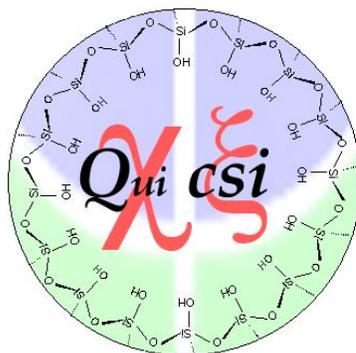


Universidade de Brasília – UnB
Instituto de Química – IQ
Programa de Pós-Graduação em Química

**Digestão assistida por irradiação UV como um método de
preparação alternativo para a determinação de metais em biodiesel
e bio-óleo por espectrometria de absorção atômica com chama**



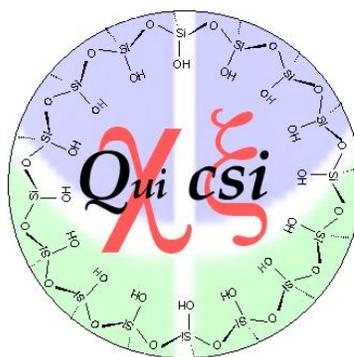
Sheila Marques Evangelista

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Gustavo Soares do Prado

Brasília – DF
2011

Universidade de Brasília – UnB
Instituto de Química – IQ
Programa de Pós-Graduação em Química

**Digestão assistida por irradiação UV como um método de
preparação alternativo para a determinação de metais em biodiesel
e bio-óleo por espectrometria de absorção atômica com chama**



Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação do
Instituto de Química da Universidade
de Brasília, como parte dos requisitos
para obtenção do título de Mestre em
Química

Sheila Marques Evangelista

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Gustavo Soares do Prado

Brasília – DF
2011



Universidade de Brasília – Instituto de Química

COMUNICADO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado da aluna **Sheila Marques Evangelista**, intitulada **Digestão Assistida por Irradiação UV como um Método de Preparação Alternativo para Determinação de Metais e Biodiesel e Bio-Óleo por Espectrometria de Absorção Atômica de Chama**, apresentada no Instituto de Química da Universidade de Brasília em 28 de fevereiro de 2011.

Prof. Dr. Alexandre Gustavo do Prado
Presidente (IQ - UnB)

Prof. Dr. Fernando Fabriz Sodré
Membro Titular (IQ - UnB)

Prof. Dr. Luiz Fabrício Zára
Membro Titular (FUP- UnB)

Brasília, 28 de fevereiro de 2011.

Dedico essa dissertação aos meus pais e meu irmão, e aos meus grandes amigos que em nenhum momento deixaram de me apoiar.

“Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável para aprender a conhecer a influência libertadora da beleza do reino do espírito, para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertence”.

Albert Einstein

Agradecimentos

A *Deus*, pela luz e proteção eterna.

À minha família, especialmente *meus queridos pais* e *meu irmão*, pelo grande carinho, apoio, compreensão e amizade. Amo muito vocês.

Ao meu amigo e orientador *Alexandre Gustavo Soares do Prado*, por sempre acreditar em mim e me incentivar constantemente para fazer o mestrado, por não poupar esforços para me ajudar, pela sincera amizade e oportunidades de crescimento e também pelo prazer de aprender com alguém tão brilhante. Sempre serei muito grata por tudo o que você fez e faz por mim.

Aos professores e eternos amigos *Luiz Fabrício Zara* (UNB- Campus Planaltina) e *Gustavo de Rocha Castro* (UNESP- Botucatu), por todo apoio e contribuição na minha vida acadêmica, pelo contínuo incentivo para eu fazer o mestrado, por sempre acreditarem em mim e pelo prazer de um dia ter sido orientada por vocês.

Aos amigos *Jonas* e *Rômulo* pela força, sincera amizade e boa vontade em estudar comigo para passar na prova de mestrado.

À minha impecável aluna de iniciação científica *Lorena* por desempenhar um papel essencial nesta pesquisa, pelas tentativas em acertar as metodologias de digestão, pelas boas conversas e pela amizade verdadeira.

Aos grandes amigos *Lílian*, *Alécio* e *Aline* pela grande amizade construída, pelos desabafos, incentivos, puxões de orelha, correções de seminário e da dissertação, e principalmente por todo o apoio.

Ao *Rômulo*, pela imensurável colaboração e disposição em ajudar em tudo, em especial na produção das inesquecíveis microesferas.

Ao professor *Jez Willian Batista Braga* (IQ-UNB) pelas valiosas contribuições analíticas e pela sincera amizade.

Ao professor **Jurandir** (IQ-UNB) pela permissão para utilizar o forno microondas e pela prontidão em ajudar no que era preciso.

Ao colega **Eduardo**, pela boa vontade em ajudar nas digestões em microondas e nas análises dos metais.

A todos os amigos do grupo QuiCsi (x§), **Alécio, Aline, Ana Elisa, Daniel, Guilherme (Forfy), Hernane, Ítalo, Jonas, Lílian, Matheus (Harry Potter), Thiago (Mixaria)** e **Valéria**, pela amizade e por todos os momentos de descontração.

Aos professores **Serra, Cláudio** e **Márcia** (USP- Ribeirão), pela excelente orientação quando estive em Ribeirão Preto e principalmente pelo acolhimento, amizade, momentos de muita alegria e aprendizado.

Ao casal de amigos **Lucas** e **Joicy**, por tudo o que fizeram por mim em Ribeirão, pela amizade incontestável, pelas conversas e grande apoio e pelos excelentes momentos vividos nesta cidade que só faz calor.

À amiga **Janete**, pela sólida amizade que surgiu na USP- Ribeirão, pelo acolhimento e carinho, pelos momentos de alegrias e de muitas compras e pela ajuda no desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos do laboratório de Terras Raras da USP- Ribeirão, **Aninha, Ju, Eliane, PC** e **Saliba** e dos outros laboratórios **Chico** e **Shrek**, pelos momentos que jamais esquecerei, pela amizade acolhedora e prontidão em ajudar no que fosse preciso.

Aos amigos do Laboratório de Absorção Atômica da USP- Ribeirão, **Míriam** e **Chicó**, pelas análises dos metais, pelo aprendizado e pela grande amizade cultivada.

Ao **CNPQ** e **CAPES- PROCAD** pelos financiamentos e a todos que contribuíram de alguma maneira para o desenvolvimento deste trabalho.

MUITO OBRIGADA!

