

1 INTRODUÇÃO

1.1. Biodiesel

As relações comerciais fazem parte do cotidiano do ser humano desde os primórdios de nossa existência, e, apesar de nem sempre terem sido baseadas na moeda tal qual conhecemos hoje, fundamentaram nossa evolução como povo.

O comércio, antes baseado na troca de insumos, é então um importante alicerce de nossa história, que ganhou proporções mundiais com o advento da navegação transoceânica e com as descobertas realizadas pelos primeiros grandes navegadores. Desde então, permite-se que um país, mesmo de dimensões continentais como é o caso do Brasil, não produza em quantidades suficientes para abastecer seu mercado interno, trigo, malte, arroz, azeite de oliva e insumos eletrônicos, por exemplo; e, portanto, importe de nações parceiras; mas, visando equilibrar essa balança comercial, exporte soja e derivados, milho, carne, café, algodão, entre outros (Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio exterior - 2010).

Por conta desse comércio, os combustíveis que movem navios, caminhões, tratores, etc., se tornaram parte importante da engrenagem que move a economia mundial, afinal, 90% desse comércio é transportado nesses “veículos” e, se não todos, certamente grande parte deles movidos a óleo diesel.

Os combustíveis fósseis estão, já há algumas décadas, no foco de uma discussão sobre as consequências trazidas por sua utilização ao clima do planeta. A queima (combustão) desses combustíveis produz não só dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O), produtos esperados para uma combustão completa de matéria orgânica, como também monóxido de carbono (CO), carbono sólido (C) sob a forma de fuligem, e os óxidos formados a partir da reação dos contaminantes do petróleo com o oxigênio (O_2), formando, dentre outras possibilidades, NO_x e SO_x , óxidos nitrogenados e sulfurados respectivamente. Os principais gases expelidos dos motores movidos a diesel, gasolina, etc., são

denominados gases de efeito estufa e, segundo alguns pesquisadores, são responsáveis pela elevação da temperatura média da atmosfera e conseqüentemente, por todas as influências negativas advindas desse processo (Mitchell, 1989).

O efeito estufa é um processo natural utilizado pela Terra para manter sua temperatura constante e aprazível para os seus habitantes; porque sem ele, a temperatura média do planeta seria da ordem de -18°C o que retardaria o processo evolutivo. Conforme mostra a Figura 1, o efeito estufa consiste basicamente da retenção de parte da radiação solar que incide sobre a superfície do planeta por parte dos chamados gases de efeito estufa – dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), metano (CH_4) entre outros presentes em menores concentrações. Porém, a elevação indiscriminada da concentração desses gases na atmosfera tem aumentado a temperatura média do planeta de 1°C a cada década (Schneider, 1989).

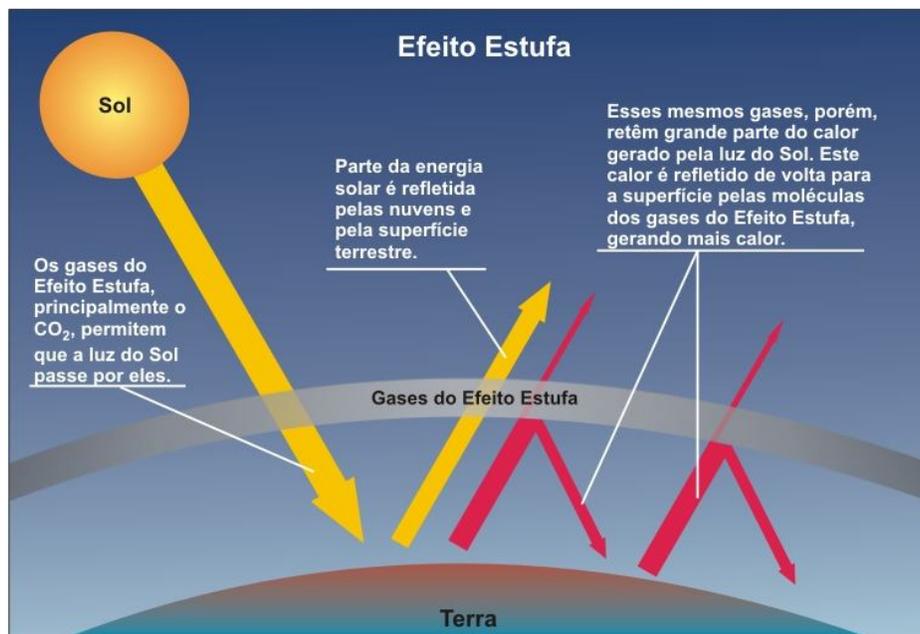


Figura 1 Efeito estufa (www.cidadeverde.com acessado em fevereiro 2011)

Os combustíveis derivados de petróleo não são os únicos vilões desse processo, pois existem outras fontes que contribuem de forma tão impactante

quanto essa para o aumento da concentração dos gases de efeito estufa na atmosfera, como por exemplo: Usinas termelétricas movidas a carvão (grande fonte de energia da matriz energética da China), a degradação ou decomposição da matéria orgânica presente em enormes áreas alagadas para construção de represas que abastecem as usinas hidrelétricas e as emissões gasosas de metano consequência do processo digestivo de todo o rebanho de ruminantes do planeta (Crowley, 2000).

O interesse por fontes alternativas de combustível alternativas surgiu de forma mais relevante após a crise mundial do petróleo no início da década de 70, mas houve um aumento exponencial ao longo dos últimos anos. Entretanto, essa possibilidade existe desde o princípio do desenvolvimento do motor movido a diesel. Em 1897 o engenheiro alemão Rudolf Diesel registrou a patente do motor movido a combustão por compressão que levaria seu nome, mas somente em 1911 escreveu no prefácio do livro *Termodinamics*, que esse motor poderia ser abastecido com óleos vegetais e que essa possibilidade poderia contribuir com o desenvolvimento agrário nos países onde o motor fosse utilizado (Pinto, Guarieiro *et al.*, 2005). Os ensaios iniciais foram realizados com óleo de mamona, mas com o conhecimento de que qualquer vegetal oleaginoso poderia suprir o motor de combustível.

Apesar dos primeiros testes realizados pelo próprio Rudolf Diesel com óleos vegetais em seu recém criado motor, esses óleos se mostraram muito nocivos ao motor quando utilizados *in natura*. Perda de potência e de eficiência energética do motor, formação de depósitos de carbono, dano aos anéis de vedação e espessamento ou gelificação do óleo lubrificante que sofria contaminação com o óleo vegetal são alguns dos problemas relacionados ao uso direto dos óleos vegetais como combustível (Pinto, Guarieiro *et al.*, 2005). Outros dois inconvenientes relacionados ao uso direto dos óleos vegetais como combustível no motor a diesel são a viscosidade (de 11 a 17 vezes maior do que a do diesel de petróleo) e a baixa volatilidade, que favorecem a formação de depósitos no motor devido à combustão incompleta (Mehler, L. C. Sagar, D. V., Naik, S. N). Visando eliminar ou pelo menos reduzir a maioria desses efeitos negativos do uso direto dos óleos vegetais como combustível alternativo, pesquisadores iniciaram testes que possibilitassem a realização de algumas modificações químicas e físicas nos óleos vegetais. Pirólise, microemulsificação, diluição e transesterificação foram alguns dos procedimentos testados, sendo a transesterificação mais eficiente. A transesterificação tem sido largamente utilizada como processo de produção de biodiesel para redução da viscosidade

do óleo vegetal utilizado como matéria-prima, de proporcionar aumento da volatilidade devido à redução do peso molecular dos constituintes que o compõem.

A transesterificação, mostrada na Figura 2, é a reação química entre o triglicerídeo presente no óleo vegetal extraído das fontes de matéria prima, com um álcool para retirada da glicerina constituinte do triglicerídeo que confere características indesejáveis ao óleo para utilização como combustível automotivo. O álcool que proporciona maior rendimento a essa reação é o metanol quando a reação é catalisada com uma base de metal alcalino (geralmente Na ou K) (Rossi, *et al*, 1999).

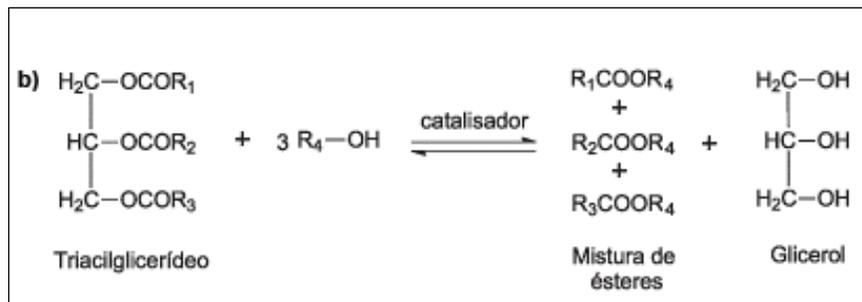


Figura 2 Reação geral de transesterificação (Química Nova, 30 (5): 2007)

As principais fontes de matéria-prima de óleo utilizado na produção de biodiesel estão mostradas na Figura 3.



