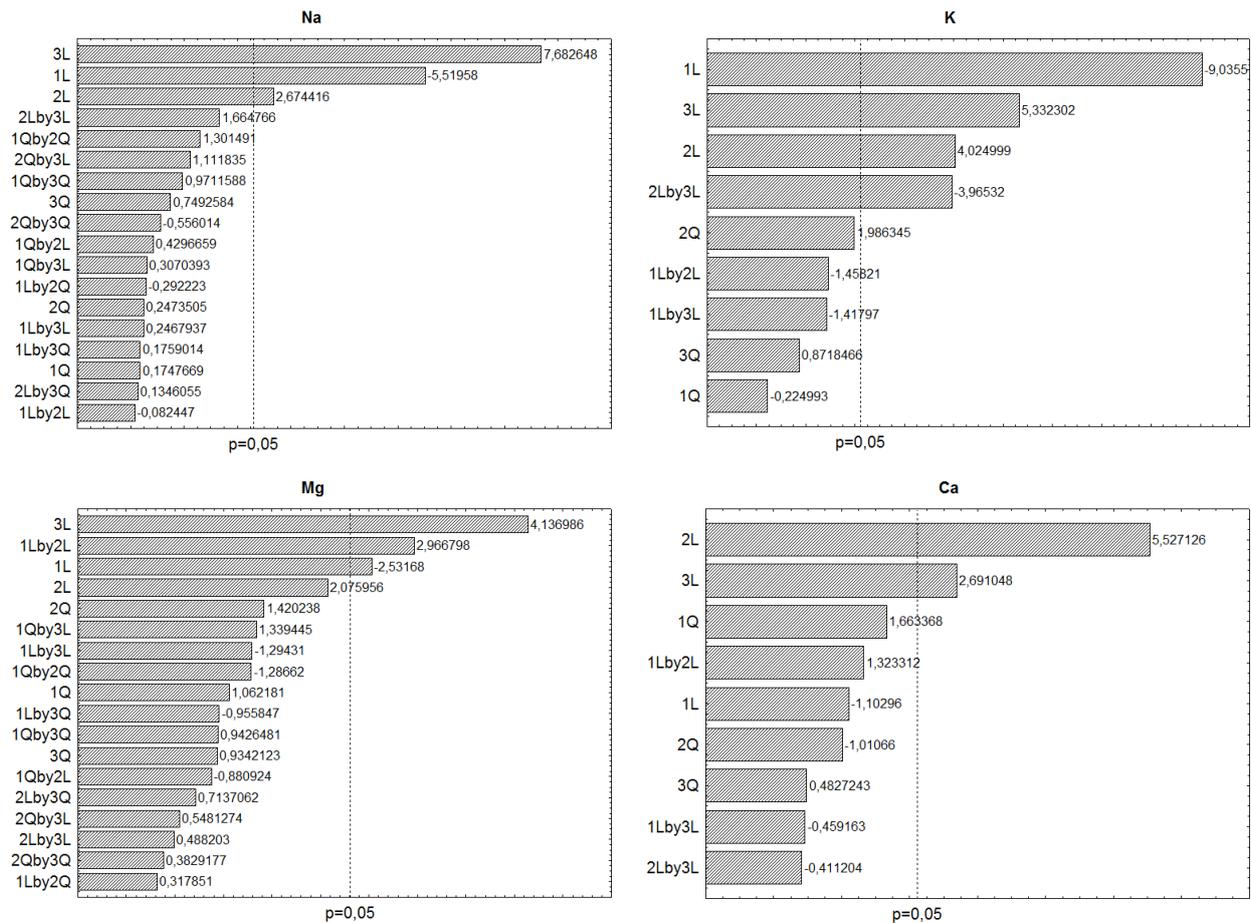
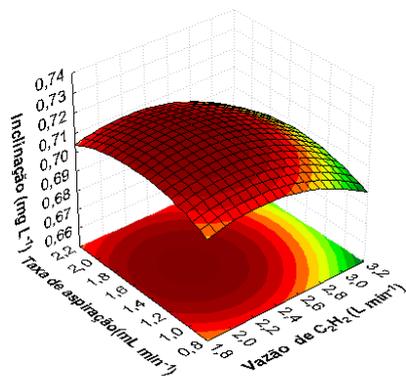


Figura 2 - Gráficos de Pareto relativos à otimização da determinação de Na, K, Mg e Ca em biodiesel por LS F AAS; 1 = altura do queimador (cm), 2 = vazão de acetileno ( $L \text{ min}^{-1}$ ), 3 = taxa de aspiração ( $mL \text{ min}^{-1}$ ); L = linear; Q = quadrático.

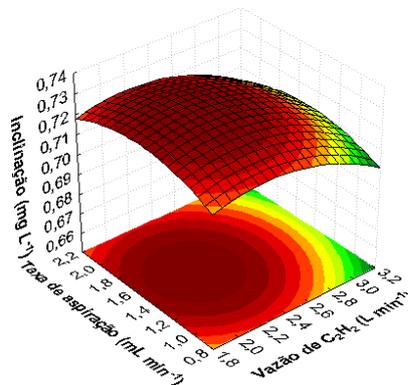
As figuras 3, 4, 5 e 6 mostram as superfícies de resposta obtidas para os analitos estudados. As curvas de calibração tomadas em cada uma das condições estudadas foram preparadas conforme o procedimento descrito pela norma ABNT NBR 15556, com padrões organometálicos, nas concentrações finais de 0,10; 0,20; 0,30 e 0,40  $mg \text{ L}^{-1}$ .

Sódio na altura de observação de 0,0 cm



(3a)

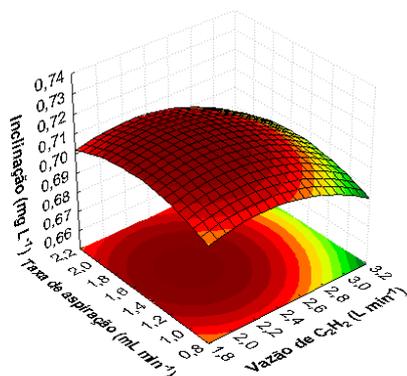
Sódio na altura de observação de 0,5 cm



(3b)

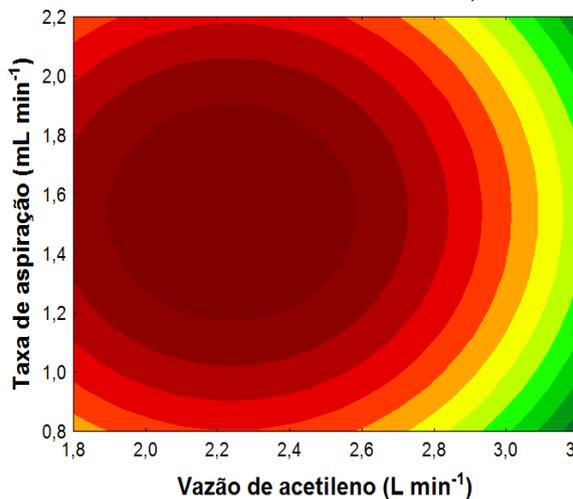


Sódio na altura de observação de 1,0 cm



(3c)

Curva de nível de sódio na altura de 0,5 cm

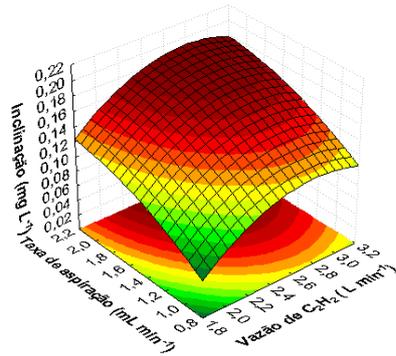


(3d)



Figura 3 - Superfícies de resposta das inclinações das curvas de Na em biodiesel por LS F AAS em cada uma das condições estudadas. (3a) figura relativa à altura de observação de 0,0 cm; (3b) figura relativa à altura de 0,5 cm que corresponde ao ponto crítico do Na; (3c) figura relativa à altura de 1,0 cm e (3d) figura da curva de nível indicando, de forma simplificada, o ponto crítico para o Na.

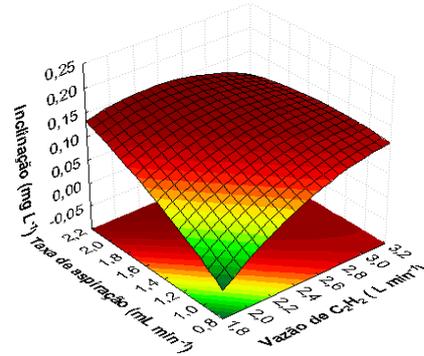
Potássio na altura de observação 0,0 cm



(4a)



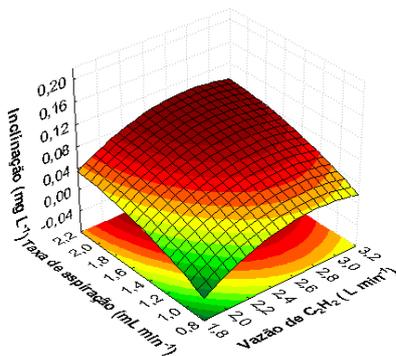
Potássio na altura de observação 0,4 cm



(4b)



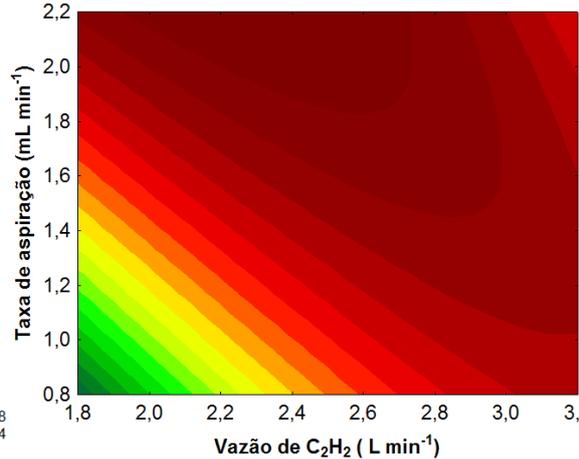
Potássio na altura de observação 1,0 cm



(4c)



Curva de nível de potássio na altura de observação 0,4 cm

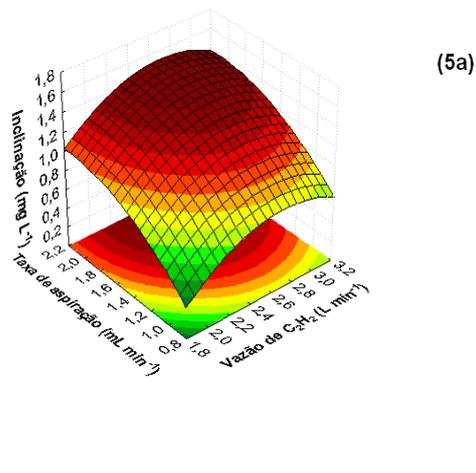


(4d)

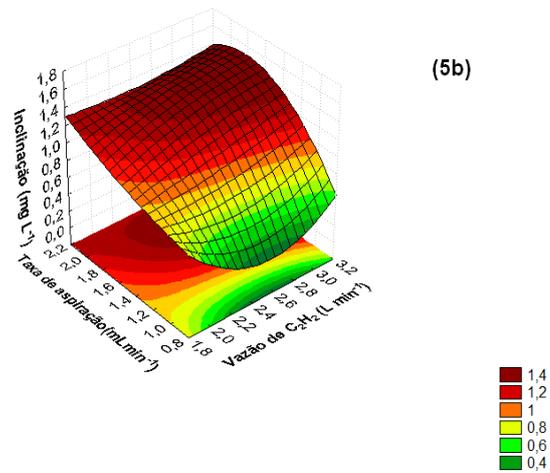


Figura 4 - Superfícies de resposta das inclinações das curvas de K em biodiesel por LS F AAS em cada uma das condições estudadas. (4a) figura relativa à altura de observação de 0,0 cm; (4b) figura relativa à altura de 0,4 cm que corresponde ao ponto crítico do K; (4c) figura relativa à altura de 1,0 cm e (4d) figura da curva de nível indicando, de forma simplificada, o ponto crítico para o K.

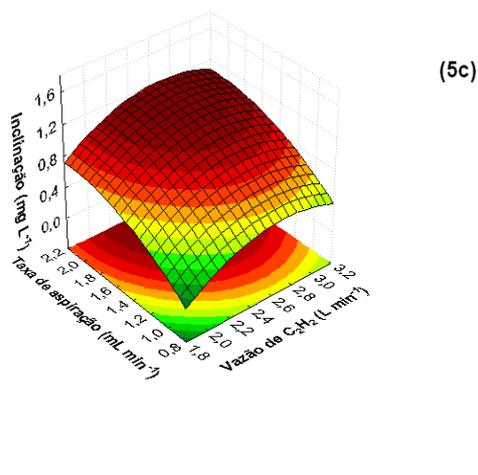
Magnésio na altura de observação de 0,0 cm



Magnésio na altura de observação de 0,6 cm



Magnésio na altura de observação de 1,0 cm



Curva de nível de magnésio na altura 0,6 cm

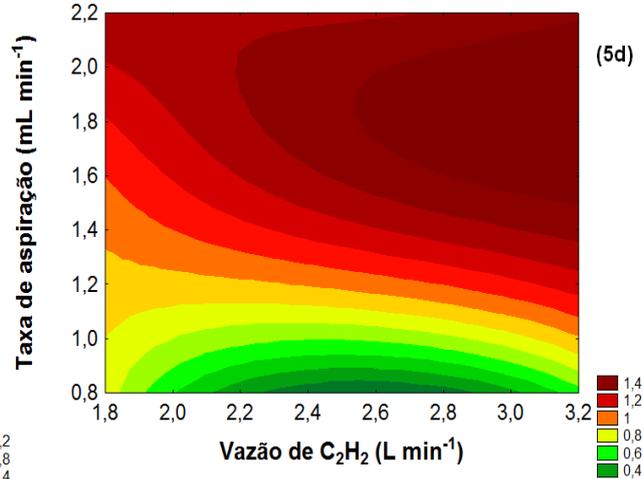
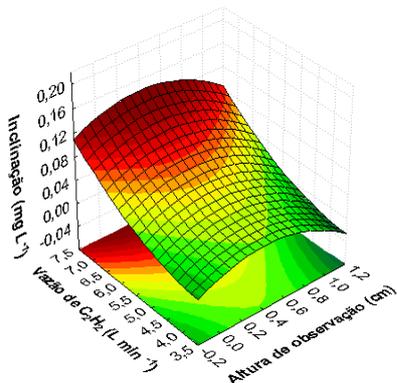


Figura 5 – Superfícies de resposta das inclinações das curvas de Mg em biodiesel por LS F AAS em cada uma das condições estudadas. (5a) figura relativa à altura de observação de 0,0 cm; (5b) figura relativa à altura de 0,6 cm que corresponde ao ponto crítico do Mg; (5c) figura relativa à altura de 1,0 cm e (5d) figura da curva de nível indicando, de forma simplificada, o ponto crítico para o Mg.