Resumo

Biodiesel e bio-óleo são combustíveis obtidos de fonte renovável, considerados ambientalmente atraentes e uma ótima alternativa em substituição ao diesel. A determinação dos metais presentes nestes biocombustíveis é necessária a fim de garantir a sua qualidade, pois podem causar problemas ao motor, mesmo em baixas concentrações. Este trabalho propõe o desenvolvimento de um método alternativo de digestão assistida por irradiação UV (fotodigestão) para biodiesel e bio-óleo e uma comparação com os métodos de preparo de amostras de combustíveis mais utilizados na literatura, visando a determinação de metais por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS). As amostras de biodiesel foram obtidas por quatro métodos distintos por meio da reação de transesterificação do óleo de soja. O bio-óleo foi obtido a partir do óleo de soja pelo processo de craqueamento térmico. Estes biocombustíveis foram caracterizados de acordo com os métodos estabelecidos pela ANP. As amostras de gasolina comum e diesel comum foram adquiridas em posto comercial de abastecimento. Foram utilizados cinco métodos distintos de preparação para os combustíveis: diluição em solvente orgânico (apenas para o biodiesel), decomposição por via seca, digestão assistida por irradiação microondas, digestão em bloco e digestão assistida por UV. A digestão em bloco do biodiesel e do bio-óleo foi muito lenta, uma vez que o tempo gasto foi de 50 e 174 h, respectivamente. Os resultados da decomposição por via seca sugerem que o emprego deste método não é o mais adequado, pois os limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) foram superiores aos valores dos outros métodos. Na análise do biodiesel, a diluição em solvente orgânico apresentou os menores LOD e LOQ. No caso do bio-óleo, gasolina e diesel, os melhores resultados foram obtidos pela digestão em microondas, que é um método rápido. Porém, sua desvantagem é o elevado custo do forno microondas analítico. Os resultados da digestão assistida por irradiação UV do biodiesel e bio-óleo foram coerentes com a diluição em solvente orgânico, digestão em bloco e em microondas, apresentando LOD e LOQ semelhantes a estes métodos. Além de apresentar um custo menor do que a digestão em microondas (foi usado um foto-reator artesanal) e ser um método mais simples do que a digestão em bloco, a fotodigestão consiste numa alternativa elegante que pode contribuir para estabelecer, propor e ou/ aperfeiçoar uma normatização adequada para a determinação de metais nestes biocombustíveis.

Abstract

Biodiesel and diesel-like are fuels derived from renewable sources and are considered environmentally attractive and an excellent alternative to diesel. The determination of the metals present in these biofuels is important in order to ensure their quality, once they can cause problems to the engine, even at low concentrations. This work proposes the development of a digestion assisted by UV irradiation (photodigestion) as an alternative preparation method for biodiesel and diesel-like, and a comparison with the most used preparation methods of fuels in literature, aiming the determination of metals by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). Biodiesel samples were obtained by transesterification of soybean oil by four distinct methods. Diesel-like was obtained by thermal cracking of soybean oil. These biofuels were characterized according to ANP standards. Gasoline and diesel have been purchased from gas station. Five distinct preparation methods for the fuels were used: dilution in organic solvents (only for biodiesel), dry decomposition, wet heating digestion, digestion assisted by microwave radiation and digestion assisted by UV radiation. Wet heating digestion of biodiesel and diesel-like was very slow, since the time consumed for their digestion was 50 and 174 h, respectively. The results obtained for dry decomposition suggest that the use of this method is not the most appropriate once its detection (LOD) and quantification (LOQ) limits were higher than the other methods. In biodiesel analysis, the dilution in organic solvents presented the lowest LOD and LOQ values. For diesel-like, gasoline and diesel, the best results were obtained by microwave digestion, which is a quick method. However, its disadvantage is high cost of the analytical microwave oven. The results obtained by digestion assisted by UV radiation of biodiesel and diesel-like were in accordance to dilution in organic solvents, wet heating digestion and digestion assisted by microwave radiation, presenting LOD and LOQ values similar to these preparation methods. Besides presenting a lower cost in comparison to microwave digestion (a homemade photo-reactor was used) and it is a simpler method in comparison to wet heating digestion, the photodigestion is an elegant alternative that can contribute to establish, propose and/or improve an adequate process for the metal analysis in these biofuels.

Índice Geral

1.0 – INTRODUÇÃO

1.1 – Combustíveis	01
1.1.1 – A energia no mundo e os combustíveis fósseis	01
1.1.2 – Gasolina e diesel	03
1.1.3 – Biocombustíveis	06
1.1.3.1 – Biodiesel	09
1.1.3.2 – Bio-óleo	14
1.1.3.3 – Etanol	16
1.2 – Presença de metais em combustíveis	21
1.3 – Determinação de metais em combustíveis	21
1.4 – Métodos de preparação de amostras	22
1.4.1 – Diluição em solventes orgânicos	22
1.4.2 – Emulsões e microemulsões	23
1.4.3 – Digestão de amostras	23
1.4.3.1 – Digestão assistida por irradiação microondas	24
1.4.3.2 – Digestão em bloco	27
1.4.3.3 – Diluição assistida por irradiação ultravioleta	27
1.5 – Técnicas utilizadas na determinação de metais em combustíveis	29

2. – OBJETIVO

2.1 – Objetivo Geral	31
2.2 – Objetivos Específicos	31

3.0 – EXPERIMENTAL

3.1 – Limpeza de vidrarias	32
3.2 – Reagentes	32
3.3 – Síntese do biodiesel	32
3.4 – Caracterização do biodiesel	32
3.5 – Síntese do bio-óleo	34
3.6 – Caracterização do bio-óleo	35
3.6.1 – Índice de acidez	35
3.6.2 – Densidade	35
3.6.3 – Viscosidade cinemática	35
3.6.4 – Índice de cetano	36
3.6.5 – Corrosão ao cobre	37
3.6.6 – Resíduo de carbono	37
3.6.7 – Ponto de fulgor	37
3.7 – Procedimentos de preparo de amostras	38
3.7.1 – Digestão assistida por irradiação microondas	38
3.7.2 – Digestão com aquecimento em bloco digestor	40
3.7.3 – Digestão assistida por irradiação ultravioleta (UV)	41
3.7.3.1 – Construção do foto-reator	41
3.7.3.2 – Digestão no foto-reator	43
3.7.4 – Diluição em solvente orgânico	44
3.7.5 – Decomposição por via seca	44
3.8 – Determinação de metais por FAAS	45

4.0 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	
4.1 – Caracterização dos biocombustíveis	47
4.1.1 – Caracterização do biodiesel	48
4.1.2 – Caracterização do bio-óleo	49
4.2 – Análise do biodiesel	50
4.2.1 – Avaliação dos métodos de preparação	50
4.2.2 – Determinação dos metais por FAAS	52
4.3 – Análise do bio-óleo	54
4.3.1 – Avaliação dos métodos de preparação	54
4.3.2 – Determinação dos metais por FAAS	56
4.4 – Decomposição de combustíveis por irradiação UV	57
4.4.1 – Avaliação do método de preparação	58
4.4.2 – Determinação dos metais por FAAS	59
4.5 – Limite óptico de detecção e limite óptico de quantificação	60
4.5.1 – Biodiesel	61
4.5.2 – Bio-óleo	62
5.0 – CONCLUSÃO	64
6.0 – PERSPECTIVAS FUTURAS	66
7.0 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

Lista de Abreviaturas

- ABNT** - Associação Brasileira de Normas Técnicas
- AEAC** - Álcool Etílico Anidro Combustível
- AEHC** - Álcool Etílico Hidratado Combustível
- AIE** - Agência Internacional de Energia
- ANP** - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
- ASTM** - American Society for Testing and Materials
- CNPE** - Conselho Nacional de Política Energética
- CVG** - Química de Geração de Vapor
- FAAS** - Espectrometria de Absorção Atômica com Chama
- GEE** - Gases do Efeito Estufa
- ET AAS** - Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica
- ICP AES** - Espectrometria de Emissão Óptica Acoplada com Plasma Induzido
- ICP MS** - Espectrometria de Massas Acoplada com Plasma Induzido
- INT** - Instituto Nacional de Tecnologia
- LOD** - Limite Óptico de Detecção
- LOQ** - Limite Óptico de Quantificação
- MME** - Ministério de Minas e Energia
- PNPB** - Programa Brasileiro de Produção e uso do Biodiesel
- ProÁlcool** - Programa Nacional do Álcool
- XRFS** - Espectrometria de Fluorescência de Raios-X

