

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. ICP-MS: Decomposição ácida das amostras de biodiesel

Neste capítulo, serão apresentados os detalhes do processo de decomposição ácida das amostras de biodiesel em micro-ondas, o planejamento estatístico utilizado para otimização do programa de decomposição da amostra, e a otimização dos parâmetros instrumentais para o ICP OES e ICP-MS.

4.1.1. Otimização do programa do forno de micro-ondas

O programa de decomposição ácida das amostras de biodiesel em micro-ondas foi definido a partir da metodologia sugerida pelo fabricante para amostras de óleo vegetal (Tabela 9). Foram avaliados, multivariadamente, a temperatura e o tempo de exposição à radiação de micro-ondas, tendo como parâmetros de eficiência, a recuperação média dos analitos de interesse (Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, Na, Ag, Sr, Tl e Zn) enriquecidos com padrão PE-29 em uma amostra de referência de biodiesel de soja e o teor médio de carbono residual da amostra ao final do processo (Neto, Scarminio *et al.*, 2006).

Tabela 9 Passos da decomposição ácida de amostras de óleo vegetal sugeridos pelo fabricante do equipamento de micro-ondas.

Passo	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Rampa (min)	Espera (min)	Potência (%)
1	140	50	5	10	80
2	160	50	5	10	80
3	50	0	1	5	0
4	50	0	1	5	0
5	50	0	1	5	0

Segundo o manual do equipamento, tanto o primeiro passo do procedimento de decomposição, referente ao pré-aquecimento da amostra, quanto os três últimos, referentes ao resfriamento, não interferem e não são relevantes para o processo de decomposição ácida e, portanto, foram fixados conforme sugestão do fabricante. Os possíveis valores máximos permitidos, tanto pela temperatura do sistema quanto pela pressão, são limitados pelo material em que o vaso de abertura foi construído (PTFE). O vaso utilizado para abertura foi o DAK-100[®], cujos limites de temperatura e pressão são, respectivamente, 250 °C e 100 bar, porém, a fim de preservar o sistema e aumentar sua vida útil, a recomendação do fabricante é que as temperaturas e pressões dos processos de decomposição ácida não ultrapassem 85% desses valores. A Tabela 9 indica que os parâmetros de controle passíveis de sofrer variação e afetar a eficiência do processo de decomposição ácida são:

- ✓ Pressão
- ✓ Potência
- ✓ Temperatura
- ✓ Tempo de exposição à radiação de micro-ondas

A pressão, apesar da possibilidade de ser relevante para o processo, não pode ser controlada, uma vez que o equipamento utilizado apresenta somente sistemas de leitura da pressão dentro do vaso de abertura, sem o sistema de controle da mesma.

A potência sugerida pelo fabricante, já se encontra próximo ao máximo oferecido pelo magnéton e, portanto, neste trabalho foi inserido um pequeno acréscimo de potência e mantida a mesma para todos os testes realizados.

Com a pressão e a potência mantidas constantes, os parâmetros de controle que foram otimizados são, a temperatura e o tempo de submissão da radiação de micro-ondas. A temperatura, cujo máximo permitido é 215°C devido a fatores previamente comentados, é o fator mais crítico e relevante para a transformação de toda matéria orgânica presente na amostra em seus respectivos produtos de combustão (Arruda e Santelli, 1997). Assim, com o objetivo de realizar o menor número de experimentos possíveis e extrair o máximo de informação do processo, utilizou-se a ferramenta de planejamento estatístico de experimento (Neto, Scarminio *et al.*, 2006). Uma vez que o manual do fabricante do equipamento de micro-ondas informa que as etapas de pré-aquecimento e de resfriamento da amostra, não são impactantes no processo de decomposição ácida da amostra, o planejamento estatístico fatorial foi realizado em função da temperatura e tempo de exposição escolhidos, representados na Tabela 10.

Tabela 10 Variáveis utilizadas no planejamento estatístico fatorial para determinação do método de decomposição ácida das amostras de biodiesel.