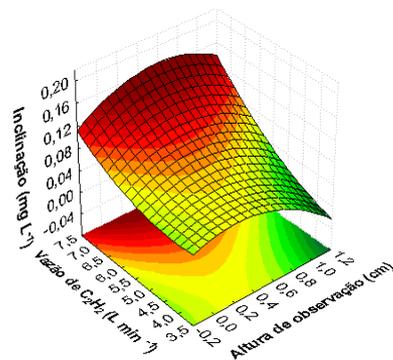
Cálcio a uma taxa de aspiração  $1,0 \text{ mL min}^{-1}$



(6a)



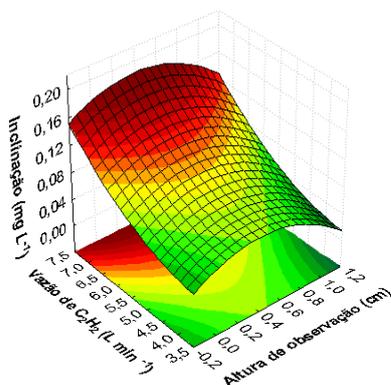
Cálcio a uma taxa de aspiração  $1,5 \text{ mL min}^{-1}$



(6b)



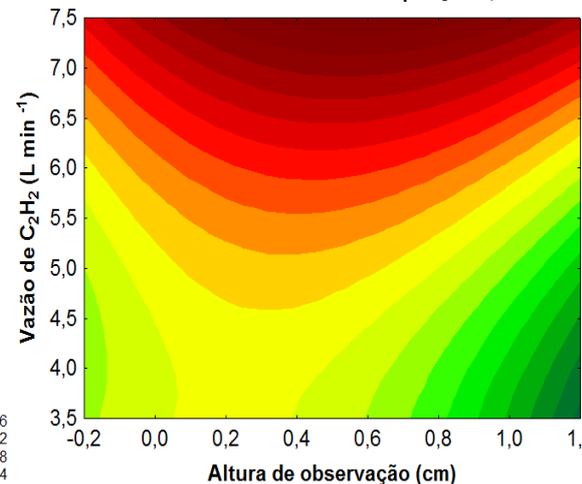
Cálcio a uma taxa de aspiração  $2,0 \text{ mL min}^{-1}$



(6c)



Curva de nível de cálcio a uma taxa de aspiração  $1,5 \text{ mL min}^{-1}$



(6d)



Figura 6 – Superfícies de resposta das inclinações das curvas de Ca em biodiesel por LS F AAS em cada uma das condições estudadas. (6a) figura relativa à taxa de aspiração de  $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ ; (6b) figura relativa à taxa de aspiração de  $1,5 \text{ mL min}^{-1}$  que corresponde ao ponto crítico do Ca; (6c) figura relativa à taxa de aspiração de  $2,0 \text{ mL min}^{-1}$  e (6d) figura da curva de nível indicando, de forma simplificada, o ponto crítico para o Ca.

No caso do K, Ca e Mg é possível observar que o ponto crítico está fora da faixa estudada. No entanto, devido a limitações práticas, não teria sido lógico realizar novas experiências no sentido da sensibilidade máxima indicada. Por exemplo, a superfície de resposta para o K indicou que a resposta máxima deveria ser esperada com a maior taxa de aspiração. No entanto, taxas de aspirações acima de  $1,5 \text{ mL min}^{-1}$  levariam a uma chama muito redutora, pois mais solvente orgânico estaria sendo aspirado, levando a um correspondente aumento de ruído, e conseqüentemente, uma deterioração da razão sinal/ruído. Considerações similares também devem ser feitas para o Mg e Ca. Assim, a tabela 1 mostra os valores ótimos, levando em conta esses aspectos práticos.

Uma otimização semelhante foi realizada com o espectrômetro de fonte contínua, e os parâmetros otimizados também são apresentados na tabela 1.

### 3.1.2.3 Calibração

Uma vez que amostras de biodiesel de diferentes matérias – prima apresentam composições diferentes e, conseqüentemente, diferentes propriedades, tais como viscosidade e densidade, a influência da matriz foi investigada por meio da observação das inclinações das curvas de adição de analito em amostras de biodiesel. As curvas de calibração em xileno também foram investigadas para comparação. De acordo com os resultados apresentados pelas figuras 7 e 8 e tabelas 4 e 5, é possível verificar que, nas condições otimizadas, nenhum efeito multiplicativo de matriz foi observado (F AAS e CS HR F AAS) em relação à curva de calibração externa preparada com o óleo mineral em solução de xileno como diluente. Nenhuma diferença significativa foi observada entre as inclinações, após a aplicação do teste t,  $p > 0,05$ . Portanto, a calibração externa com soluções padrão assim preparadas pode ser realizada. Vale salientar que as concentrações adicionadas foram bem abaixo dos limites permitidos pela legislação para o biodiesel. Isto foi devido ao fato de que a maioria das amostras recebidas no laboratório esta nesta faixa de concentração. Um outro experimento foi realizado utilizando uma taxa de aspiração de  $3,0 \text{ mL min}^{-1}$ . Neste caso, os valores das inclinações para as curvas de adição de analito foram diferentes quando comparados com os valores de inclinação da curva de calibração externa em xileno, confirmando que as condições apresentadas na tabela 1, devem ser usadas.

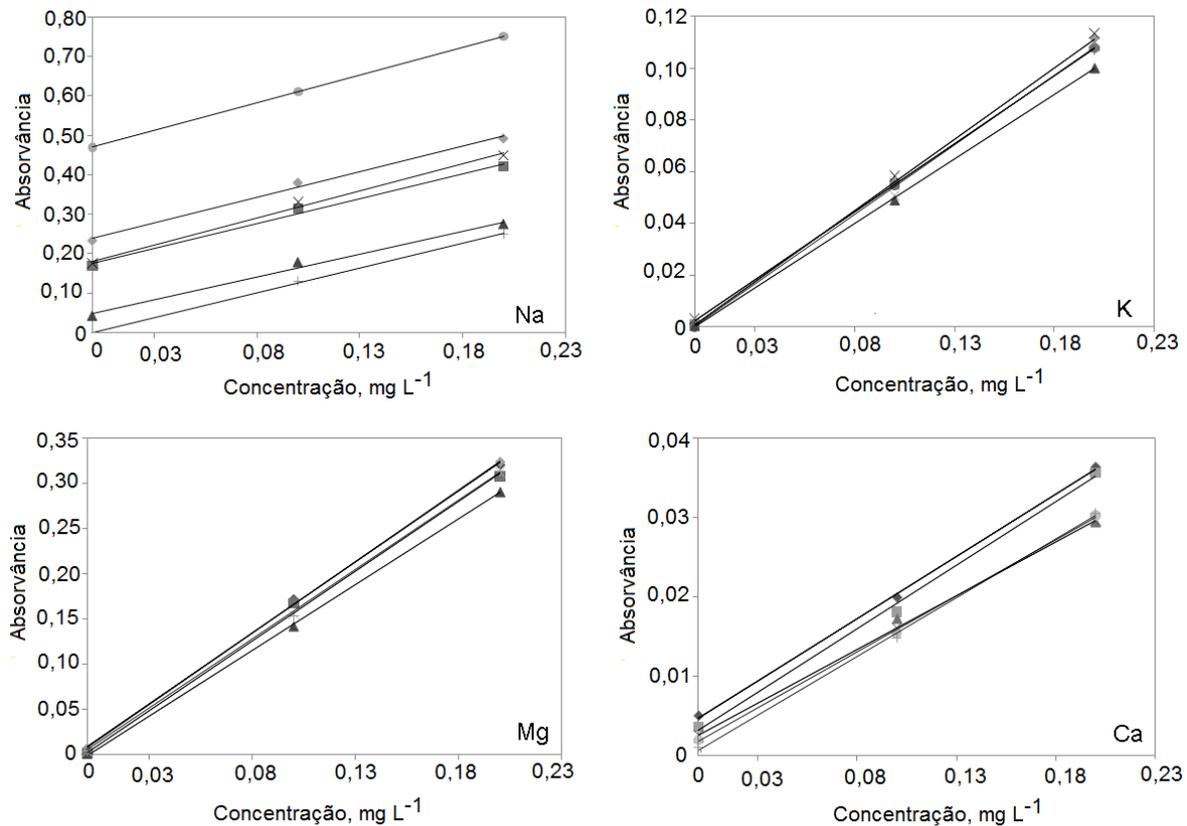


Figura 7 - Curvas de adição do analito e calibração externa em xileno obtidas usando LS F AAS. (+) calibração externa em xileno; (x) biodiesel de mamona; (■) biodiesel de soja; (\*) biodiesel de canola; (●) biodiesel 90% soja + 10% mamona; (◆) biodiesel de algodão e (▲) biodiesel de babaçu.

Tabela 4 – Inclinações das curvas de adição de analito para amostras de biodiesel obtidas pela a técnica de LS F AAS acompanhadas de seus respectivos desvios padrão.

Biodiesel	Curvas de Adição			
	Na	K	Mg	Ca
Mamona	1,5895 ± 0,0945	0,5337 ± 0,0342	1,5467 ± 0,0304	0,1473 ± 0,0050
Soja	1,1604 ± 0,1138	0,4989 ± 0,0071	1,4509 ± 0,0229	0,1346 ± 0,0001
Canola	1,3716 ± 0,1029	0,5509 ± 0,0001	1,5459 ± 0,0136	0,1411 ± 0,0036
Soja + mamona	1,2995 ± 0,1003	0,5514 ± 0,0064	1,5877 ± 0,0208	0,1596 ± 0,0089
Algodão	1,2616 ± 0,1161	0,5380 ± 0,0044	1,5301 ± 0,0694	0,1359 ± 0,0083
Babaçu	1,2056 ± 0,0243	0,5644 ± 0,0139	1,6200 ± 0,0521	0,1495 ± 0,0003
Xileno	1,3181 ± 0,0041	0,6342 ± 0,0066	1,5427 ± 0,0442	0,1585 ± 0,0013

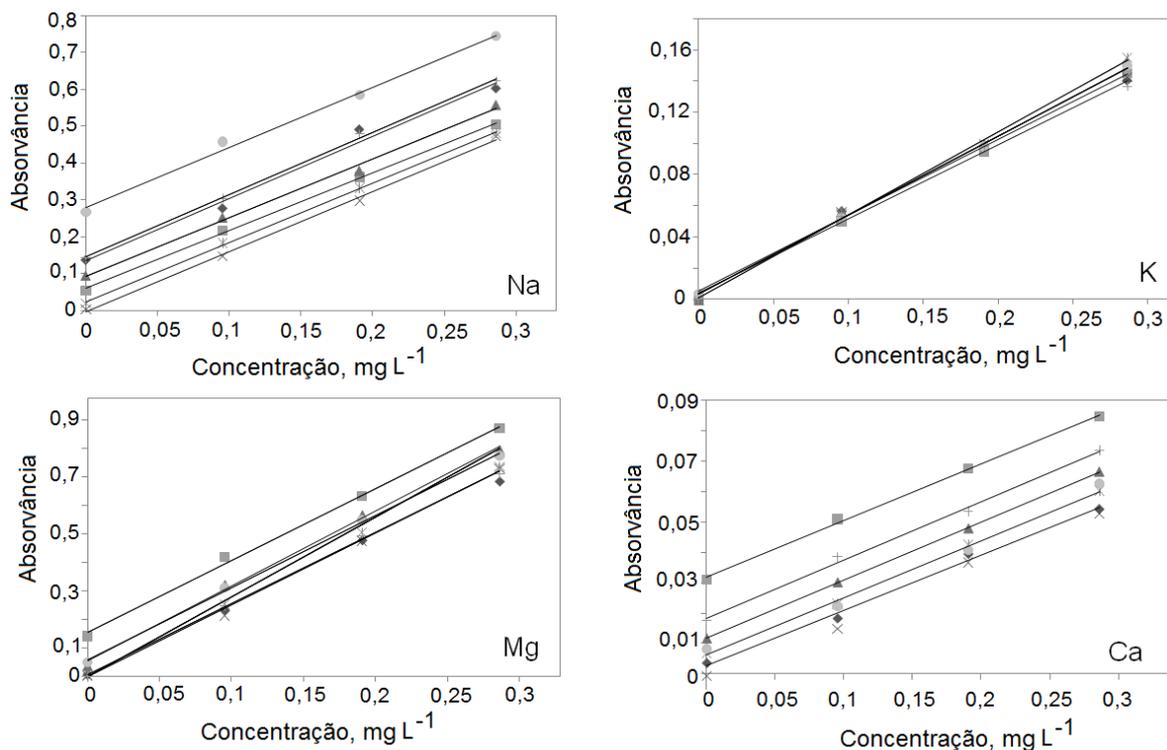


Figura 8 - Curvas de adição do analito e calibração externa em xileno obtidas usando HR- CS F AAS. (+) calibração externa em xileno; (×) biodiesel de mamona; (■) biodiesel de soja; (\* ) biodiesel de canola; (●) biodiesel 90% soja + 10% mamona; (◆) biodiesel de algodão e (▲) biodiesel de babaçu.