Lista de Tabelas

Tabela 01-	Especificações exigidas para gasolina, conforme a resolução da ANP nº 06/2005.	04
Tabela 02-	Especificações exigidas para óleo diesel, conforme a resolução da ANP nº 15/2006.	06
Tabela 03-	Linha do tempo do biodiesel.	10
Tabela 04-	Especificações exigidas para biodiesel combustível, conforme a resolução da ANP nº 07/2008.	13
Tabela 05-	Especificações exigidas para álcool combustível, conforme a resolução da ANP nº 36/2005.	19
Tabela 06-	Procedimentos de digestão de biodiesel, bio-óleo, gasolina e diesel em microondas.	40
Tabela 07-	Procedimentos de digestão das amostras de biodiesel, bio-óleo, gasolina e diesel em bloco digestor.	41
Tabela 08-	Procedimentos de digestão das amostras de biodiesel, bio-óleo, gasolina e diesel em foto-reator.	44
Tabela 09-	Comprimentos de onda dos metais quantificados por FAAS.	46
Tabela 10-	Produtos e rendimentos para os 4 métodos distintos de reação de transesterificação.	48
Tabela 11-	Resultados da caracterização do bio-óleo e valores exigidos pela ANP para o diesel originário do petróleo.	50
Tabela 12-	Determinação de Na, K e Mg em amostras de biodiesel por FAAS empregando 4 métodos de preparo de amostras distintos.	52
Tabela 13-	Determinação de Fe, Cu, Cr, Zn e Ni em gasolina, diesel e bio-óleo por FAAS empregando 3 métodos de preparo de amostras distintos.	56

Tabela 14-	Determinação de Na, K e Mg em amostras de biodiesel por FAAS, empregando a digestão assistida por irradiação UV como método de preparação.	59
Tabela 15-	Determinação de Fe, Cu, Cr, Ni e Zn em amostras de gasolina, diesel e bio-óleo por FAAS, empregando a digestão assistida por irradiação UV como método de preparação.	60
Tabela 16-	Limite Óptico de Detecção e Limite Óptico de Quantificação (LOQ) para determinação de Na, K e Mg por FAAS utilizando 5 métodos de preparação distintos para amostras de biodiesel.	62
Tabela 17-	Limite Óptico de Detecção e Limite Óptico de Quantificação (LOQ) para determinação de Fe, Cu, Cr, Ni e Zn por FAAS utilizando 4 métodos de preparação distintos para análise de bio-óleo.	63

Lista de Figuras

Figura 01-	Emissões de CO ₂ por setor em 2008.	01
Figura 02-	Participação dos principais setores da economia no consumo de petróleo.	02
Figura 03-	Consumo mundial de combustíveis.	02
Figura 04-	Venda de óleo diesel no Brasil.	06
Figura 05-	Produção sustentável de biocombustível em um sistema de produção e conversão integrada de biomassa.	08
Figura 06-	Fornecimento de energia interna no Brasil em 2009.	09
Figura 07-	Consumo mundial de biocombustíveis no transporte rodoviário	10
Figura 08-	Oleaginosas disponíveis por região do território nacional para a produção de biodiesel.	12
Figura 09-	Produção de biodiesel no Brasil em 2010.	13
Figura 10-	Equação geral para uma reação de transesterificação.	14
Figura 11-	Craqueamento térmico de triacilglicerídeos.	16
Figura 12-	Evolução da exportação brasileira de etanol.	19
Figura 13-	Produção de Bio-etanol no Brasil, Estados Unidos e no resto do mundo de 2000 a 2008, em comparação com a produção de biodiesel.	19
Figura 14-	Representação de uma parte do espectro eletromagnético.	26
Figura 15-	Sistema de digestão em um forno microondas.	27
Figura 16-	Reator de transesterificação.	33
Figura 17-	Sistema de foto-digestão.	43
Figura 18-	Foto- reator desenvolvido no laboratório.	43
Figura 19-	Produção de biodiesel por transesterificação (a) e de bio-óleo por pirólise (b) do óleo vegetal.	47

1.0 – Introdução

1.1- Combustíveis

Combustível é definido como qualquer material capaz de liberar energia quando sua estrutura química ou física é modificada. Essa energia armazenada pode ser utilizada para se executar um determinado trabalho, e normalmente é liberada através da queima destes combustíveis. A classificação dos combustíveis é dada de acordo com a fase em que se encontram ao serem manuseados (líquidos, sólidos ou gasosos). Os combustíveis podem derivar de fontes renováveis ou não-renováveis de energia.¹

1.1.1 - A energia no mundo e os combustíveis fósseis

A obtenção de petróleo, carvão e gás natural a partir de matérias-primas de baixo custo foi o principal foco da pesquisa no século XX, a fim de atender à crescente demanda de energia da população.²

Desde o século passado, os combustíveis derivados do petróleo têm sido a principal fonte de energia mundial. Os combustíveis fósseis (fontes não renováveis de energia, tais como petróleo e carvão mineral) constituem 80,3% da energia primária consumida no mundo, sendo que 57,7% desse montante são destinados para o setor dos transportes atualmente.³ A Figura 01 mostra que o setor de transportes foi responsável pela emissão global de um quinto de CO₂ em 2008.⁴

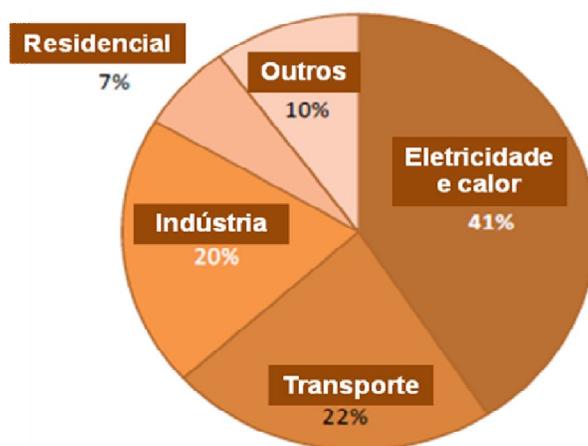


Figura 01- Emissões de CO₂ por setor em 2008.⁴

De acordo com a Figura 02 observa-se que houve um aumento do consumo de petróleo no setor de transportes em detrimento da indústria. Este fenômeno ocorreu devido ao aumento no preço do petróleo em 1973 (1º choque do petróleo), levando a sua substituição pelo carvão e gás natural, de forma que, em 2007, o petróleo representava apenas 5,8% da matriz de energia elétrica mundial vs. 24,7% em 1973.^{5,6}

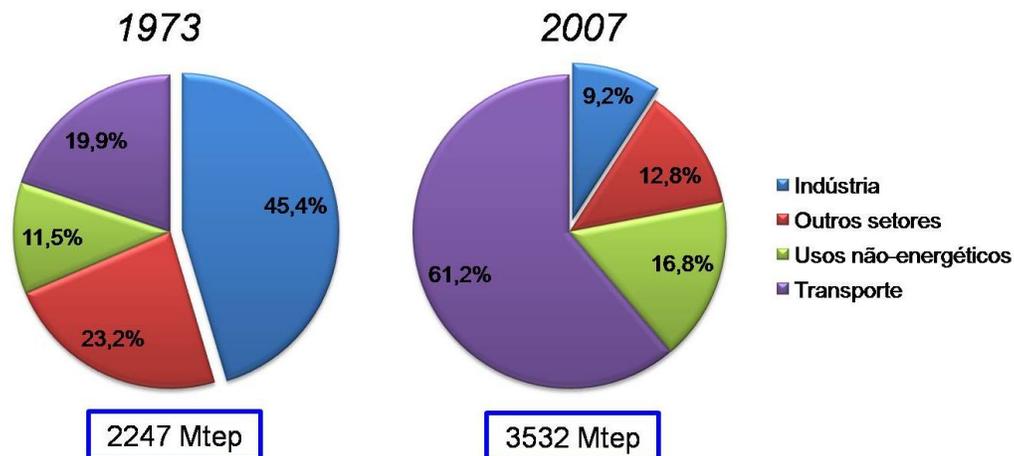


Figura 02- Participação dos principais setores da economia no consumo de petróleo.⁵