Variáveis	Níveis	
	1	2
Temperatura (°C)	180	210
Tempo (minutos)	10	20

Os valores máximo e mínimo de tempo de exposição foram escolhidos empiricamente, sendo 10 min o mínimo para que a solução resultante se apresentasse transparente e 20 min o máximo para que o volume da solução não reduzisse abaixo de 30% do volume inicial. O teste com o tempo de exposição de 30 minutos a 210 °C de temperatura resultou em praticamente segura da solução dentro do vaso de decomposição. A utilização de volumes muito baixos dentro dos vasos de decomposição, além de aumentar os riscos inerentes ao processo, também gera sobrecarga para o equipamento, pois permite acréscimos consideráveis na temperatura do magnéton, e também para os vasos de decomposição, pois reduz sua

vida útil. O teste foi repetido utilizando 25 minutos de tempo de exposição e, ainda assim, o volume remanescente no vaso de decomposição foi muito baixo – aproximadamente 2 mL de solução, enquanto que, com 20 minutos, esse volume foi de aproximadamente 8 mL e por isso esse foi o tempo máximo escolhido. Além disso, tempos de exposição muito longos não são desejáveis, pois tornam a análise muito demorada.

Mediante os valores previamente selecionados, foi elaborado o planejamento estatístico de duas variáveis e dois níveis para cada variável, mostrado na Tabela 11, com as combinações de temperatura e tempo para a realização do menor número de experimentos possíveis. Os valores referentes à pressão, rampa e potência não fizeram parte do planejamento estatístico e foram fixados em 50 bars, 5 minutos e 80%, respectivamente.

Tabela 11 Experimentos de decomposição ácida de biodiesel em micro-ondas e suas respectivas respostas

Experimento	Temperatura (°C)	Espera (min)	Conc. Média de Carbono Residual (mg kg ⁻¹)	Valor médio de recuperação dos analitos (%)
1	180	10	5000	72
2	210	10	2150	95
3	180	20	3000	91
4	210	20	800	65

Os valores obtidos de teor de carbono residual e recuperação percentual dos analitos foram então inseridos no programa *Statistica* e construídas as superfícies de resposta mostradas nas Figuras 19 e 20.

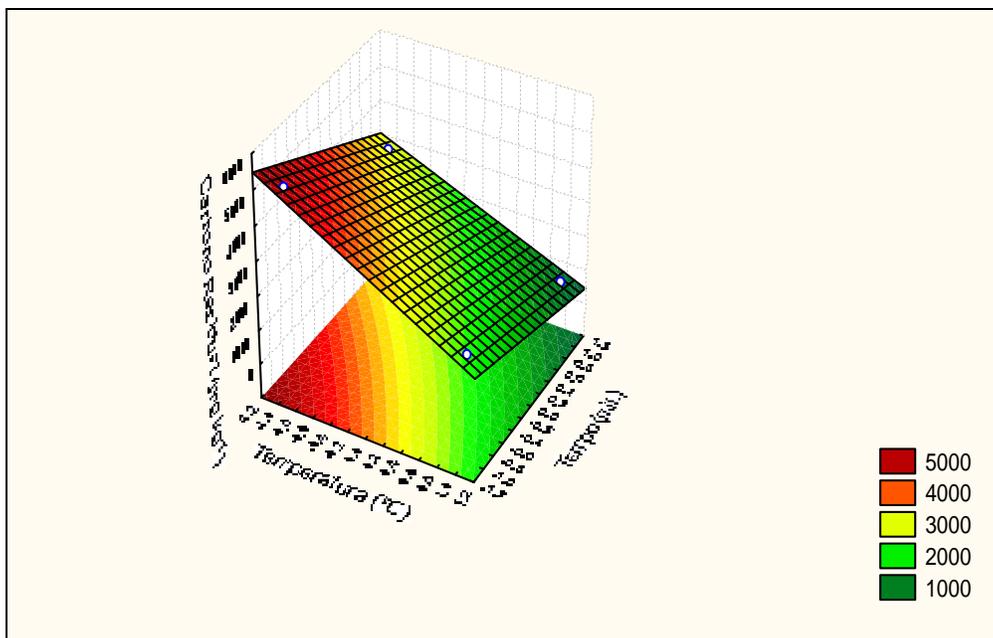


Figura 19 Superfície de resposta para o teor de carbono residual.