Tabela 5 – Inclinações das curvas de adição de analito para amostras de biodiesel obtidas pela a técnica de HR-CS F AAS acompanhadas de seus respectivos desvios padrão.

Curvas de Adição	Inclinação ( $L\ mg^{-1}$ )			
	Na	K	Mg	Ca
<b>Biodiesel</b>				
Mamona	$1,6651 \pm 0,0939$	$0,4802 \pm 0,0052$	$2,5387 \pm 0,0488$	$0,1893 \pm 0,0124$
Soja	$1,5961 \pm 0,0307$	$0,5104 \pm 0,0089$	$2,5212 \pm 0,0946$	$0,1922 \pm 0,0074$
Canola	$1,6448 \pm 0,0602$	$0,4957 \pm 0,0126$	$2,5628 \pm 0,0784$	$0,1917 \pm 0,0087$
Soja + mamona	$1,5763 \pm 0,0562$	$0,5050 \pm 0,0170$	$2,5599 \pm 0,0335$	$0,1904 \pm 0,0034$
Algodão	$1,6626 \pm 0,0517$	$0,5034 \pm 0,0165$	$2,3994 \pm 0,0380$	$0,1821 \pm 0,0093$
Babaçu	$1,5632 \pm 0,0846$	$0,5116 \pm 0,0187$	$2,6457 \pm 0,0802$	$0,1960 \pm 0,0042$
Xileno	$1,6744 \pm 0,0363$	$0,5643 \pm 0,0212$	$2,3959 \pm 0,0417$	$0,1921 \pm 0,0019$

### 3.1.2.4 Estudos de estabilidade

A literatura<sup>52</sup> indica que as soluções de metais em meios orgânicos podem revelar-se instáveis e o sinal analítico tende a diminuir com o tempo. As soluções de calibração e de amostra, preparadas conforme descrito no item 3.1.2.3 revelaram-se instáveis, caindo até 18% do seu valor de concentração inicial, após duas horas e meia do preparo, contidas em recipientes de vidro ou de plástico. Resultados semelhantes foram encontrados por Jesus et al.<sup>40</sup>, que propuseram a estabilização destas soluções por meio da formação de microemulsão. Assim, devido a essa falta de estabilidade, é importante analisar as soluções de calibração e de amostra o mais rapidamente possível após a sua preparação, o que pode tornar difícil à utilização de amostradores automáticos com carrossel completo.

Em relação à estabilidade da amostra original, nenhuma informação foi encontrada na literatura, considerando a determinação de Na, K, Mg e Ca em biodiesel. Assim, o seguinte experimento foi realizado: duas amostras de biodiesel foram preparadas no laboratório a partir da transesterificação de óleos vegetais de soja com metanol, utilizando como catalisador NaOH para uma e KOH para a outra. De acordo com o procedimento usual, o produto obtido deve ser lavado três vezes<sup>53</sup>. No entanto, propositadamente, apenas um procedimento de lavagem foi realizado, a fim de se obter um produto com teor quantificável de Na ou K. Pois quando o experimento era realizado com as três lavagens nenhum teor quantificável de Na ou K era observado. Logo após a sua produção, a amostra de biodiesel obtida foi armazenada, e analisada em conformidade com o procedimento descrito pela norma ABNT NBR 15556 a cada 24 horas. Como pode ser observado na figura 9, o teor de Na caiu significativamente após 72 horas de estocagem, o mesmo acontecendo para o K após 96h. Assim, esse comportamento deve ser levado em consideração para uma análise exata.

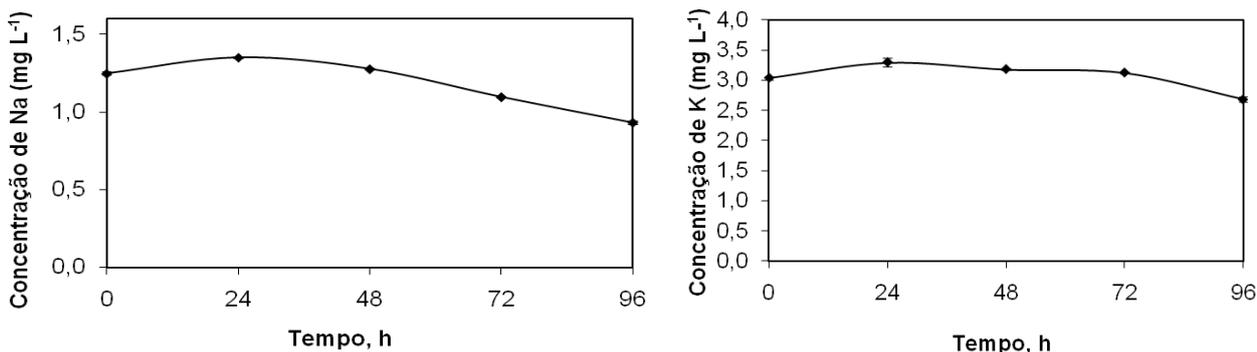


Figura 9 – Estabilidade das amostras de biodiesel preparadas com catalisador de NaOH e KOH respectivamente.

Para Mg e Ca, diversas tentativas foram feitas a fim de se obter um produto com teores detectáveis destes elementos, mas sem sucesso.

Buscando a estabilidade da solução amostra para a determinação de Na e K em amostras de biodiesel, as amostras de biodiesel foram preparadas na forma de microemulsão de água em óleo, obtida por meio da mistura de 1 g da amostra com 200  $\mu$ L de HNO<sub>3</sub> concentrado, completando-se o volume final com iso-propanol até 10 mL em tubo de polipropileno à temperatura de aproximadamente 22 C. As soluções de calibração também foram preparadas na forma de microemulsão, utilizando-se padrões orgânicos e amostra de matriz similar, sem o analito. Como pode ser observada na figura 10, não houve melhoria significativa em relação à situação sem o preparo na forma de microemulsão.

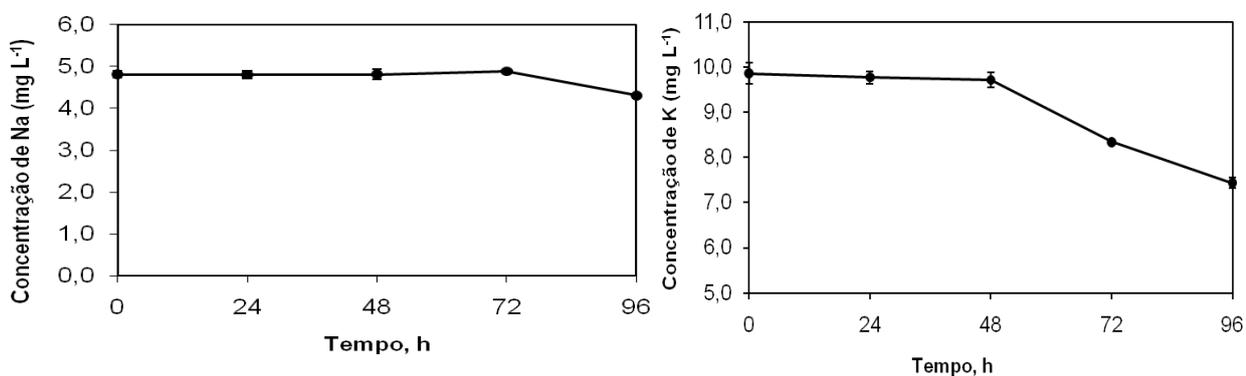


Figura 10 – Estabilidade das amostras de biodiesel preparadas com catalisador de NaOH e KOH respectivamente usando microemulsão.

### 3.1.2.5

#### Estudos de exatidão para a determinação de Ca e Mg

Uma vez que a determinação de Ca e Mg em biodiesel por AAS, proposta no presente estudo, está em contraste com as normas estabelecidas, as quais recomendam a utilização de ICP OES para essa determinação, um estudo comparativo foi realizado. As amostras de biodiesel foram analisadas pelo procedimento proposto por AAS (NBR 15556) e a norma europeia EN 14538, que preconiza a determinação por ICP OES. Nenhuma diferença significativa foi encontrada entre os resultados obtidos pelos dois procedimentos, após a aplicação do teste t pareado,  $p > 0,05$ , de acordo com as figuras 11 e 12, confirmando a sua equivalência.

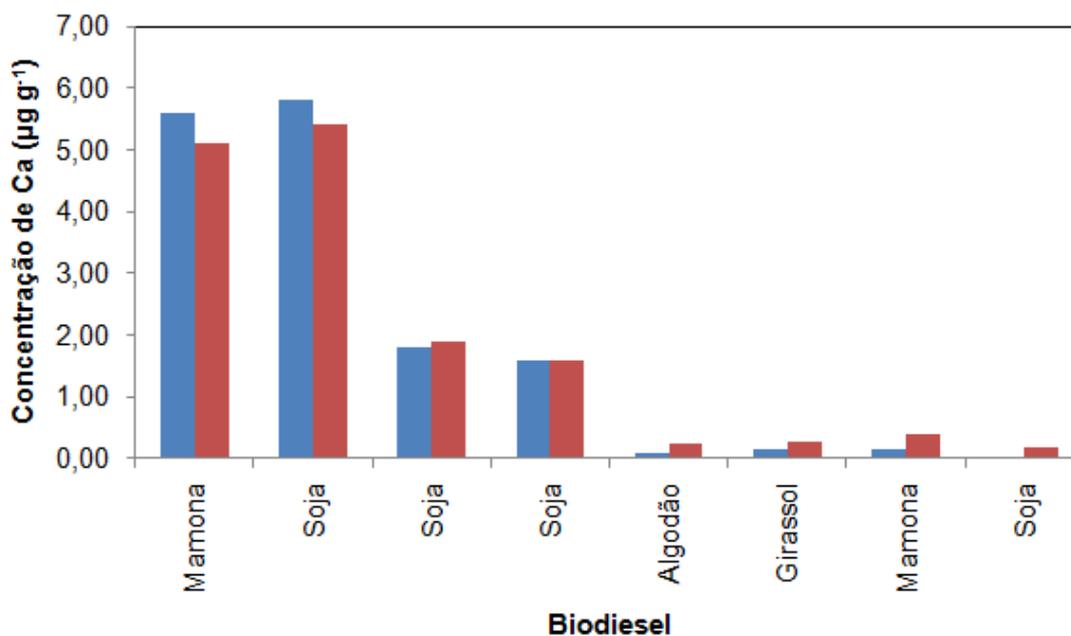


Figura 11 – Determinação de Ca em diferentes amostras de biodiesel pelo procedimento proposto pelas normas (■) NBR 15556 e (■) EN 14538.

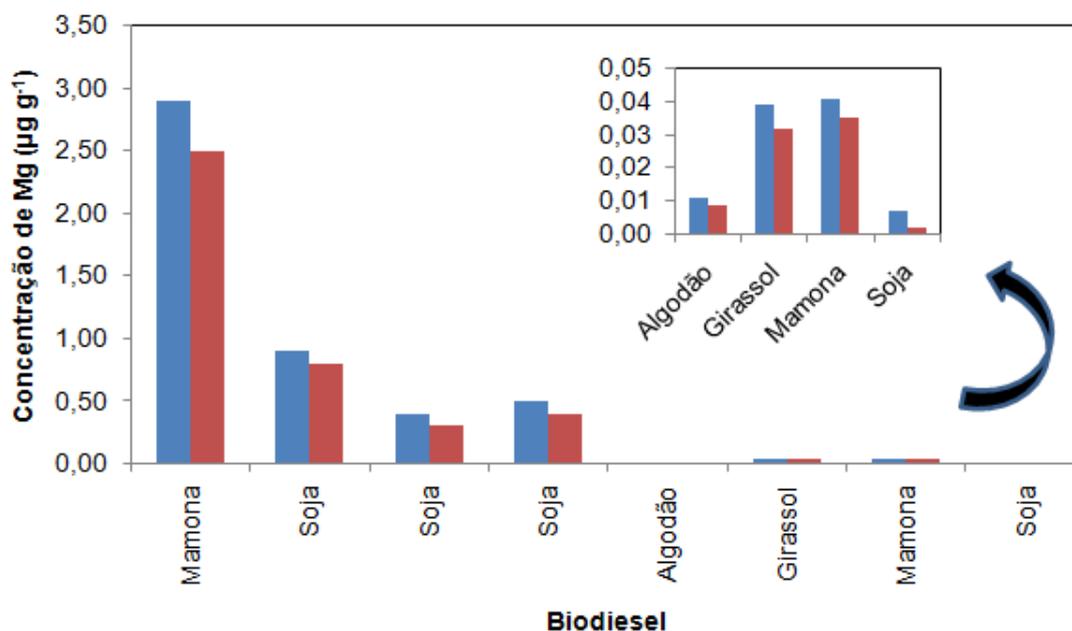


Figura 12 – Determinação de Mg em diferentes amostras de biodiesel pelo procedimento proposto pelas normas (■) NBR 15556 e (■) EN 14538.

### 3.1.2.6 Parâmetros de mérito

Os experimentos para avaliar os parâmetros de mérito foram realizados conforme descrito na seção experimental, tanto por LS F AAS como por HR-CS F AAS nas condições otimizadas para cada instrumento. Em ambos os instrumentos, a linearidade foi observada até, pelo menos,  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ . Os (LD) limites instrumentais de detecção foram calculados como sendo três vezes o desvio padrão de 10 medições do branco (no presente caso uma solução de óleo mineral em xileno,  $120 \text{ g L}^{-1}$ ), dividido pela inclinação da curva de calibração do respectivo analito. O LD para a amostra original foi calculado, considerando o fator de diluição de 10 vezes e a densidade do biodiesel  $0,872 \text{ kg L}^{-1}$ . De acordo com a tabela 6, os limites de detecção obtidos utilizando a técnica de HR-CS F AAS mostraram melhorias para todos os elementos avaliados, em comparação com aqueles obtidos por LS F AAS, embora todos eles estejam bem abaixo dos limites determinados pela legislação. Maiores sensibilidades para o Na, K e Mg também foram observados para o sistema de fonte contínua, e isso é provavelmente devido ao melhor ajuste do perfil espectral da linha de absorção da fonte primária, promovido por este equipamento para esses elementos. Ver figuras 13 e 14.

