Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de Ca, Mg,
Na, K, S e P, em biodiesel, por espectrometria de absorção atômica e
molecular de alta resolução e fonte contínua

Luís Eduardo Bernardes

Dissertação apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo, como parte das
exigências para a obtenção do título de Mestre em
Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO – SP

2017

Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de Ca, Mg,
Na, K, S e P, em biodiesel, por espectrometria de absorção atômica e
molecular de alta resolução e fonte contínua

Luís Eduardo Bernardes

Dissertação de Mestrado

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Márcia Andreia Mesquita Silva da Veiga

RIBEIRÃO PRETO – SP

2017

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

FICHA CATALOGRÁFICA

Bernardes, Luís Eduardo

Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de Ca, Mg, Na, K, S e P, em biodiesel, por espectrometria de absorção atômica e molecular de alta resolução e fonte contínua. Ribeirão Preto, 2017.

62 p. : il. ; 30 cm

Dissertação de Mestrado, apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP – Área de concentração: Química.

Orientadora: da Veiga, Márcia Andreia Mesquita Silva

1. Biodiesel.
2. FAAS.
3. HR-CS MAS.
4. Fotodegradação.
5. Digestão ácida

BERNARDES, L. E., Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de Ca, Mg, Na, K, S e P, em biodiesel, por espectrometria de absorção atômica e molecular de alta resolução e fonte contínua. Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências, Área: **Química**.

Aprovado em: ____ / ____ / ____

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição _____

Julgamento _____

Assinatura _____

Prof. Dr. _____

Instituição _____

Julgamento _____

Assinatura _____

Prof. Dr. _____

Instituição _____

Julgamento _____

Assinatura _____

Dedico esta Dissertação...

Aos meus pais, pelo amor incondicional,
pela paciência, confiança inabalável e por
todo suporte ao longo dessa caminhada.

Agradecimentos

Agradeço a Deus, primeiramente, pelo dom da vida e por toda a força e coragem para seguir lutando, permitindo tornar realidade mais um sonho.

Agradeço à minha orientadora Prof^a. Márcia Andreia Mesquita Silva da Veiga, por me aceitar como seu aluno, por partilhar seu conhecimento, por auxiliar com sugestões que pudessem melhorar o meu trabalho e pela amizade.

Agradeço a toda minha família pelo carinho e torcida, em especial aos meus pais, a quem dedico esta dissertação, às minhas madrinhas (Euricléia e Elci), tias (Berenice, Marlene, Hilda, Célia, Celina, Graciema e Lucila), tios (Faustino e em memória de Chicão e Ney) e irmãos (Tânia, Sandra, José Luís, Rodrigo e João Paulo), que muito fizeram por mim desde minha mais tenra idade e continuam fazendo até hoje.

Agradeço aos meus amigos e companheiros de trabalho do LQAIA por todas as risadas, conselhos e ensinamentos. À Lilian, meu primeiro contato do laboratório, que me ensinou a utilizar os espectrômetros. Ao Flávio (Xicó), que muito me ensinou sobre HR CS MAS. À Melina, Natália, Fernanda, Brian e Inara por compartilharem seus conhecimentos e sanarem dúvidas quando elas surgiam. Aos estagiários do laboratório, em especial ao Maike, Livia e Tuany pelo companheirismo e troca de conhecimentos.

Agradeço aos meus amigos pelo suporte, pela torcida e pelos momentos de descontração. Ao Alison, parceiro desde o primeiro dia de graduação, amigo verdadeiro que sempre me ajudou, e cuja família sempre me recebeu muito bem. Ao Diogo, César, Francine, Heloísa, André, Ícaro, Larissa, Denis, Letícia, Itiana e a todos aqueles que sabem que de alguma forma deixaram suas marcas em minha vida e proporcionaram momentos de muita risada e descontração.

Agradeço à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto e ao Departamento de Química pelo fornecimento de toda a estrutura que tornou possível a execução deste trabalho.

Agradeço aos funcionários do Departamento de Química, em especial ao técnico do LQAIA, Cláudio Neri, e aos docentes Prof. Dr. José Fernando de Andrade, Prof. Dr. Anderson R. M. de Oliveira, Prof^a. Dr^a. Ana Paula Ramos e Prof. Dr. Miguel J. Dabdoub por suas contribuições para o desenvolvimento do trabalho.

Apesar de ser incomum este tipo de agradecimento em uma dissertação, também agradeço aos meus animais de estimação. Cuidar deles e brincar com eles é uma ótima terapia gratuita para os dias em que o estresse e a pressão atingem o limite, e por isso agradeço aos que ainda tenho comigo e aos que já partiram e estão no coração e na memória.

Agradeço à CAPES pelo auxílio financeiro.

“Eu tentei 99 vezes e falhei, mas na centésima tentativa eu consegui. Nunca desista de seus objetivos, mesmo que eles pareçam impossíveis. A próxima tentativa pode ser a vitoriosa.”

(Albert Einstein)

Lista de tabelas

Tabela 1 - Parâmetros de qualidade exigidos para o biodiesel comercializado no Brasil (Resolução ANP nº 51 de 25 de novembro de 2015).

Tabela 2 – Composição química do óleo de soja (ANVISA).

Tabela 3 - Misturas oxidantes utilizadas para digestão das amostras de biodiesel por micro-ondas.

Tabela 4 – Programa de temperatura utilizado para digestão das amostras nas condições 1, 2 e 3.

Tabela 5 – Condições experimentais para otimização da fotodegradação por reação foto-Fenton.

Tabela 6 - Programa de temperatura para termod deposição do modificador permanente de Ir na plataforma do forno de grafite.

Tabela 7 - Programa de temperatura empregado no estudo dos padrões de 2-mercaptoetanol e em óleo mineral para determinação de enxofre via formação de CS, utilizando o amostrador de sólidos do HR CS MAS.

Tabela 8 – Programa de temperatura para determinação de fósforo via formação de PO, utilizando o amostrador de sólidos do HR CS MAS.

Tabela 9 – Especificações instrumentais utilizadas para determinação de Ca, Mg, Na e K nos experimentos.

Tabela 10 - Parâmetros para otimização e determinação de enxofre via geração de molécula CS por HR CS GF MAS.

Tabela 11 - Parâmetros para otimização e determinação de fósforo via geração de molécula PO por HR CS GF MAS.

Tabela 12 – Parâmetros de mérito das curvas analíticas para determinação de sódio por FAAS.

Tabela 13 - Massa de sódio recuperada nos experimentos de digestão ácida e fotodegradação (n=3).

Tabela 14 - Parâmetros de mérito das curvas analíticas para determinação de potássio por FAAS.

Tabela 15 - Massa de potássio recuperada nos experimentos de digestão ácida e fotodegradação (n=3).

Tabela 16 - Parâmetros de mérito das curvas analíticas para determinação de cálcio por FAAS.

Tabela 17 - Massa de cálcio recuperada nos experimentos de digestão ácida e fotodegradação (n=3).

Tabela 18 - Parâmetros de mérito das curvas analíticas para determinação de magnésio por FAAS.

Tabela 19 - Massa de magnésio recuperada nos experimentos de digestão ácida e fotodegradação (n=3).

Tabela 20 - Otimização da quantidade de modificador para replicatas com aproximadamente 8,5 µg S.

Tabela 21 - Parâmetros de mérito da curva de calibração para determinação de enxofre em biodiesel por análise direta usando padrão em óleo mineral.

Tabela 22 - Parâmetros de mérito da curva de adição padrão para determinação de enxofre em biodiesel por análise direta usando padrão 2-mercaptoetanol.

Tabela 23 - Parâmetros de mérito da curva para determinação de fósforo em biodiesel por análise direta.

Lista de figuras

Figura 1 – Reação de transesterificação para produção do biodiesel a partir de triglicerídeos e álcoois.

Figura 2 - Esquema da manutenção do ciclo do carbono através da utilização do biodiesel como combustível.

Figura 3 - **A)** Esquema dos componentes e do funcionamento de um forno micro-ondas; **B)** Micro-ondas do grupo LQAIA.

Figura 4 - Esquema do mecanismo de formação de radicais na superfície do semicondutor.

Figura 5 – Mecanismos de adição eletrofílica (**a**) e abstração de hidrogênio (**b**) formando radicais orgânicos.

Figura 6 – Estrutura química dos ácidos graxos insaturados do óleo de soja: ácido linoleico (**a**), ácido oleico (**b**) e ácido linolênico (**c**).

Figura 7 – Esquema dos componentes principais de um espectrômetro de absorção atômica convencional.

Figura 8 - Esquema de um espectrômetro de alta resolução e fonte contínua, com seus principais componentes: 1- lâmpada de arco curto de xenônio; 2- espelhos focalisadores; 3 – atomizador (chama ou forno de grafite); 4 – fenda de entrada; 5 – espelhos parabólicos; 6 – prisma de Littrow; 7 – fenda intermediária; 8 – rede echelle; 9 – detector CCD.

Figura 9 – Espectros do biodiesel antes e após o tratamento da condição A (0,05 mM de Fe^{2+} , 248 mM de H_2O_2 , pH 5 e 60 minutos de exposição à radiação UV).

Figura 10 - Espectros do biodiesel antes e após o tratamento da condição B (0,15 mM de Fe^{2+} , 248 mM de H_2O_2 , pH 5 e 60 minutos de exposição à radiação UV).

Figura 11 - Espectros do biodiesel antes e após o tratamento da condição C (0,25 mM de Fe^{2+} , 248 mM de H_2O_2 , pH 5 e 60 minutos de exposição à radiação UV).

Figura 12 - Espectros do biodiesel antes e após o tratamento da condição D (0,25 mM de Fe^{2+} , 496 mM de H_2O_2 , pH 5 e 60 minutos de exposição à radiação UV).

Figura 13 – Espectros do biodiesel antes e após o tratamento da condição E (0,25 mM de Fe^{2+} , 496 mM de H_2O_2 , pH 3 e 60 minutos de exposição à radiação UV).

Figura 14 - Espectros do biodiesel antes e após o tratamento da condição F (0,25 mM de Fe^{2+} , 496 mM de H_2O_2 , pH 5 e tempo variado de exposição à radiação UV).

Figura 15 - Mecanismo de decomposição de cadeias contendo insaturações.

Figura 16 - Espectros do biodiesel antes e após fotodegradação empregando-se 0,025 g de TiO_2 para 0,2 g de biodiesel em solução alcoólica 40 % v/v e pH 4, sob diferentes tempos de exposição à radiação.

Figura 17- Estudo da influência do Cs sobre o sinal do Na: 2,0 ppm Na (1); 2,0 ppm Na + 0,2 % m/v Cs (2); 2,0 ppm Na + 0,5 % m/v Cs (3); 2,0 ppm Na + 0,8 % m/v Cs (4); 2,0 ppm Na + 1,0 % m/v Cs (5).

Figura 18 - Curva de pirólise e vaporização para $8,5 \pm 1,0$ µg de S introduzido como padrão em óleo mineral utilizando o sistema de amostragem sólida. As barras representam o desvio padrão para $n = 3$.

Figura 19 - Espectro de absorção da molécula CS em 258,056 nm (seta), obtido a partir de 8,5 µg de S do padrão de enxofre em óleo mineral, nas temperaturas otimizadas de pirólise (1300 °C) e vaporização (2500 °C).

Figura 20 - Curva de pirólise e vaporização para 4,6 µg de S introduzido como padrão 2-mercaptoetanol utilizando o sistema de amostragem sólida. As barras representam o desvio padrão para $n = 3$.

Figura 21 - Espectro de absorção da molécula CS em 258,056 nm (seta), a partir de 4,6 µg de S utilizando padrão de 2-mercaptoetanol, nas temperaturas otimizadas de pirólise (1200 °C) e vaporização (2500 °C).

Figura 22 - Curva para determinação de enxofre no biodiesel pelo método de adição padrão.

Figura 23- Curva de pirólise e vaporização para 10 µg de P do padrão utilizando o sistema de amostragem sólida. As barras representam o desvio padrão para $n = 3$.

Figura 24 - Espectro de absorção da molécula PO em 246,40 nm (seta), obtido a partir de 10 µg de P, nas condições otimizadas de pirólise (700 °C) e vaporização (2500 °C).

Figura 25 - Curva para determinação de fósforo no biodiesel pelo método de adição padrão.

Lista de abreviaturas

- ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
- ICP OES – Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (*Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry*)
- FAAS – Espectrometria de absorção atômica com chama (*Flame Atomic Absorption Spectrometry*)
- FAES – Espectrometria de emissão atômica com chama (*Flame Atomic Emission Spectrometry*)
- PTFE – Politetrafluoroetileno (*Polytetrafluoroethylene*)
- PFA - Perfluoralcóxi
- TFM - Politetrafluoroetileno quimicamente modificado
- POA – Processos oxidativos avançados
- BV – Banda de valência
- BC – Banda de condução
- AAS – Espectrometria de absorção atômica (*Atomic Absorption Spectrometry*)
- HCL – Lâmpada de cátodo oco (*Hollow Cathode Lamp*)
- CS – Fonte contínua (*Continuum Source*)
- DEMON – Monocromador duplo echelle (*Double Echelle Monochromator*)
- CCD – Dispositivo de carga acoplada (*Charge-Coupled Device*)
- HR CS MAS – Espectrometria de absorção molecular de alta resolução e fonte contínua (*High-Resolution Continuum Source Molecular Absorption Spectrometry*)
- IBC-m – Correção de linha base iterativa para o monitoramento de moléculas (*Iterative Baseline Correction for the Monitoring of Molecules*)
- PC – Pixel central
- LOD – Limite de detecção
- LOQ – Limite de quantificação
- RSD – Desvio padrão relativo (*Relative Standard Deviation*)

Sumário

1. Introdução.....	1
1.1 Biocombustíveis <i>versus</i> combustíveis fósseis.....	1
1.2 O biodiesel.....	2
1.2.1 Introdução do biodiesel no Brasil.....	4
1.2.2 Parâmetros de qualidade do biodiesel.....	5
1.2.3 Métodos analíticos para avaliar a qualidade do biodiesel.....	7
1.3 Métodos de preparo de amostra.....	8
1.3.1 Digestão ácida.....	9
1.3.2 Fotodegradação.....	11
1.4 A técnica de espectrometria de absorção atômica (AAS).....	15
1.5 Espectrometria de absorção molecular de alta resolução e fonte contínua.....	17
2. Objetivos.....	20
3. Materiais e métodos.....	21
3.1 Obtenção das amostras.....	21
3.2 Reagentes e padrões.....	21
3.3 Instrumentação.....	22
3.3.1 Digestão ácida.....	22
3.3.2 Fotodegradação.....	23
3.3.2.1 Fotodegradação por efeito foto-Fenton.....	23
3.3.2.2 Fotodegradação por TiO ₂ (anatase).....	24
3.3.3 Determinação de enxofre por HR CS MAS.....	24
3.3.4 Determinação de fósforo por HR CS MAS.....	26
3.3.5 Parâmetros instrumentais.....	28
3.3.6 Parâmetros de mérito.....	29
4. Resultados e discussão.....	31
4.1 Otimização da fotodegradação.....	31
4.2 Determinação de sódio e potássio no biodiesel.....	36
4.3 Determinação de cálcio e magnésio no biodiesel.....	40
4.4 Determinação de enxofre no biodiesel por HR CS MAS.....	44
4.4.1 Estudo do padrão orgânico em óleo mineral.....	44
4.4.2 Estudo do padrão de 2-mercaptoetanol.....	47

4.5 Determinação de fósforo no biodiesel por HR CS MAS.....	50
5. Conclusões.....	55
6. Referências.....	57

Resumo

O crescimento do consumo energético trouxe a necessidade do desenvolvimento de fontes alternativas de energia, uma vez que os combustíveis fósseis, além dos impactos ambientais, constituem uma fonte finita, cuja formação leva milhares de anos para ocorrer. Neste contexto, surge o biodiesel, uma fonte de energia renovável e que pode ser obtido através da reação de transesterificação dos triglicerídeos presentes em óleos vegetais e gorduras animais com álcoois de cadeia curta. Assim como os combustíveis derivados do petróleo, o biodiesel deve seguir alguns parâmetros de qualidade estabelecidos pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). A estabilidade e a qualidade do biocombustível são afetadas por uma série de fatores, dentre os quais as concentrações de magnésio, cálcio, sódio, potássio, enxofre e fósforo. Visando unificar a determinação destes analitos através da espectrometria de absorção atômica e da espectrometria de absorção molecular de alta resolução e fonte contínua, foram propostos como métodos de preparo de amostra a digestão ácida e a fotodegradação para determinação de Mg, Ca, Na e K por FAAS, e análise direta para determinação de S e P por GF MAS.