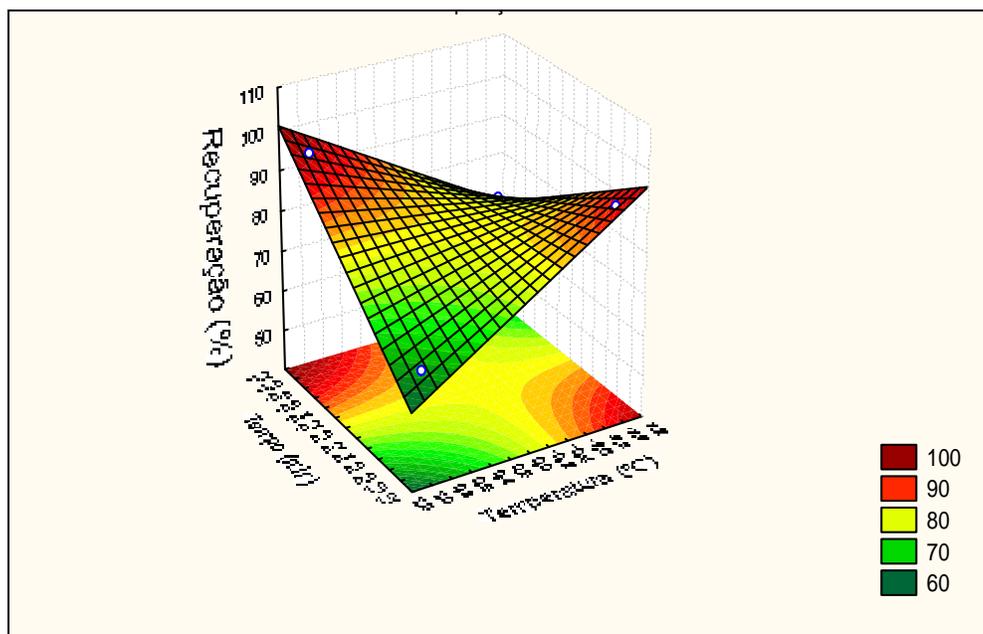


Figura 20 Superfície de resposta para a recuperação média dos analitos.

Conforme esperado, o acréscimo da temperatura e do tempo de exposição reduz significativamente o teor de carbono residual na solução depois de submetida

ao programa do forno de micro-ondas. É desejável que o teor de carbono residual na solução seja o mínimo possível, pois este pode se tornar um potencial interferente nas medidas realizadas em ICP-MS. Porém, outro fator de resposta tão importante quanto o teor de carbono residual é a recuperação média dos analitos adicionados na amostra de biodiesel de referência, sendo desejável que a média obtida seja a mais próxima de 100%, com uma variação aceitável de 20%. Foram obtidas melhores recuperações médias dos analitos quando foi aplicada a maior temperatura durante o menor tempo e quando foi aplicada a menor temperatura durante o maior tempo. Provavelmente, as baixas recuperações obtidas quando foi aplicada a maior temperatura durante o maior tempo (20 min) ocorreram devido a perdas de analitos mais voláteis (Souza, Da Silveira *et al.*, 2004). Assim, optou-se por utilizar a temperatura de 210 °C, que já está próxima ao limite máximo permitido pelo equipamento, e reduzir o tempo de permanência nessa temperatura para 15 minutos, visando estabelecer uma condição de compromisso entre o mínimo de carbono residual na solução e recuperações dentro do intervalo aceitável. A Tabela 12 apresenta os resultados obtidos após a decomposição da amostra enriquecida, nessas condições.

Tabela 12 Condições otimizadas da etapa de decomposição ácida do programa do forno de micro-ondas para amostras de biodiesel e resultados dos parâmetros de avaliação.

Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Rampa (min)	Espera (min)	Potência (%)	Conc. Média de Carbono Residual (mg kg ⁻¹)	Teor médio de recuperação dos analitos (%)
210	50	5	15	90	1100	88

4.2.