Segundo a Agência Internacional de Energia (AIE), o consumo de combustíveis para automóveis deve continuar aumentando nos próximos anos, como mostra a Figura 03.⁶

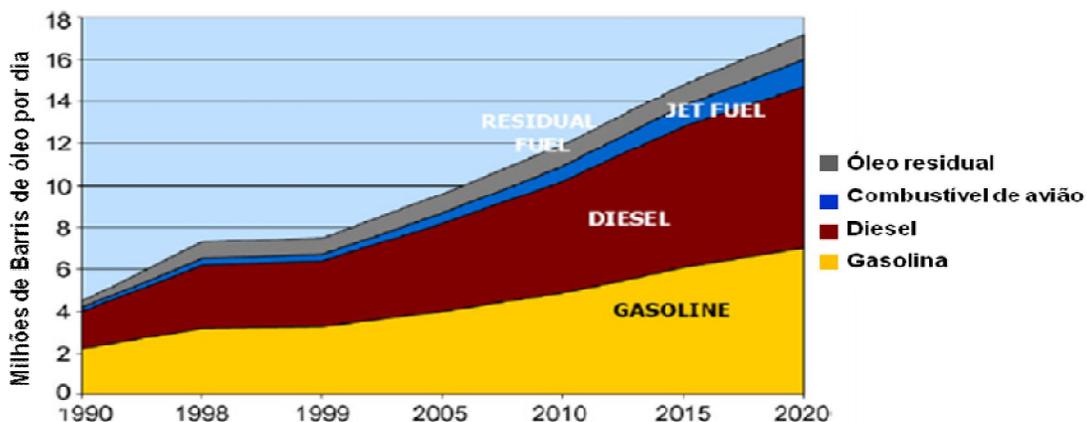


Figura 03 – Consumo mundial de combustíveis.⁶

No entanto, o constante aumento do preço do barril de petróleo, somada às previsões de esgotamento dos recursos fósseis para os próximos 40 ou 50 anos e as crescentes preocupações com o ambiente devido à queima de combustíveis fósseis, acarretam questionamentos sobre a sustentabilidade do atual padrão de consumo energético de combustíveis fósseis.^{7,8}

Os combustíveis fósseis são responsáveis pela emissão de uma quantidade significativa de poluentes na atmosfera que estão diretamente associados ao aquecimento global observado nas últimas décadas, incluindo gases do efeito estufa (GEE), principalmente monóxido e dióxido de carbono. A queima do diesel, por exemplo, libera CO₂, HC, NO_x, SO_x e muitos outros gases desagradáveis.⁷⁻¹⁰

Os GEE afetam tanto o sistema respiratório quanto o sistema nervoso, e causam doenças de pele. Além disso, vêm provocando mudanças significativas nos ecossistemas, isto é, causando mais de 150.000 mortes todos os anos. A chuva ácida é causada pelas emissões destes gases poluentes.⁹⁻¹³

Dessa forma, considerando-se os problemas mencionados, a utilização de fontes alternativas de energia tem se intensificado no contexto atual, a fim de se garantir uma relação harmoniosa com o ambiente bem como a conservação de energia. Nesse contexto, os biocombustíveis surgem como uma excelente escolha para atender a esses requisitos.^{2,3,7,9,14,15}

1.1.2 - Gasolina e Diesel

Dentre os combustíveis fósseis mais utilizados em automóveis estão a gasolina e o diesel.^{1,8}

A gasolina é um líquido volátil, obtida a partir do petróleo, geralmente por meio de destilação ou por processo de craqueamento. É formada por uma mistura complexa de hidrocarbonetos, entre 4 e 12 carbonos, tais como parafinas, naftalenos e olefinas, além de uma pequena quantidade de aditivos para melhorar a sua estabilidade e performance nos motores. O aditivo mais conhecido e mais utilizado era o tetraetil chumbo, mas devido sua toxicidade o álcool anidro vem sendo empregado no Brasil e em outros países.^{1,16-18}

Um grande problema relacionado a este combustível é sua adulteração pela adição de substâncias como: álcool, diesel, querosene, tolueno, n-hexano, entre outros.^{16,18} Isso provoca diversos problemas no motor, acarretando diminuição em seu desempenho, desgaste acelerado de peças, aumento do teor de metais e na emissão de poluentes, como CO₂, CO, NO_x e material particulado.^{1,17,18}

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) é o órgão responsável pela fiscalização da qualidade dos combustíveis no Brasil. A Tabela 01 apresenta algumas especificações para a gasolina de acordo com a resolução nº 06 da ANP, publicada em fevereiro de 2005.¹⁹

Tabela 01 – Especificações exigidas para gasolina, conforme a resolução da ANP nº 06/2005.

CARACTERÍSTICAS	UNIDADES	LIMITES		MÉTODOS	
		Gasolina A	Gasolina C	ABNT	ASTM D
Aspecto		Aprovada (1)	Aprovada (1)	NBR 14954 (2)	4176 (2)
Teor de Álcool Etílico Anidro Combustível - AEAC (3)	% volume	zero	22 1	NBR 13992	
Massa específica a 20°C	kg/m ³	719,5 a 757,9	735,0 a 765,0	NBR 7148	1298
Destilação	°C			NBR 9619	86
PIE (Ponto Inicial de Ebulição)		30,0 a 40,0	-		
10% vol., evaporados		45,0 a 60,0	-		
50% vol., evaporados		90,0 a 110,0	-		
90 % vol., evaporados		160,0 a 190,0	-		
PFE (Ponto Final de Ebulição)		195,0 a 215,0	-		
resíduo, máx	% volume	2,0	-		
Nº de Octano Motor - MON	-	-	82,0 a 85,0	MB 457	2700
Nº de Octano Pesquisa - RON	-	-	93,0 a 98,0		2699
Pressão de vapor a 37,8°C,	kPa	-	54,0 a 64,0	NBR 14149	4953
Goma atual lavada, máx.	mg/100 mL	5,0	5,0	NBR 14525	381
Período de indução a100°C, mín.	min	-	1000	NBR 14478	525
Corrosividade ao cobre, 3h50°C, máx.	-	1	1	NBR 14359	130
Enxofre, máx.	%	0,05	0,04	NBR 6563	1266
Chumbo, máx. (4)	g/L	0,005	0,005	-	3237
Hidrocarbonetos:				NBR 14932	1319
Aromáticos, máx. (5)	% vol.	51,3	40,0		
Olefínicos, máx. (5)	% vol.	25,7	20,0		

(1) Límpida e isenta de água ou material em suspensão, conforme condições determinadas nos métodos especificados para avaliação do Aspecto.

(2) Procedimento 1.

(3) AEAC deverá estar em conformidade com a especificação do Álcool Padrão para ensaios de consumo e emissões estabelecida pela legislação em vigor.