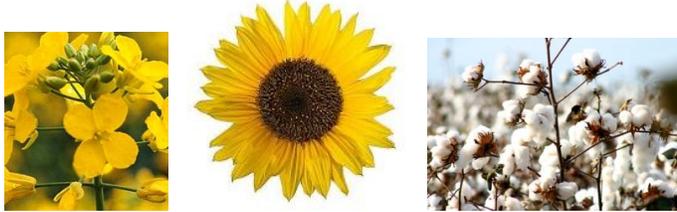


Figura 3 Principais fontes de oleaginosas para fabricação de biodiesel no Brasil

Desde janeiro de 2010, todo o óleo diesel comercializado no Brasil contém 5% de biodiesel na mistura, é o chamado B5. Foi uma regra estabelecida pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), que também prevê que esse percentual seja acrescido ao longo dos próximos anos. O Brasil é o maior produtor e consumidor de biodiesel do mundo tendo em 2009 uma produção de 1,6 bilhões de litros do combustível e, em 2010, uma capacidade produtiva instalada de 5 bilhões de litros (Fonte: ANP). A evolução da produção de biodiesel ao longo dos anos é apresentada na Figura 4.

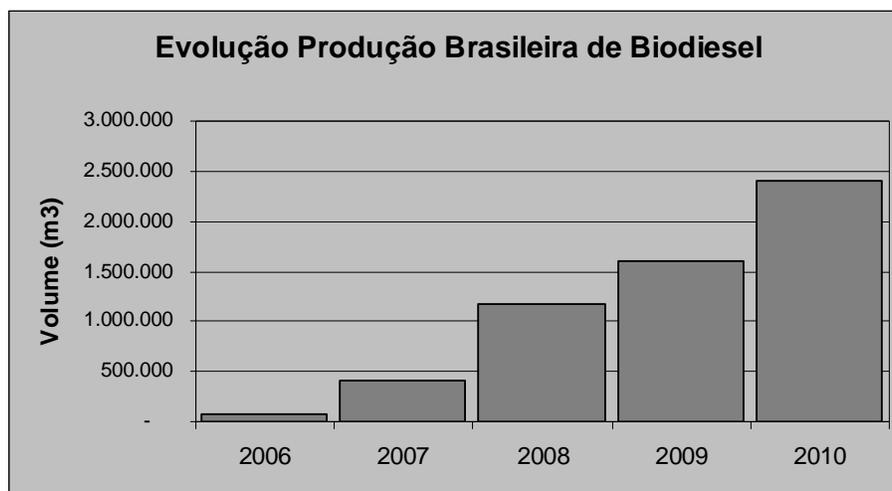


Figura 4 Evolução da produção de biodiesel no Brasil

Uma questão importante a ser considerada é que volumes consideráveis de combustíveis de origem vegetal requerem o plantio de áreas muito grandes. Com o aumento do percentual de biodiesel adicionado ao diesel, o país precisa tomar cuidados em relação às áreas de plantio, para que sejam mantidas as áreas destinadas ao plantio de alimentos e que não sejam utilizadas áreas de florestas ou outros biomas protegidos por lei ambientais.

1.2. Determinação de metais em biodiesel

A reação de transesterificação, que culmina na produção do biodiesel, pode resultar em um incremento na concentração de metais durante o processo de fabricação, que podem prejudicar o funcionamento do motor e/ou aumentar a emissão de gases poluentes e, por isso, devem ser controlados (Korn, Dos Santos *et al.*, 2007)

Os principais metais que podem estar presentes no biodiesel e, portanto, controlados pela legislação brasileira e mundial, são Na, K, Ca, Mg e P. A concentração de metais alcalinos (representados pela concentração de Na e K) deve ser limitada, devido ao uso de catalisadores a base de hidróxidos desses elementos utilizados durante o processo de fabricação. O fósforo oriundo dos fosfolipídeos que estão presentes nos triglicerídeos e pode, se presente no combustível final, aumentar as emissões dos compostos de carbono pelo envenenamento dos catalisadores automotivos que têm a função de reduzir a emissão dos mesmos. Já os metais alcalinos terrosos (estimados através das concentrações de Ca + Mg) podem ser introduzidos no biodiesel através da sua presença em altas concentrações na água usada na lavagem do biodiesel para retirada da glicerina e do catalisador (a chamada água dura, bastante comum em diversas regiões do Brasil) ou como contaminantes dos catalisadores à base de hidróxidos de metais alcalinos. A presença desses elementos é indesejável devido a sua capacidade de formar componentes corrosivos em partes do motor à combustão (Dos Santos, Herrmann *et al.*, 2007). Porém, apesar de ainda não estarem inclusos nas resoluções que controlam as emissões oriundas de combustíveis, outros metais de relevância conhecida ou não, podem estar presentes nos combustíveis (Duyck, Miekeley *et al.*, 2007). Muitos desses metais

podem se tornar venenos muito ativos, tanto para o motor quanto para o ser humano, mesmo quando presentes em baixas concentrações e, com o avanço na tecnologia dos catalisadores, a necessidade de monitorar outros elementos ganhou significativa importância (Agarwal, Bijwe *et al.*, 2003).

A adição de compostos organometálicos aos combustíveis para proporcionar melhoria de suas propriedades físico-químicas gera a necessidade de se monitorar outros elementos, tais como: compostos de Mn que podem melhorar do processo de queima do combustível, e compostos de Cr, Fe e Ni muito utilizados como aditivos para os combustíveis navais (Woods e Fryer, 2007).

A Agência Nacional de Petróleo, Biocombustíveis e Gás Natural (ANP) é o órgão do governo brasileiro responsável por fiscalizar a produção e comercialização do biodiesel no Brasil. A ANP publicou uma resolução (Resolução ANP nº 07 de 19 de março de 2008) que especifica as características físico-químicas do biodiesel, visando manter e assegurar a qualidade do combustível final, independentemente, do processo de fabricação, e da fonte de matéria-prima utilizada nesse processo de fabricação. Algumas dessas características como viscosidade, concentração de metais e teor de glicerina residual, dentre outras, estão expostas na Tabela 1.

Tabela 1 Especificação requerida do biodiesel segundo a ANP

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850-900	7148	1298	EN ISO 3675
			14065	4052	-
					EN ISO 12185
Viscosidade cinemática a 40°C	Mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx. (2)	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103
Resíduo de carbono (4)	% massa	0,05	15586	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,02	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	-	5453	-
			-		EN ISO 20846
					EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554	-	EN 14108
			15555		EN 14109
			15553		EN 14538
			15556		
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553	-	EN 14538

			15556		
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341	6584 (8)	-
			15771		-
			-		EN 14105 (8)
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	-	6584 (8)	EN 14106 (8)
			-		-
			-		EN 14105 (10)
Mono, di, triacilglicerol (5)	% massa	Anotar	15342	6584 (8)	-
			15344		-
			-		EN 14105 (8)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,2	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo (5)	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111

A determinação de metais no biodiesel é, então, uma característica importante do combustível e, por isso, controlada e especificada pela legislação. Portanto, além de ter como desafio a elaboração de metodologias que possibilitem determinações rápidas e confiáveis, com o mínimo de preparação de amostra e de ser potencialmente aplicável a uma larga variedade de matrizes (Souza, Da Silveira *et al.*, 2004), o químico analítico também tem que garantir que toda a gama de tecnologia disponível, seja no preparo da amostra ou na determinação dos elementos propriamente dita, possa ser utilizada.

Entre as técnicas analíticas mais empregadas na análise de combustíveis estão a espectrometria de absorção atômica (AAS), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (Monteiro, Ambrozini *et al.*, 2008).