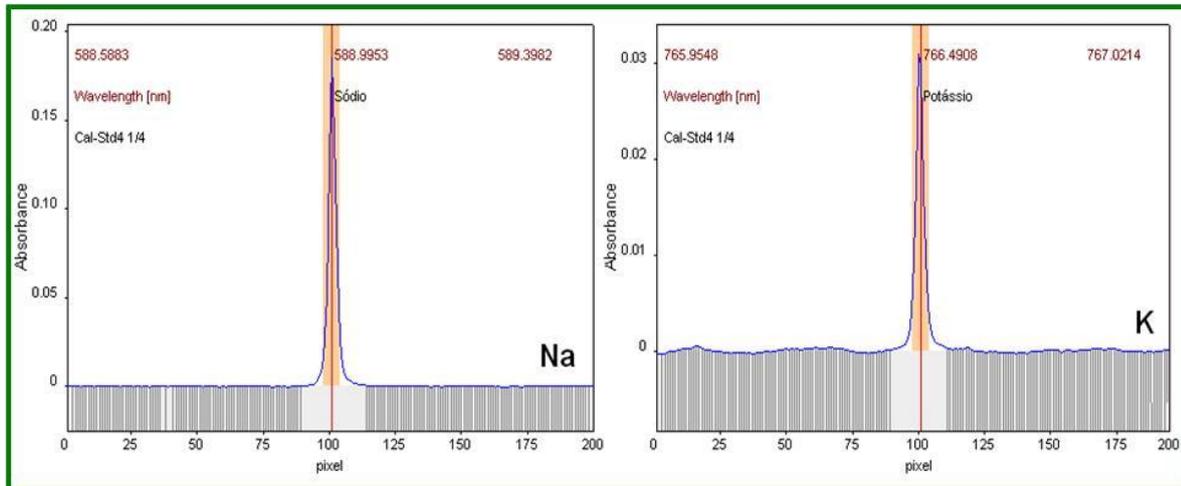


Figura 13 – Ajuste do perfil espectral da linha de absorção da fonte primária, promovido pelo HR-CS F AAS para o Na e K.

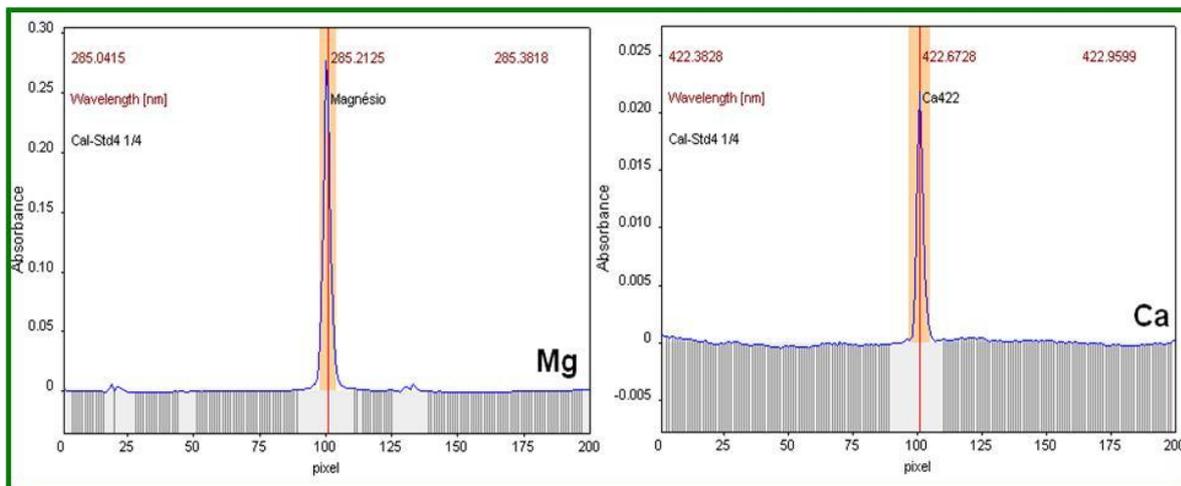


Figura 14 – Ajuste do perfil espectral da linha de absorção da fonte primária, promovido pelo HR-CS F AAS para o Mg e Ca.

Tabela 6 - Parâmetros de mérito obtidos para as técnicas de HR-CS F AAS e LS F AAS na determinação de Na, K, Mg e Ca. Limite de detecção (LD) calculado para amostra (diluição 1:9). As inclinações acompanham seus respectivos desvios padrão.

Analito	HR-CS F AAS			LS F AAS		
	Inclinação (L mg <sup>-1</sup> )	LD <sup>a</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	LD <sup>b</sup> (mg kg <sup>-1</sup> )	Inclinação (L mg <sup>-1</sup> )	LD <sup>a</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	LD <sup>b</sup> (mg kg <sup>-1</sup> )
Na	1,639 ± 0,023	0,009	0,01	0,853 ± 0,004	0,02	0,02
K	0,508 ± 0,016	0,002	0,002	0,305 ± 0,007	0,05	0,06
Mg	2,479 ± 0,037	0,005	0,006	1,850 ± 0,044	0,01	0,01
Ca	0,197 ± 0,002	0,03	0,03	0,242 ± 0,001	0,16	0,2

LD<sup>a</sup>: Limite instrumental de detecção e LD<sup>b</sup>: limite de detecção para a amostra.

Com relação à velocidade de análise, utilizando-se o espectrômetro HR-CS F AAS, o tempo foi reduzido em 5 vezes, considerando-se a medida de 10 amostras e uma curva analítica (n=3, m=5), devido à capacidade de determinação seqüencial do instrumento. No entanto, não há impedimento para a realização de todas estas determinações por LS F AAS.

A repetitividade e precisão intermediária foram determinadas por meio da análise de soluções de calibração, em três concentrações ao longo da faixa de trabalho (0,15; 0,25 e 0,35 mg L<sup>-1</sup>) durante um período de 7 dias, em 5 replicatas para cada nível de concentração, e seus valores avaliados por meio de coeficientes de variação (C.V.). Os resultados obtidos para ambos os instrumentos e com os diferentes operadores mostraram boa repetitividade e precisão intermediária, com C.V. menores ou igual a 3 e 8%, respectivamente. Os resultados obtidos são apresentados pela tabela 7.

Tabela 7 - Repetitividade e precisão intermediária na determinação de Na, K, Mg e Ca, em mg L<sup>-1</sup> obtidas por HR-CS F AAS e LS F AAS, em amostras de biodiesel (n=5), pela norma NBR 15556.

HR-CS F AAS								
mg L <sup>-1</sup>	Repetitividade (C.V. %)				Precisão intermediária (C.V. %)			
	Na	K	Mg	Ca	Na	K	Mg	Ca
0,15	0,77	1,97	0,65	1,12	1,33	3,44	0,80	2,04
0,25	0,67	2,08	0,58	0,77	2,94	3,57	2,04	5,10
0,35	0,71	1,60	0,78	1,40	1,69	3,13	3,52	6,36
LS F AAS								
0,15	0,52	1,20	0,35	3,04	1,87	1,56	0,96	3,22
0,25	0,23	0,62	0,29	1,11	2,93	1,27	0,50	7,95
0,35	0,37	0,83	0,20	0,92	1,60	1,63	0,53	7,92

Diferentes amostras de biodiesel (soja e mamona) foram analisadas conforme procedimento recomendado pela norma ABNT NBR 15556. As determinações foram realizadas em paralelo em ambos os espectrômetros, por dois operadores distintos, a fim de evitar alguma influência da estabilidade das amostras ou fatores ambientais. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 8. De acordo com a aplicação do teste t pareado,  $p > 0,05$ , resultados concordantes foram encontrados para todos os elementos. É importante levar em consideração e ressaltar que as amostras e soluções de calibração devem ser preparadas (diluídas) imediatamente antes da análise, a fim de evitar possíveis problemas de estabilidade das soluções diluídas, já descrita na literatura<sup>20</sup>.

Tabela 8 - Concentrações de Na, K, Mg e Ca, em  $\text{mg L}^{-1}$ , com seus respectivos desvios padrão, obtidos por HR-CS F AAS e LS F AAS, em amostras de biodiesel (n=3).

	HR-CS F AAS		LS F AAS	
	Soja	Mamona	Soja	Mamona
Na	$0,54 \pm 0,01$	$0,93 \pm 0,04$	$0,59 \pm 0,01$	$0,98 \pm 0,06$
K	-	$9,20 \pm 0,60$	-	$10,00 \pm 0,30$
Mg	$0,59 \pm 0,08$	-	$0,47 \pm 0,03$	-
Ca	-	$2,11 \pm 0,02$	-	$2,09 \pm 0,01$

Uma vez que nenhum material de referência certificado estava disponível, a exatidão foi avaliada por testes de adição e recuperação, realizado com cinco diferentes amostras de biodiesel, enriquecidas em dois níveis de concentração ( $2$  e  $3 \text{ mg L}^{-1}$ ) de Na, K, Ca e Mg, a partir de suas respectivas soluções de padrão organometálico. As recuperações das concentrações adicionadas variaram em média de 91 a 103% para ambos os espectrômetros. Os resultados obtidos são apresentados nas tabelas 9 e 10.

Tabela 9 - Concentrações recuperadas ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de Na, K, Mg e Ca, com seus respectivos desvios padrão, obtidas por HR-CS F AAS em amostras de biodiesel (n=5), enriquecidas com  $2$  e  $3 \text{ mg L}^{-1}$  de cada analito, utilizando-se calibração externa de acordo com a norma NBR 15556.

	Na	K	Mg	Ca
$2 \text{ mg L}^{-1}$				
Palma	$2,00 \pm 0,01$	$1,91 \pm 0,01$	$2,02 \pm 0,08$	$1,88 \pm 0,01$
Mamona	$1,94 \pm 0,04$	$2,29 \pm 0,01$	$2,03 \pm 0,02$	$1,80 \pm 0,01$
Girassol	$2,02 \pm 0,02$	$2,07 \pm 0,01$	$2,01 \pm 0,03$	$1,92 \pm 0,01$
Soja	$1,98 \pm 0,04$	$1,95 \pm 0,01$	$2,04 \pm 0,03$	$1,84 \pm 0,01$
Amendoim	$1,97 \pm 0,01$	$1,98 \pm 0,01$	$2,07 \pm 0,01$	$1,91 \pm 0,01$
$3 \text{ mg L}^{-1}$				
Palma	$2,98 \pm 0,03$	$3,05 \pm 0,01$	$2,99 \pm 0,10$	$3,00 \pm 0,01$
Mamona	$3,00 \pm 0,03$	$3,41 \pm 0,02$	$3,12 \pm 0,02$	$2,86 \pm 0,00$
Girassol	$2,89 \pm 0,10$	$2,67 \pm 0,01$	$2,60 \pm 0,10$	$3,05 \pm 0,01$
Soja	$2,97 \pm 0,01$	$3,45 \pm 0,03$	$3,21 \pm 0,01$	$3,15 \pm 0,00$
Amendoim	$2,99 \pm 0,03$	$3,05 \pm 0,02$	$3,12 \pm 0,11$	$3,15 \pm 0,00$

Tabela 10 - Concentrações ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de Na, K, Mg e Ca, com seus respectivos desvios padrão, obtidas por LS F AAS em amostras de biodiesel ( $n=5$ ), enriquecidas com 2 e 3  $\text{mg L}^{-1}$ , utilizando-se calibração externa de acordo com a norma NBR 15556.

	Na	K	Mg	Ca
$2 \text{ mg L}^{-1}$				
Palma	$1,83 \pm 0,01$	$1,84 \pm 0,01$	$1,85 \pm 0,02$	$1,88 \pm 0,04$
Mamona	$1,88 \pm 0,00$	$2,32 \pm 0,01$	$1,86 \pm 0,02$	$2,11 \pm 0,02$
Girassol	$1,86 \pm 0,01$	$2,13 \pm 0,00$	$1,83 \pm 0,02$	$1,64 \pm 0,03$
Soja	$1,91 \pm 0,01$	$2,09 \pm 0,01$	$1,87 \pm 0,02$	$1,87 \pm 0,03$
Amendoim	$1,96 \pm 0,01$	$1,92 \pm 0,00$	$1,88 \pm 0,03$	$1,86 \pm 0,04$
$3 \text{ mg L}^{-1}$				
Palma	$2,75 \pm 0,01$	$2,69 \pm 0,01$	$2,72 \pm 0,02$	$2,78 \pm 0,02$
Mamona	$2,79 \pm 0,02$	$3,12 \pm 0,01$	$2,68 \pm 0,03$	$3,10 \pm 0,03$
Girassol	$2,80 \pm 0,01$	$3,12 \pm 0,01$	$2,75 \pm 0,04$	$2,69 \pm 0,02$
Soja	$2,86 \pm 0,02$	$3,01 \pm 0,01$	$2,76 \pm 0,03$	$2,81 \pm 0,01$
Amendoim	$2,87 \pm 0,02$	$2,78 \pm 0,01$	$2,68 \pm 0,02$	$2,82 \pm 0,04$

Participou-se também de vários programas de comparação interlaboratorial da ANP, para determinação de Na e K em biodiesel, utilizando-se o método proposto e sendo aqui apresentados somente os resultados da 6<sup>a</sup> e 7<sup>a</sup> edição nas tabelas 11 e 12.

Apesar do laboratório não ter participado nas determinações de Mg e Ca no programa interlaboratorial da ANP optou-se por realizar as análises para estes elementos a título de comparação. Ver tabela 11.