(4) Proibida a adição. Deve ser medido quando houver dúvida quanto à ocorrência de contaminação.

(5) Alternativamente é permitida a determinação dos hidrocarbonetos aromáticos e olefínicos por cromatografia gasosa. Em caso de desacordo entre resultados prevalecerão os valores determinados pelos ensaios NBR 14932 e D 1319.

As metodologias NBR e ASTM, são procedimentos propostos pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e American Society for Testing and Materials, respectivamente.

O diesel é uma mistura de compostos derivados do petróleo (destilados médios), constituído predominantemente por hidrocarbonetos contendo de 10 a 24 átomos de carbono na cadeia. O ponto de ebulição varia entre 170 e 370° C, e o enxofre é o contaminante mais comum.^{1,20}

O Brasil é um país historicamente dependente de óleo diesel importado. Em 2004, foram produzidos 1,49 milhões de barris de petróleo por dia (bpd), e consumidos 1,7 milhões de bpd de derivados de petróleo.²¹

O consumo do diesel no Brasil pode ser dividido em três grandes setores: o de transportes (75%); o agropecuário (16%) e o de transformação (5%) que utiliza o produto na geração de energia elétrica. Devido a predominância do transporte rodoviário no Brasil, tanto de passageiros quanto de carga, o óleo diesel é o derivado de petróleo mais consumido no país. O volume de óleo diesel vendido até setembro/2010 representou 45% do volume total de produtos derivados do petróleo (Figura 04).^{21,22}

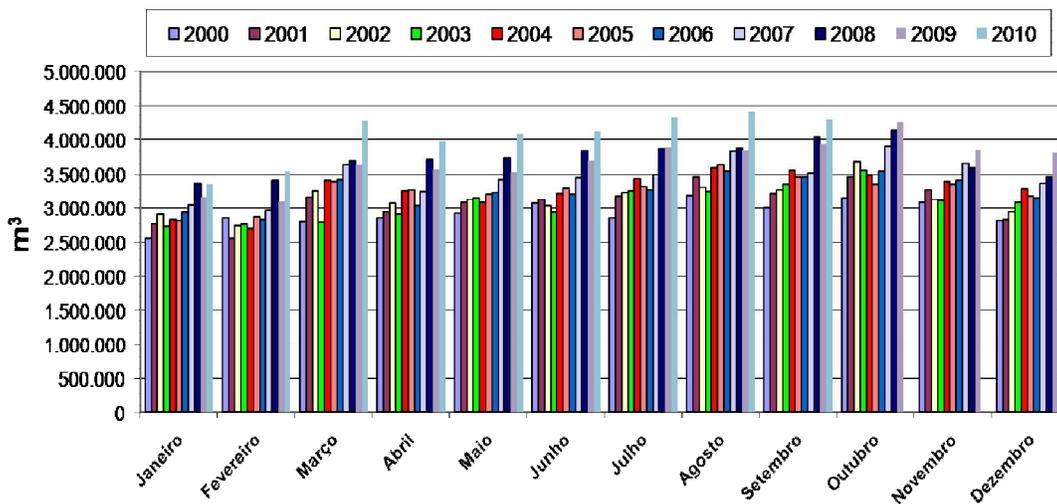


Figura 04 – Venda de óleo diesel no Brasil.²²

Na Tabela 02 constam as especificações do óleo diesel de referência e estipula as metodologias a serem seguidas para cada tipo de análise de acordo com a resolução da ANP nº 15, publicada em julho de 2006.¹⁹

Tabela 02 – Especificações exigidas para óleo diesel, conforme a resolução da ANP nº 15/2006.

CARACTERÍSTICAS	UNIDADES	LIMITES	MÉTODOS	
APARÊNCIA			ABNT NBR	ASTM D / ISO
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas	NBR 14954	ASTM D 4176
Cor ASTM, máx.	-	3,0	NBR 14483	ASTM D 1500
COMPOSIÇÃO				
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	-	ASTM D 2622 ASTM D 5453
DESTILAÇÃO				
50% vol. recuperado, mín.	°C	245,0	NBR 9619	ASTM D 86
95 % vol. recuperado		345,0 – 350		
PFE (Ponto Final de Ebulição), máx.		370,0		
Massa específica a 20°C	kg/m ³	835,0 – 845,0	NBR 7148 NBR 14065	ASTM D 1298 ASTM D 4052
Ponto de fulgor, mín.	°C	38,0	NBR 7974 NBR 14598	ASTM D 56 ASTM D 93
			-	ASTM D 3828
FLUIDEZ				
Viscosidade a 40°C	(mm ² /s) cSt	2,5 – 3,5	NBR 10441	ASTM D 445
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	3,0	NBR 14747	ASTM D 6371
COMBUSTÃO				
Número de Cetano		51 – 54	-	ASTM D 613
Resíduo de carbono Ramsbottom no resíduo dos 10% finais da destilação, máx.	% massa	0,20	NBR 14318	ASTM D 524
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, máx.	% massa	3,0 – 6,0	-	ASTM D 5186
Cinzas, máx.	% massa	0,010	NBR 9842	ASTM D 482
CORROSÃO				
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1	NBR 14359	ASTM D 130
CONTAMINANTES				
Água, máx.	mg/kg	200	NBR 11348	ASTM D 6304
Água e sedimentos, máx.	% volume	0,05	NBR 14647	ASTM D 1796
ESTABILIDADE				
Índice de neutralização (ácido forte)	mg KOH/g	0,02	NBR 14248	ASTM D 974
Estabilidade à oxidação, máx.	mg/mL	0,025	-	ASTM D 2274
LUBRICIDADE				
Lubricidade, máx. (1)	micron	460	-	ISO 12156

1.1.3 - Biocombustíveis

O termo biocombustível refere-se aos combustíveis líquidos ou gasosos utilizados no setor dos transportes, os quais são predominantemente produzidos a partir de biomassa (matéria-prima renovável), como a cana-de-

açúcar, plantas oleaginosas, carvão vegetal, entre outros. Podem ser utilizados isoladamente ou adicionado a combustíveis convencionais. Os biocombustíveis mais conhecidos são biodiesel, etanol, bio-óleo e metano.^{2,3,7,14,23}

A biomassa, considerada como a maior fonte renovável de energia, tem sido usada de forma harmoniosa, amenizando o aquecimento global, visto que o uso de biocombustíveis permite que o ciclo do carbono seja curto e completo, no qual o CO_2 é absorvido no processo de crescimento das plantas e liberado na combustão do biodiesel no motor.²⁴ A Figura 05 mostra que uma atividade de plantio associada a um esquema de manufatura, onde a água, o dióxido de carbono, a luz, o ar e os nutrientes para a produção de biocombustível estejam envolvidos, geram energia para veículos de transporte e contribui na produção dos alimentos.²⁵