1.2.1. Espectrometria atômica

A absorção atômica tal qual conhecemos hoje em dia é fruto de um processo de evolução que começou, não com Bunsen e Kirchhoff em 1860, como acreditam alguns pesquisadores, mas sim com Isaac Newton em 1666, após a descoberta da propriedade da luz sofrer difração quando atravessa um prisma, por exemplo. Desde então, Marggraf (1762) contribuiu com a percepção da mudança de cor da chama quando diferentes elementos eram queimados sobre ela; Herschel (1800) identificou diferenças de temperatura em cada uma das regiões coloridas da luz difratada e também o acréscimo de temperatura em regiões abaixo do vermelho, concluindo que a luz branca possuía, além das

cores visíveis, luz não visível ao olho nu abaixo do vermelho; Ritter descobriu a radiação ultravioleta pelo seu efeito em cloreto de prata; Wollastone observou que o espectro da luz solar não era contínuo porque possuía raias escuras; Fraunhofer aperfeiçoou essa última descoberta; Herschel fotografou o espectro; entre outras contribuições de diferentes cientistas, até que em 1860, Bunsen e Kirchhoff deram início a um novo capítulo para a espectroquímica, apresentando para o mundo o primeiro espectroscópio e os resultados obtidos com ele.

O equipamento consistia basicamente do bico de gás que produzia chama incolor (bico de Bunsen), uma lente para focar o feixe de luz emitido pela queima dos elementos químicos na chama, em direção ao prisma, e um anteparo para visualização (e impressão, anos mais tarde) do espectro de emissão de cada elemento.

O primeiro trabalho publicado a partir desse experimento produziu resultados inovadores, como a descoberta de novos elementos químicos em amostras previamente analisadas por outras metodologias. O que comprovaria que se tratava de uma metodologia, não só inovadora, mas também muito mais sensível do que as tecnologias existentes na época.

As técnicas de espectrometria atômica que medem a radiação absorvida ou emitida por uma nuvem de átomos baseiam-se na propriedade dos átomos em alterar seu estado fundamental através da incidência de energia de diferentes formas (eletromagnética, térmica, etc.) ou através da colisão com outros átomos e/ou moléculas. As duas formas mais comuns de resposta dos átomos a esses estímulos são o incremento de sua energia cinética e a excitação do(s) elétron(s) presente(s) na camada de valência. Na espectrometria de absorção atômica, a excitação é provocada pela incidência de uma radiação eletromagnética específica daquele elemento químico, que provoca a excitação dos elétrons da camada de valência. Essa transformação se desfaz, à medida que a fonte de excitação para de emitir a energia responsável por tal excitação ou à medida que o átomo se afasta da fonte de excitação. Nesses casos, o átomo retorna ao estado fundamental (muito mais estável) e emite energia na forma de fóton ($h\nu$). Esse fóton emitido pelo átomo tem a energia exata àquela necessária para permitir a excitação específica para cada transição eletrônica e para cada elemento químico. A Figura 5 mostra o Diagrama de Jablonsky para as possíveis transições eletrônicas a partir de um orbital 3s de um elemento químico qualquer.

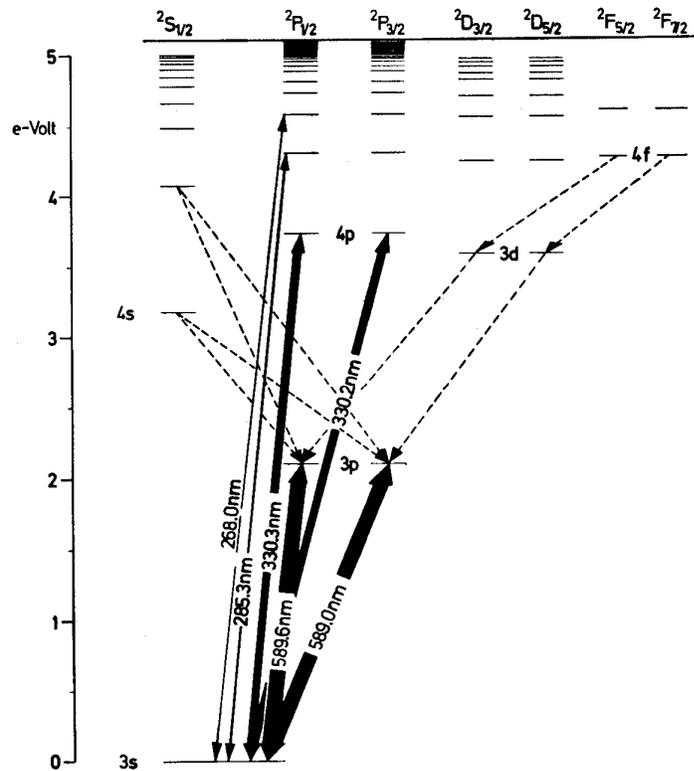


Figura 5 Diagrama de Jablonsky de níveis de energia (Zimmermann, Zeug et al., 2003)

A energia de transição eletrônica está relacionada com o comprimento de onda (λ) específico absorvido ou emitido, através da Equação de Planck abaixo:

$$E = h \nu \quad \text{Eq. 1}$$

Onde:

E = Energia necessária à excitação entre dois níveis de energia

h = Constante de Planck

ν = Frequência da radiação.

Sendo a relação entre a frequência da radiação absorvida ou emitida (ν) e o comprimento de onda (λ), apresentada pela equação 2.

$$\nu = \lambda / c \quad \text{Eq. 2}$$

Onde:

λ = comprimento de onda

c = velocidade da luz

A quantidade de fótons absorvida pelos átomos durante a excitação, bem como a quantidade de fótons emitida pelos átomos no processo de relaxamento, é função da população de átomos presentes no caminho óptico. Embora os princípios físico-químicos da absorção e da emissão de radiação estejam associados, geraram técnicas de espectrometria atômica diferentes (Skoog, 1974).

1.2.1.1. Espectrometria de absorção atômica (AAS)

A instrumentação básica da espectrometria de absorção atômica geralmente inclui uma fonte de energia que é uma lâmpada de cátodo oco (LCO), a célula de absorção, geralmente uma chama ou forno de grafite, um monocromador, um fotodetector, o amplificador de sinal e o sistema de medição.

Desde sua criação na década de 1950, proposta por Alan Walsh, essa técnica tem sido largamente utilizada desde sua criação para realizar determinações de vários elementos da tabela periódica em diferentes matrizes. Apesar da introdução comercial de técnicas multielementares e, muitas vezes, mais sensíveis, que utilizam o plasma como fonte de excitação (ICP OES e ICP-MS), a simplicidade de operação e, principalmente, os baixos custos de análise, garantem à AAS uma estabilidade no mercado analítico.

No que diz respeito à análise de biodiesel, a AAS é bastante adequada para a determinação dos elementos alcalinos e alcalinos terrosos, na faixa de

concentração requerida pela legislação (mg L^{-1}) (Lyra, Carneiro *et al.*, 2010). Já no caso do P, que também deve ser monitorado em biodiesel, segundo a legislação, a determinação direta desse elemento por AAS é dificultada pela inexistência de lâmpadas específicas desse elemento, cuja linha principal de emissão ocorre em 213,6 nm. Essa dificuldade só pode ser contornada pelo uso de equipamentos de AAS com fonte contínua (CS AAS), que emitem radiação de alta intensidade em uma ampla faixa do espectro visível e UV (Welz, Lepri *et al.*, 2009). Assim como para qualquer técnica analítica, o preparo da amostra para posterior realização de determinações em AAS é o estágio mais crítico do procedimento e consiste em tornar a matriz original em uma amostra mais apropriada para a técnica (Korn, Dos Santos *et al.*, 2007). A literatura sobre as metodologias de preparo de amostras para determinação elementar em biodiesel engloba, dentre outras, a introdução direta da amostra diluída em solventes orgânicos, como xileno (NBR 15553), querosene (Edlund, Visser *et al.*, 2002), etanol (Dos Santos, Herrmann *et al.*, 2007), o preparo de emulsões e microemulsões (Vieira, De Oliveira *et al.*, 2009), extração do analito da matriz (Wong, Gu *et al.*, 1997) e decomposição completa da matriz (Korn, Dos Santos *et al.*, 2007) e também o uso de outros atomizadores, como o forno de grafite (GF AAS).

Apesar de simples e muito difundida, a técnica de absorção atômica entra em desvantagem, comparada a outras técnicas de determinação elementar, quando há o interesse em realizar determinações analíticas rápidas, em níveis de concentração na ordem de $\mu\text{g kg}^{-1}$ (Aucelio, Souza *et al.*, 2007). A utilização do forno de grafite, por exemplo, melhora consideravelmente a sensibilidade, ao mesmo tempo em que aumenta a complexidade da técnica e o tempo requerido para a análise. Naturalmente, é importante dizer que alguns elementos que ainda não constam das normas regulamentadoras para biodiesel adotadas pelo governo brasileiro poderão vir a ser de fundamental importância para o futuro do combustível como participante da matriz energética mundial. Com isso, outras técnicas espectrométricas mais sensíveis e multielementares, como ICP OES e ICP-MS, têm ganhado destaque, oferecendo maior agilidade e maior flexibilidade às determinações.