O preparo de amostra influenciou no limite de detecção dos elementos, visto que os melhores LOD para Na, K e Ca foram observados através da digestão ácida, especialmente na condição 2, empregando 6,0 mL de HNO_3 , 2,0 mL de H_2O_2 e 2,0 mL de HCl , enquanto que para Mg o menor LOD ocorreu para a fotodegradação por reação foto-Fenton. Os menores valores de RSD para Mg e Ca foram obtidos por fotodegradação foto-Fenton e por TiO_2 , respectivamente, e para Na e K por fotodegradação foto-Fenton e digestão ácida na condição 2, respectivamente.

O biodiesel estava dentro das especificações exigidas pela legislação, então foram realizados testes de adição e recuperação para avaliar a exatidão dos métodos propostos. O Mg foi o analito cuja determinação apresentou as menores concentrações características, indicando maior sensibilidade, e também os menores LOD, enquanto que o cálcio apresentou a menor sensibilidade. A digestão ácida com 6,0 mL de HNO_3 e 4,0 mL de H_2O_2 e a fotodegradação foto-Fenton possibilitaram as melhores recuperações de analito considerando o conjunto dos 4 elementos, com variação de 88 % a 108 %.

O padrão de enxofre a base de óleo mineral demonstrou não ser apropriado para a determinação de enxofre em biodiesel por análise direta. O uso de 2-mercaptoetanol como padrão, no entanto, possibilitou o estudo da molécula CS na amostra de biodiesel,

apresentando-se mais compatível e com ganho de sensibilidade nas medidas. O emprego de Ir como modificador químico permanente e da mistura Pd/Mg permitiu boa estabilização da molécula CS, um LOD de $1,8 \mu\text{g g}^{-1}$ de biodiesel foi obtido, e a concentração de S na amostra não enriquecida foi de $6,2 \mu\text{g g}^{-1}$, abaixo do limite máximo permitido.

Para o fósforo, somente foi possível obter sinal analítico em 246,40 nm, correspondente a uma transição rotacional da molécula PO, utilizando W como modificador químico. O LOD obtido foi de $2,2 \mu\text{g g}^{-1}$, e a concentração estimada na amostra pura pela curva de adição padrão estava entre o LOD e o LOQ calculados, abaixo do limite máximo permitido.

Os métodos desenvolvidos mostraram-se apropriados para a determinação dos analitos na amostra de biodiesel via espectrometria de absorção atômica/molecular por chama e forno de grafite, atendendo a legislação vigente.

Abstract

The increase in the energy consumption over the last years led to the research and development of alternatives sources of energy, once the fossil fuels, besides their environmental effects, represent a finite source which takes thousands of years to be formed. In this context, biodiesel arises as a renewable source that can be produced by the transesterification reaction between triglycerides of vegetable oils or animal fat and short chain alcohols. As well as for oil-derived fuels, biodiesel must obey some quality specifications established by the National Petroleum, Natural Gas and Biofuel Agency (NPA). The stability and quality of biofuels are influenced by conditions such as the concentration of magnesium, calcium, sodium, potassium, sulfur and phosphorus. This study aims to unify the determination of these elements by atomic absorption spectrometry and high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry techniques. The proposed methods of sample treatment are the acid digestion and the photodegradation for Mg, Ca, Na and K by FAAS, and the direct analysis for S and P by GF MAS.

The limits of detection were influenced by the sample treatment. The lowest LOD values for Na, K and Ca were observed through acid digestion, especially second condition (6,0 mL of HNO₃, 2,0 mL of H₂O₂ and 2,0 mL of HCl), while for Mg the lowest LOD was achieved by photo-Fenton photodegradation. The lowest RSD values for Mg and Ca were observed by photo-Fenton and TiO₂ photodegradations, respectively, and for Na and K by photo-Fenton photodegradation and acid digestion (condition 2), respectively.

The biodiesel sample was within the specifications legally required, therefore recovery tests were used to evaluate the accuracy of the proposed methods. Magnesium was the analyte whose determination showed the lowest characteristic concentrations, which indicates the best sensitivity, and also the lowest detection limits, while calcium was the least sensitive analyte. The acid digestion (6.0 mL of HNO₃ and 4.0 mL of H₂O₂) and photodegradation by photo-Fenton reaction allowed the best recoveries, considering the set of 4 analytes, ranging from 88 % to 108 %.

The oil-based standard was not appropriated for sulfur determination in biodiesel sample by direct analysis. The use of 2-mercaptoethanol as a standard led to a better sensitivity, in addition to the compatibility with the sample. Iridium as permanent chemical modifier, along with a mixture of Pd/Mg, provided good stabilization of CS molecule, a LOD of 1.8 µg g⁻¹ was achieved, and the sulfur concentration in the biodiesel sample, obtained by standard addition method, was 6.2 µg g⁻¹, below the limit legally established.

Regarding phosphorus study for determination in biodiesel, an acceptable analytic signal was obtained at 246.40 nm, which corresponds to a rotational transition of PO molecule. The calculated LOD was $2.2 \mu\text{g g}^{-1}$, and the estimated concentration in the pure sample, obtained by a standard addition curve, was between the LOD and LOQ, below the limit legally established.

The developed methods were appropriated for determination of the proposed analytes set in biodiesel sample by atomic/molecular absorption spectrometry, in agreement with current legislation.

1. Introdução

1.1 Biocombustíveis *versus* combustíveis fósseis

Combustíveis fósseis, dentre os quais o petróleo se destaca, correspondem à maior parcela de energia gasta mundialmente, totalizando mais de 80 % da energia primária consumida [1]. A crescente demanda energética, que acompanha o processo de desenvolvimento dos países, e o crescimento demográfico previsto para as próximas décadas [2] são incompatíveis com a depleção gradual desta matriz energética.

Uma das principais características da extração de recursos naturais é a passagem inevitável por três fases de exploração: uma fase de crescimento da produção, atingindo em seguida um pico máximo, que por sua vez é seguido por uma fase de declínio, na qual a extração e comercialização do produto se tornam desafiadora tanto tecnicamente quanto economicamente [3]. Assim, mesmo existindo reservas de combustíveis fósseis ainda inexploradas, trata-se de uma matriz energética cuja formação demora milhares de anos para ocorrer e que, em longo prazo, provavelmente tende a se tornar escassa.

A dependência dos combustíveis fósseis como fonte primária de energia nos setores industriais e de transporte, principalmente, reflete de maneira negativa sobre o desenvolvimento sustentável, segundo o qual é importante não afetar a concentração natural dos gases na atmosfera. Existe uma preocupação ambiental associada à utilização dos combustíveis fósseis devido ao aumento da carga de gases do efeito estufa na atmosfera, principalmente o dióxido de carbono, intensificando o aquecimento global, e também devido à emissão de outros poluentes, como os óxidos de enxofre e de nitrogênio [4], relacionados ao problema ambiental da chuva ácida.

Assim, a busca por fontes alternativas de energia menos nocivas ao meio ambiente se expandiu ao longo dos anos. Entre os principais combustíveis alternativos podem ser citados o hidrogênio, uma fonte livre de carbono, e a biomassa, uma fonte neutra de carbono [5]. A biomassa constitui um material biológico com elevado teor energético armazenado e que pode ser convertido em calor ou eletricidade através de vias químicas, bioquímicas, térmicas ou eletroquímicas. Os combustíveis derivados da biomassa podem ser sólidos (resíduos orgânicos resultantes da atividade agropecuária), líquidos (bioetanol e o biodiesel) ou gasosos (biogás e o bio-hidrogênio) e atraem o interesse por ser uma fonte de energia renovável, cujo cultivo pode ser efetuado novamente após uma dada colheita, por exemplo. Ao longo da

última década, o consumo mundial de bioenergia aumentou de 8% para 10% em 2011 e a previsão é de aumentar para 25-33% até 2050 [1].

Além disso, pode-se justificar o interesse na utilização da biomassa como fonte de energia principalmente por dar utilidade a resíduos com elevado teor orgânico que poderiam, inclusive, resultar na poluição de sistemas aquáticos e terrestres caso o descarte não fosse efetuado adequadamente. A produção de bio-hidrogênio a partir de materiais lignocelulósicos, como bagaço de cana e palha de milho, por exemplo, atraíram o interesse da comunidade científica ao longo da última década [6,7].

O biodiesel, também derivado da biomassa, corresponde a um biocombustível promissor, com poder calorífico relativamente elevado (39-42 MJ/kg), inferior ao poder calorífico da gasolina (46 MJ/kg) e do petróleo (42 MJ/kg), porém superior ao do carvão (32-37 MJ/kg). Além do fator ambiental, o uso do biodiesel pode oferecer impactos de natureza socioeconômica especialmente em países em desenvolvimento, uma vez que a sua produção permite absorção de mão de obra e possibilita a distribuição de energia em regiões nas quais a energia gerada a partir de combustíveis fósseis é particularmente dispendiosa [4]. Em contrapartida, o uso extensivo de óleos vegetais apenas com finalidade de produzir biodiesel pode ter consequências negativas especialmente sobre a alimentação da população.

1.2 O biodiesel

Por definição, o biodiesel consiste de uma mistura de ésteres monoalquílicos obtidos a partir da reação de transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais com álcoois de cadeia curta, principalmente o metanol e o etanol. A utilização direta do óleo cru ou da gordura como combustível é inviável devido à elevada viscosidade dos mesmos, de 10 a 17 vezes maior que o diesel de petróleo [8], o que dificulta a injeção e atomização do combustível e também favorece a formação de depósitos no interior dos motores. Assim, a conversão química do óleo no correspondente éster de ácido graxo, popularmente conhecido como biodiesel, é necessária para reduzir a viscosidade e realizada através da reação de transesterificação, conforme esquematizado na figura 1.

Figura 1 – Reação de transesterificação para produção do biodiesel a partir de triglicerídeos e álcoois. Adaptado de [13].

A reação de transesterificação depende de uma série de fatores, que abrangem desde o tipo de catálise utilizada (alcalina, ácida ou enzimática), como também a quantidade de catalisador, a temperatura em que ocorre a reação, o tempo e a razão molar entre os triglicerídeos presentes nos óleos e gorduras e o álcool empregado na reação [9]. Este último fator é importante porque, uma vez que a reação é na verdade um equilíbrio, é necessária uma quantidade superior de álcool em relação à proporção estequiométrica para deslocar o equilíbrio para a formação do biodiesel.

Os óleos vegetais, precursores do biodiesel, são matérias-primas renováveis. As principais vantagens do biodiesel como combustível alternativo são a disponibilidade e facilidade de obtenção de matéria-prima para sua produção, a existência de variedade de óleos que podem ser empregados para esta finalidade, a sua elevada eficiência de combustão, menor conteúdo de enxofre e de compostos aromáticos, conforme apontado por Knothe e colaboradores, maior biodegradabilidade, redução da dependência de derivados do petróleo [8] e redução de emissão de gases que intensificam o aquecimento global, uma vez que o dióxido de carbono emitido na combustão participa de um ciclo fechado do carbono, conforme ilustrado pela figura 2.

Figura 2 - Esquema da manutenção do ciclo do carbono através da utilização do biodiesel como combustível.

A biodegradabilidade do biodiesel constitui um aspecto importante de sua vantagem para o meio ambiente, inclusive para os sistemas aquáticos. Derramamentos de petróleo representam uma fonte significativa de poluição de ecossistemas aquáticos, e os prejuízos associados variam drasticamente de acordo com o tamanho do derramamento, o tipo de óleo derramado, as condições climáticas e os tipos de organismos expostos [10]. Dentre os prejuízos causados pelo derramamento de petróleo podem ser destacados a morte de organismos que habitam os ambientes aquáticos, a contaminação de peixes, podendo chegar aos seres humanos indiretamente através da cadeia alimentar. Além disso, pode haver prejuízos de ordem econômica, visto que atividades como a pesca e o turismo são diretamente afetadas.

De acordo com estudos realizados por Zhang [11], o biodiesel obtido de diferentes fontes demonstrou ser prontamente biodegradável, de modo que a porcentagem de degradação do biocombustível foi de 77-89% em um período de 28 dias, ao passo que a biodegradabilidade do diesel foi de apenas 18% durante o mesmo período. Além disso, a biodegradabilidade do óleo combustível pesado é ainda inferior (11%), devido à maior concentração de compostos aromáticos de alto peso molecular. A biodegradabilidade do biodiesel é favorecida pela presença de oxigênio nos ésteres de ácidos graxos, o que os torna mais biologicamente ativos. Enzimas como Acetil-CoA desidrogenase reconhecem os átomos de oxigênio e os atacam imediatamente [12].

Outra vantagem da utilização do biodiesel é a redução da emissão de óxidos de enxofre na atmosfera, uma vez que o conteúdo de enxofre no biodiesel é de 20-50 vezes menor que o do diesel de petróleo [8]. O biodiesel pode ainda estender a vida útil dos motores a diesel por possuir propriedades lubrificantes melhores que o diesel derivado de petróleo.

1.2.1 Introdução do biodiesel no Brasil

O biodiesel foi introduzido na matriz energética brasileira através da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, e cabe à Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) efetuar a regulação e a fiscalização de todas as atividades a ele relacionadas. O biodiesel puro é designado pela sigla B100, e a sua mistura com o diesel de petróleo é indicada pela sigla BX, em que X representa a porcentagem de biodiesel na mistura. Exemplificando, o biodiesel B80 seria uma mistura composta de 80% de biodiesel 20% de

óleo diesel. A Lei nº 13.263, de 23 de março de 2016, altera a Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014, em relação aos percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado em território nacional. Segundo a Lei nº 13.263, estabeleceu-se a adição de 8%, 9% e 10% de biodiesel ao óleo diesel em um prazo de até 12, 24 e 36 meses, respectivamente, após a data de promulgação da lei.

1.2.2 Parâmetros de qualidade do biodiesel

A qualidade do biodiesel pode ser afetada tanto pela presença de contaminantes quanto pela própria estrutura dos seus ésteres constituintes [13]. Os contaminantes no produto final podem estar presentes originalmente na matéria-prima ou decorrer do próprio processo produtivo e estocagem do biocombustível. De acordo com o tipo de biodiesel, misturas diferentes de ésteres de ácidos graxos são encontradas e, portanto, diferentes tamanhos de cadeia carbônica assim como número e posição de insaturações, refletindo diretamente na estabilidade e qualidade do produto.

Muitos dos parâmetros de qualidade instituídos pelas normas são provenientes da normatização do diesel mineral, como por exemplo os valores para a massa específica, a viscosidade cinemática, o ponto de fulgor e as cinzas sulfatadas. Outros, no entanto, foram instituídos devido à natureza do biocombustível e da matéria-prima utilizada, como é o caso do teor de éster, índice de acidez, concentração de metanol/etanol, glicerol livre e total e a concentração de monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos.