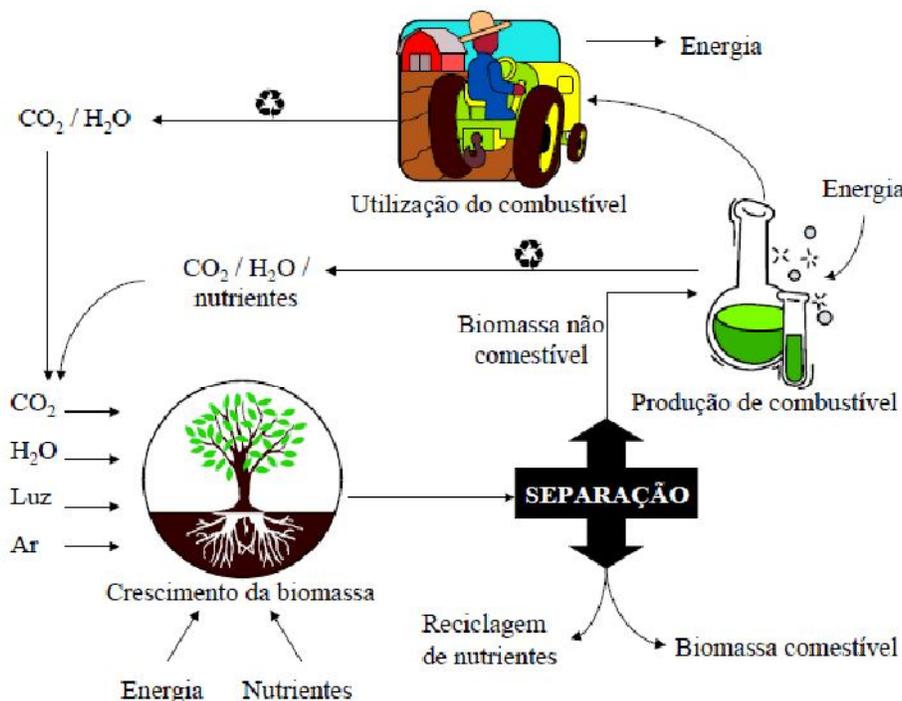


Figura 05- Produção de biocombustível em um sistema de produção e conversão integrada de biomassa.²⁵

Os principais processos utilizados para a obtenção de biocombustíveis derivados de óleos vegetais e gorduras animais são as reações químicas de transesterificação,²⁶⁻³⁰ esterificação,³¹⁻³³ e craqueamento térmico.³⁴⁻³⁷

Uma das grandes vantagens que os biocombustíveis possuem em relação aos combustíveis fósseis é que são renováveis. O carbono emitido na queima dos biocombustíveis é previamente absorvido no processo de crescimento das plantas, emitindo assim uma menor quantidade deste para a atmosfera quando comparado à queima de uma quantidade energeticamente equivalente de combustíveis fósseis.^{2,3,7,8,12,26}

Atualmente, a matriz energética brasileiro é constituída por um percentual elevado do uso da biomassa. Segundo o Balanço Energético Nacional 2010 (ano base 2009), do Ministério de Minas e Energia (MME), a oferta interna de energia (OIE) total no Brasil atingiu 252,2 milhões de toneladas equivalentes de petróleo (tep), sendo que, deste total, 114,2 milhões de tep (45,3%), correspondem à OIE renovável, composta de biomassa e hidráulica e eletricidade, conforme mostra a Figura 06.³⁸

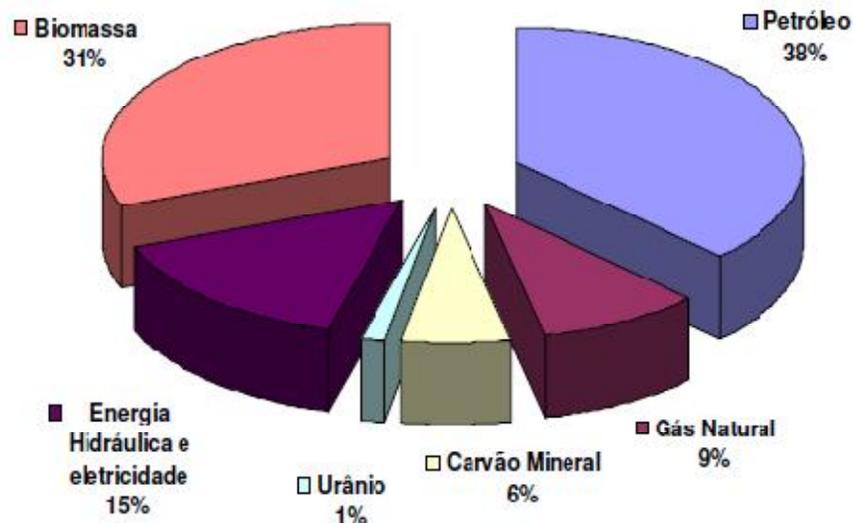


Figura 06 – Fornecimento de energia interna no Brasil em 2009.³⁸

Dessa forma, o Brasil merece destaque na produção de biocombustíveis, uma vez que 46% da matriz energética é proveniente de fontes renováveis. O álcool etílico e o biodiesel têm ganhado espaço na matriz energética brasileira, com suas participações saltando de 5,2% para 9,7% e de 0,5% para 1,1% do total do consumo final energético nacional entre 2008 e 2017, respectivamente.³⁹ Além disso, de acordo com a Agência Internacional de

Energia (AIE), o consumo relativo de biocombustíveis no Brasil em 2008 foi muito superior à de qualquer outro país, conforme mostra a Figura 07.⁴

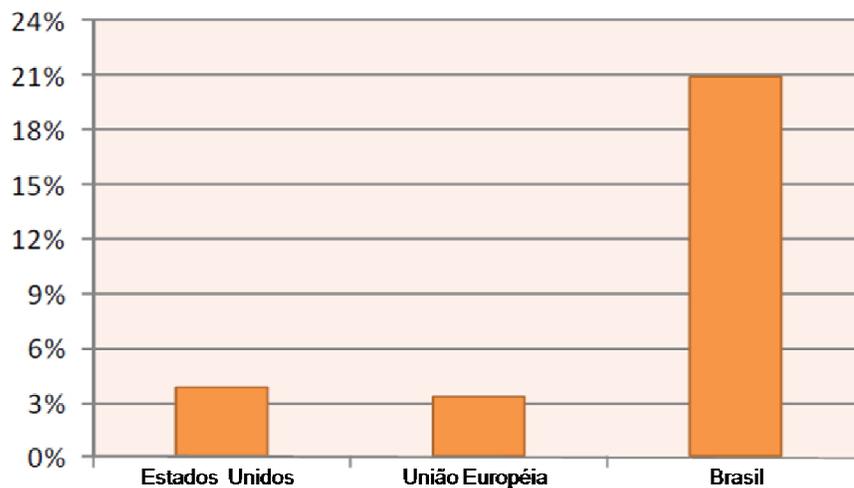


Figura 07- Consumo mundial de biocombustíveis no transporte rodoviário.⁴

1.1.3.1 – Biodiesel

Biodiesel é uma denominação genérica para combustíveis biodegradáveis, provenientes de fontes renováveis (espécies vegetais), podendo também ter origem a partir de gordura e sebo animal.^{26,40,41}

Segundo a Portaria nº 255/2003 da Agência Nacional do Petróleo (ANP), biodiesel é definido como um combustível composto de mono-alquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais.⁴²

Rudolf Diesel, inventor do motor à combustão interna que leva seu nome, iniciou em 1895 as pesquisas para utilização de óleos e gorduras e seus derivados em motores. Em 1900, na Exposição Mundial de Paris, demonstrou o seu novo motor utilizando óleo de amendoim. Devido ao baixo custo e alta disponibilidade do petróleo nessa época, este passou a ser o combustível largamente usado nestes motores.^{38,39,43-46}

Os estudos acerca de combustíveis alternativos iniciaram no Brasil na década de 70 com a experiência do ProÁlcool. A idéia de utilizar o biodiesel no Brasil surgiu na Universidade do Ceará, nos últimos anos da década de 70.⁴⁷

O biodiesel passou a fazer parte oficialmente da matriz energética brasileira a partir da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005.^{41,42,44-46} A Tabela 03 apresenta um resumo dos avanços referentes ao biodiesel.