1.2.1.2.

Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES)

A espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) usa o plasma como fonte de energia para produção e excitação de átomos e íons, um sistema de separação das linhas de emissão produzidas no plasma e um sistema de detecção óptica para sua quantificação.

A técnica consiste basicamente na introdução da amostra previamente tratada para dentro de uma câmara de nebulização e seu posterior encaminhamento, pelo auxílio do gás de arraste, para o canal do plasma onde sofrerá os processos que resultarão na determinação quantitativa dos elementos que a constituem (Olesik, 1996). À medida que a amostra caminha no sentido axial no canal do plasma, ela sofre sequencialmente os processos de secagem ou dessolvatação, vaporização, atomização, ionização e excitação. O canal do plasma vai se tornando mais frio à medida que se afasta da região da bobina de indução, as moléculas, átomos e íons até então excitados perdem energia com esse processo e emitem fótons com energia correspondente àquela que provocou sua excitação. Um sistema de lentes focaliza o feixe emitido para um policromador constituído de uma rede Echelle e um prisma, cuja responsabilidade é separar e selecionar os comprimentos de onda que serão direcionados para o sistema de detecção e quantificação.

As técnicas de preparo de amostras mencionadas no capítulo referente à absorção atômica são basicamente as mesmas usadas em ICP OES, uma vez que a forma mais comum de introdução de amostra nas duas técnicas é normalmente feita por nebulização de uma solução líquida, e depende da matriz de interesse (Ardelt, Glavin *et al.*, 2004). A introdução direta, para o caso de amostras aquosas; a diluição em solvente orgânico, para amostras orgânicas; e a decomposição para amostras mais complexas, são alguns dos processos mais comumente empregados.

As amostras na forma de solução líquida são introduzidas no ICP OES através do processo de nebulização pneumática. Os nebulizadores (ou micronebulizadores) são os responsáveis por transformar o líquido em aerossol que será transportado para dentro do plasma. Os tipos mais difundidos nos laboratórios que utilizam a técnica de ICP são os nebulizadores de fluxo cruzado

e os concêntricos de fluxo paralelo (Todoli e Hernandis, 1999), apresentados na Figura 6.

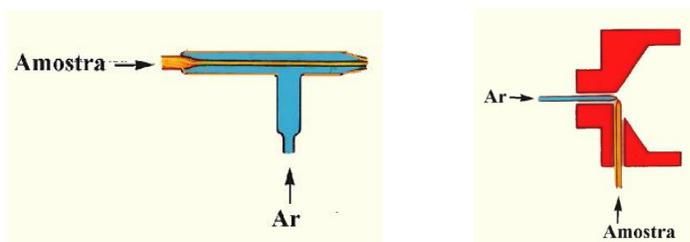


Figura 6 Nebulizadores concêntrico de fluxo paralelo e de fluxo cruzado

Na extremidade do nebulizador, devido à restrição forçada ao gás, acontece o chamado efeito Venturi, que consiste na formação de uma região de alto vácuo proporcionada pela constrição e consequente expansão do fluxo de gás. Uma vez formada essa região de vácuo na extremidade do nebulizador, que tem a outra extremidade conectada por mangueiras ao recipiente contendo a solução da amostra sob pressão atmosférica, a diferença de pressão entre as duas extremidades empurra o líquido para dentro da mangueira, no sentido da alta para a baixa pressão. Uma bomba peristáltica de passos controla e torna uniforme a vazão da solução e, com isso, minimiza os efeitos que variações de pressão do gás nebulizador e de viscosidade das amostras possam ter sobre a análise. O efeito que o gás em alta pressão e velocidade tem sobre o filme líquido na extremidade do capilar está representado na Figura 7.

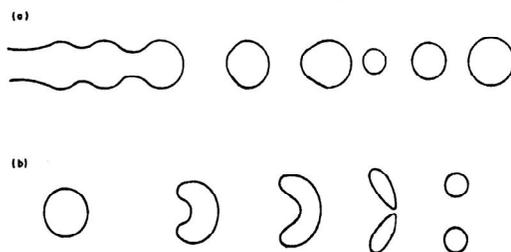


Figura 7 Desintegração do filme líquido ocorrida na ponta dos nebulizadores

As gotículas são formadas na extremidade do nebulizador, dentro da câmara de nebulização, que tem a função principal de selecionar o tamanho daquelas que chegarão ao plasma. As gotículas maiores serão rejeitadas para evitar que entrem no plasma, causando desestabilização e até a extinção do plasma. A outra função da câmara de nebulização é diminuir os pulsos provenientes do peristaltismo da bomba, menos sentidos no plasma. Isso torna o plasma mais estável e conseqüentemente, a análise mais precisa. De uma forma geral, as câmaras de nebulização são construídas para permitir que partículas com diâmetro de 10 μm ou menor, cheguem ao plasma e assim, com os nebulizadores mais comuns existentes no mercado, somente de 1 a 5% da névoa formada é introduzida no plasma (Todoli e Mermet, 2002). O restante, ou seja, a maior parte da névoa sofre coalescência tornando-se líquidas novamente nas paredes da câmara e são descartadas no dreno.

A névoa formada e selecionada atinge então o coração da técnica – o plasma. O plasma é por definição, um gás parcialmente ionizado, onde coexistem elétrons livres e íons positivos em movimento, em um processo onde ocorre transferência de energia por radiação, condução e aquecimento Joule entre outros (Giné, M. F; 1998).

O plasma se forma a partir da aplicação de uma descarga elétrica muito forte em um fluxo intenso de gás pouco reativo, como argônio, na maioria das vezes, em uma região onde existe um campo eletromagnético. A descarga elétrica mencionada denomina-se descarga de Tesla e é capaz de produzir, sob altas frequências, tensões muito elevadas, podendo chegar a 1 milhão de Volts. Essa descarga elétrica é necessária para iniciar a ionização do elemento que constitui o gás que passa através da bobina de indução. O processo, representado na Figura 8, ocorre então da seguinte forma:

- ✓ O fluxo de gás que passa através da bobina é iniciado;

- ✓ O equipamento começa a passar corrente elétrica pela bobina conectada ao gerador de radiofrequência, gerando um campo eletromagnético oscilante em uma velocidade controlada pelo do gerador de RF.
- ✓ A descarga de Tesla é então acionada e o primeiro elétron do gás é arrancado formando um íon e um elétron retidos no campo eletromagnético;
- ✓ Inicia-se então um processo cinético de colisões entre os íons e os elétrons retidos no campo eletromagnético e átomos de gás que fluem através da bobina;
- ✓ As colisões transformam a energia cinética do gás em energia térmica;
- ✓ Uma vez que tais colisões não cessam enquanto existir o campo eletromagnético, a temperatura aumenta consideravelmente, atingindo temperaturas semelhantes às da superfície do sol (aproximadamente 10000K). A distribuição das temperaturas no plasma também é mostrada na Figura 8.



Figura 8 Plasma formado: Identificação dos componentes e regiões de temperaturas

O gás geralmente utilizado no plasma é o argônio, pelo fato de ser inerte, e, principalmente, pelo seu elevado primeiro potencial de ionização, que é a energia, em elétrons-Volt (eV), necessária para retirar o primeiro elétron do átomo e torná-lo, portanto, um íon. O potencial de ionização do argônio é de 15,8 eV, isso quer dizer que os íons de argônio mantidos no campo eletromagnético aplicado pela bobina de indução possuem energia potencial suficiente para ionizar qualquer átomo que colidir com íons de Ar e que tenha potencial de ionização menor do que 15,8 eV (Gaul, Le Blanc *et al.*, 2000). Esse elevado potencial de ionização permite ao argônio excitar e ionizar mais de 90% dos elementos da tabela periódica, que possuem o primeiro potencial de ionização menor do que o dele, como mostra a Figura 9.