O biodiesel puro (B100) possui especificações regulamentadas pela ANP em território brasileiro (tabela 1), fixando teores limites dos contaminantes que prejudicariam tanto o desempenho do motor como a qualidade das emissões:

Tabela 1 - Parâmetros de qualidade exigidos para o biodiesel comercializado no Brasil (Resolução ANP n° 51 de 25 de novembro de 2015)

Característica do Biodiesel	Unidade	Brasil (ANP)
Massa específica	kg/m ³	850-900 a 20 °C
Viscosidade cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0-6,0
Ponto de fulgor (mínimo)	°C	100
Teor de Éster (mínimo)	% massa	96,5
Índice de acidez (máximo)	mg KOH/g	0,50
Sódio + Potássio (máximo)	mg/kg	5
Cálcio + Magnésio (máximo)	mg/kg	5
Fósforo (máximo)	mg/kg	10
Enxofre (máximo)	mg/kg	10
Cinzas sulfatadas (máximo)	% em massa	0,02
Metanol ou Etanol (máximo)	% em massa	0,20
Água (máximo)	mg/kg	500
Glicerol livre (máximo)	% em massa	0,02
Glicerol total (máximo)	% em massa	0,25
Monoglicerídeos (máximo)	% em massa	0,70
Diglicerídeos (máximo)	% em massa	0,20
Triglicerídeos (máximo)	% em massa	0,20

O teor máximo para a soma das concentrações de sódio e potássio, assim como para a soma de magnésio e cálcio, é de 5 mg kg⁻¹ de biocombustível. A presença de metais alcalinos no produto final pode ser atribuída à remoção não eficiente dos catalisadores alcalinos utilizados na reação de transesterificação, tais como NaOH e KOH. A remoção dos catalisadores pode ser efetuada através de sucessivas lavagens e também por meio de resinas de troca iônica empregadas para purificação [14]. Já a presença de cálcio e magnésio pode ser oriunda do desgaste das resinas de purificação, que podem apresentar óxidos de magnésio e de cálcio em sua composição [15], bem como da dureza da água utilizada na etapa de lavagem [16]. O controle da concentração de metais alcalinos e alcalinos terrosos é importante devido à sua reatividade com o biodiesel, produzindo sabões insolúveis que, ao atuarem como compostos abrasivos e formarem depósitos, causam entupimento de filtro, prejudicam o desempenho e danificam o motor.

A RANP 07/08 limitava a quantidade de enxofre no biodiesel em 50 mg kg^{-1} . Contudo, a resolução nº 51 de 25 de novembro de 2015 reduziu o teor máximo de enxofre para 10 mg kg^{-1} . Quando presente, o enxofre atua como veneno de catalisadores automotivos, dispositivos utilizados para reduzir a toxicidade das emissões dos gases de escape de um motor. Além disso, o enxofre também está associado à emissão de material particulado e à formação de ácidos sulfúrico e sulfônico, responsáveis pela corrosão de componentes do motor [17]. No diesel, o processo de dessulfurização para obter um combustível com baixo teor de enxofre resulta em perda de lubricidade [18]. Assim, a adição de biodiesel ao diesel possibilita correção da lubricidade, uma vez que o biodiesel é um ótimo lubrificante e possui baixo teor de enxofre.

A concentração máxima de fósforo no biodiesel permitida pela lei é de 10 mg kg^{-1} de biocombustível. Assim como para o enxofre, a queima de biodiesel contendo elevado teor de fósforo resulta na emissão de material particulado que funciona como veneno dos catalisadores automotivos [13]. A principal fonte de contaminação por fósforo no biodiesel são os fosfolipídios não removidos completamente durante a etapa de degomagem do óleo vegetal. O processo de degomagem consiste na hidratação dos fosfatídeos presentes, tornando-os insolúveis no óleo e possibilitando a sua separação. Se a etapa de degomagem não for realizada, além do elevado teor de fósforo no produto final, reduz-se o rendimento da reação de transesterificação [19].

1.2.3 Métodos analíticos para avaliar a qualidade do biodiesel

As determinações dos minerais Mg, Ca, Na e K são realizadas através dos métodos referência EN 14538 e ABNT NBR 15553 por meio da técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Além disso, a determinação destes elementos está prevista também utilizando a técnica de espectrometria de absorção atômica, de acordo com os métodos EN ISO 14108 e ABNT 15554 para sódio, EN ISO 14109 e ABNT NBR 15555 para potássio e ABNT NBR 15556 para cálcio, magnésio, sódio e potássio.

As determinações de enxofre no biodiesel podem ser realizadas através do método ABNT NBR 15867, utilizando a técnicas de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Para a quantificação de fósforo são recomendados os

métodos EN ISO 14107, ABNT NBR 15553 e ASTM D4951 também utilizando a técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

1.3 Métodos de preparo da amostra

Para determinação de metais em combustíveis, diferentes métodos de preparo de amostra podem ser adotados. A escolha do método deve levar em consideração a técnica analítica que será utilizada para quantificar os analitos, o número e a natureza das amostras que serão analisadas, a concentração dos analitos na amostra e o tempo dispensado no preparo [20]. Exemplos de métodos de preparo de amostra que podem ser utilizados são a digestão ácida, as emulsões e microemulsões, a diluição direta em solvente orgânico e a fotodegradação.

Apesar de ser um método bastante simples e rápido, a diluição direta da amostra em solventes orgânicos apresenta diversos inconvenientes, dentre os quais o custo elevado dos padrões orgânicos, a toxicidade de determinados solventes e principalmente a baixa estabilidade dos analitos em padrões orgânicos diluídos para calibração [21], conforme verificado por Edlund e colaboradores [22], que utilizaram a técnica de ICP OES para determinação multielementar em biodiesel dissolvendo as amostras e padrões organometálicos em querosene. Mesmo com as desvantagens anteriormente citadas, alguns métodos referência (EN 14108, EN 14109 e EN 14538) propõe o uso da diluição com solvente como método para determinação de metais em combustíveis.

Microemulsões são sistemas micro-heterogêneos que apresentam partículas dispersas em uma fase contínua. Por apresentarem tamanho de partículas aproximadamente 100 vezes menor que as gotículas que compõe uma emulsão, as microemulsões são sistemas relativamente translúcidos e, ao contrário das emulsões, termodinamicamente estáveis [23]. Lyra e colaboradores [24] empregaram microemulsões como preparo de amostras para determinação de Na, K, Ca e Mg em biodiesel por FAAS, e verificaram que além de os analitos apresentarem boa estabilidade no meio da microemulsão, o método é simples de se executar, proporcionou recuperações satisfatórias e possui melhor sensibilidade do que a diluição direta em xileno. Chaves e colaboradores [25] também utilizaram microemulsões como etapa de preparo para determinação de Na e K em biodiesel por FAES, destacando a

possibilidade de utilização de padrões aquosos para calibração e recuperações satisfatórias (entre 83% e 120%), estando os resultados em concordância com os obtidos por ICP OES.

A utilização da digestão ácida e da fotodegradação como etapa de preparo de amostra possibilita decompor a matriz orgânica, minimizando problemas relacionados com a complexidade da matriz do biodiesel, e empregar padrões aquosos dos analitos para calibração. Por estes motivos, os dois métodos de preparo foram selecionados para serem estudados como etapa de preparo de amostra para análise de Ca, Mg, Na e K por espectrometria de absorção atômica com chama.

1.3.1 Digestão ácida

O principal objetivo de uma digestão por via úmida é promover a decomposição da matriz de uma amostra, tornando os analitos disponíveis e produzindo uma solução simples e compatível com diversas técnicas analíticas. Para esta finalidade, geralmente são combinadas a ação oxidante de ácidos inorgânicos e peróxido de hidrogênio com altas temperaturas, utilizando sistemas abertos ou fechados.

Comparando-se a digestão executada em sistema fechado assistido por radiação micro-ondas com a digestão em sistema aberto, verifica-se que as principais vantagens da primeira em relação à segunda são a redução de perda de analitos voláteis, diminuição dos riscos de contaminação devido ao ambiente de trabalho e redução dos volumes gastos de reagentes de alta pureza. Em contrapartida, as principais desvantagens desse sistema são a necessidade de resfriamento e despressurização se houver adição de reagentes no meio do ciclo de aquecimento e a limitação da quantidade de amostra a ser digerida, uma vez que devem ser consideradas a pressão de vapor dos ácidos e a pressão dos gases formados pela decomposição da amostra [26].

Os principais componentes de um forno micro-ondas são o magnetron, o guia de ondas, o distribuidor de ondas, a cavidade, o rotor e os frascos de decomposição. O magnetron é o elemento responsável pela produção de radiação micro-ondas, que por sua vez é conduzida até o distribuidor de ondas através do guia de ondas. O distribuidor efetua a dispersão da radiação na cavidade do forno, possibilitando a irradiação dos frascos contendo a amostra (Figura 3A). O rotor é o dispositivo que rotaciona a bandeja sobre a qual são alocados os frascos e permite expor a amostra à radiação de maneira mais homogênea. Uma

propriedade essencial dos frascos de decomposição é que eles sejam transparentes à radiação micro-ondas, de modo que a radiação seja absorvida somente pela amostra. Normalmente são utilizados materiais de alta resistência mecânica, como PTFE (politetrafluoroetileno, comercialmente conhecido como Teflon), PFA (perfluoralcóxi) e TFM (PTFE quimicamente modificado) [27].

Figura 3 - A) Esquema dos componentes e do funcionamento de um forno micro-ondas, reprodução de [27] **B)** Micro-ondas do grupo LQAIA.

A radiação micro-ondas é classificada como não ionizante e compreende uma faixa de frequência de 300 MHz a 300000 MHz [27]. A decomposição da amostra ocorre mediante absorção da radiação, que promove o aquecimento do meio reacional através dos fenômenos de migração iônica e rotação de dipolos. No primeiro fenômeno, a componente elétrica da radiação interage com as espécies iônicas, produzindo um fluxo cujo movimento sofre resistência decorrente do movimento contrário ocasionado por outras espécies do meio. O resultado disso é a produção de calor, aumentando a temperatura e intensificando o movimento dos íons. No segundo fenômeno, a componente elétrica da radiação promove rotações de moléculas que possuem momento dipolo induzido ou permanente, e a produção de calor ocorre devido à elevada frequência dos alinhamentos das moléculas com o campo elétrico e posterior retorno ao estado de desordem.

Dentre os ácidos comumente utilizados na digestão podem ser destacados o ácido nítrico, o clorídrico, o sulfúrico e o fluorídrico. O ácido nítrico corresponde a um ácido oxidante, que pode ser empregado isoladamente ou em conjunto com outros ácidos e/ou peróxido de hidrogênio para potencializar a oxidação. Além disso, possibilita formação de nitratos solúveis dos analitos. O ácido nítrico concentrado (65%) possui ponto de ebulição de 120°C à temperatura ambiente, limitando a eficiência da oxidação de amostras orgânicas, que exigiriam maiores temperaturas para o rompimento de ligações químicas carbono-carbono. Assim, o uso de sistemas fechados e pressurizados permite trabalhar com temperaturas superiores ao ponto de ebulição do ácido nítrico, aumentando a eficiência da decomposição [28].

Sob ação do ácido nítrico, a matéria orgânica é oxidada a gás carbônico, água e óxidos de nitrogênio. Estes, por sua vez, podem ser reoxidados a NO_3^- pelo oxigênio gerado a partir da decomposição do peróxido de hidrogênio, promovendo maior eficiência da oxidação. Por este motivo o ácido nítrico é frequentemente combinado com peróxido em procedimentos de digestão ácida.

Outros ácidos podem ser utilizados de acordo com o tipo de amostra a ser tratada. É o caso do ácido clorídrico, que apesar de não ser oxidante pode ser empregado para decompor ligas metálicas e também materiais geológicos quando combinado com ácido nítrico na proporção de água régia. O método de Kjeldhal utilizado para determinação de nitrogênio é baseado na utilização de ácido sulfúrico para a digestão da matéria orgânica [26].

1.3.2 Fotodegradação

O aumento da produção industrial e o desenvolvimento de novos produtos químicos trazem consigo maior produção de efluentes. O descarte inadequado destes efluentes tem por consequências prejuízos ambientais e oferece riscos à saúde humana. Assim, tanto a comunidade científica quanto a industrial se interessam pelo desenvolvimento de metodologias que permitam o tratamento de efluentes e também a recuperação de ambientes já contaminados.

Os processos oxidativos avançados (POA) correspondem a um conjunto de reações baseadas na produção de radicais altamente reativos, em especial os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), para promover a decomposição de compostos químicos [29]. Os POA podem ser classificados

como químicos, fotoquímicos, eletroquímicos e sonoquímicos. Os processos fotoquímicos envolvem a utilização da radiação ultravioleta e são classificados, de acordo com a natureza do catalisador, em fotocatalise homogênea ou heterogênea. Os radicais são resultados da combinação entre oxidantes, como o peróxido de hidrogênio ou o ozônio, com a radiação ultravioleta e catalisadores, como semicondutores e íons metálicos.

A reação por foto-Fenton é um exemplo de fotocatalise homogênea. A oxidação de compostos orgânicos é executada na presença de íons férricos (Fe^{3+}) ou ferrosos (Fe^{2+}) em meio ácido, sob irradiação ultravioleta. A reação de Fenton [30], primeira etapa do processo, produz radicais hidroxila pela interação entre o peróxido de hidrogênio e íons ferrosos, conforme representado pela equação 1.

A eficiência do processo depende tanto da concentração dos íons Fe^{2+} quanto de peróxido no meio. De uma maneira geral, a fotodegradação é favorecida quando se aumenta a concentração de ferro no meio. Entretanto, a extensão desse aumento não é ilimitada, uma vez que o excesso de íons ferrosos no meio pode resultar na inibição do processo, já que eles podem competir com o substrato orgânico pelos radicais hidroxila formados. Além disso, a opacidade da solução decorrente do excesso de ferro prejudica a penetração da radiação ultravioleta, essencial para promover a redução dos íons férricos a íons ferrosos e reiniciar o processo. A quantidade de peróxido de hidrogênio desempenha um papel fundamental na reação foto-Fenton, de modo que a porcentagem de decomposição do material orgânico tende a aumentar com concentrações mais elevadas de peróxido.

Em solução, os íons férricos se encontram complexados com água ou outros ligantes. Quando estes complexos são submetidos à radiação ultravioleta, ocorre fotólise e transferência de elétron centrado no ligante para o metal. Os íons férricos são reduzidos, e o ligante, oxidado, formando mais radicais hidroxila [31], conforme representado pelas equações 2 e 3:

Desta maneira, íons Fe^{2+} são regenerados e podem reiniciar a reação com o excesso de peróxido do meio, acelerando o processo de decomposição. Os radicais hidroxila são altamente reativos e capazes de promover a oxidação da matéria orgânica. Pignatello [32] foi

o primeiro a estudar o efeito da irradiação na degradação de um contaminante orgânico, constatando a aceleração da decomposição do herbicida 2,4-diclorofenoxiacético na presença de íons Fe^{3+} , peróxido de hidrogênio e luz.

A fotodegradação utilizando o dióxido de titânio (TiO_2) é um exemplo de fotocatalise heterogênea. O TiO_2 é um semicondutor que apresenta propriedades que o tornam uma escolha frequente em tratamentos fotocatalíticos, como por exemplo sua elevada fotossensibilidade, estabilidade química, um valor de *band gap* ideal para utilização da radiação ultravioleta, custo relativamente baixo e por sua atoxicidade [33].

O catalisador absorve fótons com energia suficiente para promover um elétron da banda de valência (BV) para banda de condução (BC), gerando um par elétron-lacuna, que pode sofrer recombinação interna, desativando o fotocatalisador pela liberação de energia térmica, ou migrar para a superfície, possibilitando formar radicais. A lacuna pode promover a oxidação de moléculas de água adsorvidas na superfície do catalisador, produzindo radicais hidroxila, e também de moléculas orgânicas, produzindo radicais orgânicos. O elétron na banda de condução pode reagir com O_2 formando espécies reativas de oxigênio, como radicais superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$) [34].

Figura 4 - Esquema do mecanismo de formação de radicais na superfície do semicondutor. Reprodução de [35].

Os radicais hidroxila são altamente oxidantes e, dependendo da estrutura do composto orgânico alvo, diferentes reações podem ocorrer. No caso do biodiesel contendo insaturações, mecanismos possíveis são o de adição eletrofílica do radical hidroxila à dupla ligação e também o mecanismo de abstração de hidrogênio, já que o biodiesel é composto de ésteres de cadeia alifática longa e que propiciariam a remoção de hidrogênio. Em ambos os casos, radicais orgânicos são formados e propagam a reação (Figura 5).