Tabela 11 – Resultados obtidos no programa de comparação interlaboratorial para Na e K em biodiesel da ANP – 6ª edição acompanhados de seus respectivos desvios padrão.

	Concentrações (mg kg <sup>-1</sup> )	
	NBR 15556	6º PI ANP
Na	4,44 ± 0,03	5,05 ± 1,17
K	0,13 ± 0,03	0,66 ± 0,66
Mg	4,15 ± 0,07	4,87 ± 0,84
Ca	4,44 ± 0,15	4,99 ± 0,87

Tabela 12 – Resultados obtidos no programa de comparação interlaboratorial para Na e K em biodiesel da ANP – 7ª edição acompanhados de seus respectivos desvios padrão.

	Concentrações (mg kg <sup>-1</sup> )	
	NBR 15556	7º PI ANP
Na	2,89 ± 0,30	2,59 ± 0,74
K	1,91 ± 0,03	1,93 ± 0,55

A representação gráfica das médias dos resultados obtidos no programa de comparação interlaboratorial para Na e K em biodiesel da ANP na 6ª edição encontram-se nas figuras 15 e 16, respectivamente. O eixo horizontal representa os códigos de cada laboratório, sendo o código 51 referente aos resultados apresentados na tabela 11.



Figura 15 – Representação gráfica das médias dos resultados obtidos no programa de comparação interlaboratorial para Na em biodiesel da ANP na 6ª edição.

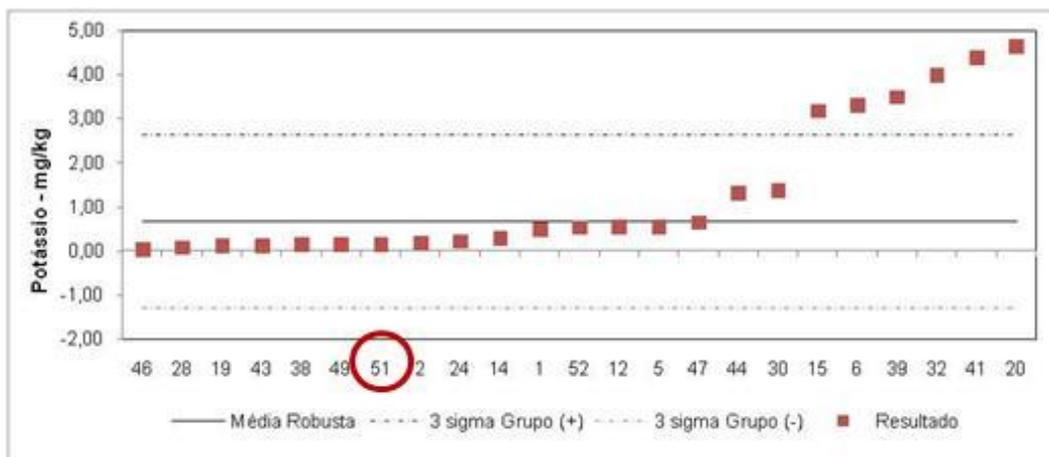


Figura 16 – Representação gráfica das médias dos resultados obtidos no programa de comparação interlaboratorial para K em biodiesel da ANP na 6ª edição.

O desempenho foi avaliado por meio do critério z-score, que corresponde ao número de desvios padrão que cada laboratório encontra-se distante do valor de consenso (média robusta). As figuras 17 e 18 representam os valores de Z obtidos para a média dos resultados reportados de cada um dos laboratórios participantes do programa de comparação interlaboratorial para Na e K em biodiesel da ANP – 6ª edição, respectivamente. As linhas contínuas e tracejadas representam os valores de  $z = \pm 3$  e  $z = \pm 2$ , respectivamente (sendo:  $|z| \leq 2$  - satisfatório;  $2 < |z| < 3$  - questionável;  $|z| \geq 3$  - insatisfatório).

De acordo com o critério adotado pelo programa, os resultados do laboratório foram considerados ser satisfatórios.

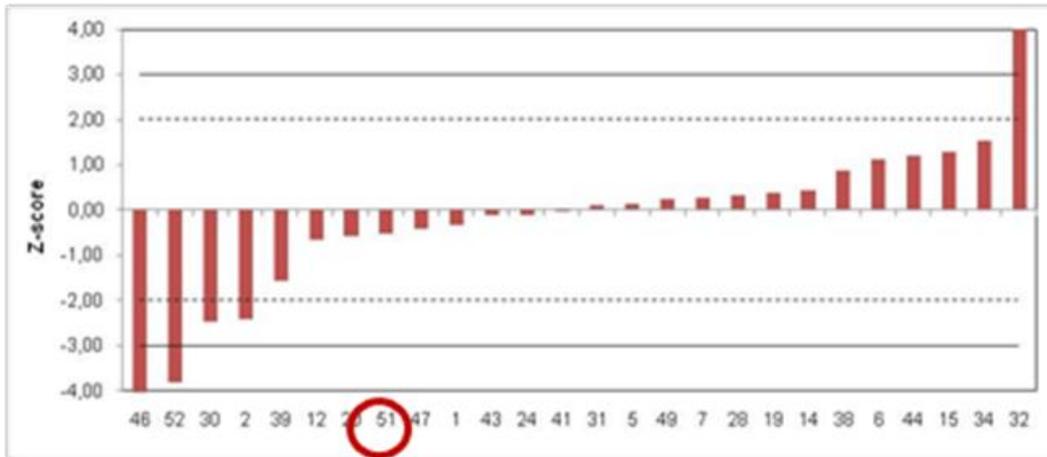


Figura 17 – Representação gráfica dos valores de Z obtidos no programa de comparação interlaboratorial para Na em biodiesel da ANP na 6ª edição.

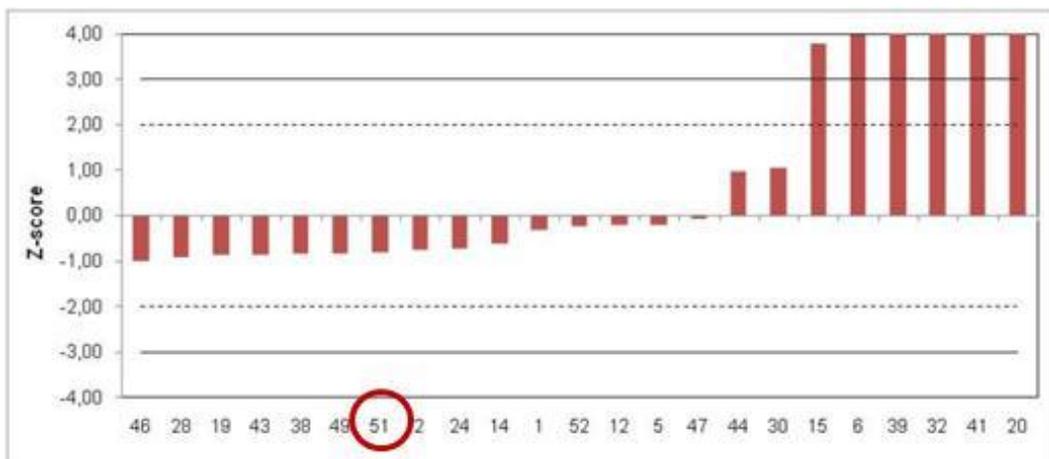


Figura 18 – Representação gráfica dos valores de Z obtidos no programa de comparação interlaboratorial para K em biodiesel da ANP na 6ª edição.

A representação gráfica das médias dos resultados obtidos no programa de comparação interlaboratorial para Na e K em biodiesel da ANP na 7ª edição encontram-se nas figuras 19 e 20, respectivamente. O eixo horizontal representa os códigos de cada laboratório, sendo o código 30 referente aos resultados apresentados na tabela 12.



Figura 19 – Representação gráfica das médias dos resultados obtidos no programa de comparação interlaboratorial para Na em biodiesel da ANP na 7ª edição.

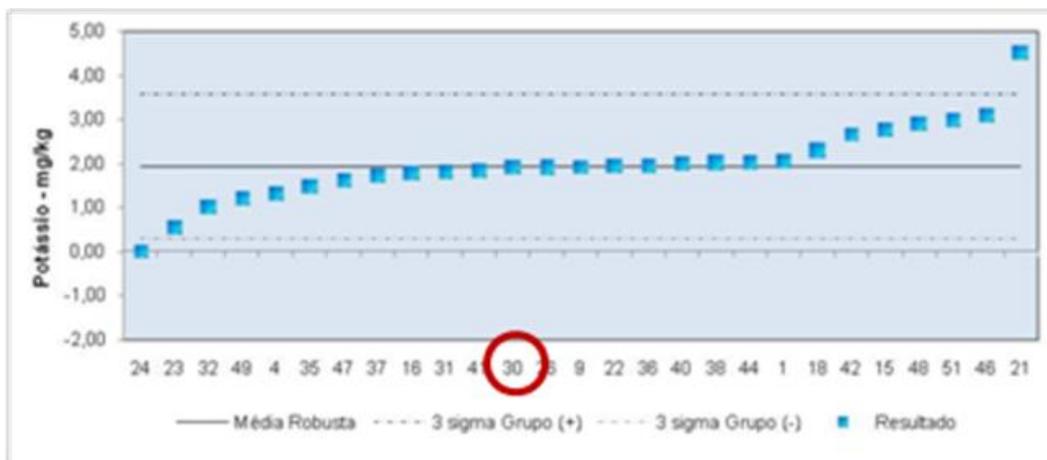


Figura 20 – Representação gráfica das médias dos resultados obtidos no programa de comparação interlaboratorial para K em biodiesel da ANP na 7ª edição.

As figuras 21 e 22 representam os valores de Z obtidos para a média dos resultados reportados de cada um dos laboratórios participantes do programa de comparação interlaboratorial para Na e K em biodiesel da ANP – 7ª edição, respectivamente. De acordo com o critério adotado pelo programa, os resultados do laboratório foram considerados ser satisfatórios.

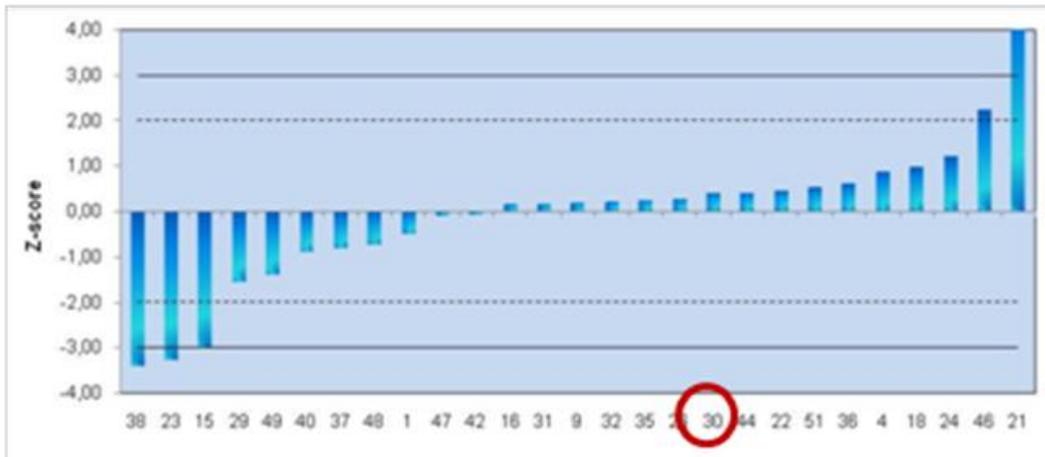


Figura 21 – Representação gráfica dos valores de Z obtidos no programa de comparação interlaboratorial para Na em biodiesel da ANP na 7ª edição.

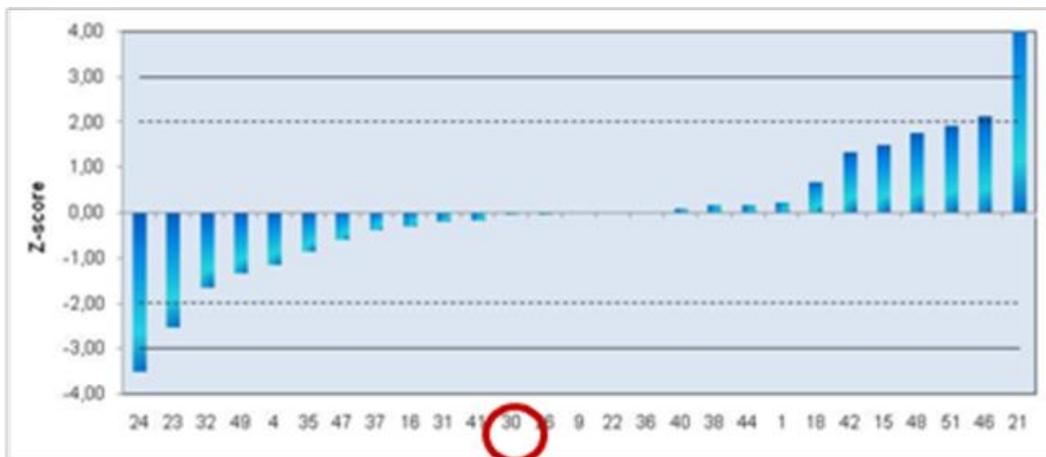


Figura 22 – Representação gráfica dos valores de Z obtidos no programa de comparação interlaboratorial para K em biodiesel da ANP na 7ª edição.

### 3.2

#### **Determinação de As em óleo vegetal e biodiesel por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite**

A presença de As em amostras de óleos vegetais ou biodiesel ainda não foi relatada na literatura. No entanto, esse elemento pode estar presente por causa da sua absorção pela planta do solo, ou pode ser incorporado durante os processos de produção e armazenamento. Fertilizantes e inseticidas são também uma fonte em potencial de As. As atuais especificações para o biodiesel impostas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP)<sup>7</sup>, define um limite de 5 mg kg<sup>-1</sup> como a concentração máxima permitida para o Na + K ou Ca + Mg e 10 mg kg<sup>-1</sup> para o P.<sup>54</sup> Para As, a especificação similar ainda está em discussão, mas o limite esperado será, provavelmente, cerca de 5 mg/kg. Assim, procedimentos analíticos que possam detectar As nessas amostras a este nível de concentração são necessários e nenhuma metodologia recomendada é ainda descrita na literatura para o biodiesel, muito provavelmente por causa de sua recente utilização.