Otimização dos parâmetros instrumentais do ICP-MS

As condições operacionais dos equipamentos de ICP-MS devem ser otimizadas para cada tipo de análise a ser realizada, pois o sinal obtido para uma determinada concentração de um analito qualquer pode ser muito diferente em função da matriz da amostra e da composição da solução a ser analisada. Além disso, a presença de outros compostos ou elementos químicos, em concentrações diferentes nas soluções da amostra e de calibração, pode provocar interferências, resultando em resultados errados. Em trabalhos de rotina, a otimização diária das condições operacionais do equipamento (*Daily performance*) é sugerida pelo fabricante, para que sejam obtidos máxima sensibilidade de sinal e mínimo de interferência por óxidos e íons de dupla carga. A máxima intensidade é buscada monitorando-se um analito de massa baixa, um de massa intermediária e um de massa alta, sendo normalmente usados Mg, Rh e Pb, respectivamente. Já as interferências por óxidos e dupla carga são limitadas em 3%, monitorando-se Ce, que é um dos elementos que mais facilmente se liga ao oxigênio, e Ba, que é um elemento que facilmente perde 2 elétrons, tendo segundo potencial de ionização igual a 10 eV, menor do que o potencial de ionização do Ar (15,8 eV). Assim, de maneira a obter as condições otimizadas mais adequadas para as características das amostras desse estudo, a otimização diária foi realizada com uma solução contendo Mg, Rh, Pb, Ba e Ce nas concentrações indicadas pelo fabricante, na presença de HNO₃ 5% e de uréia 0,5%. Foram otimizadas a vazão de argônio de nebulização, a potência do gerador de radiofrequência e a vazão de aspiração da solução, visando às condições que proporcionassem esses requisitos mínimos. Os valores otimizados estão apresentados na Tabela 5.

4.3.

Parâmetros de mérito obtidos com o método proposto, por ICP-MS

Os parâmetros de mérito para a metodologia de determinação de metais em biodiesel por ICP-MS, após decomposição ácida, estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 13 Parâmetros de mérito obtidos aplicando a metodologia em ICP-MS

Isótopo	LD (ng kg ⁻¹)	Sensibilidade (cps/μg kg ⁻¹)	R ²
¹⁰⁷ Ag	15,8	11265	0,9866
²⁷ Al	0,7	24456	0,9998
¹¹ B	1,0	1931	0,9989
¹³⁸ Ba	1,0	47015	0,9993
²⁰⁹ Bi	1,0	45737	0,9991
⁴³ Ca	386,7	75	0,9979
¹¹⁴ Cd	6,3	8738	0,9993
⁵⁹ Co	1,1	32905	0,9997
⁵³ Cr	8,4	3062	0,9997
⁶⁵ Cu	6,4	7011	0,9995
⁵⁶ Fe	0,5	26215	0,9979
⁵⁷ Fe	51,4	624	0,9995
⁶⁹ Ga	0,9	32979	0,9998
¹¹⁵ In	1,1	61923	0,9995
³⁹ K	0,3	24637	0,9987
⁷ Li	5,4	7353	0,9990
²⁴ Mg	0,8	17895	0,9996
⁵⁵ Mn	0,8	45438	0,9993
⁹⁸ Mo	2,9	9801	0,9996
²³ Na	0,3	31067	0,9957
⁵⁸ Ni	14,3	15495	0,9993
³¹ P	34,9	662	0,9890
²⁰⁸ Pb	0,1	31746	0,9998
¹¹⁸ Sn	3,1	12977	0,9994
⁸⁸ Sr	0,7	57415	0,9997
⁴⁸ Ti	29,4	24902	0,9973
²⁰⁵ Tl	3,5	43703	0,9993
⁵¹ V	0,8	28276	0,9994
⁶⁶ Zn	12,3	2781	0,9992