Tabela 03- Linha do tempo do biodiesel.

Período	Marco Histórico
1893	O engenheiro alemão Rudolf C. K. Diesel desenvolveu o primeiro motor a diesel do mundo, abastecido com óleo vegetal feito a partir de amendoim. ²⁶
1920	No Brasil, o Instituto Nacional de Tecnologia (INT) estudava e testava combustíveis alternativos e renováveis a partir da palma, algodão e amendoim. ^{41,43}
1970	A Universidade Federal do Ceará (UFCE) desenvolveu pesquisas sobre fontes alternativas de energia que culminaram com a revelação de um novo combustível: o biodiesel. ⁴⁷
1980	Registro da primeira patente mundial do biodiesel obtida pelo Prof. Expedito Parente da UFCE– Patente PI-8007959. ⁴⁵
1990	No começo da década de 90, o processo de industrialização do biodiesel foi iniciado na Europa. ^{26,41,45}
2004	Foi lançado em 06 de dezembro o Programa Brasileiro de Produção e uso do Biodiesel (PNPB). Foram se sucedendo edições de Leis, Atos Normativos e Regulamentos que formam todo o arcabouço legal que norteia as iniciativas do biodiesel no Brasil. ⁴¹⁻⁴⁴
2005	Em janeiro foi publicada a Lei nº 11.097 que dispunha sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. A partir dessa publicação a ANP assumiu a atribuição de regular e fiscalizar as atividades relativas ao biodiesel. Realização do 1º leilão. Adição facultativa de 2% do biodiesel no diesel. ⁴¹⁻⁴⁵
2008/2009	Início da obrigatoriedade da mistura de 2% de biodiesel no diesel. Em junho de 2008 foi autorizado o aumento para 3% (Resolução nº 2 do Conselho Nacional de Política Energética- CNPE). Em julho de 2009 entrou em vigor a adição de 4% de biodiesel. ^{41,46}
2010	A partir de primeiro de janeiro de 2010. Resolução CNPE, nº 6/2009 permitiu a adição de 5% biodiesel no diesel, publicado no Diário Oficial de 18 de fevereiro de 2009. ⁴⁶

Devido sua extensão territorial e biodiversidade, o Brasil apresenta um grande potencial para a produção de diferentes espécies oleaginosas. O biodiesel pode ser produzido a partir do dendê, babaçu, milho, girassol, soja, canola, colza, amendoim, mamona e óleos utilizados em fritura, entre outros.²⁶

De acordo com o tipo de cultura de oleaginosa de cada região, as pesquisas e o desenvolvimento da tecnologia de produção de biodiesel no Brasil começaram a ser definidas (Figura 08). Na região Norte, as fontes mais usadas são dendê e soja (o babaçu também é utilizado, mas em pequena escala); na região Nordeste as principais fontes são mamona, dendê, babaçu, soja, algodão milho e coco; na região Centro-Oeste e Sudeste, predominam mamona, soja, algodão e girassol; e no Sul, soja, algodão, girassol, milho e canola.^{26,43}



Figura 08- Oleaginosas disponíveis por região do território nacional para a produção de biodiesel.⁴³

A produção de oleaginosas em lavouras familiares faz com que o biodiesel seja uma alternativa importante para a erradicação da miséria no país, pela possibilidade de ocupação de enormes contingentes de pessoas. A inclusão social e o desenvolvimento regional, especialmente via geração de emprego e renda, devem ser os princípios orientadores básicos das ações direcionadas ao biodiesel, ou seja, sua produção e consumo devem ser promovidos de forma descentralizada e não-excludente em termos de rotas tecnológicas e matérias-primas utilizadas.^{48,49}

Em 2009 o montante de biodiesel produzido no país atingiu 1.608.053 m³ contra 1.167.128 m³ do ano anterior. Com isto, verificou-se aumento de 37,8% no biodiesel disponibilizado no mercado interno. Em 2010, esta produção foi de 2.349.702 m³. A Figura 09 apresenta um panorama da produção de biodiesel no Brasil de 2005 a 2009.²²

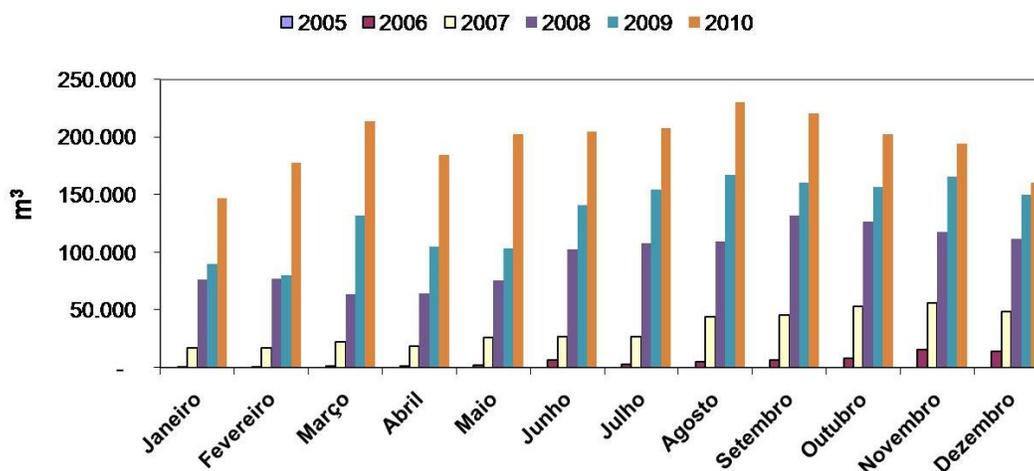


Figura 09 – Produção de biodiesel no Brasil.²²

O biodiesel é produzido geralmente por meio da reação de transesterificação (Figura 10). Nesta reação, óleos vegetais e gorduras animais (ésteres) reagem na presença de um catalisador (ácido ou básico)^{26, 38-40} com um álcool, tipicamente metanol ou etanol, produzindo uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol.^{12,26,39,44,50-53}

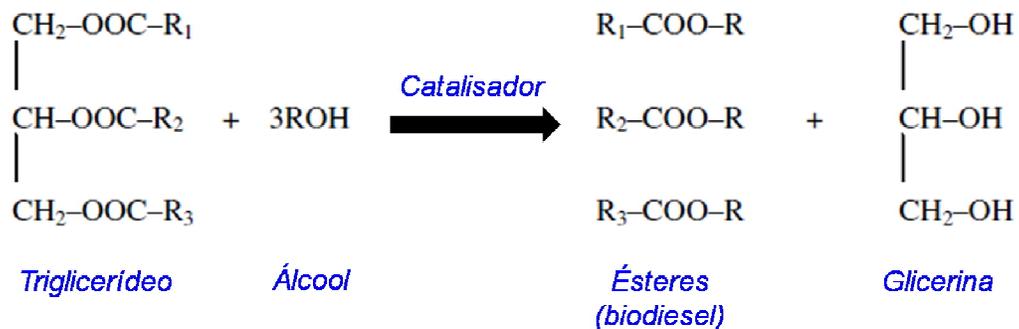


Figura 10- Equação geral para uma reação de transesterificação.⁵³

O biodiesel apresenta muitas vantagens sobre o diesel de petróleo, tais como: (i) ausência de enxofre e compostos aromáticos, (ii) possui índice de cetano maior do que o diesel, garantindo uma melhor combustão e diminuição na emissão de poluentes, (iii) é biodegradável e obtido de fonte renovável.