Dentre as diversas técnicas de espectrometria atômica disponível para a determinação de As em níveis traço, a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) oferece limites de detecção apropriados, na ordem de ng g<sup>-1</sup> ou menos, a custos relativamente baixos e facilidade de introdução da amostra não mineralizada, permitindo maior rapidez na análise e redução dos riscos de contaminação ou perda de analito. Assim, o objetivo do presente estudo é combinar as vantagens da técnica de GF AAS com a preparação da amostra por formação de microemulsão, para a determinação de As em amostras de óleo vegetal e biodiesel. A preparação da amostra na forma de microemulsão tem sido utilizada por diversos autores<sup>39-49</sup> na análise de amostras de diversos líquidos orgânico, inclusive biodiesel. Isso se deve à possibilidade de estabilização das amostras, a utilização de soluções de calibração preparadas a partir de soluções de padrão inorgânico ou mesmo soluções de calibração aquosas, e daí sua escolha no presente trabalho.

### 3.2.1 Parte experimental

#### 3.2.1.1 Instrumentação

As medições de As foram realizadas com um espectrômetro de absorção atômica modelo ZEE nit 60 (Analytik Jena, Jena, Alemanha), equipado com atomizador de grafite aquecido transversalmente e um sistema de correção de fundo baseado no efeito Zeeman transversal. Uma lâmpada de cátodo oco (Analytik Jena), operando a 5 mA, foi usada como fonte de linha. A fenda espectral foi fixada em 0,2 nm e a linha analítica utilizada foi de 193,7 nm. Todas as medições foram feitas em absorvância integrada, usando 4 s para o tempo de integração. Argônio (99,99%, AGA, Rio de Janeiro, Brasil) foi utilizado como gás de resfriamento e purga. As amostras foram pesadas em uma microbalança Ohaus Adventurer AR 2140 (Pine Brook, NJ), com uma precisão de  $\pm 0,0001$  g.

#### 3.2.1.2 Materiais, reagentes, soluções e amostras

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. Água ultra pura, obtida a partir de um aparelho System Gehaka Master (Gehaka, São Paulo, Brasil) foi utilizada. O ácido nítrico (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) foi purificado por sub-ebulição, usando-se um destilador de Teflon (Kurner Analysentechnik, Rosenheim, Alemanha). Propanol-1 (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) também foi utilizado. A solução estoque de  $1000 \text{ mg mL}^{-1}$  de As foi preparada por diluição adequada de um padrão concentrado Titrisol (Merck, Darmstadt, Alemanha), com  $\text{HNO}_3$  0,2% (v/v). As soluções de calibração foram preparadas por diluições adicionais da solução estoque, com  $\text{HNO}_3$  0,2% (v/v). Uma solução estoque de um padrão organometálico de As, em óleo (Conostan, Houston, Texas) foi também utilizada. As soluções de calibração com padrão organometálico de As foram preparadas por diluição adequada, a partir da solução estoque, com propanol-1.

A solução de modificador foi preparada a partir de uma solução estoque (Merck, Darmstadt, Alemanha)  $10\,000 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ . Para as medições,  $5 \mu\text{L}$  ( $10 \mu\text{g}$ ) de uma solução contendo  $2000 \text{ mg L}^{-1}$  Pd em  $\text{HNO}_3$  0,2% (v/v) foram dispensadas na plataforma juntamente com a amostra (ou solução de calibração).<sup>55</sup>

Todos os materiais plásticos e de vidro foram lavados com água corrente, imersos em Extran (48 h), lavados com água da torneira e deionizada, e imersos em 20% (v/v) HNO<sub>3</sub>, por pelo menos, 24h. Antes da utilização, esses materiais foram cuidadosamente lavados com água ultra pura e secos em capela apropriada.

Cinco tipos de amostras de óleo vegetal de diferentes origens foram analisados: soja bruto, mamona bruto e refinado, algodão bruto, e girassol. Seis amostras de biodiesel de diferentes fontes de óleo também foram analisadas: canola, soja, algodão, amendoim, uma mistura da soja (90%) e mamona (10%) e pinhão-manso (*Jatropha curcas L.*).

### **3.2.1.3 Procedimentos**

Para a determinação de As, as amostras foram preparadas como solução de três componentes (microemulsão) óleo em água (O/W), pela mistura de cerca de 1 g (baixo fator de diluição) ou 0,1 g (elevado fator de diluição) de óleo vegetal ou biodiesel com 1 mL de propanol-1, juntamente com mais 0,2 mL de HNO<sub>3</sub> 65% (v/v). O volume final de 10 mL foi então completado com propanol-1, resultando em um sistema visualmente homogêneo. Na análise por GF AAS, um volume de injeção de 15 µL foi utilizado. A calibração foi feita com soluções aquosas de As em 0,2% (v/v) de HNO<sub>3</sub> ou utilizando o mesmo meio da solução amostra, ou seja, propanol-1 mais HNO<sub>3</sub> com soluções padrão de As inorgânico ou organometálico.

## **3.2.2 Resultados e discussão**

### **3.2.2.1 Otimização do programa de temperatura**

Para todas as amostras, a taxa e temperatura de secagem foi visualmente otimizada, para permitir uma evaporação completa do solvente, sem perda da amostra, em um tempo mínimo. As taxas de rampa de pirólise foram escolhidas para evitar pequenas explosões e respingamentos que podem ocorrer com estes tipos de amostras, se um aquecimento rápido é usado. O modificador Pd foi injetado e seco, juntamente com a amostra. A escolha do Pd como modificador químico foi baseada em um trabalho anterior de Brandão et al.<sup>55</sup> As temperaturas de pirólise e

atomização foram otimizadas utilizando microemulsões das amostras de óleo vegetal e biodiesel, preparadas conforme descrito na seção 3.2.1.3, e enriquecidas com  $50 \text{ ng mL}^{-1}$  de As inorgânico e orgânico. Conforme os resultados mostrados na figura 23, as temperaturas de pirólise de  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  e atomização de  $2400 \text{ }^\circ\text{C}$  foram escolhidas.

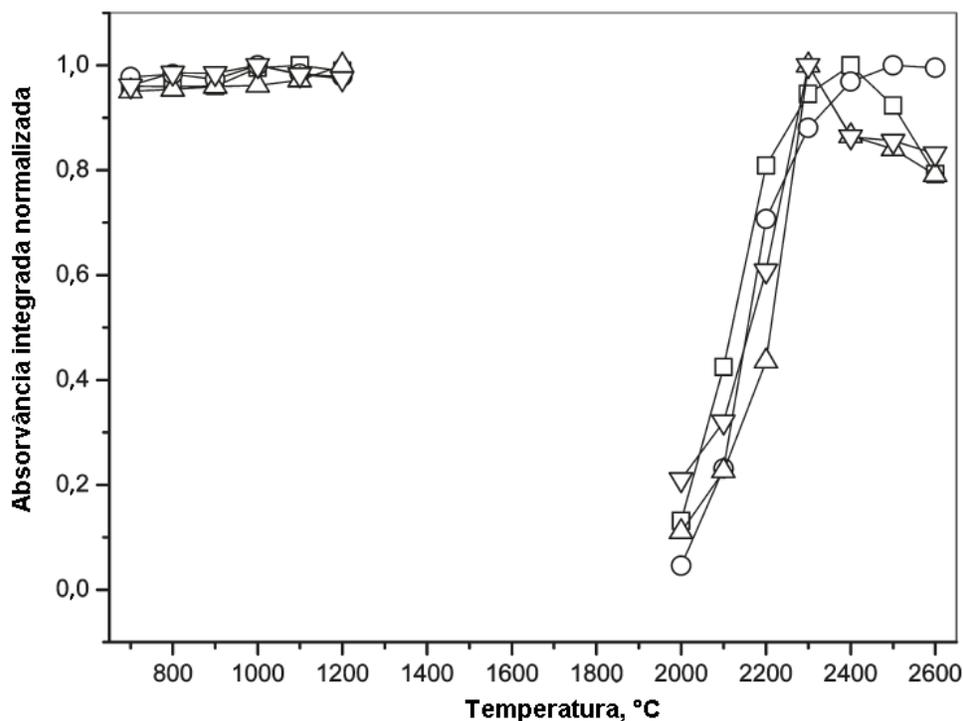


Figura 23 - Curvas de temperatura de pirólise e atomização para As, usando Pd como modificador e amostras preparadas como microemulsões (fator de diluição de 10x). Enriquecimento de  $50 \text{ ng mL}^{-1}$  de As inorgânico em ( $\square$ ) óleo de soja e ( $\circ$ ) biodiesel de soja e enriquecimento de  $50 \text{ ng mL}^{-1}$  de As organometálico em ( $\Delta$ ) óleo de soja e biodiesel de soja ( $\nabla$ ).

O programa de temperatura do forno de grafite final otimizado para a determinação de As em amostras de óleo vegetal ou biodiesel é apresentado na tabela 13.

Tabela 13 - Programa de temperatura para a determinação de As em amostras de óleo vegetal e biodiesel.

Etapa	Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	Rampa ( $^\circ\text{C/s}$ )	Permanência (s)
Secagem 1	100	1	5
Secagem 2	200	1	5
Pirólise	1200	100	15
Auto-zero	1200	0	6
Atomização	2400	FP	4
Limpeza	2650	1000	2

FP: potência máxima.

### 3.2.2.2 Estabilidade

A estabilidade do As em meio microemulsionado foi avaliada por um período de tempo de 300 minutos, nas soluções de óleo vegetal ou biodiesel enriquecidas com  $100 \text{ ng mL}^{-1}$  de As inorgânico ou organometálico. Uma solução de calibração contendo a mesma concentração de As também foi investigada, para fins de normalização. Conforme mostrado na figura 24, o sinal foi estável ao longo do tempo de monitoramento, indicando a estabilidade do analito nestes meios.

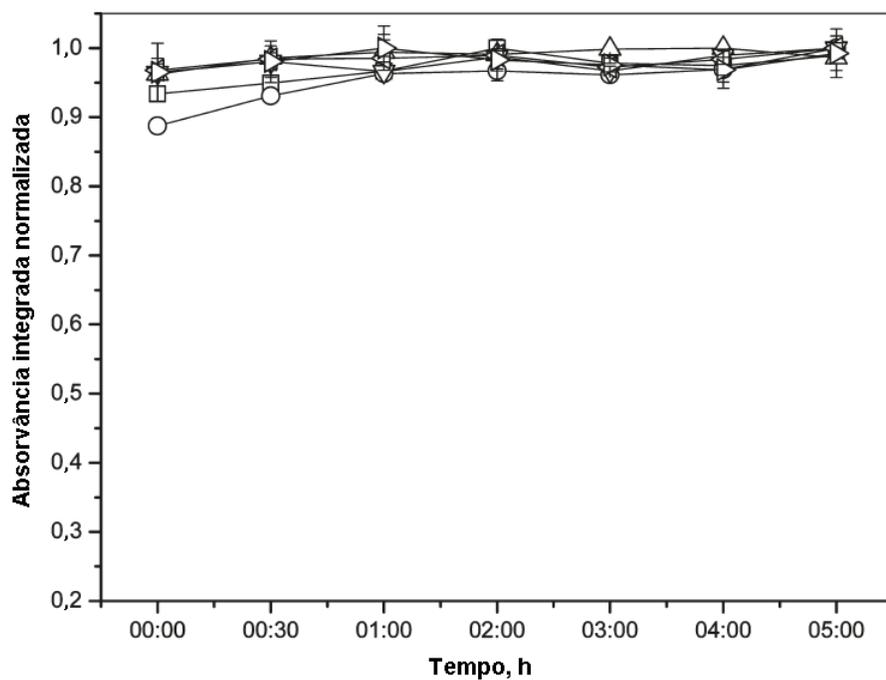


Figura 24 - Estabilidade do As ( $100 \text{ ng mL}^{-1}$ ) no branco e microemulsões das amostras de óleo vegetal ou biodiesel (diluída 100 x). (□) n-propanol +  $\text{HNO}_3$  (branco) enriquecidas com As inorgânico e (O) As organometálico, microemulsão de biodiesel de soja enriquecidas com (△) As inorgânico ou (▽) As organometálico, e microemulsão óleo vegetal de soja fortificado com As inorgânico (▷) ou As organometálico (◁).

### 3.2.2.3

#### Parâmetros analíticos de mérito e análise das amostras

Inicialmente, microemulsões de amostras de óleo vegetal e biodiesel foram investigadas usando um fator de diluição de 10x, como descrito na seção 3.2.1.3. No entanto, com este fator de diluição, foi observado que as inclinações das curvas de adição de analito obtidas foram significativamente diferentes e este fato foi relacionado com a viscosidade da amostra (tabela 14). Estes resultados mostram que, para amostras com fator de diluição de 10x, a curva de calibração por adição de analito deve ser utilizada. No entanto, este modo de calibração algumas vezes não é o mais recomendado, devido à quantidade de amostras e conseqüentemente ao tempo de análise, embora seja possível alcançar bons limites de detecção. De modo a evitar o uso da calibração por adição, as amostras foram diluídas 100 vezes e então, foi possível utilizar a curva de calibração externa com padrões aquosos.

Tabela 14 - Inclinação das curvas de adição de analito com seus respectivos desvios padrão e viscosidades obtidas para amostras de óleo vegetal e biodiesel, preparadas como microemulsões, com fator de diluição de 10x.