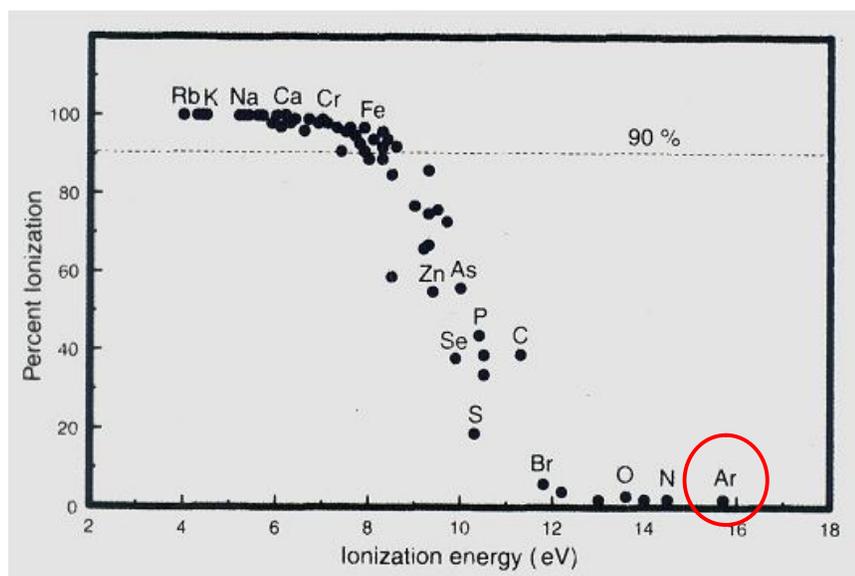


Figura 9 Gráfico comparativo de primeiros potenciais de ionização (Giné, 1998)

O caminho percorrido pela amostra desde seu estado inicial até a emissão dos resultados continua e a amostra, já sob a forma de névoa, atinge o plasma. A temperatura no interior do plasma confere à amostra, à medida que ela se aproxima da região mais quente, energia suficiente para promover os processos de retirada de solvente (dessolvatação), devido ao qual a amostra se torna sólida e em seguida, os processos de vaporização, atomização e ionização, como apresentado na Figura 10.

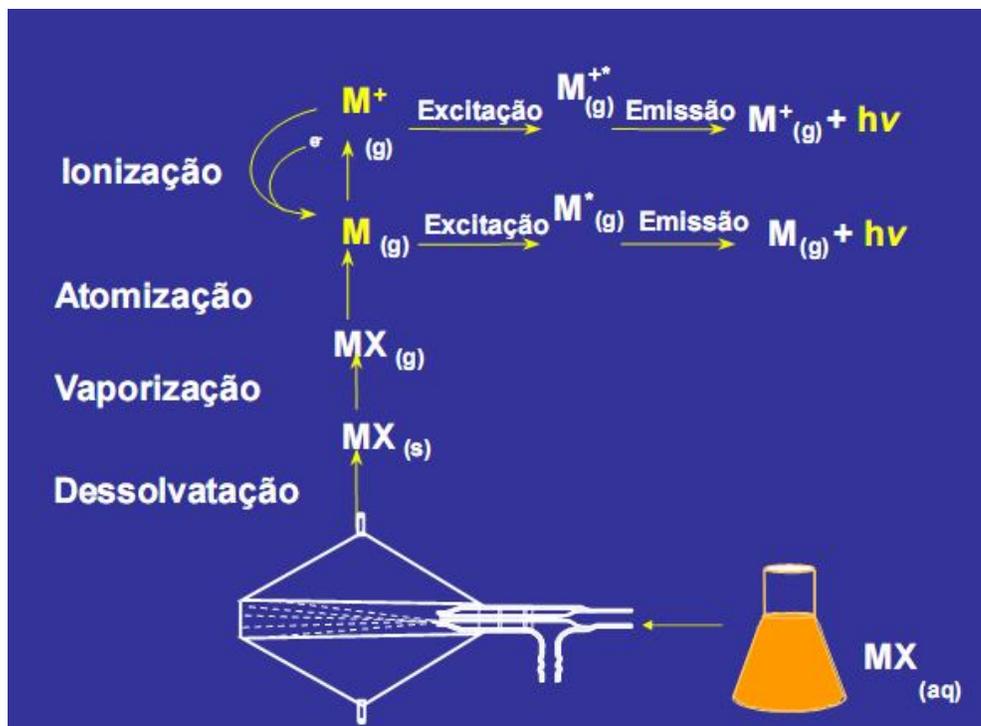


Figura 10 Processos sofridos pela amostra dentro do plasma

O plasma é um ambiente dinâmico, os átomos e os íons excitados permanecem movimentando-se no mesmo sentido do plasma e, à medida que a temperatura é reduzida em função da distância que a espécie excitada está da bobina de indução, o átomo ou íon excitado perde energia, retornando ao seu estado fundamental e emitindo o fóton relativo à transição eletrônica realizada. O fóton emitido pelo átomo percorre, então, um caminho que inclui todo o conjunto de lentes que direcionam e convergem o feixe para o policromador e, finalmente, para o detector, onde será convertido em sinal elétrico e quantificado.

A técnica de ICP OES é, ao mesmo tempo simples, robusta e com sensibilidade adequada à grande maioria das análises de rotina, o que a torna eficiente e largamente difundida nos laboratórios de química analítica ao redor do mundo. Porém, a ocorrência de interferências, como em qualquer técnica analítica, deve ser prevista e adequadamente contornada.

As interferências são, por definição, acontecimentos coexistentes que, do ponto de vista da química analítica, mascaram positiva ou negativamente o sinal emitido pelo analito de interesse em uma amostra em comparação com o sinal emitido pelo mesmo analito em uma curva de calibração (Botto, 1987). As interferências em espectrometria podem ser divididas em interferências espectrais e interferências não espectrais que serão detalhadas a seguir.

As interferências espectrais, como o próprio nome diz, fazem referência à sobreposição parcial ou total de linhas de emissão do espectro do analito e de linhas ou bandas de emissão de algum concomitante atômico, iônico ou molecular presente na amostra e não nas soluções de calibração, que emita na mesma região do espectro, ou seja, em comprimentos de onda próximos. Esse tipo de interferência está relacionada à resolução do equipamento. Isso quer dizer que, devido às altas temperaturas atingidas pelo plasma, não só o analito, mas também outros elementos e moléculas presentes na amostra e/ou formadas sob as condições do plasma sofrem processos de excitação e emissão. Por conta desse fato, os espectros de emissão são sempre muito complexos e a resolução dos equipamentos permite (ou não) a separação dos analitos e seus respectivos interferentes. Um exemplo desse fato está apresentado na Figura 11, que é a sobreposição parcial dos picos de Cu sobre os picos de P, dificultando a determinação de qualquer um dos dois elementos quando ambos estão presentes em uma mesma matriz. Outros exemplos são a interferência do Cr sobre Pt, Fe sobre Cu e V sobre Al, etc.

nebulização das soluções de calibração e da amostra, afetando diferentemente as taxas de introdução das mesmas no plasma e conseqüentemente, os seus respectivos sinais. Interferências não espectrais também podem ocorrer pela presença de elementos na matriz, que afetam as condições de ionização do plasma, causando variações nas propriedades do mesmo e podendo ocasionar aumento ou supressão de sinal do analito nas diferentes soluções.

A inexistência de uma técnica analítica isenta de interferências é um fato, mas os equipamentos e *softwares* que controlam os equipamentos têm sido cada vez mais estudados e adaptados para minimizá-las. A maneira mais fácil e direta de corrigir uma interferência espectral é a escolha de outra linha de emissão para o analito de interesse. No caso de interferências não espectrais, a adição de padrão interno se propõe a corrigir as variações de transporte das soluções e as flutuações eletrônicas, enquanto a calibração via adição de analito é adequada para contornar os problemas causados por componentes da matriz da amostra.

Assim, a ocorrência de interferências em ICP OES pode ser facilmente corrigida e o que pode efetivamente limitar a utilização da técnica é a necessidade de determinações em concentrações abaixo dos limites normalmente obtidos (da ordem de poucos mg L^{-1} , para a maioria dos elementos), uma vez que, em concentrações mais baixas as emissões se tornam fracas demais. Nesse caso, torna-se necessária a pré-concentração do analito, que pode não ser tão simples ou inserir novos problemas, ou a escolha de outra técnica analítica.

1.2.1.3.

Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)

Quando se deseja atingir níveis de concentrações de ordem igual ou menor do que $\mu\text{g kg}^{-1}$ em determinações químicas, uma das recomendações é a técnica de ICP-MS (Beauchemin, 2004). No final da década de 70, pesquisadores conseguiram combinar a fonte de íons do plasma indutivamente acoplado com a capacidade de detecção em níveis de concentração muito

baixos da espectrometria de massas. A técnica resultante (ICP-MS) se mostrou então com capacidade de realizar determinações multielementares e de detectar concentrações que beiram as partes por trilhão; ou seja, ng kg^{-1} e até pg kg^{-1} . Suas aplicações são cada vez mais amplas e englobam determinações em diversos tipos de amostras.