Figura 5 – Mecanismos de adição eletrofílica (a) e abstração de hidrogênio (b) formando radicais orgânicos. Retirado de [29].

O biodiesel de soja é obtido a partir do óleo de soja, o qual é composto majoritariamente por ácido linoleico, C18:2 (9,12), e ácido oleico, C18:1 (9), sendo ainda encontrado em menores concentrações o ácido linolênico, C18:3 (9,12,15), todos ácidos graxos insaturados (Figura 6). De acordo com a ANVISA, os valores referência para composição do óleo de soja são apresentados na tabela 2:

Tabela 2 – Composição química do óleo de soja (ANVISA)

Ácidos Graxos		Composição (%)
C 14:0	Ácido mirístico	< 0,5
C 16:0	Ácido palmítico	7,0-14,0
C 18:0	Ácido esteárico	1,4-5-5
C 18:1	Ácido oleico	19,0-30,0
C 18:2	Ácido linoleico	44,0-62,0
C 18:3	Ácido linolênico	4,0-11,0

Figura 6 – Estrutura química dos ácidos graxos insaturados do óleo de soja: ácido linoleico (a), ácido oleico (b) e ácido linolênico (c).

1.4 A técnica de espectrometria de absorção atômica (AAS)

Desde o século XVII, sabia-se que ao incidir a luz branca sobre um prisma, era possível decompô-la e gerar um espectro contínuo. Kirchhoff e Bunsen [36] realizaram, em meados do século XIX, experimentos para avaliar a emissão de radiação por elementos químicos. Eles construíram um dispositivo conhecido como espectroscópio, constituído por uma caixa trapezoidal escura contendo um prisma rotacionável em seu interior e dois telescópios, posicionados cada um em uma lateral da caixa. Na extremidade de um dos telescópios, eles posicionaram um queimador de Bunsen, onde era introduzida a amostra de um sal. A radiação emitida pelo sal atravessava o primeiro telescópio e o prisma, sendo projetada sobre um anteparo escuro, onde era possível visualizar o espectro de emissão, um espectro descontínuo composto por linhas características para cada elemento. Passando a luz do sol através de uma chama de sódio, observaram que as linhas brilhantes do sódio do experimento anterior eram substituídas por linhas escuras em um anteparo luminoso, o que permitia concluir que aquelas linhas haviam sido absorvidas. Kirchhoff postulou, então, a primeira lei relacionando absorção e emissão, a qual afirma que uma substância que emite radiação em determinado comprimento de onda também é capaz de absorvê-la [37].

A espectrometria de absorção atômica consiste de uma técnica espectroanalítica baseada na propriedade que os átomos possuem de absorver radiação em comprimentos de

onda característicos. Com o desenvolvimento das lâmpadas de cátodo oco (do inglês *Hollow Cathode Lamp*, HCL), foi possível utilizá-las como fonte de radiação para detecção de átomos, o que permitiu o desenvolvimento dos espectrômetros de absorção atômica [38]. Uma HCL possui um cátodo constituído do elemento de interesse e é preenchida com gás inerte sob baixa pressão. Quando uma diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo é aplicada, o gás é ionizado e acelerado. Ao colidir com o cátodo, ocorre ejeção de átomos do elemento de interesse que podem ser excitados pela colisão com outras partículas. Ao retornarem ao estado fundamental, emitem radiação em comprimentos de onda específicos.

Os principais componentes de um espectrômetro de absorção atômica são a fonte de radiação, o atomizador, o monocromador e o detector (Figura 7). No atomizador são gerados os átomos livres, no estado gasoso e fundamental, capazes de absorver a radiação da fonte. A atomização ocorre na chama ou no interior do forno de grafite aquecido eletricamente, sendo que este último apresenta maior sensibilidade e permite reduções significativas dos limites de detecção [39]. O monocromador é o dispositivo situado entre o atomizador e o detector e é o elemento responsável por isolar o comprimento de onda de interesse, que por sua vez chega ao detector.

Figura 7 – Esquema dos componentes principais de um espectrômetro de absorção atômica convencional. Reprodução de [40].

O funcionamento do espectrômetro se baseia na razão entre a potência radiante transmitida (I) e a potência radiante incidente (I_0) sobre o atomizador. Essa razão, conhecida como transmitância, é proporcional ao número de átomos que absorveram radiação. Ao se aplicar o logaritmo do inverso da transmitância, obtém-se a absorvância, que possui uma relação linear com a concentração do elemento na amostra e cuja equação é dada pela Lei de Lambert-Beer [37].

1.5 Espectrometria de absorção molecular de alta resolução e fonte contínua

As principais limitações da espectrometria de absorção atômica com fonte de linha (LS AAS) são a necessidade de uma coleção extensa de lâmpadas, geralmente uma para cada analito, e principalmente o fato de que as medidas de absorção são realizadas em intervalos espectrais consideravelmente estreitos, o que restringe a informação sobre o ambiente espectral. O fundo correspondente ao espalhamento de radiação e à absorção por moléculas presentes na matriz deve ser considerado e descontado da absorção total, de modo a se obter a absorção devida ao elemento de interesse. Assim, para minimizar os erros devido ao fundo, foram desenvolvidos sistemas de correção, como o efeito Zeeman e o sistema contendo lâmpada de deutério como fonte secundária [41].

Os primeiros espectroscópios desenvolvidos no século XIX empregavam uma fonte contínua, porém eram aplicados majoritariamente em experimentos de emissão óptica. A antiga ideia de se utilizar uma fonte contínua de radiação (CS, do inglês *Continuum Source*) nunca foi eliminada, e o desenvolvimento de um monocromador de alta resolução possibilitou sua aplicação.

Assim, um espectrômetro de absorção de alta resolução e fonte contínua atualmente possui uma lâmpada de arco curto de xenônio de alta pressão, que emite uma faixa contínua entre 190 e 850 nm. Ela opera em modo *hot spot*, formando um plasma de dimensão menor que 0,2 mm a uma temperatura de aproximadamente 10000 K [42]. A intensidade da radiação emitida pela lâmpada de arco curto de xenônio excede aquela emitida por uma lâmpada de cátodo oco em pelo menos 1 a 3 ordens de magnitude [41]. A radiação é direcionada ao atomizador (chama ou forno) e deste para a entrada do monocromador através de espelhos focalizadores. Um dos grandes diferenciais do equipamento é a presença de um monocromador duplo, constituído por um prisma de Littrow e uma rede de difração echelle (DEMON, do inglês *Double Echelle Monochromator*). O prisma realiza a pré-dispersão da radiação contínua transmitida pelo atomizador, contendo as atenuações decorrentes da absorção pelo elemento de interesse e demais componentes da amostra. Em seguida, a faixa pré-dispersa é direcionada para a rede echelle, que realiza nova dispersão [43] e fornece a alta resolução do intervalo selecionado. A radiação é então direcionada para o detector, composto por um arranjo linear de dispositivos de carga acoplada (CCD). O modelo ContrAA 700 (Analytik Jena) conta com um detector CCD composto por 588 pixels, 200 dos quais são utilizados para fins analíticos [40] e podem ser considerados detectores independentes. Todos

eles são irradiados e lidos simultaneamente, contudo apenas alguns deles (normalmente 1-5) são de fato utilizados para medida de absorção, permitindo que outros pixels sejam utilizados para correção de fundo e outros efeitos contínuos como oscilações na intensidade de emissão da lâmpada [41].

Figura 8 - Esquema de um espectrômetro de alta resolução e fonte contínua, com seus principais componentes: 1- lâmpada de arco curto de xenônio; 2- espelhos focalizadores; 3 – atomizador (chama ou forno de grafite); 4 – fenda de entrada; 5 – espelhos parabólicos; 6 – prisma de Littrow; 7 – fenda intermediária; 8 – rede echelle; 9 – detector CCD. Reprodução de [44].

Com o advento do espectrômetro de alta resolução e fonte contínua, surgiu a possibilidade de adquirir informações sobre o ambiente espectral, sendo obtidos espectros tridimensionais que relacionam a absorbância em função do tempo e do comprimento de onda. Uma vez que agora é permitido observar com maior detalhamento a região da linha analítica de interesse, tornou-se possível observar e corrigir interferências espectrais decorrentes de bandas estruturadas de moléculas diatômicas.

A possibilidade de se detectar e quantificar as bandas de moléculas diatômicas, tratando-as como analitos e não mais como interferentes, deu origem à espectrometria de absorção molecular de alta resolução e fonte contínua (HR CS MAS). Embora a instrumentação para a absorção atômica e molecular seja a mesma, o espectro de moléculas possui maior complexidade. No primeiro caso, são observados picos estreitos e agudos [37] correspondentes à transição eletrônica entre estado fundamental e estado excitado. No

segundo, além da energia das transições eletrônicas, são observadas energias de transições vibracionais e rotacionais, gerando uma banda estruturada que normalmente apresenta vários picos.

Para se escolher uma molécula alvo, é necessário considerar a energia de dissociação da mesma [45], uma vez que maior a força de ligação, maior probabilidade de que a molécula seja estável às altas temperaturas empregadas nos atomizadores. A maioria dos estudos publicados sobre espectrometria de absorção molecular de alta resolução e fonte contínua emprega o forno de grafite como modo de vaporização (substitui-se o termo “atomização”, empregado para os átomos, por “vaporização”, por se tratar de moléculas diatômicas). Isto ocorre porque o forno permite melhor controle de temperatura em todas as etapas de aquecimento (secagem, pirólise e vaporização), apresenta maior sensibilidade que a chama e possibilita o uso de modificadores químicos e uma eliminação de matriz mais eficiente [40].

Uma vantagem da técnica de HR CS MAS é a sua aplicação para a detecção dos não metais, como por exemplo enxofre, fósforo e os halogênios bromo, cloro, iodo e flúor [46, 47]. Estes elementos absorvem radiação na região de UV de vácuo, não acessível nos equipamentos de absorção convencionais, porém podem ser detectados e quantificados através da geração de moléculas diatômicas que absorvem radiação na região UV-Vis.

2. Objetivos

O presente trabalho teve por objetivos o desenvolvimento de métodos que possibilitassem atestar a qualidade do biodiesel em relação aos parâmetros de concentração de sódio, potássio, magnésio, cálcio, enxofre e fósforo, controle importante para garantir o bom funcionamento dos motores movidos a biodiesel e também assegurar a estabilidade do biocombustível.

Além disso, buscou-se avaliar a possibilidade de unificar a determinação desse conjunto de analitos pelas técnicas de espectrometria de absorção atômica e espectrometria de absorção molecular de alta resolução e fonte contínua, já que segundo os métodos da ABNT NBR 15867 e 15553, referentes a enxofre e fósforo, respectivamente, as determinações destes analitos em biodiesel e/ou produtos derivados de óleos e gorduras é feita através da técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

Assim, foram propostas a digestão ácida e a fotodegradação como etapas de preparo de amostra e também a análise direta, sem preparo prévio de amostra, para análise dos elementos anteriormente citados.

3. Materiais e métodos

3.1 Obtenção das amostras

As amostras de biodiesel de babaçu e de soja foram cedidas pelo laboratório LADETEL (Laboratório de Desenvolvimento de Tecnologias Limpas), coordenado pelo Prof. Dr. Miguel Joaquim Dabdoub e situado na Universidade de São Paulo, *campus* Ribeirão Preto. As amostras de biodiesel foram submetidas à análise por F AAS após tratamentos por digestão ácida e fotodegradação, para determinação de Ca, Mg, Na e K, e também análise direta por HR CS MAS para determinação de enxofre e fósforo.

3.2 Reagentes e padrões

Água ultrapura com alta resistividade (18,2 M Ω) foi obtida através de um sistema Milli-Q (Millipore) e empregada para o preparo de soluções, para efetuar diluições e também para a limpeza de vidrarias e tubos Falcon após prévia descontaminação dos mesmos utilizando banho de HNO₃ 30% v/v por pelo menos 24 horas.

Todos os reagentes utilizados possuíam pureza analítica (p.a). Para a digestão ácida foram utilizados ácido nítrico (Anidrol 65%, bidestilado), peróxido de hidrogênio (Carlo Erba, 30% m/m) e ácido clorídrico (J T Baker, 36,5-38 %). Para os ensaios de fotodegradação foram empregados FeSO₄(NH₃)₂.6H₂O (Vetec), peróxido de hidrogênio (Carlo Erba), 2-propanol (Sigma-Aldrich), fotocatalisador dióxido de titânio (Sigma-Aldrich) e etanol (Synth).

Soluções padrão aquosas de concentração 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (Ultra Scientific) para os analitos Ca, Mg, Na e K foram utilizadas para a construção das curvas de calibração. Como não há disponível material certificado para biodiesel, utilizou-se padrões orgânicos em óleo mineral de concentração 1000 mg kg⁻¹ (SpecSol) dos mesmos analitos para realização de testes de adição e recuperação (*spike*) com o objetivo de avaliar a exatidão dos métodos.

Para o enxofre, foram utilizadas soluções padrão de 2-mercaptoetanol 462 mg L⁻¹ (Sigma-Aldrich) e padrão de enxofre orgânico em óleo mineral de concentração 1000 $\mu\text{g g}^{-1}$ (SpecSol). Também foram utilizadas uma solução padrão de irídio de concentração 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (Fluka) como modificador químico permanente e soluções padrão de paládio 10 g L⁻¹ e de magnésio 10 g L⁻¹ para compor o modificador químico Pd/Mg.

Para o fósforo, foram utilizadas solução padrão de fósforo 1000 mg L⁻¹ (Fluka Analytical) e também solução padrão de tungstênio 1000 mg L⁻¹ (Fluka Analytical) como modificador químico permanente e em solução.

3.3 Instrumentação

3.3.1 Digestão ácida

Para a digestão ácida, utilizou-se um forno micro-ondas (Milestone, Start D, modelo SK-10T) com sensor para controle de temperatura, para digestão da amostra em sistema fechado. As amostras de biodiesel (m = 0,5 g) foram pesadas diretamente em vasos de digestão feitos de Teflon e a eles foram adicionadas diferentes misturas oxidantes, que incluíam HNO₃, H₂O₂ e HCl. As condições testadas estão resumidas na tabela 3 e o programa de temperatura do micro-ondas utilizado para digestão da amostra na tabela 4:

Tabela 3 - Misturas oxidantes utilizadas para digestão das amostras de biodiesel por micro-ondas

Condição	Volume HNO ₃ (mL)	Volume H ₂ O ₂ (mL)	Volume HCl (mL)
1 ^a	6	4	-
2 ^b	6	2	2
3 ^a	5	5	-

a – condição adaptada de [48]; b – condição adaptada de [49]

Tabela 4 – Programa de temperatura utilizado para digestão das amostras nas condições 1, 2 e 3

	Etapa	Tempo (min)	Potência (W)	Temperatura (°C)
1	Rampa	8	800	80
2	Patamar	4	800	80
3	Rampa	8	800	120
4	Patamar	4	800	120
5	Rampa	12	800	180
6	Patamar	20	800	180
7	Resfriamento	40	-	-

Para avaliação da exatidão dos métodos empregados, foram realizados testes de adição e recuperação de analito pesando-se padrão orgânico em óleo mineral ($m = 0,0200$ g) do respectivo analito junto ao biodiesel a ser digerido. Ao final, os volumes dos digeridos foram ajustados para 20 mL utilizando-se água Milli-Q.

3.3.2 Fotodegradação

3.3.2.1 Fotodegradação por efeito foto-Fenton

A solução de Fe^{2+} de concentração 10 mM foi preparada a partir da dissolução de uma massa apropriada do sal sulfato ferroso amoniacal hexahidratado em água Milli-Q, acidificando o meio com HCl para evitar hidrólise do ferro.