Curvas	Inclinação ( $L \mu g^{-1} \pm s$ )	$\eta$ ( $mm^2/s$ )
As inorgânico em $HNO_3$	$0,0021 \pm 0,0001$	
As inorgânico em n- propanol + $HNO_3$	$0,0022 \pm 0,0002$	
Óleo de girassol	$0,0019 \pm 0,0002$	1,1392
Óleo de soja cru	$0,0021 \pm 0,0001$	1,1027
Óleo de mamona	$0,0008 \pm 0,0002$	1,1875
Óleo de algodão	$0,0017 \pm 0,0002$	1,1188
Biodiesel de soja	$0,0021 \pm 0,0001$	0,8395
Biodiesel de canola	$0,0023 \pm 0,0001$	0,7766
Biodiesel de algodão	$0,0019 \pm 0,0003$	0,8553

As curvas de calibração do analito foram preparadas, adicionando padrão de As inorgânico ou organometálico nas amostras de óleo vegetal ou biodiesel. Como mostra a tabela 15, as inclinações obtidas foram similares e não foi observada diferença significativa entre elas, após aplicação do teste t de Student,  $p > 0,05$ . A

curva de calibração de As inorgânico em  $\text{HNO}_3$  0,2% (v/v) também mostrou a mesma inclinação, assim como aquelas obtidas com o As organometálico diluído em meio microemulsionado. Isto significa que ambas as soluções podem ser usadas para a construção da curva de calibração externa. A linearidade foi observada até  $200 \text{ ng mL}^{-1}$ . Os limites de detecção instrumental foram calculados como três vezes o desvio-padrão de 10 medidas do branco dividido pela inclinação da curva de calibração. Seus valores ( $0,5$  e  $0,3 \text{ ng mL}^{-1}$ ) demonstram a excelente sensibilidade da GF AAS para a determinação de As. Considerando o fator de diluição de 100 vezes e a densidade do biodiesel  $0,872 \text{ kg L}^{-1}$ , o limite de detecção na amostra original foi de  $0,34 \text{ mg kg}^{-1}$ , bem abaixo do limite em discussão para especificação do biodiesel ( $5 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Em média, os desvios padrão relativos (RSD) ficaram abaixo de 3%, em seis medições consecutivas da solução amostra fortificada com  $150 \text{ ng mL}^{-1}$  de ambos As inorgânico e organometálico.

Tabela 15 - Inclinações e parâmetros de mérito relativo às curvas de calibração de adição de analito para amostras de óleo vegetal e biodiesel, preparadas como microemulsão, com fator de diluição de 100x.

Forma do As	Inorgânico		Organometálico	
	Inclinação, L $\mu\text{g}^{-1}$	R <sup>2</sup>	Inclinação, L $\mu\text{g}^{-1}$	R <sup>2</sup>
<b>Óleo vegetal</b>				
Soja cru	0,0029 ± 0,0001	0,9998	0,0029 ± 0,0001	0,9997
Mamona cru	0,0028 ± 0,0002	0,9999	0,0029 ± 0,0001	0,9999
Mamona refinado	0,0030 ± 0,0002	0,9996	0,0031 ± 0,0001	0,9992
Algodão cru	0,0029 ± 0,0001	0,9999	0,0030 ± 0,0001	0,9986
girassol	0,0032 ± 0,0002	0,9999	0,0033 ± 0,0002	0,9997
<b>Biodiesel</b>				
soja 90% + mamona 10%	0,0032 ± 0,0001	0,9998	0,0029 ± 0,0002	0,9997
soja	0,0029 ± 0,0002	0,9999	0,0030 ± 0,0002	0,9993
amendoim	0,0033 ± 0,0001	0,9999	0,0030 ± 0,0002	0,9986
<i>Jatropha curcas L</i>	0,0032 ± 0,0002	0,9999	0,0029 ± 0,0001	0,9999
canola	0,0032 ± 0,0002	0,9996	0,0031 ± 0,0001	0,9992
algodão	0,0033 ± 0,0002	0,9999	0,0030 ± 0,0002	0,9996
<b>Meio de calibração</b>				
			Faixa linear, $\mu\text{g L}^{-1}$	LD instrumental, $\text{mg kg}^{-1}$
HNO <sub>3</sub> 0,2% v/v <sup>a</sup>	0,0029 ± 0,0001	0,9998		0,6
N-propanol + HNO <sub>3</sub> 0,2% v/v <sup>a</sup>	0,0028 ± 0,0002	0,9998	25 - 200	0,3
N-propanol + HNO <sub>3</sub> 0,2% v/v <sup>b</sup>	0,0030 ± 0,0001	0,9997		0,3

<sup>a</sup> As inorgânico.; <sup>b</sup>As organometálico.

Como nenhum material de referência certificado adequado é disponível, a exatidão foi avaliada por testes de adição e recuperação realizados em dois níveis de concentração (50 e 150 ng mL<sup>-1</sup>). Os enriquecimentos foram realizados nas amostras originais, e foi utilizada a calibração externa com soluções de calibração aquosas. Os resultados obtidos são mostrados na tabela 16. As recuperações

variaram entre 95 a 110%, apoiando a exatidão do método. Como nenhuma amostra disponível apresentou concentrações acima do LD do método, a comparação com um procedimento alternativo independente (por exemplo, depois de mineralização ácida) não foi possível.

Tabela 16 – Medidas das concentrações ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ;  $n = 3$ ) de As, com seus respectivos desvios padrão, em soluções de amostras de óleo vegetal e biodiesel após adição de 50 e 150  $\text{ng mL}^{-1}$ , por GF AAS.

	As		As organometálico	
	50 $\text{ng mL}^{-1}$	150 $\text{ng mL}^{-1}$	50 $\text{ng mL}^{-1}$	150 $\text{ng mL}^{-1}$
<b>Oleo vegetal</b>				
Soja cru	51,7 $\pm$ 0,5	156 $\pm$ 1	52,6 $\pm$ 0,5	155 $\pm$ 1
Mamona cru	51,2 $\pm$ 0,6	150 $\pm$ 1	52,4 $\pm$ 0,7	155 $\pm$ 1
Mamona refinado	49,8 $\pm$ 2,1	160 $\pm$ 1	53,1 $\pm$ 1,3	148 $\pm$ 1
Algodão cru	52,3 $\pm$ 0,8	153 $\pm$ 2	52,4 $\pm$ 2,0	151 $\pm$ 2
Girassol	51,9 $\pm$ 0,6	162 $\pm$ 2	55,2 $\pm$ 0,7	153 $\pm$ 1
<b>Biodiesel</b>				
Soja 90% + Mamona 10%	48,7 $\pm$ 2,1	150 $\pm$ 2	47,3 $\pm$ 0,6	153 $\pm$ 1
Soja	49,8 $\pm$ 0,8	150 $\pm$ 1	54,2 $\pm$ 0,8	146 $\pm$ 1
Amendoim	54,4 $\pm$ 2,1	159 $\pm$ 2	52,1 $\pm$ 0,6	153 $\pm$ 1
<i>Jatropha curcas L</i>	53,1 $\pm$ 0,8	151 $\pm$ 1	50,4 $\pm$ 0,8	155 $\pm$ 1
Canola	48,5 $\pm$ 0,3	151 $\pm$ 1	51,8 $\pm$ 1,4	152 $\pm$ 1
Algodão	48,5 $\pm$ 0,4	160 $\pm$ 1	47,9 $\pm$ 2,3	159 $\pm$ 1

### 3.3

#### **Determinação de Si em óleo vegetal e biodiesel por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS)**

Com relação ao silício, as especificações para este elemento estão em discussão, e o limite esperado será, provavelmente, próximo a  $5 \text{ mg kg}^{-1}$ .<sup>54</sup> Assim, procedimentos analíticos que possam detectar Si neste nível de concentração, nestas amostras se faz necessário, e nenhuma metodologia ainda é recomendada para o biodiesel. Apenas dois estudos analíticos foram encontrados na literatura<sup>35,56</sup>.

Woods et al. realizaram a determinação direta de 29 elementos em amostras de biodiesel diluído em querosene por ICP-MS com célula de reação<sup>35</sup>. A fim de diminuir o impacto da matriz orgânica no plasma, oxigênio foi utilizado como gás auxiliar. Segundo os autores, a célula de reação octapolo foi eficaz para eliminar interferências espectrais e para permitir a medição de todos os analitos importantes. A calibração foi realizada com soluções de calibração preparadas com padrões organometálicos e utilizando padronização interna. O LD na amostra de biodiesel obtido para o silício foi de  $7,44 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ .

Iqbal et al. utilizaram um sistema de microondas para digestão ácida de amostras de biodiesel obtido por transesterificação do óleo vegetal de canola para a determinação de Si, entre outros 30 elementos, por ICP OES<sup>56</sup>. No preparo da amostra, cerca de 0,25 a 0,50 g foram pesadas, em seguida, foram adicionados 9 mL de  $\text{HNO}_3$  e 1 mL de HCl a cada amostra. Os resíduos foram dissolvidos e avolumados a 50 mL com água deionizada. O método de calibração externa com soluções de calibração aquosas foi utilizado. O LD instrumental para Si foi de  $15,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ .

A espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS) é um recente desenvolvimento em relação à AAS com fontes convencionais de linha, devido às suas capacidades aprimoradas de correção de fundo, a visibilidade do ambiente espectral em torno da linha de análise, maior faixa dinâmica e melhores limites de detecção. Além disso, a análise seqüencial na chama é possível, o que é especialmente vantajoso, se a análise multielementar é necessária, como acontece na caracterização de biodiesel. Assim, o objetivo do presente estudo é empregar as vantagens oferecidas pela técnica de HR-CS AAS para a determinação de silício em amostras de óleos vegetais e biodiesel.

### 3.3.1 Parte experimental

#### 3.3.1.1 Instrumentação

As determinações de Si foram realizadas com espectrômetro de absorção atômica modelo ContrAA 300 (Analytik Jena, Jena, Alemanha), com sistema de atomização de chama. Este equipamento é fornecido com uma lâmpada de arco curto de xenônio, operando em modo *hot spot*, como a fonte de radiação contínua (190 e 850 nm), um monocromador duplo Echelle e um detector de linha CCD. O comprimento de onda analítico do Si usado foi de 251,611 nm, com uma avaliação simultânea de 200 pixels, o que corresponde a um ambiente espectral de cerca de  $\pm 0,2$  nm em torno do pixel central. A atomização foi realizada por meio de uma chama de óxido nitroso e acetileno, formada com vazões de 10,2 e 4,7 L min<sup>-1</sup>, respectivamente. A taxa de aspiração foi de 1,1 mL min<sup>-1</sup>, ajustada para todas as amostras e soluções de calibração, e o tempo de leitura foi de 5 s. Todas as medições foram feitas em absorvância integrada. A tabela 17 sumariza os principais parâmetros instrumentais utilizados. As amostras foram pesadas em uma microbalança Ohaus Adventurer AR 2140 (Pine Brook, NJ) com uma precisão de 0,0001 g.

Tabela 17- Parâmetros instrumentais para a determinação de Si em biodiesel e óleo vegetal por HR-CS F AAS.

<b>Parâmetros</b>	
Comprimento de onda (nm)	251,611
Número de pixels	200
Vazão do acetileno (L min <sup>-1</sup> )	4,7
Vazão do óxido nitroso (L min <sup>-1</sup> )	10,2
Taxa de aspiração (mL min <sup>-1</sup> )	1,1
Altura de observação (cm)	0,5

### 3.3.1.2

#### **Materiais, reagentes, soluções e amostras**

Uma solução de padrão organometálica (Conostan, Houston, EUA) de concentração de  $1000 \text{ mg kg}^{-1}$  de Si foi diluída para  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , usando xileno como diluente. As soluções de calibração foram obtidas a partir de diluições adequadas desta solução e diluídas com uma solução de  $120 \text{ g L}^{-1}$  de óleo mineral em xileno, para ajuste da viscosidade. A solução de  $120 \text{ g L}^{-1}$  de óleo em xileno foi preparada diluindo  $120 \text{ g}$  de óleo mineral a  $1000 \text{ mL}$  em balão volumétrico, com xileno.

Seis tipos de amostras de óleos vegetais de diferentes origens foram analisadas: três tipos de óleo de soja (bruto, branqueado e degomado), e óleos de milho, mamona e girassol. Seis amostras de biodiesel, produzidas a partir de diferentes fontes de óleo também foram analisadas: soja bruto, canola, algodão, amendoim, pinhão-manso (*Jatropha curcas L.*) e uma mistura de soja (90%) e mamona (10%).

### 3.3.1.3

#### **Procedimento analítico**

Para o preparo das soluções de amostra, aproximadamente  $1,0 \text{ g}$  de óleo vegetal ou biodiesel foi pesado com precisão em um frasco de polipropileno de  $15 \text{ mL}$  e diluído para  $10 \text{ mL}$  com xileno. As soluções de calibração foram preparadas a partir de uma solução padrão organometálico de Si ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) e diluídas com a solução estoque de óleo em xileno ( $120 \text{ g L}^{-1}$ ).

## 3.3.2

### **Resultados e discussão**

#### 3.3.2.1

##### **Otimização dos parâmetros instrumentais**

Entre as variáveis não espectrais mais importantes a serem avaliadas na técnica de absorção atômica com chama estão a estequiometria da chama, definida pela vazão dos gases constituintes, a taxa de aspiração da amostra e a altura de observação na chama. No caso de introdução de amostras de soluções aquosas essas variáveis são bem definidas, mas no caso de soluções orgânicas, os seus valores podem variar bastante e se faz necessário uma otimização, de modo a obter as melhores condições para as medidas. Os estudos iniciais mostraram a necessidade de trabalhar com a chama mais oxidante possível, a fim de compensar o fornecimento de combustível proveniente de soluções de

calibração e amostras diluídas em xileno, bem como uma taxa de aspiração mínima, pelo mesmo motivo. A escolha da altura de observação foi feita manualmente, verificando qual altura gerou a absorvância máxima. Dado que os procedimentos presentes nas normas brasileiras para a determinação de Na, K, Ca e Mg indicam uma diluição 1 + 9 da amostra com xileno, e, uma vez que buscou-se utilizar a mesma solução de amostra na determinação do Si, esta mesma diluição foi escolhida no presente estudo.