A exceção do ⁴³Ca, cujo limite de detecção ficou na faixa de μg kg⁻¹ devido, principalmente, à baixa sensibilidade do método para esse analito, todos os demais elementos estudados apresentaram valores para essa figura de mérito na faixa do ng

kg⁻¹; o que quer dizer que a metodologia é sensível e estável para as medidas do branco fornecendo, portanto, um desvio padrão baixo para essas leituras. O ⁴³Ca pode sofrer interferência poliatômica de um grande número de moléculas constituídas de elementos facilmente encontráveis tanto na matriz do biodiesel, quanto na própria atmosfera que circunda o plasma. É o caso, por exemplo, de ²⁷Al¹⁶O, ²⁵Mg¹⁸O, ⁴²Ca¹H, ¹²C¹⁴N¹⁷O, ²⁶Mg¹⁶O¹H ou ²⁴Mg¹⁸O¹H. E, a presença desses interferentes, além de prejudicar a estabilidade da linha de fundo gerando acréscimo do desvio padrão do branco, também aumenta a população de elementos dentro do quadrupolo com a mesma razão m/z e, conseqüentemente, as colisões e as perdas de íons ⁴³Ca⁺ reduzindo a sensibilidade da linha.

A metodologia se mostra linear dentro da faixa de concentração estudada, de 10 a 100 µg kg⁻¹, para quase todos os elementos estudados, a exceção dos isótopos da Ag (massas 107 e 109) para concentrações abaixo de 20 µg kg⁻¹ e também para o ²⁷Al e ³¹P em concentrações acima de 80 µg kg⁻¹.

A robustez do método foi avaliada, aplicando-se pequenas variações a alguns dos parâmetros de controle da leitura. Tanto a potência, quanto as vazões de argônio de nebulização e auxiliar, sofreram variações da ordem de 5%, mas não influenciaram nenhuma alteração significativa nos resultados obtidos para os parâmetros de mérito, indicando que o método é robusto. As determinações foram realizadas em dias diferentes e por analistas diferentes e confirmam a robustez.

4.4.

Parâmetros de mérito obtidos com os métodos por ICP OES

Três metodologias de determinação de metais em biodiesel por ICP OES após diluição direta foram otimizadas para que as condições do equipamento Optima 4300 permitissem a determinação simultânea dos elementos presentes na solução de calibração Merck III (Ag, Al, B, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Ti, V, Zn) em uma única análise. Todas as metodologias empregaram diluição direta do biodiesel em diferentes solventes orgânicos, xileno, etanol e QAV, com o objetivo de identificar o solvente mais estável e que apresente os melhores parâmetros de mérito para comparar com a metodologia proposta neste trabalho, de determinação de biodiesel por ICP-MS após decomposição ácida em micro-ondas. Amostras de

biodiesel de soja foram submetidas às metodologias selecionadas e os parâmetros de mérito de estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 14 Parâmetros de mérito das metodologias de análise de amostras de biodiesel diluídas em diferentes solventes, por ICP OES.

	Sensibilidade (cps/ mg kg ⁻¹)			LOD (µg kg ⁻¹)			R ²		
	ETANOL	QAV	XILENO	ETANOL	QAV	XILENO	ETANOL	QAV	XILENO
Ag	77850	119900	64970	2,4	18,0	1,1	0,99921	0,99891	0,99994
Al	5511	8018	3933	12,4	2,9	3,3	0,99940	0,99978	0,99994
B	81180	40340	24240	1,0	1,4	4,9	0,99996	0,99874	0,99989
Ba	1379000	1790000	1277000	10	0,1	1,0	0,99987	0,99949	0,99986
Ca	288400	2349	384500	0,2	7,2	0,1	0,99988	0,99994	0,99977
Cd	35570	48670	13240	0,7	0,2	0,6	0,99991	0,99997	0,99992
Cr	35920	49430	20010	1,9	0,3	3,2	0,99987	0,99999	0,99993
Cu	76380	120500	80260	0,6	0,2	0,8	0,99959	0,99993	0,99995
Fe	47800	58820	27390	0,5	0,8	1,8	0,99984	0,99994	0,99993
K	64770	171700	36790	2,2	5,0	0,9	0,99891	0,99887	0,99982
Mg	17510	28050	26920	0,9	0,3	0,0	0,99988	0,99969	0,99978
Mn	193500	261400	108400	12	0,4	0,3	0,99988	0,99993	0,99991
Mo	6191	7313	3470	1,6	3,4	22,5	0,99959	0,99969	0,99998
Na	1241	2870	1331	105,8	11,5	58,0	0,99998	0,99996	0,99999
Na axial	110500	212200	105200	6,5	14,5	10,6	0,99452	0,99997	0,99897
Ni	13790	18960	6471	2,1	4,8	6,0	0,99986	0,99999	0,99993
P	1760	2762	914	24,0	11,9	11,4	0,99920	0,99995	0,99981
Pb	2763	3573	952	21,8	3,6	128,1	0,99995	0,99994	0,99938
Ti	130500	171200	88940	3,1	1,1	0,3	0,99981	0,99999	0,99992
V	79340	131600	82350	1,4	1,2	1,6	0,99940	0,99975	0,99993
Zn	31760	46990	17660	0,5	0,9	2,9	0,99969	0,99999	0,99990