Para os experimentos de fotodegradação utilizando a reação foto-Fenton, uma massa de aproximadamente 0,2 g de biodiesel de soja foi diluída em uma solução 50 % 2-propanol : água, e o volume final ajustado para 20 mL utilizando a mesma solução alcoólica. Com o objetivo de se verificar qual a melhor condição experimental para a fotodegradação ocorrer, variou-se a proporção entre as concentrações de íons ferrosos e peróxido, o pH, e o tempo de exposição à radiação ultravioleta, conforme especificado na tabela 5:

Tabela 5 – Condições experimentais para otimização da fotodegradação por reação foto-Fenton

Condição	Concentração Fe^{2+} (mM)	Concentração H_2O_2 (mM)	pH	Tempo (min)
A	0,05	248	5	60
B	0,15	248	5	60
C	0,25	248	5	60
D	0,25	496	5	60
E	0,25	496	3	60
F	0,25	496	5	variável

Realizou-se o acompanhamento espectrofotométrico da reação na faixa de comprimento de onda de 190 a 378 nm. A partir das condições otimizadas, foram realizados para cada analito testes de adição e recuperação com o objetivo de se avaliar a exatidão do

método. De maneira análoga aos experimentos de digestão ácida, foram pesados 0,0200 g dos padrões orgânicos em óleo mineral dos analitos Ca, Mg, Na e K.

3.3.2.2 Fotodegradação por TiO₂ (anatase)

Para efeito de comparação com a fotodegradação por foto-Fenton, realizou-se também degradação fotoquímica empregando TiO₂, na forma mineral anatase. Neste ensaio, as condições experimentais ótimas foram adaptadas de outro método já desenvolvido [50].

Nestes experimentos, uma massa de aproximadamente 0,2 g de biodiesel foi diluída com uma solução etanólica 40 % v/v, uma massa de 0,025 g de TiO₂ foi adicionada ao meio e o pH foi corrigido para 4. O tempo de exposição à radiação ultravioleta variou entre 45 minutos, 1,5 hora e 3 horas. Após esse período, as amostras foram centrifugadas a 3660 rpm e 24 °C por 5 minutos para decantar o fotocatalisador.

O acompanhamento espectrofotométrico foi feito na mesma faixa utilizada para a reação por foto-Fenton, de 190 a 378 nm, diluindo-se a amostra com a solução alcoólica até 100 mL. Para os ensaios de adição e recuperação, os volumes finais foram ajustados para 20 mL e, além do biodiesel, também se pesava uma massa de 0,0200 g de padrão orgânico em óleo mineral dos analitos Ca, Mg, Na e K.

3.3.3 Determinação de enxofre por HR CS MAS

Para a determinação de enxofre foi realizada a abordagem da análise direta empregando-se o amostrador de sólidos, que consiste na pesagem direta de padrões e amostras em uma plataforma, que posteriormente é inserida no interior de um tubo de grafite. A injeção direta com o sistema de amostragem para sólidos foi selecionada devido à dificuldade de se operar com o biodiesel e o padrão em óleo mineral utilizando o amostrador automático.

Huber e colaboradores [51] realizaram estudo de diferentes modificadores químicos permanentes e em solução para determinação de enxofre por análise direta em amostras de diesel via geração da molécula monossulfeto de carbono (CS), que absorve radiação em 258.056 nm. O grupo avaliou 3 modificadores químicos permanentes (Ir, Ru e Zr) e 4 modificadores em solução (Pd, Mg, Ca e a mistura Pd/Mg), dos quais a combinação do modificador permanente de Ir com a mistura Pd/Mg proporcionaram maior estabilização do

enxofre, tanto nos padrões aquosos de L-cisteína e ácido sulfâmico, como para as amostras de diesel S500, utilizadas devido à elevada concentração de enxofre.

Partindo-se do Ir como modificador químico permanente e de Pd/Mg como modificador em solução, realizou-se um estudo de padrões para determinação de enxofre em amostra de biodiesel por HR CS GFMAS. Foram estudados os padrões de 2-mercaptoetanol e o padrão orgânico de enxofre em óleo mineral.

A termodposição de irídio sobre a plataforma do forno de grafite foi feita sob condições do programa de temperatura da tabela 6. Uma massa total de 400 µg de Ir foi termodpositada através da injeção de alíquotas de 40 µL de padrão (1000 mg L⁻¹), em um total de 10 ciclos. Após cada injeção, seguiu-se o programa de temperatura até 1000 °C, executando-se o programa completo apenas após a décima injeção.

Tabela 6 - Programa de temperatura para termodposição do modificador permanente de Ir na plataforma do forno de grafite. Retirado de [51]

Etapas	Temperatura (°C)	Rampa (°C s⁻¹)	Permanência (s)
1	90	6	20
2	110	7	20
3	130	7	30
4	160	7	30
5	1000	100	20
6	1400	100	5
7	2000	600	4

Além do modificador permanente, também foi utilizado modificador em solução de Pd/Mg, preparado a partir da diluição de 1,0 mL de solução padrão de Pd 10 g L⁻¹ e 100 µL de solução padrão de Mg 10 g L⁻¹, com o volume ajustado para 5,0 mL com água Milli-Q. Juntamente aos padrões e amostra, era adicionado um volume constante de 20 µL do modificador, o que resultava na adição de 40/4 µg de Pd/Mg no forno de grafite por replicata.

Para o estudo dos padrões de 2-mercaptoetanol e do padrão de enxofre em óleo mineral, empregando o sistema de amostragem para sólidos, utilizou-se o programa de temperatura descrito na tabela 7:

Tabela 7 - Programa de temperatura empregado no estudo dos padrões de 2-mercaptoetanol e em óleo mineral para determinação de enxofre via formação de CS, utilizando o amostrador de sólidos do HR CS MAS

Etapas	Temperatura (°C)	Rampa (°C s⁻¹)	Permanência (s)
Secagem	90	10	20
Secagem	150	20	20
Pirólise	270	50	20
Pirólise	1200 ^a , 1300 ^b	100	40
Vaporização	2500	3000	6
Limpeza	2600	1000	4

a – 2-mercaptoetanol; b – padrão em óleo mineral

Para proceder com a otimização por análise direta utilizando o padrão orgânico em óleo mineral, realizou-se primeiramente a secagem do modificador químico adicionado sobre a plataforma. Assim, para cada replicata, 20 µL de modificador Pd/Mg foram pipetados na plataforma, a qual foi introduzida no tubo de grafite para realizar as duas primeiras etapas do programa de temperatura da tabela 7. Em seguida, após resfriamento, a plataforma foi removida para pesagem do padrão e inserida novamente para executar o programa integralmente.

Para avaliar a solução padrão de 2-mercaptoetanol, realizou-se a otimização das temperaturas de pirólise e vaporização em meio de amostra. Para cada replicata, 20 µL de modificador químico e 10 µL de padrão 462 mg L⁻¹ foram pipetados sobre a plataforma, a qual foi submetida às secagens do programa apresentado na tabela 7. Em seguida, 10 µL de biodiesel foram pipetados e o programa de temperatura executado integralmente.

Para determinação de enxofre na amostra de biodiesel, foram utilizadas tanto curvas de calibração externa (padrão óleo mineral) quanto de adição padrão (2-mercaptoetanol).

3.3.4 Determinação de fósforo por HR CS MAS

De maneira similar à do enxofre, a determinação de fósforo foi feita por meio da análise direta com o amostrador de sólidos. Resano e colaboradores [52] verificaram que, para determinação de fósforo via formação da molécula PO, em amostras biológicas, era necessário o uso de tungstênio como modificador químico permanente. No referido trabalho, as medidas foram realizadas no comprimento de onda de 213.618 nm, uma vez que neste

comprimento é possível avaliar tanto a absorção atômica, pela formação de átomos de fósforo, quanto molecular, pela formação de moléculas PO.

Neste trabalho, somente a absorção molecular foi avaliada, utilizando o comprimento de onda 246.40 nm, correspondente a uma transição rotacional da molécula de PO. O recobrimento da plataforma com tungstênio foi executado por meio do mesmo programa utilizado na termod deposição de irídio para determinação de enxofre (tabela 6), descrito na seção 3.3.3. Uma massa total de 400 µg de W foi termodepositada através da injeção de alíquotas de 40 µL de padrão (1000 mg L⁻¹), totalizando 10 ciclos. Entretanto, além do recobrimento, pipetou-se para cada replicata um volume de 10 µL de tungstênio em solução junto ao padrão de fósforo, visto que após algumas medidas foi observado decréscimo no sinal analítico.

A otimização das temperaturas de pirólise e vaporização seguiu o programa de temperatura apresentado na tabela 8:

Tabela 8 – Programa de temperatura para determinação de fósforo via formação de PO, utilizando o amostrador de sólidos do HR CS MAS

Etapas	Temperatura (°C)	Rampa (°C s⁻¹)	Permanência (s)
Secagem	90	10	20
Secagem	150	10	20
Secagem	200	5	30
Pirólise	270	50	20
Pirólise	700	100	40
Vaporização	2500	3000	6
Limpeza	2600	1000	4

De maneira similar ao enxofre, a otimização da pirólise e vaporização foi feita em meio de amostra. Em cada replicata, volumes de 10 µL do padrão de fósforo (1000 mg L⁻¹), 10 µL de modificador W (1000 mg L⁻¹) e 10 µL de biodiesel foram pipetados sobre a plataforma de grafite. A determinação de fósforo no biodiesel foi realizada através de curva de adição padrão.

3.3.5 Parâmetros instrumentais

Neste trabalho foram utilizados o espectrômetro de absorção atômica AAnalyst 800 (PerkinElmer, Norwalk, EUA) com lâmpadas de cátodo oco (PerkinElmer) como fonte de radiação para os elementos Ca, Mg e Na e o espectrômetro de absorção atômica e molecular de alta resolução e fonte contínua ContrAA 700 (Analytik Jena, Alemanha) para os elementos K, S e P.

As determinações de Na, Ca e Mg e K foram realizadas operando-se os equipamentos no modo de atomização em chama, conforme especificações recomendadas apresentadas na tabela 9:

Tabela 9 – Especificações instrumentais utilizadas para determinação de Ca, Mg, Na e K nos experimentos

Elemento	Linha espectral (nm)	Fenda (nm)	Corrente	Tipo de chama	Fluxo (L min ⁻¹)	
					Acetileno	Ar
Na	589.0	0,2	8 ^a	Acetileno-ar	2,0	17,0
K	766.5	0,7	13 ^b	Acetileno-ar	1,3	7,6
Mg	285.2	0,7	15 ^a	Acetileno-ar	2,0	17,0
Ca	422.7	0,7	15 ^a	Acetileno-ar	2,2	17,0

a – corrente em mA; b – corrente em A

Para determinação de enxofre, operou-se o espectrômetro de alta resolução e fonte contínua no modo de atomização eletrotérmica, segundo os parâmetros apresentados na tabela 10:

Tabela 10 - Parâmetros para otimização e determinação de enxofre via geração de molécula CS por HR CS GFMA

Comprimento de onda (nm)	Número de pixels para detecção	Correção de fundo	Volume de modificador (µL)	Massa de padrão (µg)
258.056	3 (PC ± 1)	IBC-m	20	8,5 ^a / 4,6 ^b

a – padrão em óleo mineral; b – padrão de 2-mercaptoetanol

Para determinação de fósforo, operou-se o equipamento também no modo de atomização eletrotérmica, conforme os parâmetros contidos na tabela 11:

Tabela 11 - Parâmetros para otimização e determinação de fósforo via geração de molécula PO por HR CS GFMS

Comprimento de onda (nm)	Número de pixels para detecção	Correção de fundo	Volume de modificador (µL)	Massa de padrão (µg)
246.40	3 (PC ± 1)	IBC-m	10	10

3.3.6 Parâmetros de mérito

Segundo manuais de validação de procedimentos analíticos [53], ao se desenvolver um método é necessário apresentar um estudo sobre os parâmetros analíticos, dentre os quais podem ser citados a exatidão, a precisão, linearidade, sensibilidade, limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) e faixa de trabalho.

A exatidão do método corresponde ao grau de concordância entre o valor experimental e o valor de referência. Normalmente, materiais certificados são submetidos ao método em questão para verificar a exatidão do mesmo. Entretanto, como não há uma amostra certificada de biodiesel disponível, foram realizados testes de adição e recuperação de analito para esta finalidade.

A precisão avalia, para uma série de medidas, o grau de dispersão entre as mesmas, o que permite correlacionar com a estabilidade das amostras, do equipamento, do trabalho do analista e da técnica. A precisão é expressa através do coeficiente de variação, ou desvio-padrão relativo (RSD) e foi calculada para uma triplicata independente de um mesmo ponto.

A linearidade consiste na capacidade do método de demonstrar que os resultados encontrados são relacionados à concentração do analito de maneira diretamente proporcional, dentro do intervalo que foi especificado. Para se avaliar a linearidade, utiliza-se o coeficiente de correlação linear obtido (r).

A sensibilidade corresponde à capacidade do método de distinção entre duas concentrações próximas, de modo que para métodos sensíveis, uma pequena variação de concentração resulta em grande variação do sinal analítico medido. A sensibilidade está relacionada aos parâmetros de concentração característica (c_0) e de massa característica (m_0), que por sua vez estão relacionadas com o coeficiente angular da curva de calibração através das seguintes equações:

$$c_0 = \frac{0,0044}{m} \text{ (Equação 7)} \text{ e } m_0 = \frac{0,0044}{ABS} \times V_{padr\tilde{a}o} \times C_{padr\tilde{a}o} \text{ (Equação 8)}$$

Onde m é o coeficiente angular da curva de calibração, $V_{padr\tilde{a}o}$ é o volume de padrão injetado, $C_{padr\tilde{a}o}$ é a concentração do estoque e ABS é a absorbância obtida.

O limite de detecção (LOD) corresponde à menor concentração de analito que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, ao passo que o limite de quantificação (LOQ) corresponde à menor concentração de analito que pode ser determinada, com exatidão e precisão aceitáveis. Para estimar os LOD e LOQ relacionou-se o desvio padrão (SD) de 10 leituras do branco com o coeficiente angular da curva de calibração (m), conforme as seguintes equações:

$$LOD = \frac{3 \times SD}{m} \text{ (Equação 9)} \text{ e } LOQ = \frac{10 \times SD}{m} \text{ (Equação 10)}$$

A faixa de trabalho consiste no intervalo de concentração em que o analito pode ser determinado com precisão e tendência aceitáveis, e se estende do limite de quantificação até o último ponto da curva de calibração.

4. Resultados e discussão

4.1 Otimização da fotodegradação

A fotodegradação por reação foto-Fenton combina a ação de íons ferrosos, peróxido de hidrogênio e a radiação ultravioleta para decompor a matéria orgânica. Os radicais hidroxila gerados são altamente reativos e promovem a decomposição de substratos orgânicos.

Ambrosio e colaboradores [54] estudaram a fotodegradação do biodiesel via foto-Fenton e verificaram maior eficiência na decomposição de ésteres de ácidos graxos insaturados, e que após 360 horas de exposição à radiação ultravioleta foram detectados apenas ésteres saturados de cadeia longa. Para ser viável, é necessário que a etapa de preparo de amostra não seja demasiadamente longa, de modo que não seria possível submeter a amostra à radiação por vários dias. Assim, fixou-se inicialmente o tempo de 1 hora de fotodegradação para a massa de biodiesel utilizada nos ensaios.

A seguir são apresentados os espectros do biodiesel, antes e após o tratamento fotoquímico, para todas as condições avaliadas (tabela 5):

Figura 9 – Espectros do biodiesel antes e após o tratamento da condição A (0,05 mM de Fe^{2+} , 248 mM de H_2O_2 , pH 5 e 60 minutos de exposição à radiação UV).

Figura 10 - Espectros do biodiesel antes e após o tratamento da condição B (0,15 mM de Fe^{2+} , 248 mM de H_2O_2 , pH 5 e 60 minutos de exposição à radiação UV).

Figura 11 - Espectros do biodiesel antes e após o tratamento da condição C (0,25 mM de Fe^{2+} , 248 mM de H_2O_2 , pH 5 e 60 minutos de exposição à radiação UV).