A técnica baseia-se na determinação de elementos químicos na forma de íons, separados em função da relação entre a sua massa (m) e a sua carga (z), tendo, portanto, a capacidade de identificar e quantificar os isótopos dos elementos químicos.

O plasma empregado em ICP-MS para geração dos íons é igual ao descrito em ICP OES. A amostra na forma de uma solução líquida é nebulizada e transportada para dentro do plasma, onde sofre os processos de dessolvatação, vaporização, atomização e ionização, antes de ser direcionada para o sistema de separação de massas. Desse ponto em diante, as técnicas se separam e conquistam fatias diferentes do mercado de análise química, tendo dois pontos principais de divergências:

- ✓ A sensibilidade: enquanto a técnica ICP OES propõe-se a realizar eficazmente determinações a níveis de concentrações de traços (próximas a $1 \mu\text{g kg}^{-1}$), a de ICP-MS trabalha com muita exatidão em níveis mais baixos de concentração; da ordem de ng kg^{-1}) (Duyck, Miekeley *et al.*, 2007).
- ✓ A propriedade a ser detectada: a técnica ICP OES se interessa por átomos e íons excitados que emitem fótons quando retornam ao seu estado fundamental, enquanto em ICP-MS são detectados e quantificados íons monovalentes.

A partir do momento em que os íons de interesse da técnica são gerados no plasma, eles precisam percorrer um longo caminho até atingir o detector, sendo a interface o seu primeiro obstáculo.

A interface é a região que separa o plasma, onde os íons são gerados, a altas temperaturas e pressão atmosférica, da região de alto vácuo e temperatura

ambiente do separador de massas. A interface é constituída por cones (feitos normalmente de Ni ou Pt) com orifícios, por onde passa o feixe de íons em direção ao separador de massas, um sistema de lente colimadora do feixe iônico e um bloqueador de fótons. Uma representação da interface é mostrada na Figura 12.

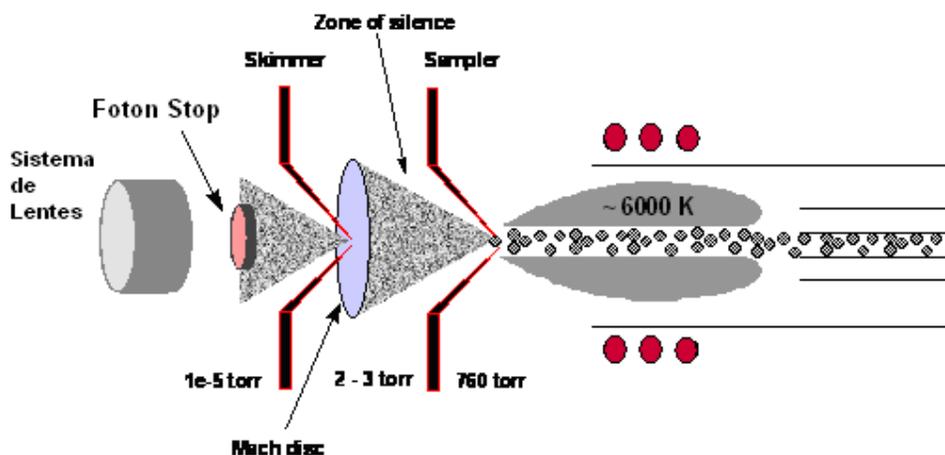


Figura 12 Interface do ICP-MS indicando os cones de amostragem e *skimmer*.

Os cones têm orifícios com dimensões diferentes, mas, em média, o primeiro cone, o cone de amostragem ou *sampler*, tem orifício com diâmetro próximo a 1 mm e o segundo cone, chamado de *skimmer*, tem orifício de aproximadamente 0,4 mm.

Levando em consideração a expansão gasosa que ocorre após a passagem do gás por uma região de afunilamento (Figura 13), a interface é o primeiro grande elemento de perda de analitos da técnica (Fraser e Beauchemin, 2001).

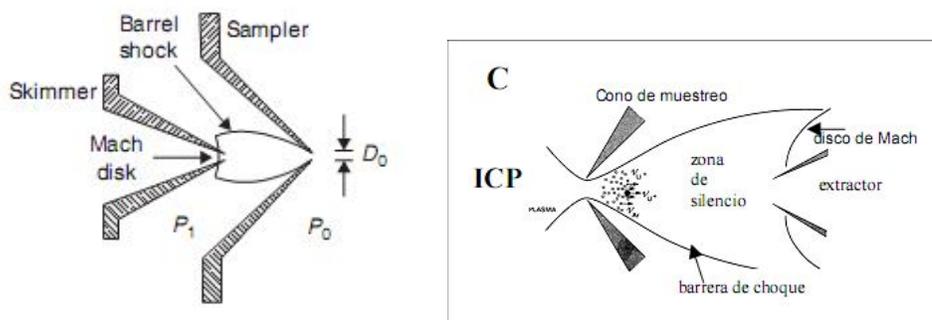


Figura 13 Expansão gasosa sofrida pelo feixe após passagem pelo cone de amostragem

Um percentual considerável se perde ao longo do caminho por não conseguir ser focalizado no segundo cone da interface, o *skimmer*, que dá acesso ao sistema de separação e detecção. Passando pelo *skimmer*, o feixe iônico sofre nova expansão, porém agora, sendo atraído pelo campo magnético aplicado à lente iônica, que o focaliza e direciona para o separador de massas.

O plasma também gera, além dos íons positivos monovalentes de interesse, uma gama de outros componentes como óxidos, moléculas di- e/ou triatômicas, etc., carregados positivamente ou não, e fótons. Grande parte desses concomitantes consegue ultrapassar o orifício do *skimmer*, se tornando um potencial interferente na análise.

A lente iônica atrai os íons positivos, focalizando e direcionando o feixe iônico para o separador de massas. Assim, partículas neutras e negativas, que não são atraídas pela lente são purgadas para fora do sistema pelas bombas de vácuo. Além disso, é necessária uma barreira física que tem a função de impedir que fótons cheguem ao detector, chamada *foton stop*, que também auxilia no desvio de espécies neutras que porventura possam ter passado pela lente iônica. Para evitar que elementos sem carga e elétrons atinjam o separador de massas, e conseqüentemente o detector, alguns fabricantes optam por promover, através da aplicação de um campo eletromagnético, um desvio na rota do feixe de íons positivos, direcionando-os para o separador de massas, onde elementos sem carga não entram, já que não sofrem ação do campo.

Nos equipamentos de ICP-MS mais simples e mais comuns, o quadrupolo é o constituinte responsável por promover a separação das massas, permitindo que somente espécies com uma determinada razão m/z atinjam o detector por

vez. O quadrupolo é um conjunto de 4 cilindros paralelos e equidistantes do eixo central, ligados aos pares e aos quais são aplicadas correntes alternada e contínua, variando a uma frequência muito alta. Esse processo gera um campo elétrico hiperbólico no seu interior e a seleção da razão m/z de interesse é feita variando as correntes, mas mantendo a relação entre elas sempre constante. Esse segmento do equipamento é mantido sob alto vácuo (da ordem de 10^{-6} Torr) principalmente para evitar que partículas sólidas e neutras presentes no ar prejudiquem o acesso dos íons de interesse ao sistema de detecção (Denoyer, 1994).

Os íons que entram nesse compartimento são então atraídos pelos cilindros carregados negativamente, e repelidos por aqueles carregados positivamente, cujos pólos oscilam a uma determinada frequência, assumindo uma trajetória espiral em direção ao detector no final do quadrupolo, como mostra a figura 14.

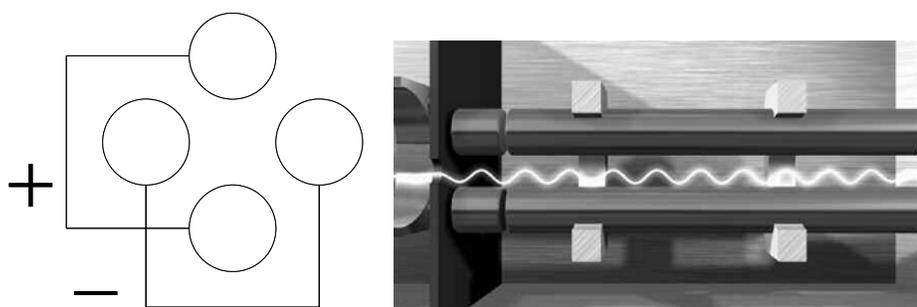


Figura 14 Esquemática do funcionamento do quadrupolo

A intensidade da diferença de potencial aplicada provoca variações complexas na trajetória dos íons de diferentes razões m/z , definindo sua movimentação em trajetórias estáveis ou instáveis entre os cilindros, fazendo com que somente aqueles com razão m/z permitida pela região de estabilidade atinjam o detector, enquanto os outros são afastados do eixo central até que saiam da rota que os levaria ao detector.