O limite de detecção instrumental é um dos parâmetros mais importantes no desenvolvimento de uma metodologia. Ele está intrinsecamente ligado à linha de emissão do fundo, que é função das emissões provenientes da matriz da amostra, e também do solvente utilizado. Apesar da metodologia que utiliza QAV como solvente ter apresentado figuras de mérito sensivelmente superiores, o uso de etanol proporcionou maior estabilidade ao plasma e maior facilidade de manipulação, além de ser um solvente de menor periculosidade, tanto em relação ao analista, como em relação aos efeitos ambientais. Assim sendo, baseado também nas recuperações obtidas dos analitos presentes no padrão Merck III utilizados para o enriquecimento

da amostra padrão de biodiesel de soja, as quais se mantiveram entre 80% e 120% da concentração adicionada, o método por ICP OES empregando diluição das amostras em etanol foi selecionado para realizar a comparação com a metodologia proposta por ICP-MS.

4.5.

Análise das amostras de biodiesel por ICP OES e ICP-MS

Os resultados referentes à aplicação dos métodos por ICP-MS e ICP OES para análise das amostras de biodiesel estão apresentados na Tabela 16. Os resultados de concentração medida estão expressos na forma dos intervalos de confiança para 3 replicatas de cada amostra.

Tabela 15 Resultados da determinação de metais por ICP OES e ICP-MS.

Elemento	Fonte	ICP-MS		ICP OES	
		LOD (ng kg ⁻¹)	Concentração na amostra µg kg ⁻¹	LOD (µg kg ⁻¹)	Concentração na amostra µg kg ⁻¹
Ag	Soja		0,5 ± 0,1		< LOD
	Girassol	16	6,8 ± 1,6	2,4	20 ± 11
	Pequi		0,3 ± 0,1		< LOD
	Algodão		2,9 ± 0,9		< LOD
Ba					
Ba	Soja		12 ± 1		< LOD
	Girassol	1,0	619 ± 16	10	718 ± 104
	Pequi		20 ± 2		37 ± 22
	Algodão		25 ± 2		30 ± 7

Elemento	Matéria-prima	ICP-MS		ICP OES	
		LOD (ng kg ⁻¹)	Concentração na amostra (µg kg ⁻¹)	LOD (µg kg ⁻¹)	Concentração na amostra (µg kg ⁻¹)
Cu	Soja	6,4	48 ± 1	0,6	50 ± 29
	Girassol		66 ± 15		92 ± 24
	Pequi		28 ± 2		38 ± 9
	Algodão		31 ± 1		20 ± 14
Mn	Soja	0,8	39 ± 2	12	< LOD
	Girassol		96 ± 9		114 ± 12
	Pequi		12 ± 2		< LOD
	Algodão		18 ± 1		< LOD
Mo	Soja	3	54 ± 3	1,6	92 ± 40
	Girassol		6,0 ± 1,1		< LOD
	Pequi		3,7 ± 0,9		< LOD
	Algodão		10 ± 1		17 ± 9
Ni	Soja	14,3	385 ± 6	2,1	434 ± 102
	Girassol		256 ± 21		218 ± 80
	Pequi		129 ± 5		155 ± 30
	Algodão		252 ± 3		232 ± 30
Ti	Soja	29	38 ± 1	3	< LOD
	Girassol		105 ± 19		90 ± 18
	Pequi		26 ± 1		< LOD
	Algodão		16 ± 1		< LOD