Figura 12 - Espectros do biodiesel antes e após o tratamento da condição D (0,25 mM de Fe^{2+} , 496 mM de H_2O_2 , pH 5 e 60 minutos de exposição à radiação UV).

Figura 13 – Espectros do biodiesel antes e após o tratamento da condição E (0,25 mM de Fe^{2+} , 496 mM de H_2O_2 , pH 3 e 60 minutos de exposição à radiação UV).

Figura 14 - Espectros do biodiesel antes e após o tratamento da condição F (0,25 mM de Fe^{2+} , 496 mM de H_2O_2 , pH 5 e tempo variado de exposição à radiação UV).

A análise do biodiesel por espectroscopia UV-Vis antes e após submissão ao tratamento fotocatalítico foto-Fenton permite medir a absorção da radiação devido à formação de insaturações conjugadas e geração de subprodutos carbonílicos resultantes de processos oxidativos. As cadeias carbônicas dos ésteres que compõem o biodiesel, ao serem oxidadas, resultam em um aumento de absorção da radiação em regiões específicas. Por serem predominantemente poli-insaturados, os ésteres constituintes do biodiesel de soja propiciam a formação de dienos conjugados, que por sua vez promovem aumento de absorbância [55]. Além disso, é possível observar, para todas as condições avaliadas (figuras 9-14), aumento de absorção na região de 272 nm. A absorção nessa região se refere a compostos oxidados, como aldeídos e cetonas insaturados, formados como subprodutos da fotodegradação. A figura 15 ilustra tanto a formação de dienos conjugados quanto a produção de um aldeído insaturado como um dos subprodutos da decomposição de cadeias insaturadas.

Figura 15 - Mecanismo de decomposição de cadeias contendo insaturações [50,55].

Sob o tratamento da condição F, apresentado na figura 14, em que se realizou o acompanhamento espectrofotométrico em intervalos regulares de 10 minutos, observou-se o aumento significativo de absorbância até 40 minutos, tempo após o qual a absorbância pouco variou. Como o ganho de tempo na etapa de preparo de amostras é fundamental, fixou-se o tempo de irradiação do biodiesel em 40 minutos para as determinações de Ca, Mg, Na e K.

Além da fotodegradação por reação foto-Fenton, realizou-se também a fotodegradação utilizando o semi-condutor TiO_2 , para efeito de comparação das duas metodologias. As condições ótimas, adaptadas de [50], foram pH 4 e 0,025 g de TiO_2 para o biodiesel diluído em uma solução 40% v/v de etanol. Assim como nos casos anteriores, os espectros de absorção molecular no UV-Vis foram traçados para a amostra de biodiesel antes e após ao tratamento fotoquímico (figura 16).

Figura 16 - Espectros do biodiesel antes e após fotodegradação empregando-se 0,025 g de TiO_2 para 0,2 g de biodiesel em solução alcoólica 40 % v/v e pH 4, sob diferentes tempos de exposição à radiação.

Pela figura acima, é possível observar que também houve um aumento considerável nas absorvâncias do biodiesel irradiado, comportamento similar verificado anteriormente pelo tratamento com o processo foto-Fenton. Verificou-se aumento na intensidade de absorção após 45 minutos e 1,5 h de irradiação. Para o tempo de 3 horas, o espectro foi similar ao tempo de 1,5 h. Assim, presume-se a formação de dienos conjugados e de subprodutos carbonílicos insaturados, oriundos da decomposição dos ésteres contendo insaturações em suas cadeias. Apesar do aumento verificado entre 45 minutos e 1,5 h de irradiação, optou-se por utilizar o tempo de 45 minutos [50] para realização dos ensaios de adição e recuperação, tanto pela economia de tempo como por ser um tempo equiparável àquele utilizado para a reação foto-Fenton.

4.2 Determinação de sódio e potássio no biodiesel

Para o biodiesel trabalhado, as concentrações de sódio e potássio, assim como de cálcio e magnésio, estavam abaixo do limite de detecção, sendo necessário realizar o *spike* com o padrão de sódio ou de potássio em óleo mineral. As tabelas 12 e 14 mostram, respectivamente, os parâmetros de mérito das curvas de calibração para determinação de sódio e potássio sob diferentes condições de preparo de amostra, e nas tabelas 13 e 15 são apresentados os resultados dos testes de adição e recuperação de sódio e potássio em um intervalo de confiança de 95 %, para avaliar a exatidão dos métodos:

Tabela 12 – Parâmetros de mérito das curvas analíticas para determinação de sódio por FAAS

Analito	Matriz	R	RSD %	LOD		LOQ		C ₀	Faixa linear	
			n = 3	mg L ⁻¹	µg g ⁻¹	mg L ⁻¹	µg g ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	
Na	Digestão ácida	Condição 1	0,9989	2,1	0,029	1,2	0,096	3,8	0,035	0-2,0
		Condição 2	0,9995	2,6	0,018	0,7	0,060	2,4	0,026	0-2,4
		Condição 3	0,9961	2,7	0,015	0,6	0,049	2,0	0,031	0-2,0
	Fotodegradação	Foto-Fenton	0,9993	0,9	0,026	2,6	0,087	8,7	0,013	0-2,0
		TiO ₂	0,9994	2,0	0,023	2,3	0,076	7,6	0,015	0-2,4

Tabela 13 - Massa de sódio recuperada nos experimentos de digestão ácida e fotodegradação (n=3)

Analito	Matriz	m _{esperada} (µg)	m _{encontrada} (µg)	% Recuperação	
Na	Digestão ácida	Condição 1	21,7 ± 0,4	22,1 ± 1,7	102
		Condição 2	23,1 ± 0,7	23,9 ± 1,7	103
		Condição 3	22,9 ± 0,9	19,8 ± 1,5	87
	Fotodegradação	Foto-Fenton	21,1 ± 0,7	21,3 ± 1,5	101
		TiO ₂	22,9 ± 0,7	20,0 ± 2,0	87

Tabela 14 - Parâmetros de mérito das curvas analíticas para determinação de potássio por FAAS

Analito	Matriz	R	RSD %	LOD		LOQ		C ₀	Faixa linear	
				n = 3	mg L ⁻¹	µg g ⁻¹	mg L ⁻¹			µg g ⁻¹
K	Digestão ácida	Condição 1	0,9996	2,8	0,013	0,5	0,043	1,7	0,022	0-2,0
		Condição 2	0,9956	2,3	0,0045	0,2	0,015	0,6	0,025	0-1,2
		Condição 3	0,9983	4,7	0,018	0,7	0,060	2,4	0,024	0-2,0
	Fotodegradação	Foto-Fenton	0,9976	3,9	0,017	1,7	0,056	5,6	0,019	0-2,4
		TiO ₂	0,9961	4,5	0,048	4,8	0,16	16,0	0,024	0-2,0

Tabela 15 - Massa de potássio recuperada nos experimentos de digestão ácida e fotodegradação (n=3)

Analito	Matriz	m _{esperada} (µg)	m _{encontrada} (µg)	% Recuperação	
K	Digestão ácida	Condição 1	24,7 ± 4,3	25,9 ± 4,9	105
		Condição 2	23,2 ± 0,6	14,9 ± 1,6	64
		Condição 3	23,4 ± 0,1	14,8 ± 2,1	63
	Fotodegradação	Foto-Fenton	21,6 ± 1,2	19,2 ± 3,7	89
		TiO ₂	22,3 ± 1,3	19,4 ± 0,7	87

A partir dos dados das tabelas 12 e 14, observa-se que para todas as condições avaliadas houve linearidade e precisão aceitáveis, expressas, respectivamente, pelos coeficientes de correlação linear (r), superiores a 0,995, e pelo desvio padrão relativo, inferior a 5% para a triplicata de uma mesma concentração. Os limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) foram calculados a partir dos desvios padrão obtidos de 10 leituras consecutivas dos respectivos brancos de digestão e fotodegradação.

A concentração característica (C_0) fornece um indicativo da sensibilidade do equipamento em relação ao método empregado, de forma que quanto maior coeficiente angular da curva de calibração, menor a concentração característica e maior a sensibilidade (**Equação 7**). A comparação entre os métodos de digestão ácida e de fotodegradação permite inferir que a fotodegradação, de uma maneira geral, foi mais sensível. A introdução de solventes orgânicos combustíveis, como o etanol e o 2-propanol, modifica a taxa de atomização na chama pelo aumento de temperatura. Quando comparados com a água, a maioria dos solventes orgânicos possui menor viscosidade e tensão superficial, o que facilitaria a aspiração e a nebulização, de forma que uma alta proporção de amostra chegaria à chama. A maioria dos nebulizadores é construída para líquidos com viscosidade similar à da água, como é o caso do etanol (1,057 cP a 25 °C). Já o 2-propanol possui uma viscosidade maior (1,96 cP a 25 °C). Estes solventes apresentam, contudo, menor tensão superficial que a água, o que favorece a formação de gotículas menores e mais homogêneas que não serão drenadas, permitindo que maior quantidade de amostra chegue ao atomizador e melhore a sensibilidade.

A partir da tabela 13, observa-se que as melhores porcentagens de recuperação de sódio ocorreram para as digestões nas condições 1 e 2 e para a fotodegradação por reação foto-Fenton, nas quais foi possível recuperar 102 %, 103 % e 101 % do analito, respectivamente. Ao se aplicar o teste t de Student para avaliar se as diferenças são significativas, constatou-se que para o sódio estas condições não apresentam diferenças entre o valor medido e o valor esperado em um nível de confiança de 95 %, enquanto que para a digestão ácida na condição 3 e para a fotodegradação por TiO_2 as diferenças são significativas. Para o potássio, as melhores recuperações ocorreram na condição 1 da digestão e por meio da fotodegradação por foto-Fenton, com 105 % e 89 %, respectivamente. As digestões 2 e 3 apresentaram recuperação de analito insatisfatórias, inferiores a 70 %. Aplicando-se o teste t , verificou-se que somente a digestão ácida na condição 1 e a fotodegradação por reação foto-Fenton não apresentaram diferenças significativas entre o valor medido e o esperado.

O Na e o K, pertencentes à família dos metais alcalinos, são elementos facilmente ionizáveis e que frequentemente requerem a adição de um supressor de ionização, como CsCl, no meio. O supressor, sendo uma espécie ionizável com maior facilidade, aumenta a concentração de elétrons na chama e permite deslocar o equilíbrio favorecendo a formação dos átomos do analito de interesse. Um estudo empregando a mesma concentração de sódio com diferentes concentrações de Cs foi feito para avaliar a necessidade de utilizá-lo nas determinações (figura 17). A partir dos dados obtidos, somente a partir da concentração 0,8 % m/v de Cs resultou em mudança significativa no sinal analítico do sódio, de modo que se optou pelas determinações sem adição do supressor para simplificar o método.

Figura 17 - Estudo da influência do Cs sobre o sinal do Na: 2,0 ppm Na (1); 2,0 ppm Na + 0,2 % m/v Cs (2); 2,0 ppm Na + 0,5 % m/v Cs (3); 2,0 ppm Na + 0,8 % m/v Cs (4); 2,0 ppm Na + 1,0 % m/v Cs (5).

A fortificação da matriz (*spike*) com quantidades conhecidas de Na e K foi necessária para avaliar a exatidão dos métodos, uma vez que não há disponível material de referência certificado para biodiesel. O limite máximo permitido para a soma de sódio e potássio é de 5 mg kg⁻¹ do biocombustível, e uma vez que as amostras não enriquecidas estavam abaixo do limite de detecção, presume-se que o biodiesel se enquadra no padrão de qualidade estabelecido pela legislação.

4.3 Determinação de cálcio e magnésio no biodiesel

Os parâmetros de mérito das curvas analíticas para o cálcio e o magnésio nos diferentes tratamentos estão resumidos nas tabelas 16 e 18, e os resultados dos testes de adição e recuperação de analito nas tabelas 17 e 19.

Tabela 16 - Parâmetros de mérito das curvas analíticas para determinação de cálcio por FAAS

Analito	Matriz	R	RSD %	LOD		LOQ		C ₀	Faixa linear
				n = 3	mg L ⁻¹	µg g ⁻¹	mg L ⁻¹	µg g ⁻¹	mg L ⁻¹
Ca	Digestão ácida	Condição 1	0,9994	2,0	0,068	2,7	0,22	8,8	0,14
		Condição 2	0,9994	2,3	0,038	1,5	0,13	5,2	0,14
		Condição 3	0,9992	2,9	0,060	2,4	0,20	8,0	0,12
	Fotodegradação	Foto-Fenton	0,9994	5,3	0,067	6,7	0,22	22	0,098
		TiO ₂	0,9983	1,7	0,045	4,5	0,15	15,0	0,074

Tabela 17 - Massa de cálcio recuperada nos experimentos de digestão ácida e fotodegradação (n=3)

Analito	Matriz		m _{esperada}	m _{encontrada}	% Recuperação
			(µg)	(µg)	
Ca	Digestão ácida	Condição 1	21,1 ± 1,2	22,8 ± 3,2	108
		Condição 2	22,0 ± 0,3	21,4 ± 1,5	97
		Condição 3	21,2 ± 4,0	18,8 ± 3,2	89
	Fotodegradação	Foto-Fenton	22,8 ± 2,5	21,4 ± 1,8	94
		TiO ₂	20,8 ± 1,3	12,0 ± 1,9	58

Tabela 18 - Parâmetros de mérito das curvas analíticas para determinação de magnésio por FAAS

Analito	Matriz	R	RSD %	LOD		LOQ		C ₀	Faixa linear
			n = 3	mg L ⁻¹	µg g ⁻¹	mg L ⁻¹	µg g ⁻¹		
Mg	Digestão ácida	Condição 1	0,9997	2,0	0,011	0,44	0,035	1,4	0-0,6
		Condição 2	0,9998	2,4	0,009	0,36	0,030	1,2	0-0,6
		Condição 3	0,9988	4,8	0,0095	0,38	0,032	1,3	0-0,5
	Fotodegradação	Foto-Fenton	0,9992	1,4	0,0032	0,32	0,011	1,1	0-0,6
		TiO ₂	0,9991	1,6	0,0046	0,46	0,015	1,5	0-0,6

Tabela 19 - Massa de magnésio recuperada nos experimentos de digestão ácida e fotodegradação (n=3)

Analito	Matriz		m _{esperada}	m _{encontrada}	% Recuperação
			(µg)	(µg)	
Mg	Digestão ácida	Condição 1	25,8 ± 2,4	22,6 ± 3,4	88
		Condição 2	21,9 ± 0,6	16,7 ± 1,9	76
		Condição 3	21,2 ± 1,0	16,6 ± 1,0	78
	Fotodegradação	Foto-Fenton	22,1 ± 1,3	20,9 ± 1,9	95
		TiO ₂	22,5 ± 0,1	21,2 ± 1,5	94

Para cálcio e magnésio, em todas as condições estudadas, houve linearidade satisfatória, uma vez que os coeficientes de correlação linear foram superiores a 0,995. O desvio padrão relativo, para uma triplicata de mesma concentração, foi aceitável e menor que 5 % para a maioria dos casos, exceto para o cálcio na condição da fotodegradação por foto-Fenton, na qual o RSD foi de 5,3 %.

Dentre os quatro analitos estudados, o cálcio foi o que apresentou menor sensibilidade, evidenciada pelos maiores valores de concentração característica (C_0). Cálcio é um elemento com afinidade pelo oxigênio, se o meio é oxidante, óxidos refratários podem ser formados. A temperatura da chama ar-acetileno não é suficientemente alta para permitir a atomização completa, resultando em perda de sensibilidade. A chama composta por acetileno- N_2O possui temperatura mais elevada e possibilita ganho de sensibilidade na determinação de elementos metálicos, dentre os quais o cálcio, que apresentam tendência a formar óxidos refratários. Além disso, foi o analito que apresentou os maiores limites de detecção e de quantificação.