Dois constantes (a , q) são definidas em função das voltagens aplicadas nos pares de cilindro e definem o diagrama de estabilidade da Figura 15 (Nelms, 2000).

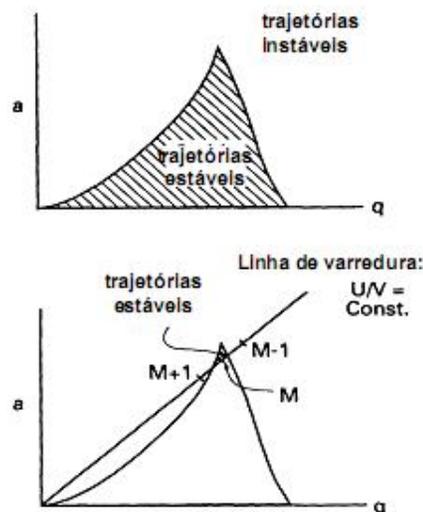


Figura 15 Representação gráfica das trajetórias estáveis no quadrupolo

Uma determinada relação linear entre as voltagens aplicadas é denominada linha de varredura e significa que, quanto maior a sua inclinação, melhor será a separação entre os elementos com razão massa/carga próximas. Porém, quanto mais no topo da região de estabilidade passa a linha de varredura, menor é quantidade de íons que atingirá o detector, diminuindo a sensibilidade da medida. A separação de massa com quadrupolo permite que o equipamento meça isótopos desde a massa 4 do lítio, até a massa 238 do urânio em poucos segundos.

Como em ICP OES, a técnica de ICP-MS também sofre com as interferências que podem ser espectrais ou não-espectrais. O ICP-MS mede razões m/z sem discriminar diferentes espécies, por exemplo, o isótopo $^{118}\text{Sr}^{2+}$ interfere sobre o $^{44}\text{Ca}^+$, pois ambos têm razão m/z igual a 44.

As interferências não-espectrais, a exemplo do que ocorre em ICP OES, acontecem devido a fatores que afetam o transporte do analito para dentro do plasma e, conseqüentemente, para o detector de massas; porém, no caso específico do ICP-MS, a sensibilidade é afetada pela presença maciça de outros elementos no plasma tornando mais difícil a separação das massas e causando dessa forma ou incremento ou supressão do sinal dependendo do concomitante.

As interferências espectrais são separadas em quatro tipos e ocorrem basicamente quando o equipamento não tem resolução suficiente para separar espécies com razão m/z próximas. Uma interferência isobárica ocorre quando isótopos de diferentes elementos possuem a mesma razão m/z nominal do analito de interesse, como, por exemplo: ^{112}Cd , ^{114}Cd e ^{116}Cd sobre ^{112}Sn , ^{114}Sn e ^{116}Sn , respectivamente (May e Wiedmeyer, 1998). Possíveis combinações entre elementos constituintes da amostra, com constituintes da atmosfera circundante (H, N e O, principalmente, que também são constituintes do ácido nítrico, comumente empregado na preparação das soluções), do plasma (Ar em sua grande maioria) e da própria matriz, geram íons poliatômicos ou óxidos, quando a combinação ocorre com oxigênio, configurando interferências, quando a espécie resultante tiver a mesma razão m/z nominal do analito de interesse, causando uma interferência positiva. Exemplos desse tipo de interferência estão listados na Tabela 2.

**Tabela 2 Exemplos de interferentes poliatômicos e
por óxidos que ocorrem comumente em ICP-MS**

Isótopos interferidos				HNO ₃	H ₂ SO ₄	HCl
m/z	A	A	A	Espécies*	Espécies	Espécies
50	Ti (5,3)	Cr (4,4)	V (0,2)	³⁸ Ar ¹² N	³⁴ S ¹⁶ O	
51	V (99,8)			³³ S ¹⁶ O		³⁷ Cl ¹⁴ N, ³⁵ Cl ¹⁶ O
52	Cr (83,8)			⁴⁰ Ar ¹² C, ³⁸ Ar ¹⁶ O	³² S ¹⁶ O	³⁵ Cl ¹⁶ OH
53	Cr (9,5)					³⁷ Cl ¹⁶ O
54	Fe (5,8)	Cr (2,4)		⁴⁰ Ar ¹⁴ N		
55	Mn (100)			⁴⁰ Ar ¹⁴ NH		
56	Fe (91,7)			⁴⁰ Ar ¹⁶ O		
57	Fe (2,2)			⁴⁰ Ar ¹⁶ OH		
64	Zn (48,9)	Ni (1,1 6)			³² S ¹⁶ O ₂	
65	Cu (30,9)				³² S ¹⁶ O ₂ H	
66	Zn (27,8)				³⁴ S ¹⁶ O ₂	
67	Zn (4,1)					³⁵ Cl ¹⁶ O ₂
68	Zn (18,6)			⁴⁰ Ar ¹² N ₂	³² S ¹⁶ O ₂	
70	Ge (20,5)	Zn (0,6)		⁴⁰ Ar ¹⁴ N ¹⁶ O		
72	Ge (27,4)			³⁸ Ar ₂	⁴⁰ Ar ³² S	
73	Ge (7,8)					³⁵ Ar ³⁷ Cl
74	Ge (36,6)	Se (0,9)		³⁸ Ar ³⁶ Ar	⁴⁰ Ar ³⁴ S	
75	As (100)					⁴⁰ Ar ³⁵ Cl
76	Ge (7,8)	Se (9,0)		³⁸ Ar ⁴⁰ Ar	⁴⁰ Ar ³⁵ S	
77	Se (7,6)			³⁸ Ar ⁴⁰ ArH		⁴⁰ Ar ³⁷ Cl
78	Se (23,5)	Kr (0,4)		³⁸ Ar ⁴⁰ Ar		
79	Br (50,5)			³⁸ Ar ⁴⁰ ArH		
80	Se (49,8)	Kr (2,3)		⁴⁰ Ar ⁴⁰ Ar	³² S ¹⁶ O ₃	
81	Br (49,5)			⁴⁰ Ar ⁴⁰ ArH	³² S ¹⁶ O ₃ H	
82	Kr (11,6)	Se (9,2)		⁴⁰ Ar ⁴⁰ ArH ₂	³⁴ S ¹⁶ O ₃	

A interferência causada por íons bivalentes gerados nas condições altamente energéticas do plasma, quando há a perda de dois elétrons das camadas de valência, pode causar dois problemas distintos. O primeiro ocorre quando um elemento presente na amostra com o dobro da massa do analito é duplamente ionizado, resultando em uma espécie com razão m/z nominal igual à do analito e causando uma interferência positiva. Exemplos disso são: ⁸⁰Se⁺⁺ sobre ⁴⁰Ca⁺ ou ¹¹²Cd⁺⁺ sobre ⁵⁶Fe⁺. O segundo problema é a dupla ionização do próprio analito, diferentemente nas soluções de calibração e amostra, que irá ocasionar interferência negativa.

Para corrigir as interferências espectrais que podem ocorrer em ICP-MS, o método mais utilizado é a escolha de um isótopo não interferido, pois a maioria dos elementos tem pelo menos um isótopo livre de interferências (Denoyer, Tanner *et al.*, 1999). O emprego de equações de correção matemáticas também pode ser eficiente. Já as interferências não espectrais podem ser corrigidas pela escolha de técnicas de calibração apropriadas, como em ICP OES, a adição de padrão interno e calibração por adição do analito. Além disso, a técnica de ICP-

MS permite a calibração por diluição isotópica, que é a maneira mais eficiente para a correção desse tipo de interferência, pois o analito comporta-se como seu próprio padrão interno.

Nos equipamentos mais modernos, os fabricantes inseriram um novo sistema para eliminar interferentes espectrais – a célula de reação ou colisão. A célula de reação dinâmica consiste em um compartimento localizado entre a lente iônica e o separador de massas (quadrupolo) e tem o objetivo de reduzir ou até eliminar completamente os interferentes poliatômicos formados a partir da combinação de elementos nas regiões mais frias do plasma. A célula de reação dinâmica é preenchida com um gás de reação, como oxigênio, amônia, hidrogênio, metano, etc., ou a mistura deles, à baixa pressão. Através de processos que podem variar entre dissociação por colisão, transferência de elétrons, transferência de prótons ou oxidação, a célula elimina os interferentes poliatômicos isobáricos do elemento de interesse (Bandura, Baranov *et al.*, 2001). Ambos, elemento de interesse e interferentes oriundos do plasma entram na célula de colisão, mas devido a questões de dinâmica e cinética, o gás presente na câmara reage preferencialmente com o interferente, criando um produto de reação com razão m/z diferente daquela do analito e, portanto, deixando de interferir em sua quantificação.