Elemento	Fonte	ICP-MS		ICP OES	
		LOD (ng kg ⁻¹)	Concentração na amostra µg kg ⁻¹	LOD (µg kg ⁻¹)	Concentração na amostra µg kg ⁻¹
V	Soja	0,8	1,5 ± 0,2	1,4	< LOD
	Girassol		152 ± 21		341 ± 176
	Pequi		125 ± 3		149 ± 30
	Algodão		83 ± 2		78 ± 4
Zn	Soja	12	200 ± 4	0,5	127 ± 110
	Girassol		859 ± 57		789 ± 189
	Pequi		179 ± 3		194 ± 18
	Algodão		109 ± 2		92 ± 23

O critério utilizado para comparação dos resultados foi o teste estatístico para comparação das médias que consiste em comparar o valor de $t_{\text{calculado}}$ com o valor de t_{Tabelado} , que é obtido para $n_1+n_2 - 2$ graus de liberdade. Se o valor do $t_{\text{calculado}}$ é menor do que o t_{Tabelado} no nível de confiança 95%, então, não há evidência estatística de que as médias são diferentes.

$$t_{\text{calculado}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{s^2 \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right)}}$$

$$\text{Onde } s^2 = [(n_1-1) \times s_1^2 + (n_2-1) \times s_2^2] / (n_1+n_2 - 2)$$

Os elementos Al, B, Ca, Cd, Cr, Fe, K, Mg, Na, P e Pb não tiveram seus resultados apresentados na Tabela 15, porque apresentaram resultados abaixo do limite de detecção instrumental para todas as amostras analisadas por ICP OES e, na maioria das amostras, também por ICP-MS.

O desvio-padrão também é outro parâmetro importante a ser avaliado no desenvolvimento de novas metodologias. O desvio-padrão relativo (RSD) pode ser usado para avaliar a precisão entre as medidas e faz, portanto, referência direta à estabilidade do método, principalmente em baixas concentrações ou nas leituras do branco. Medidas mais precisas apresentam desvios-padrão mais baixos e, conseqüentemente, RSDs e LDs menores. É possível observar, baseado nos valores apresentados para os intervalos de confiança (Tabela 15), que a técnica de ICP-MS se mostrou muito mais estável e precisa do que ICP OES, cujos RSDs variaram muito, ultrapassando, algumas vezes, 500%.

Infelizmente os elementos de maior interesse de acordo com a atual legislação para biodiesel (Na, K, Ca, Mg e P) não puderam ser diretamente determinados por ICP-MS, pois sofrem forte interferência de outros elementos presentes na amostra ou de moléculas resultantes da combinação deles. Exemplos de interferências sobre os elementos mencionados estão listados abaixo:

- ✓ Na interferido por Ti^{++} e Ca^{++} e por ${}^7Li^{16}O$.
- ✓ K interferido pelo próprio Ar^+ formador do plasma, que está presente em altíssimas quantidades, comparadas ao analito.
- ✓ Ca interferido pelo argônio, principalmente.
- ✓ Mg interferido por Ti^{++} .
- ✓ P interferido por Ni^{++} .

Além das interferências citadas, as condições do plasma são altamente energéticas, favorecendo a formação de diversas combinações entre os elementos presentes na atmosfera do plasma, principalmente aqueles com massa atômica < 40 u.m.a., que estão presentes em altas concentrações, provenientes dos solventes, matriz da amostra e da própria atmosfera, como H, O, C, Na, Li, etc. Os íons poliatômicos formados no plasma são geralmente encontrados no espectro de massa abaixo de 84 u.m.a. interferindo fortemente nos elementos com massa dentro dessa faixa (Giné, 1998).