Analizando-se a tabela 17, percebe-se que a menor porcentagem de recuperação de cálcio ocorreu para a fotodegradação utilizando o semicondutor TiO_2 , com apenas 58 %. Isso pode ser explicado pelo fato de o titânio atuar como interferente na determinação de cálcio, caso não seja removido de maneira eficiente. O titânio pode formar com o cálcio o composto titanato de cálcio, $CaTiO_3$, altamente estável na temperatura da chama ar-acetileno, o que pode justificar a baixa recuperação do analito. As melhores porcentagens de recuperação de cálcio ocorreram para as digestões ácidas nas condições 1 e 2, com 108 % e 97 %, respectivamente, e para a fotodegradação com a reação foto-Fenton, com 94 %. Aplicando-se o teste t, somente a fotodegradação utilizando TiO_2 apresenta diferenças significativas entre o valor medido e o valor esperado em um nível de confiança de 95 %.

Pela tabela 19, percebe-se que as melhores recuperações de magnésio ocorreram para a condição 1 da digestão ácida, com 88%, e para as fotodegradações por foto-Fenton e TiO_2 , com 95 % e 94 %, respectivamente. Aplicando-se o teste t em um nível de confiança de 95 %, as digestões realizadas nas condições 2 e 3 apresentaram diferenças significativas entre o valor medido experimentalmente e o valor teórico esperado. Dentre os quatro analitos estudados, o magnésio foi o que apresentou maior sensibilidade, expressa pelos menores valores de concentração característica.

Assim como para sódio e potássio, as concentrações de cálcio e magnésio no biodiesel não enriquecido estavam abaixo dos limites de detecção, de modo que a fortificação de matriz foi necessária para quantificação e avaliação da exatidão dos métodos. O limite para a soma das concentrações de magnésio e cálcio também é de 5 mg kg^{-1} , situação que foi obedecida

para a maioria das condições testadas ao se somar os respectivos LODs dos dois analitos. A exceção ocorre para a reação foto-Fenton, na qual o LOD do cálcio excede, sozinho, o limite estabelecido pela legislação.

4.4 Determinação de enxofre no biodiesel por HR CS MAS

4.4.1 Estudo do padrão orgânico em óleo mineral

O estudo realizado por Huber e colaboradores [51] para determinar enxofre no óleo diesel norteou o desenvolvimento do trabalho para determinação de enxofre na amostra de biodiesel. Partindo-se do pressuposto de que a combinação do modificador permanente de irídio com a mistura Pd/Mg corresponde ao melhor sinal analítico dentre as diversas combinações avaliadas pelo grupo, um estudo com dois tipos de padrões foi feito neste trabalho: o padrão orgânico em óleo mineral e a solução de 2-mercaptoetanol.

O uso de paládio como modificador químico para determinação de enxofre é recorrente na literatura devido à forte interação existente entre Pd e S, conforme estudo realizado por Hoyos e colaboradores [56], que avaliaram a atuação do enxofre como veneno de catalisadores a base de paládio. Nakadi e colaboradores [57] reportaram o uso de nanopartículas de Pd como modificador químico para determinar enxofre em amostra de diesel. As nanopartículas, devido ao seu tamanho reduzido e elevada área superficial, possibilitam uma distribuição mais homogênea e melhor interação entre modificador e analito. Qiao e Jackson [58] estudaram o efeito da combinação Pd/Mg e verificaram que o magnésio impede a formação de grandes aglomerados de paládio e favorece a formação de pequenas gotículas de modificador, melhor distribuídas sobre a superfície de grafite, o que aumenta a área superficial de interação modificador-amostra.

O interesse na utilização do padrão em óleo mineral decorre principalmente da possibilidade de uma melhor simulação da matriz complexa do biodiesel, e uma vez que o uso do amostrador automático se revelou inviável para esta finalidade, o trabalho foi desenvolvido utilizando o amostrador para sólidos, conforme descrito na seção 3.3.3.

A curva de pirólise e vaporização para o padrão orgânico em óleo mineral é apresentada na figura 18. Para otimização da temperatura de pirólise, fixou-se inicialmente a temperatura de vaporização em 2500 °C, enquanto que para otimização da temperatura de vaporização fixou-se a pirólise já otimizada em 1300 °C.

Figura 18 - Curva de pirólise e vaporização para $8,5 \pm 1,0 \mu\text{g}$ de S introduzido como padrão em óleo mineral utilizando o sistema de amostragem sólida. As barras representam o desvio padrão para $n = 3$.

Figura 19 - Espectro de absorção da molécula CS em 258.056 nm (seta), obtido a partir de $8,5 \mu\text{g}$ de S do padrão de enxofre em óleo mineral, nas temperaturas otimizadas de pirólise (1300 °C) e vaporização (2500 °C).

Analisando-se a curva de pirólise e vaporização é possível observar que a combinação de irídio como modificador permanente com a mistura Pd/Mg permitiu empregar maiores temperaturas de pirólise sem perda na intensidade do sinal analítico. Isto também foi observado por Huber, que empregou temperatura de pirólise de 1100 °C tanto para os padrões como para as amostras de diesel. A temperatura ótima de vaporização foi fixada como sendo a de 2500 °C porque foi aquela em que foi possível combinar maior intensidade do sinal analítico, melhor perfil do pico e um menor desvio padrão associado a 3 medidas. Apesar de a vaporização a 2400 °C apresentar uma absorbância ligeiramente maior, o desvio entre as medidas e o perfil do pico obtido foram considerados ao descartá-la como temperatura ótima de vaporização.

O espectro tridimensional, que relaciona absorbância em função do tempo e do comprimento de onda, para a molécula CS gerada a partir do padrão em óleo mineral pode ser observado na figura 19.

Previamente à construção da curva de calibração para determinação de enxofre na amostra de biodiesel, efetuou-se a otimização da quantidade de modificador químico Pd/Mg colocado sobre a plataforma de grafite e submetido a ciclos de secagem por meio das duas primeiras temperaturas apresentadas na tabela 7. A tabela 20 contém os resultados que relacionam o sinal analítico obtido em função do volume de modificador utilizado:

Tabela 20 - Otimização da quantidade de modificador para replicatas com aproximadamente 8,5 µg S

Volume (µL)	Razão Pd/Mg (µg/µg)	Absorbância integrada (u.a)
20	40/4	0,0281
40	80/8	0,0488
60	120/12	0,0571

Apesar de o aumento ser mais significativo quando o volume inicial de modificador é duplicado, o sinal analítico resultante do triplo de modificador ainda é maior, e tendo em vista a baixa sensibilidade do equipamento para o padrão de enxofre em óleo mineral, optou-se por utilizar um volume de 60 µL de modificador para a construção da curva de calibração externa.

Os parâmetros de mérito da curva de calibração para determinação de enxofre estão resumidos na tabela 21:

Tabela 21 - Parâmetros de mérito da curva de calibração para determinação de enxofre em biodiesel por análise direta usando padrão em óleo mineral

Parâmetro	Análise Direta de Enxofre
Coeficiente de correlação linear (r)	0,9995
RSD (n = 3)	4,2 – 12,6
LOD (µg S)	1,1
LOQ (µg S)	3,7
Massa característica (µg)	1,3
Faixa linear (µg S)	4,9 – 15,6

Ressalta-se aqui que o limite de quantificação obtido para a curva é de 3,72 µg de S, e não 3,72 µg S/g biodiesel, de modo que para se atingir essa massa de enxofre uma massa considerável de biodiesel deveria ser adicionada à plataforma, o que é impraticável, uma vez que normalmente são adicionadas alíquotas de 10 a 20 µL. Assim, realizou-se a fortificação do biodiesel com o padrão em óleo mineral para avaliar a exatidão do método. Não foi possível, entretanto, obter nem sinal nem espectro para a mistura de biodiesel com o padrão, nem mesmo para as concentrações mais elevadas de enxofre. Uma mistura contendo 10 µL de biodiesel e 10 µL do padrão concentrado, por exemplo, gerava apenas ruído como resposta, enquanto que adicionando apenas o padrão espectros similares ao da figura 19 eram gerados. Desta forma, descartou-se a possibilidade de se construir uma curva de adição padrão utilizando o padrão em óleo mineral.

4.4.2 Estudo do padrão de 2-mercaptoetanol

A 2-mercaptoetanol foi avaliada como padrão para determinação de enxofre no biodiesel utilizando o sistema de amostragem sólida do HR CS MAS. A otimização das temperaturas de pirólise e vaporização foi conduzida em meio de amostra, utilizando para cada replicata 20 µL de modificador Pd/Mg, e os resultados estão apresentados na figura 20. Na figura 21, observa-se o espectro tridimensional da molécula CS nas temperaturas otimizadas.

Figura 20 - Curva de pirólise e vaporização para 4,6 µg de S introduzido como padrão 2-mercaptoetanol utilizando o sistema de amostragem sólida. As barras representam o desvio padrão para n = 3.

Figura 21 - Espectro de absorção da molécula CS em 258.056 nm (seta), a partir de 4,6 µg de S utilizando padrão de 2-mercaptoetanol, nas temperaturas otimizadas de pirólise (1200 °C) e vaporização (2500 °C).

Para otimização da pirólise, a vaporização foi fixada em 2500 °C, enquanto que para otimização da temperatura de vaporização a pirólise foi fixada em 1200 °C. A temperatura de 1200 °C foi fixada como sendo a temperatura ótima de pirólise por apresentar um menor RSD para 3 medidas, por fornecer um melhor perfil do pico e corresponder ao maior sinal antes de uma queda acentuada de sinal. Como a curva foi construída em meio de biodiesel, é interessante trabalhar com uma temperatura mais elevada para garantir completa eliminação da matriz.

A partir da figura 20, constatou-se que o uso do padrão de 2-mercaptoetanol forneceu melhor sinal analítico, sendo mais sensível que o padrão orgânico em óleo mineral. A massa de enxofre inserida na forma de 2-mercaptoetanol corresponde à quase metade da massa de enxofre que foi inserida na forma de padrão em óleo, e o sinal produzido cerca de 5 vezes maior. É possível que um efeito de matriz prejudicasse o sinal analítico quando o padrão em óleo foi utilizado, e ao misturá-lo com biodiesel o sinal foi completamente suprimido. Utilizando-se a 2-mercaptoetanol, em conjunto com o modificador permanente de Ir e o modificador Pd/Mg em solução, foi possível alcançar temperaturas tão elevadas quanto àsquelas encontradas por Huber e também obtidas por meio do padrão em óleo mineral, o que sugere que a combinação dos modificadores utilizados realmente estabiliza a molécula de CS de maneira eficiente.

Para determinação de enxofre na amostra de biodiesel, construiu-se uma curva de adição padrão, apresentada na figura 22.

Figura 22 - Curva para determinação de enxofre no biodiesel pelo método de adição padrão.

Os parâmetros de mérito da curva estão resumidos na tabela 22:

Tabela 22 - Parâmetros de mérito da curva de adição padrão para determinação de enxofre em biodiesel por análise direta usando padrão 2-mercaptoetanol

Parâmetro	Análise Direta de Enxofre
Coefficiente de correlação linear (r)	0,9995
RSD (n = 3)	1,2 – 6,5
LOD ($\mu\text{g S/g biodiesel}$)	1,8
LOQ ($\mu\text{g S/g biodiesel}$)	5,8
Massa característica (μg)	0,12
Faixa linear ($\mu\text{g S/g biodiesel}$)	0 – 577,5

Comparando-se as massas características utilizando os dois padrões de enxofre, verifica-se que a massa característica com a 2-mercaptoetanol (0,12 μg) é cerca de 10 vezes menor do que a encontrada utilizando o padrão em óleo mineral (1,3 μg), o que confirma a maior sensibilidade da primeira.

A curva apresentou linearidade aceitável, uma vez que o coeficiente de correlação linear foi superior a 0,995. O desvio padrão relativo para uma triplicata das diferentes concentrações da curva variou de 1,2 % a 6,5 %, o que indica que o método apresentou uma precisão aceitável.

Sendo a curva de adição padrão, a concentração de enxofre na amostra não enriquecida é obtida pela extrapolação da curva. A concentração encontrada para a amostra trabalhada foi de 6,2 $\mu\text{g g}^{-1}$, abaixo do limite máximo de 10 mg kg^{-1} estabelecido pela legislação, o que permite concluir que a amostra segue o padrão de qualidade em relação ao parâmetro concentração de enxofre.

4.5 Determinação de fósforo no biodiesel por HR CS MAS

O fósforo, assim como o enxofre, possui suas principais linhas de ressonância em comprimentos de onda abaixo de 200 nm, na região denominada ultravioleta de vácuo, não

acessíveis em equipamentos convencionais. Alternativas para contornar este problema são a utilização de linhas não ressonantes menos sensíveis, como o dubleto em 213.547/213.618, e o emprego de linhas de transição rotacional de moléculas diatômicas, como PO. Determinadas linhas atômicas acessíveis para determinação de P são, no entanto, sobrepostas por linhas de absorção molecular devido à formação de PO. Dependendo do modificador químico utilizado no estudo, uma das duas espécies será formada preferencialmente, facilitando o monitoramento. Lepri e colaboradores [59] verificaram que o uso de modificadores a base de Pd favorece a formação de fósforo atômico, inibindo quase completamente a formação da molécula diatômica PO.

Resano e colaboradores [52] utilizaram o sistema de amostragem sólida do espectrômetro de alta resolução e realizaram um estudo comparativo para determinação de fósforo em amostras biológicas. As determinações foram feitas tanto por absorção molecular, via formação de PO, quanto por absorção atômica, variando a composição dos modificadores químicos. Para determinação por absorção molecular, foi suficiente utilizar apenas tungstênio como modificador químico permanente, enquanto que para determinação por absorção atômica, além do modificador permanente, também foi necessário utilizar uma mistura de paládio com ácido ascórbico em solução como modificador.

Inicialmente foi feita uma avaliação de diversos comprimentos de onda consultados na literatura [60] para verificar através de qual deles seria possível obter um sinal analítico a partir da mistura do W, modificador químico utilizado neste estudo, e o biodiesel. Alguns comprimentos de onda testados foram 324.62 nm (PO), 325.53 nm (PO), 334.62 nm (PO) e 204.205 nm (P_2), no entanto nenhum deles forneceu resultados satisfatórios nas condições utilizadas. O único comprimento de onda em que foi possível se obter um conjunto adequado sinal analítico/espectro de absorção foi o comprimento de onda 246.40 nm (PO).

A figura 23, pode-se observar a otimização das temperaturas de pirólise e vaporização para o padrão de fósforo em meio de biodiesel. Para otimização da pirólise, fixou-se a temperatura de vaporização em 2500 °C, enquanto que para otimizar a vaporização selecionou-se 700 °C como temperatura de pirólise. Na figura 24 observa-se o espectro tridimensional de PO nas temperaturas otimizadas.

Figura 23- Curva de pirólise e vaporização para 10 µg de P do padrão utilizando o sistema de amostragem sólida. As barras representam o desvio padrão para n = 3.

Figura 24 - Espectro de absorção da molécula PO em 246,40 nm (seta), obtido a partir de 10 µg de P, nas condições otimizadas de pirólise (700 °C) e vaporização (2500 °C).

A determinação de fósforo na amostra de biodiesel foi feita através de uma curva de adição padrão, apresentada na figura 25:

Figura 25 - Curva para determinação de fósforo no biodiesel pelo método de adição padrão.

Os parâmetros de mérito da curva de adição estão resumidos na tabela 23:

Tabela 23 - Parâmetros de mérito da curva para determinação de fósforo em biodiesel por análise direta

Parâmetro	Análise Direta de Fósforo
Coeficiente de correlação linear (r)	0,9997
RSD (n = 3)	3,1 - 6,6
LOD (µg P/g biodiesel)	2,2
LOQ (µg P/g biodiesel)	7,4
Massa característica (µg)	0,1
Faixa linear (µg P/g biodiesel)	0 - 250

A curva apresentou linearidade aceitável, uma vez que o coeficiente de correlação linear foi superior a 0,995. O desvio padrão relativo para uma triplicata das diferentes concentrações da curva variou de 3,1 % a 6,6 %, o que indica que o método apresentou uma precisão aceitável.