Para a calibração externa, como ocorre para outros procedimentos em que o pré-tratamento da amostra é constituído apenas de uma etapa de diluição com um solvente orgânico, é necessário ajustar a viscosidade das soluções de calibração. Um estudo da concentração de óleo mineral a ser usado para este ajuste foi realizado e os resultados obtidos são mostrados na figura 25. A partir deste estudo, a solução em óleo mineral em xileno de  $120 \text{ g L}^{-1}$  foi escolhida como o meio de diluição, pois desta forma as soluções de calibração apresentaram uma viscosidade final semelhante as das amostras diluídas.

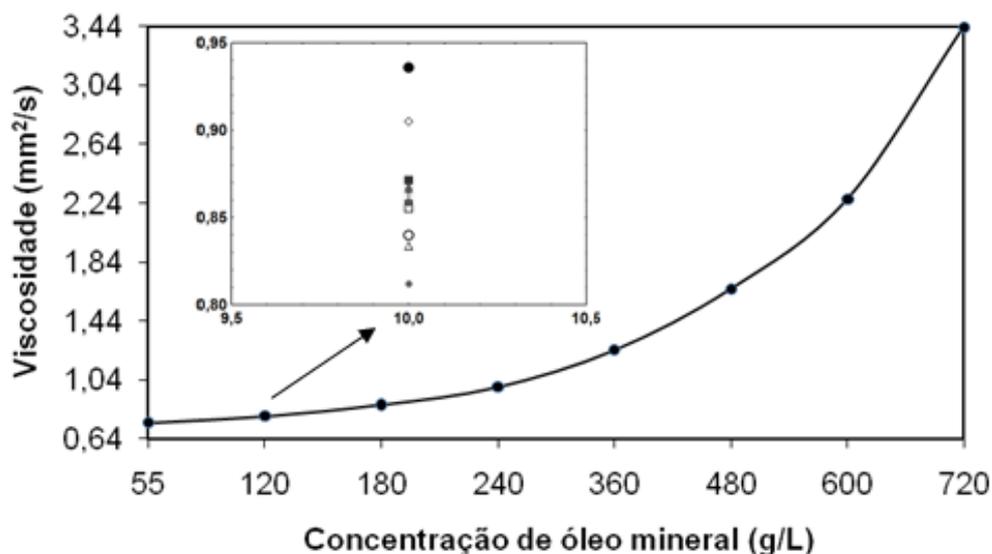


Figura 25 – Viscosidade da solução de calibração em função da concentração de óleo mineral em xileno. No destaque são mostradas: a viscosidade das soluções amostra como apresentadas ao instrumento versus fator de diluição (diluídas 1 + 9 com xileno): Óleo vegetal: (◇) mamona, (□) girassol, (△) soja bruto, (×) soja branqueado, (\*) soja degomada e (●) milho; Biodiesel: (△) soja bruto, (◇) mamona, (—) amendoim, (○) pinhão manso, (●) canola e (□) algodão.

### 3.3.2.2 Estudos de calibração

Para definir o modo de calibração, foram comparadas as inclinações da curva de calibração externa com aquelas obtidas a partir de curvas de adição de analito relativas às amostras de óleo vegetal ou biodiesel de diferentes matérias-primas. Os resultados são apresentados nas figuras 26 e 27.

Nenhuma diferença significativa foi observada entre as inclinações, após a aplicação do teste t,  $p > 0,05$ . A tabela 18 mostra os valores de inclinação obtidos. Possíveis interferências espectrais também foram analisadas, uma vez que o equipamento permite a visibilidade do ambiente espectral em torno da linha de análise, e as mesmas foram ausentes.

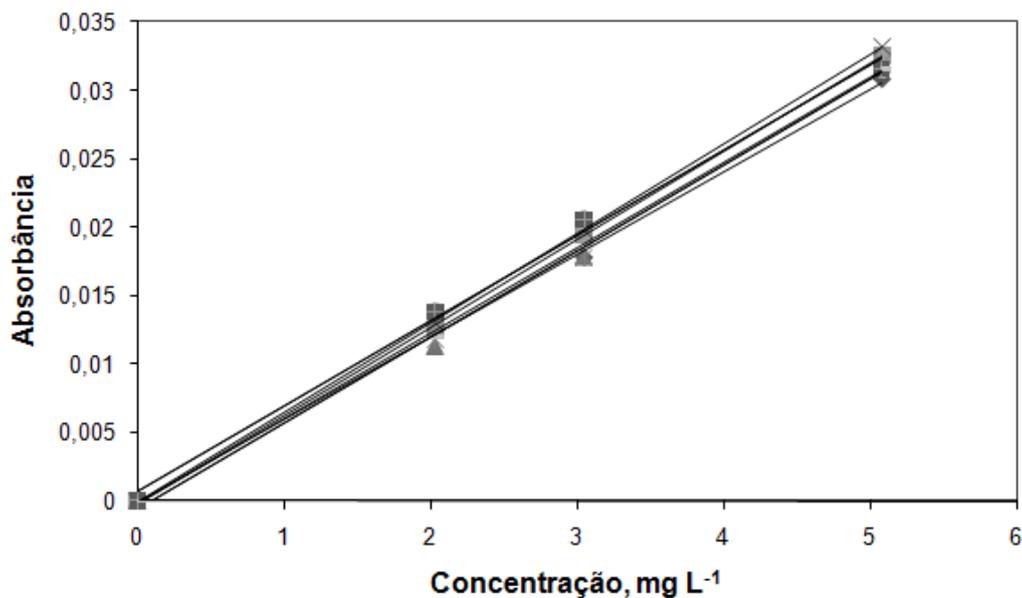


Figura 26 – Curvas de adição de analito para amostras de óleo vegetal em comparação à curva de (+) calibração externa. (◆) mamona, (◻) girassol, (▲) soja bruto, (×) soja branqueado, (\*) soja degomado, e (●) milho.

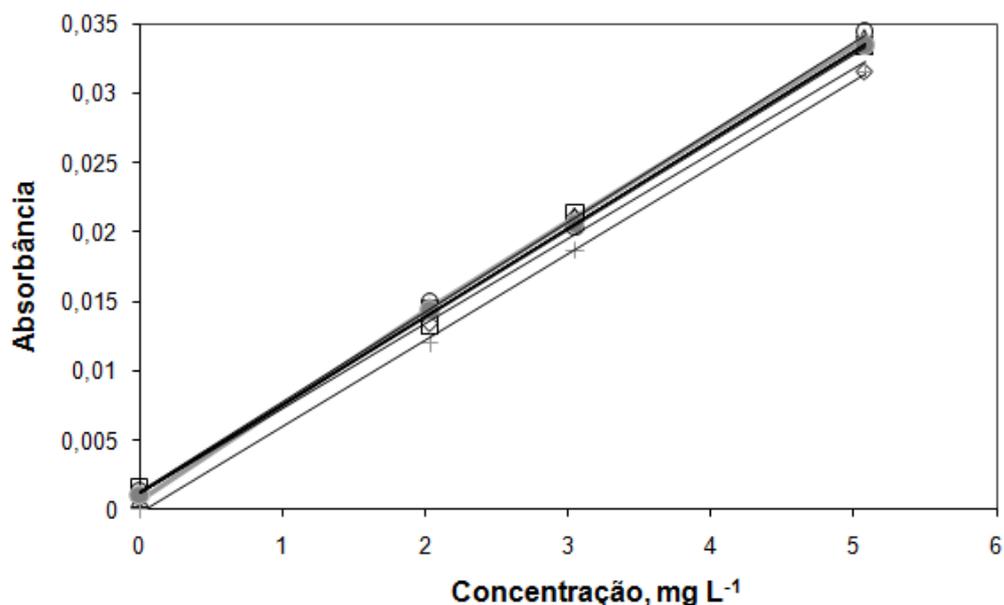


Figura 27 – Curvas de adição de analito para amostras de biodiesel de diferentes matérias-primas em comparação à curva de (+) calibração externa. Matérias-primas: ( $\Delta$ ) soja bruto, ( $\diamond$ ) mamona, (—) amendoim, ( $\circ$ ) pinhão manso, ( $\bullet$ ) canola, e ( $\square$ ) algodão.

Tabela 18 – Inclinações e interceptos com respectivos desvios padrão das curvas de calibração de Si externa e de adição de analito em amostras de óleo vegetal e biodiesel. A coluna à direita apresenta as concentrações de Si nas amostras originais.

Curvas de adição	Inclinação ( $Lmg^{-1}$ )	Si ( $mg\ kg^{-1}$ )
<b>Óleo vegetal</b>		
Soja (bruto)	$0,0077 (\pm 0,0002) x + 0,0015 (\pm 0,0003)$	0,233
Soja (degomado)	$0,0078 (\pm 0,0001) x + 0,0021 (\pm 0,0004)$	0,326
Soja (branqueado)	$0,0076 (\pm 0,0002) x + 0,0022 (\pm 0,0003)$	0,341
Girassol	$0,0077 (\pm 0,0005) x + 0,0031 (\pm 0,0005)$	0,481
Milho	$0,0075 (\pm 0,0003) x + 0,0023 (\pm 0,0003)$	0,357
Mamona	$0,0074 (\pm 0,0003) x + 0,0018 (\pm 0,0003)$	0,279
<b>Biodiesel</b>		
Soja (bruto)	$0,0071 (\pm 0,0007) x + 0,0008 (\pm 0,0001)$	0,124
Mamona	$0,0073 (\pm 0,0003) x + 0,0007 (\pm 0,0001)$	0,109
Amendoim	$0,0076 (\pm 0,0005) x + 0,0007 (\pm 0,0001)$	0,109
<i>Jatropha curcas L</i>	$0,0073 (\pm 0,0005) x + 0,0016 (\pm 0,0003)$	0,248
Canola	$0,0074 (\pm 0,0002) x + 0,0011 (\pm 0,0001)$	0,171
Algodão	$0,0073 (\pm 0,0002) x + 0,0018 (\pm 0,0002)$	0,279
<b>Xileno + óleo mineral</b>	$0,0074 (\pm 0,0004) x$	

### 3.3.2.3 Parâmetros de mérito

A exatidão do método foi avaliada por testes de adição e recuperação. A adição de Si, como um sal organometálico, em concentrações de 3 e 5 mg L<sup>-1</sup> foram realizadas em amostras originais de óleo vegetal ou biodiesel. Os resultados, apresentados na tabela 19 mostram que a recuperação variou entre 93 e 113%, aceitável para estes níveis de concentração.

Tabela 19 – Medidas de concentração de Si organometálico em óleo vegetal e biodiesel depois da adição de 3 e 5 mg L<sup>-1</sup> na amostra original por HR- CS F AAS (n=3) e seus respectivos desvios padrão.

	3 mg L <sup>-1</sup>	5 mg L <sup>-1</sup>
<b>Oleo vegetal</b>		
Soja (cru)	3,3 ± 0,1	5,7 ± 0,2
Soja (degomado)	3,4 ± 0,1	5,6 ± 0,1
Soybean (branqueado)	3,2 ± 0,3	5,2 ± 0,2
Girassol	3,3 ± 0,2	5,8 ± 0,4
Milho	3,1 ± 0,5	4,9 ± 0,3
Mamona	3,4 ± 0,4	5,5 ± 0,2
<b>Biodiesel</b>		
soja 90% + mamona 10%	3,3 ± 0,2	5,1 ± 0,2
Soja (cru)	3,4 ± 0,3	5,2 ± 0,3
Amendoim	2,9 ± 0,4	5,5 ± 0,4
<i>Jatropha curcas L</i>	3,2 ± 0,6	5,6 ± 0,4
Canola	3,2 ± 0,4	5,3 ± 0,3
Algodão	2,8 ± 0,1	5,1 ± 0,3

A faixa de trabalho da curva de calibração foi selecionada com base no valor de 5 mg L<sup>-1</sup>, de acordo com a especificação da ANP, ainda em discussão, como mencionado anteriormente. No entanto, a curva de calibração mostrou ser linear até, pelo menos, 50 mg L<sup>-1</sup>. A partir da curva de calibração, a concentração característica, limite de detecção (LD) e determinação dos coeficientes lineares foram obtidos. O valor do LD instrumental no presente trabalho foi estimado a partir da seguinte equação (1)<sup>57</sup>,

$$LD = (3x S_B)/s \quad \text{Equação 1}$$

onde  $S_B$  é o desvio-padrão de 10 medidas do branco e  $s$  é a inclinação da curva de calibração, nas melhores condições de trabalho. No caso do LD na amostra, o fator de diluição (10 vezes) e a densidade do biodiesel de  $0,872 \text{ kg L}^{-1}$  foram levados em consideração. A tabela 20 apresenta os valores obtidos para os parâmetros de mérito.

A precisão do método foi avaliada pela estimativa da repetitividade e precisão intermediária. Para a repetitividade, quatro níveis de concentração de Si foram investigados (1,5, 2,5, 3,5 e  $4,5 \text{ mg L}^{-1}$ ). Para a precisão intermediária, o procedimento foi repetido por seis dias consecutivos e por dois analistas alternadamente. O método mostrou-se repetitivo em todos os níveis estudados, uma vez que os coeficientes de variação foram inferiores a 3%. O mesmo ocorreu com a precisão intermediária, com todos os coeficientes de variação abaixo de 5,5%. De acordo com Wood<sup>58</sup>, para os níveis de concentração adotados no presente estudo, os coeficientes de variação para a repetitividade e precisão intermediária deve ser menor ou igual a 13,6%, o que ocorreu no presente estudo.

Tabela 20 – Parâmetros de mérito.

Faixa linear ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Até 50
Concentração característica ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0,63
Coefficiente de determinação ( $R^2$ )	< 0,9990
LD instrumental ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0,10
LD na amostra ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	1,14