O método proposto foi validado para os elementos Ag, Ba, Cu, Mg, Mo, Ni, Ti, V e Zn. As recuperações percentuais obtidas foram entre 90 e 110% da concentração adicionada. A decomposição ácida por ICP-MS forneceu resultados estatisticamente iguais, quando comparados aos do método de diluição direta por ICP OES.

Os demais elementos constituintes dos padrões orgânicos CONOSTAN S-21, MERCK IV e inorgânicos PE-29 não foram concordantes pelas duas metodologias e

necessitam estudos adicionais para correção de suas interferências. A utilização de técnicas de calibração diferentes das utilizadas no presente trabalho, como padronização interna e diluição isotópica, podem ser adequadas para a correção das interferências, porém não foram testadas.

Tem sido relatado que soluções provenientes da decomposição ácida nítrica de diversas matrizes têm sofrido interferências relevantes por íons poliatômicos oriundos das combinações com o carbono remanescente na solução e a adição de peróxido de hidrogênio durante o processo de decomposição da amostra e/ou de oxigênio no plasma durante o processo de medida podem reduzir drasticamente essas interferências (Giné, 1998).

4.6. Validação

Apesar dos problemas referentes ao uso de combustíveis fósseis serem recorrentes já há muitas décadas, os investimentos em biocombustíveis, tanto para sua fabricação, utilização, melhoria e também sua caracterização são mais recentes.

No caso específico dos materiais de referência certificados (MRC) normalmente utilizados para a validação de novas metodologias, ainda existe uma carência desse tipo de material para determinações elementares em biodiesel, não só em relação aos elementos que devem ser limitados, segundo a legislação, mas também em relação a uma caracterização mais completa desse tipo de amostra. Somente no final do ano de 2009 o INMETRO e o NIST iniciaram a comercialização de dois MRC para essa matriz, que por sua vez, também é insuficiente, uma vez que apresenta certificação das concentrações de poucos elementos, como mostrado na Tabela 16.

Tabela 16 Concentrações informados dos elementos traço presentes nos MRCs fornecidos pelo NIST.

	Método	Especificação ($\mu\text{g kg}^{-1}$)				
		Na	K	Ca	Mg	P
NIST 2772	ICP OES	70	< 100	500	< 200	< 400
NIST 2773		900	< 100	100	50	< 400

Como pode ser observado, nem mesmo o conjunto de elementos traço controlados pela legislação para biodiesel (Na, K, Ca, Mg e P) têm valores certificados no MRC, pois tratam-se de valores abaixo dos limites das técnicas empregadas, conforme informa o próprio certificado fornecido com o material.

A Tabela 18 apresenta os resultados de concentração da análise dos MRCs 2772 e 2773 obtidos pela metodologia por ICP OES, após diluição direta em etanol.

Tabela 17 Resultados da leitura dos MRCs de biodiesel em ICP OES, após diluição direta em etanol.

Diluição em etanol e leitura em ICP OES							
Valores em $\mu\text{g kg}^{-1}$							
	Sensibilidade (cps/ ppm)	LD ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	R^2	NIST 2772	Valor informado	NIST 2773	Valor informado
Na	1241	106	0,99998	< LOD	70	< LOD	900
Na axial	110500	6,5	0,99452	< LOD	70	821 ± 102	900
K	64770	2,2	0,99891	82 ± 10	< 100	< LOD	< 100
Ca	288400	0,2	0,99988	510 ± 121	500	78 ± 25	100
Mg	17510	0,9	0,99988	< LOD	< 200	< LOD	50
P	1760	24	0,9992	< LOD	< 400	< LOD	< 400

Uma vez que os valores apresentados para os LDs são instrumentais, e a diluição utilizada pelo método é de 10 vezes, muitos dos resultados se encontram ou abaixo ou na mesma ordem de grandeza do limite de quantificação da amostra, o que gera um RSD muito elevado. Porém, é possível verificar que alguns elementos têm resultados próximos aos informados nos certificados e indicam que, apesar da condição de compromisso criada para a determinação multielementar sobre uma única configuração do equipamento de ICP OES, o método permanece robusto, estável e sensível; podendo, portanto, ser utilizado na validação do método de ICP-MS.