A concentração de fósforo na amostra de biodiesel não enriquecida pode ser obtida pela extrapolação da curva. O valor assim encontrado foi de $4,3 \mu\text{g g}^{-1}$, valor este situado entre o LOD e o LOQ calculados. Assim, não se pode afirmar com certeza que a concentração na amostra seja realmente esta, uma vez que está abaixo do limite de quantificação, mas pode-se assumir que a amostra esteja de acordo com a legislação, uma vez que tanto LOD quanto LOQ estão abaixo do limite máximo de 10 mg kg^{-1} .

5. Conclusões

A partir dos resultados obtidos, é possível inferir que dos 5 tipos de tratamentos de amostra (3 digestões ácidas e 2 fotodegradações) propostos para determinação do conjunto de analitos (magnésio, cálcio, sódio e potássio), os resultados mais satisfatórios em relação à exatidão ocorreram através da digestão ácida na condição 1 (6,0 mL de HNO_3 e 4,0 mL de H_2O_2) e da fotodegradação por reação foto-Fenton, uma vez que propiciaram as maiores porcentagens de recuperação de analito nas amostras enriquecidas (88 % - 108 %).

Considerando os analitos individualmente, pode-se destacar alguns aspectos em relação aos outros parâmetros. O magnésio, por exemplo, foi o analito que apresentou maior sensibilidade, visto que apresentou as menores concentrações características. Além disso, o menor LOD encontrado para o Mg foi através da reação foto-Fenton ($0,32 \mu\text{g g}^{-1}$). O cálcio, por outro lado, foi o analito que apresentou a menor sensibilidade de todas, já que para ele também foi utilizada uma chama ar-acetileno. Sendo ele um elemento refratário, uma chama acetileno- N_2O seria mais interessante para determinação com maior sensibilidade. O uso da fotodegradação por TiO_2 se revelou inviável para cálcio, uma vez que o titânio é um interferente do mesmo. Os menores LOD para cálcio e potássio foram encontrados para a condição 2 da digestão ácida ($1,5 \mu\text{g g}^{-1}$ e $0,2 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente), e para o sódio na condição 3 ($0,6 \mu\text{g g}^{-1}$). Constatou-se também que, para a amostra trabalhada, as concentrações dos 4 analitos estavam abaixo do limite de detecção, portanto presume-se que ela se encaixa no padrão de qualidade estabelecido pela legislação.

Comparando-se os métodos empregando digestão ácida com os da fotodegradação, foi possível constatar que de maneira geral esta última foi mais sensível, como pode ser observado a partir dos menores valores de concentração característica. Como os solventes orgânicos empregados possuem menor tensão superficial quando comparados com a água, a nebulização foi facilitada, permitindo que uma maior quantidade de amostra chegasse ao atomizador.

Em relação à determinação de enxofre, o método da injeção direta se mostrou mais viável que a injeção automática devido à natureza do biodiesel. Dentre os padrões estudados, a 2-mercaptoetanol permitiu maior sensibilidade, enquanto que o padrão orgânico, além de menos sensível, também se revelou incompatível na mistura padrão/biodiesel, uma vez que o sinal foi completamente suprimido. Além disso, o recobrimento com Ir e a solução Pd/Mg proporcionaram boa estabilização da molécula diatômica CS, a molécula alvo. A

concentração encontrada na amostra pura foi de $6,2 \mu\text{g g}^{-1}$, o que significa que ela está dentro do limite permitido na legislação.

Para o fósforo, o único comprimento de onda em que foi possível se obter um sinal adequado para a mistura padrão/biodiesel foi o de 246,40 nm, referente a uma transição rotacional da molécula PO. A termod deposição de tungstênio na plataforma de grafite, aliada ao tungstênio adicionado em cada replicata favoreceu a formação de PO e não fósforo atômico, possibilitando as medidas por absorção molecular. A concentração de fósforo na amostra pura, determinada através de uma curva de adição padrão como sendo de $4,3 \mu\text{g g}^{-1}$, estava entre o LOD e o LOQ calculados, portanto não se pode afirmar com certeza que esta seja a concentração real. Admitiu-se, entretanto, que a amostra está de acordo com o limite máximo previsto.

Os métodos desenvolvidos mostraram-se apropriados para a determinação do conjunto de analitos na amostra de biodiesel via espectrometria de absorção atômica por chama e espectrometria de absorção molecular por forno de grafite, atendendo os limites estabelecidos pela legislação vigente.

6. Referências

- [1] IEA. World energy outlook; 2013.
- [2] United Nations Department of Economic and Social Affairs. World population to 2300. New York: United Nations, Department of Economic and Social Affairs; 2004.
- [3] Mohr S. H., Wang J., Ellem G., Ward J., Giurco D. Projection of world fossil fuels by country. *Fuel* 2015; 141: 120-135.
- [4] Demirbas A, Demirbas I. Importance of rural bioenergy for developing countries. *Energy Convers Manage* 2007;48:2386–98.
- [5] Dincer I., Zamfirescu C. *Advanced Power Generation Systems*, 2014, pages 95-141.
- [6] Pattra S., Sangyoka S., Boonmee M., Reungsang A. Bio-hydrogen production from the fermentation of sugarcane bagasse hydrolysate by *Clostridium butyricum*, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 5256-5265.
- [7] Datar R. et al. Hydrogen production from the fermentation of corn stover biomass pretreated with a steam-explosion process, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 932-939.
- [8] Demirbas A. Importance of biodiesel as transportation fuel. *Energy Policy* 2007;35:4661–70.
- [9] Vyas A. P., Verma J. L., Subrahmanyam N. Effects of Molar Ratio, Alkali Catalyst Concentration and Temperature on Transesterification of Jatropha Oil with Metanol under Ultrasonic Irradiation. *Advances in Chemical Engineering and Science* 2011; 1: 45-50.
- [10] Cohen M. A. Water pollution from oil spills. *Encyclopedia of Energy, Natural Resource, and Environmental Economics* 2013; 3: 121-126.
- [11] Zhang, X. Biodegradability of biodiesel in the aquatic and soil environments. 1996. Ph.D. dissertation. Department of Biological and Agricultural Engineering, University of Idaho, Moscow, ID.
- [12] Zhang, X., Peterson, C., Reece, D., Haws, R., Moller, G. (1998) Biodegradability of biodiesel in the aquatic environment. *Transactions of the ASAE* 41, 1423–1430.

- [13] Lôbo I. P., Ferreira S. L. C., da Cruz R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Quím. Nova* 2009; vol. 32, 1596-1608.
- [14] Knothe, G. Analyzing biodiesel: standards and other methods. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2006, 83, 823.
- [15] Mahajan, S.; Konar, S. K.; Boocock, D. G. B. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2007, 84, 189.
- [16] Nogueira, T., do Lago, C. L. Determination of Ca, K, Mg, Na, sulfate, phosphate, formate, acetate, propionate, and glycerol in biodiesel by capillary electrophoresis with capacitively coupled contactless conductivity detection, *Microchemical Journal* 2011, 99, 267-272.
- [17] Sobolev, E. P.; Churshukov, E. S.; Rozhkov, I. V.; Rubinshtein, I. A. Corrosivity of sulfur-bearing diesel fuels, *Chem. Technol. Fuels Oils* 1966, 2, 648.
- [18] Anastopoulos, G.; Lois, E.; Karonis, D.; Kalligeros, S.; Zannikos, F.; *Energy* 2005, 30, 415.
- [19] Van Gerpen, J. Biodiesel processing and production, *Fuel Process Technol.* 2005, 86, 1097.
- [20] Hardaway, C; Sneddon, J; Beck, J. N. Determination of metals in crude oil by atomic spectroscopy. *Anal. Letters* 2004, 37(14), 2881.
- [21] Vale, M.G. R.; Damin, I. C.F.; Klassen, A.; Silva, M. M.; Welz, B.; Silva, A. F.; Lepri, F. G.; Borges, D. L.G.; Heitmann, U. Method development for the determination of nickel in petroleum using line-source and high-resolution continuum-source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal* 2004, 77, 131.
- [22] Edlund M., Visser H., Heitland P., Analysis of biodiesel by argon–oxygen mixed-gas inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 2002, 17, 232–235.
- [23] Mendonça, C. R. B.; Bica, C. I. D.; Piatnicki, C. M. S. Water in soybean oil microemulsions as medium for eletrochemical measurements. *J. Braz. Chem. Soc.* 2003, 14(4), 628.

- [24] Lyra, F. H.; Carneiro, M. T. W. D.; Brandão, G. P.; Pessoa, H. M.; Castro, E. V. Determination of Na, K, Ca and Mg in biodiesel samples by flame atomic absorption spectrometry (F AAS) using microemulsion as sample preparation. *Microchemical Journal* 2010, 96, 180-185.
- [25] Chaves E. S.; Saint’Pierre, T. D.; dos Santos, E. J.; Tormen, L.; Bascuñan, V. L. A. F.; Curtius, A. J. Determination of Na and K in biodiesel by flame atomic emission spectrometry and microemulsion sample preparation. *J. Braz. Chem. Soc.* 2008, 19(5), 856.
- [26] Nogueira, A. R. A. Preparo de amostras. VIII Encontro Nacional sobre Métodos dos Laboratórios da Embrapa, 4 a 7 de novembro de 2003, Jaguariúna – SP.
- [27] Nogueira, A. R. A. et al. Decomposição assistida por radiação micro-ondas. In: Krug, F. J. (Ed.). *Métodos de preparo de amostras: Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar*. Piracicaba, 2008. p. 276-325.
- [28] Flores, E. M. M. et al. Decomposição de materiais orgânicos por via úmida. In: Krug, F. J. (Ed.). *Métodos de preparo de amostras: Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar*. Piracicaba, 2008. p. 253-275.
- [29] Nogueira, R. F. P.; Trovó, A. G.; da Silva, M. R. A.; Villa, R. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. *Quim. Nova* 2007, 30, 400-408.
- [30] Fenton, H. J. H. *J Chem. Soc.* 1894, 65, 899.
- [31] Langford, C. H.; Carey, J. H. *Can. J. Chem.* 1975, 43, 2430.
- [32] Pignatello, J. J. Dark and photoassisted iron(3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.* 1992, 26, 944-951.
- [33] Costa, L. L.; Prado, A. G. F. Aplicação de nanotubos de titânia na fotodegradação de corantes. 2009. Tese de Doutorado. Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2009.
- [34] Hassemer, M. E. N. Oxidação fotoquímica – UV/H₂O₂ – para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil. 2006. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

- [35] de Araújo, K. S.; Antonelli, R.; Gaydeczka, B.; Granato, A. C.; Malpass, G. R. P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. *Rev. Ambient. Água* 2016, 11, 387-401.
- [36] Kirchhoff, G.; Bunsen, R. *Ann. Phys.-Berlin* 1860, 110, 161–189.
- [37] Welz, B.; Sperling, M. *Atomic Absorption Spectrometry*, 3^a ed., Wiley-VCH: Weinheim, 1999.
- [38] Amorin, F. A. C. Espectrometria de absorção atômica: o caminho para determinações multielementares. *Quím. Nova* 2008, 31, 1784-1790.
- [39] Welz, B.; *Spectrochim. Acta, Part B* 1999, 54, 2081.
- [40] Nakadi, F. V. Desenvolvimento de procedimentos analíticos para a determinação de não-metais via moléculas diatômicas por espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua. 2015. Tese de Doutorado. Departamento de Química, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2015.
- [41] Borges, D. L. G.; Curtius, A. J.; Welz, B.; Heitmann, U. Fundamentos da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua. *Revista Analytica* 2005, 18, 58-67.
- [42] Welz, B.; Morés, S.; Carasek, E.; Vale, M.G.R.; Okruss, M.; Becker-Ross, H. *Appl. Spectrosc. Rev.* 2010, 45, 327–354.
- [43] Welz, B.; Borges, D.L.G.; Lepri, F.G.; Vale, M.G.R.; Heitmann, U. High-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry – An analytical and diagnostic tool for trace analysis. *Spectrochim. Acta B* 2007, 62, 873–883.
- [44] Welz, B.; Becker-Ross, H.; Florek, S.; Heitmann, U. High-Resolution Continuum Source AAS; Wiley-VCH: Weinheim, 2005.
- [45] CRC, *Handbook of Chemistry and Physics*, 91a ed., CRC Press: Boca Raton, 2010.
- [46] Welz, B.; Lepri, F.G.; Araujo, R.G.O.; Ferreira, S.L.C.; Huang, M.-D.; Okruss, M.; Becker-Ross, H. Determination of phosphorus, sulfur and the halogens using high-temperature molecular absorption spectrometry in flames and furnaces – A review. *Anal. Chim. Acta* 2009, 647, 137–148.

- [47] Butcher, D.J. Molecular absorption spectrometry in flames and furnaces: A review. *Anal. Chim. Acta* 2013, 804, 1–15.
- [48] Grupo de Análise Instrumental e Aplicada (GAIA). Preparo de amostras por radiação micro-ondas: uma compilação de procedimentos da literatura. Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos e Embrapa Pecuária Sudeste.
- [49] Camera, A. S. Determinação de mercúrio total por CV AFS e enxofre via molécula de CS por HR-CS MAS em amostras de coque verde de petróleo: uma abordagem metrológica. 2015. Tese de Doutorado. Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.
- [50] da Silva, I. A. Desenvolvimento de metodologias analíticas para determinação de contaminantes inorgânicos em combustíveis e biocombustíveis por AAS. 2012. Departamento de Química, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2012.
- [51] Huber, C. S.; Vale, M. G. R.; Welz, B.; Andrade, J. B.; Dessuy, M. B. Investigation of chemical modifiers for sulfur determination in diesel fuel samples by high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry using direct analysis. *Spec. Acta Part B* 2015, 108, 68-74.
- [52] Resano, M.; Briceño, J.; Belarra, M. A. Direct determination of phosphorus in biological samples using a solid sampling-high resolution-continuum source electrothermal spectrometer: comparison of atomic and molecular absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 2009, 24, 1343-1354.
- [53] Brito, N. M.; de Amarante JUNIOR, O. P.; Polese, L.; Ribeiro, M. L. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. *Pesticidas: R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente* 2003, 13, 129-146.
- [54] Ambrosio E.; Milano, L. M.; de Souza, M. T. F.; Chiavelli, L. U. R.; Montanher, P. F.; Visentainer, J. V.; Almeida, V. C.; Souza, N. E.; Garcia, J. C. Study of biodiesel photodegradation through reactions catalyzed by Fenton's reagent. *J. Braz. Chem. Soc.* 2014, 25, 759-769.
- [55] Vecchi, C. C. C.; Taroza, R.; Pinto, J. P.; Faccione, M.; Guedes, C. L. B. Processo térmico e fotoquímico na degradação de biodiesel do óleo de soja, 3º Congresso Brasileiro de P&D petróleo e gás, 2005.

- [56] Hoyos, L.J.; Primet, M.; Praliaud, H. Sulfur poisoning and regeneration of palladiumbased catalysts, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1992, 88, 3367–3373.
- [57] Nakadi, F.V.; Soares, A.L.C.; Veiga, M.A.M.S. Determination of sulfur in diesel via CS molecule by high-resolution molecular absorption spectrometry applying palladium nanoparticles as chemical modifier, *J. Anal. At. Spectrom.* 2014, 29, 1871–1879.
- [58] Qiao, H.; Jackson, K.W. Mechanism of modification by palladium in graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 1991, 46, 1841–1859.
- [59] Lepri, F. G.; Dessuy, M. B.; Vale, M. G. R.; Borges, D. L. G.; Welz, B.; Heitmann, U. Investigation of chemical modifiers for phosphorus in a graphite furnace using high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B* 2006, 61, 934–944.
- [60] Pearse, R. W. B.; Gaydon, A. G. *The identification of molecular spectra*, 4^a ed, London Chapman and Hall, 1976.