1.3.

Análise de amostras orgânicas por técnicas com ICP

Desde o início do desenvolvimento das técnicas de espectrometria com plasma, a determinação elementar em matrizes orgânicas é um desafio (Ardelt, Glavin *et al.*, 2004). A introdução direta de matrizes orgânicas no plasma, apesar de reduzir consideravelmente o tempo de preparo da amostra e evitar perdas de elementos mais voláteis quando submetidos a elevadas temperaturas para transformação da matriz orgânica em solução aquosa, introduz outros problemas à análise, tanto por ICP OES quanto por ICP-MS. A presença de compostos orgânicos na solução da amostra pode causar um número enorme de interferências, sejam elas espectrais ou não (Botto, 1987).

As propriedades físicas das soluções em solventes orgânicos, muito diferentes daquelas das soluções aquosas, como a viscosidade e a tensão superficial, alteram as taxas de introdução e nebulização das mesmas. A

quantidade de amostra introduzida no plasma é inversamente proporcional à viscosidade da solução, ou seja, quanto menor a viscosidade da solução, maior é a quantidade introduzida e, naturalmente, maior é a disponibilidade do analito no plasma. Por sua vez, a tensão superficial afeta o processo de desintegração do filme líquido para formar as gotas na extremidade do nebulizador. Amostras com menor tensão superficial formarão gotículas com diâmetro menor e, por consequência, a câmara de nebulização, responsável pela seleção do tamanho das gotas que atingirão o plasma, permitirá a entrada de um volume maior de névoa, resultando em aumento do sinal do analito em relação às soluções com maiores tensões superficiais (Kishi, Kawabata *et al.*, 2004). Esses dois efeitos podem ser corrigidos através da utilização de técnicas de calibração, como a simulação da matriz, adição de analito ou utilização de padrão interno, e também através da injeção em fluxo e da separação do analito da matriz.

A presença de grandes quantidades de compostos de carbono provenientes, tanto da amostra orgânica quanto do solvente utilizado em sua diluição, afeta as características energéticas do plasma, pois esses compostos requerem alta energia para sua decomposição. Além disso, pode ocorrer a formação de carbono sólido, que se deposita em partes do equipamento, podendo entupir os orifícios dos cones, diminuindo a quantidade de analito a atingir o detector. A presença de carbono também pode causar interferências espectrais. Em ICP OES, ocorre a formação de bandas de emissão de espécies contendo carbono, como a chamada “língua verde” pelo C_2^+ , que interferem em elementos que emitem em comprimentos de onda coincidentes com essas bandas, como é o caso do Na, por exemplo, (Ardelt, Glavin *et al.*, 2004). Em ICP-MS, os diversos compostos contendo carbono irão interferir em elementos com razão m/z que não possam ser separadas pelo separador de massas. Alguns exemplos estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 Interferentes derivados da presença de carbono no plasma em ICP-MS

Espécie interferente potencial	Isótopo interferido
$^{12}C_2$	^{24}Mg
$^{12}C^{13}C$	^{25}Mg
$^{12}C^{16}O$	^{28}Si

$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$	^{52}Cr
$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	^{68}Zn

Outro problema é causado pela alta pressão de vapor dos solventes orgânicos. Uma vez dentro da câmara de nebulização, já sob a forma de gotículas e com superfície de contato muito maior do que a do líquido que a gerou, os solventes de maior pressão de vapor tendem a evaporar muito mais facilmente, e a evaporação, que deveria ocorrer somente dentro do plasma, ocorre ainda na câmara, a amostra perde solvente, torna-se sólida e não atinge o plasma interferindo negativamente na análise. Uma forma encontrada pelos fabricantes de equipamentos para sanar esse problema foi a construção de nebulizadores específicos para introdução de solventes orgânicos, providos de câmaras de nebulização refrigeradas, pois, a temperaturas mais baixas, a evaporação do solvente é menor e a disponibilidade de analito no plasma aumenta.

Uma etapa potencialmente determinante para o sucesso de qualquer determinação realizada em química analítica é a preparação da amostra. Processos que envolvem muitas etapas complexas são os principais responsáveis por perdas e contaminações e também grandes consumidores de tempo e insumos (LINS, 2006).

Uma das formas mais tradicionais de preparo das amostras com alto teor de matéria orgânica é o processo de decomposição ácida, que pode ser realizado de várias maneiras e tem como principal objetivo a eliminação dos componentes orgânicos da amostra. Seja ela ácida ou básica e realizada em chapa de aquecimento ou em blocos digestores, é sempre a etapa lenta do processo e requer o uso de reagentes agressivos, gerando, conseqüentemente, a emissão dos vapores na atmosfera (Erickson, 1998). Por outro lado, com o aquecimento das soluções, utilizando a radiação por micro-ondas, o tempo de reação é drasticamente reduzido (Richter, Link *et al.*, 2001).

Os únicos materiais de referência certificados (MRC) para amostras de biodiesel foram preparados pelo National Institute of Standards and Technology (NIST) em conjunto com o Instituto Nacional de Metrologia (INMETRO) e a determinação dos elementos de interesse foi realizada em ICP OES, após decomposição ácida em chapa de aquecimento. O método de preparo da

amostra empregado consistiu em um programa de aquecimento prolongado e controlado da amostra de biodiesel na presença de ácido nítrico (HNO_3) e ácido perclórico (HClO_4), com etapas de decomposição ácida *overnight* e evaporação até quase *secura*. Ao final, as amostras são diluídas com HNO_3 1,5% e medidas diretamente em ICP OES.

Alternativamente à decomposição ácida em chapa, os fornos de micro-ondas, sejam eles residenciais ou industriais, funcionam através da aplicação de um campo eletromagnético oscilante com frequências que variam de 300 a 300000 MHz, promovendo aquecimento em todas as moléculas capazes de interagir com esse tipo de energia através de dois processos principais – rotação do dipolo e condução iônica.

A frequência de 2,45 GHz, utilizada na grande maioria dos equipamentos de micro-ondas, permite oscilação aleatória do campo eletromagnético de mais de 5 bilhões de vezes por segundo, forçando o alinhamento dos dipolos a cada oscilação e a migração das moléculas em direção aos pólos recém gerados. Em ambos os casos o calor é gerado a nível molecular e é consequência da fricção entre essas moléculas enquanto giram ou migram em direção ao pólo de carga oposta. Essa é uma forma de dissipação do calor muito mais rápida e eficiente do que condução e convecção, características dos aquecimentos em vasos abertos, e que permite obter soluções superaquecidas de até 5 °C acima da temperatura de ebulição da água ou de até 26 °C acima para a acetonitrila (Richter, Link *et al.*, 2001).

Já os blocos digestores permitem atingir temperaturas e pressões mais elevadas do que as permitidas pelos aparelhos de micro-ondas convencionais, por um maior período de tempo e com maior volume de amostra. São constituídos por um conjunto de vasos de pressão construídos em aço e recipientes internos em poli-tetra-fluor-etileno (PTFE). Uma vez que a decomposição ácida dos componentes orgânicos é função principalmente da temperatura atingida pelo sistema e pela mistura de agentes oxidantes utilizada, os blocos digestores se mostram uma alternativa bastante promissora para a rapidez e eficiência do processo.

Como a legislação brasileira, regulamentada pela ANP só exige o controle das concentrações de poucos elementos (Na, K, Ca, Mg e P) no biodiesel, com concentrações na ordem de poucos mg kg^{-1} , os métodos comumente empregados são a AAS e a ICP OES, que aceitam bem soluções em solventes orgânicos. Naturalmente, o conhecimento da composição elementar de um combustível, que está começando a ser usado em larga escala e cujos produtos

da queima são lançados na atmosfera, não pode se restringir somente àqueles elementos nocivos somente ao motor. Para isso, a técnica de ICP-MS se mostra bastante adequada, pois permite um conhecimento das concentrações de quase todos os elementos da tabela periódica com sensibilidade muito maior do que obtidas pelas técnicas supra citadas. No entanto, a técnica de ICP-MS sofre mais efeitos indesejáveis pela introdução de solventes orgânicos, requerendo acessórios específicos para a introdução das soluções e a adição de oxigênio no plasma, para melhorar a eficiência de conversão da matéria orgânica em CO_2 , principalmente.