14,15,41,42,50

A Tabela 04 apresenta as especificações para biodiesel de acordo com a resolução nº 07 da ANP, publicada em março de 2008.¹⁹

Tabela 04 – Especificações exigidas para biodiesel combustível, conforme a resolução da ANP nº 07/2008.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 -
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 12185
Teor de Água, máx.	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 3104
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12937
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0	14598	93	EN ISO 12662
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15342	-	EN ISO 3679
Resíduo de carbono	% massa	0,050	-	4530	EN 14103
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	-
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	-	5453	EN ISO 3987
			-		EN ISO 20846
					EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano	-	Anotar	-	613 6890	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	- EN 14104
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341	6584	-
			-	-	EN 14105
			-	-	EN 14106
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344	6584	-
			-	-	EN 14105
Mono, di, triacilglicerol	% massa	Anotar	15342 15344	6584	-
					EN 14105
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	h	6	-	-	EN 14112

1.1.3.2 – Bio-óleo

O bio-óleo é conhecido como óleo de pirólise, bio-óleo bruto, licor pirolenhoso, líquido de madeira, óleo de madeira, condensado da fumaça e destilado da madeira. Trata-se de um líquido de coloração marrom escura,

quase negra, e odor característico de fumaça com composição elementar próxima a da biomassa.⁵⁴

Trata-se de um biocombustível obtido pelo processo de craqueamento térmico (também conhecido como pirólise) de óleos vegetais e gorduras^{14,15,34-37,55,56}. Os óleos vegetais possuem ácidos graxos de longas cadeias em sua composição, e quando aquecidos, podem ter suas moléculas rompidas, gerando hidrocarbonetos menores, que apresentam alta semelhança com o diesel. A Figura 11 mostra a decomposição térmica de triacilglicerídeos, que levam à formação do bio-óleo.⁵⁶

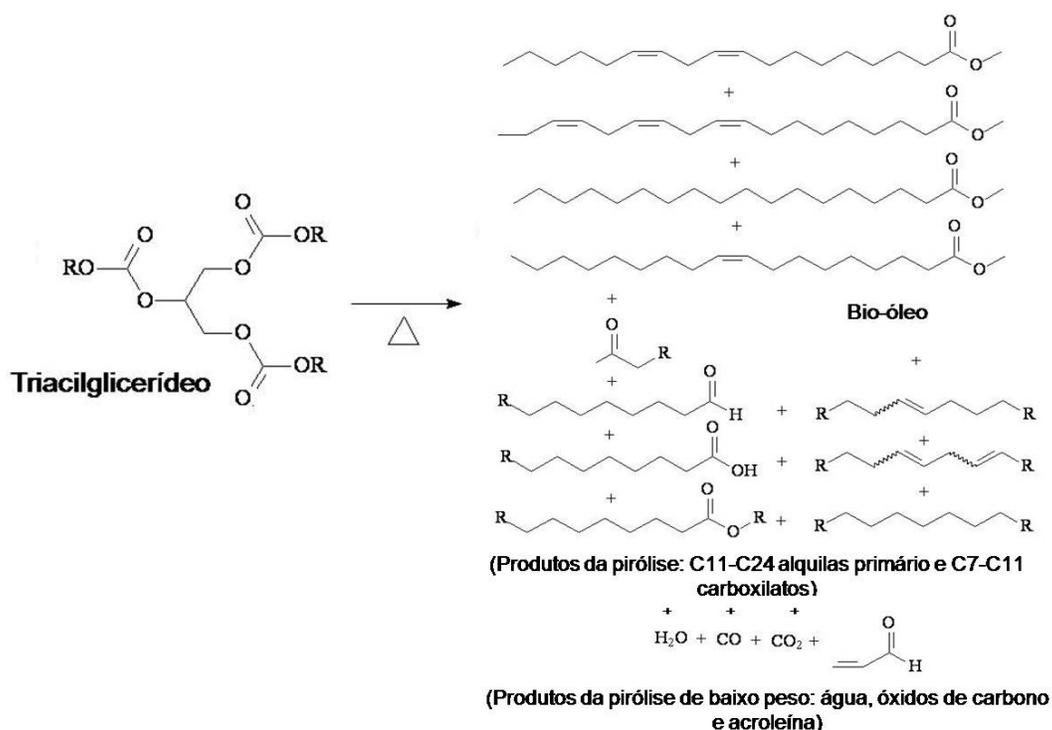


Figura 11– Craqueamento térmico de triacilglicerídeos.⁵⁶

A pirólise é um método de decomposição dos óleos vegetais num ambiente de alta temperatura na ausência de oxigênio, em que devido ao fornecimento de calor, todas as estruturas químicas do óleo vegetal são fragmentadas (daí o nome de craqueamento). É um processo de oxi-redução na qual uma parte da biomassa é reduzida a carbono, entretanto, a outra parte é oxidada e hidrolisada dando origem a várias classes de compostos

orgânicos, tais como: alcanos, alcenos, alcadienos, cetonas, aldeídos, ésteres, ácidos carboxílicos, etc. As reações que ocorrem no processo de pirólise são muito complexas e a composição química do produto e os rendimentos do processo não são de todo conhecidos.^{55,57}

Além disso, este processo pode ocorrer com o auxílio de catalisadores. As vantagens do craqueamento térmico incluem a melhoria na cetanagem, viscosidade e poder calorífico.^{26,53,56,58-60}

Uma das principais diferenças entre o bio-óleo e o biodiesel é que no processo de craqueamento ocorre uma formação descontrolada dos produtos, podendo ocorrer variações consideráveis na composição de cada óleo craqueado. Já o processo de transesterificação tende a favorecer a formação de determinadas moléculas.⁵⁶

Mesmo que o bio-óleo apresente diferentes misturas a cada procedimento, o craqueamento térmico possui vantagens como a simplicidade do seu sistema e etapas de purificação do produto são desnecessárias.^{37,60-62}

1.1.3.3 – Etanol

No cenário mundial de bicomcombustíveis o Brasil tem papel de destaque devido ao Programa Nacional do Alcool – PROÁLCOOL, implementado no país na década de 1970, com a finalidade de abastecer com etanol veículos movidos normalmente a gasolina.^{23,49,50,59}

O etanol tem sido usado por seres humanos desde a pré-história em bebidas alcoólicas. Os antigos egípcios produziam o álcool pelo processo natural de fermentação vegetais. Além disso, nos tempos antigos, os chineses descobriram a arte da destilação, a qual aumentava a concentração de álcool em soluções fermentadas.^{12,15,45,47}

A composição química do etanol (C_2H_5OH) foi determinada no século XIX pelo suíço Nicolas-Theodore de Saussure.³² O uso do etanol como combustível teve início no século XX, assim que primeiros motores de combustão interna foram desenvolvidos. Entretanto, logo foi substituído por combustíveis provenientes do petróleo devido ao baixo custo destes, além da

grande oferta e inúmeras reservas nos Estados Unidos da América e Oriente Médio.^{12,50,59}

O etanol obtido a partir da biomassa oferece vantagens ambientais e econômicas em relação aos combustíveis fósseis (gasolina e diesel).^{23,49,59} A quantidade de CO₂ emitida na combustão do etanol é 89% menor quando comparada à combustão da gasolina.³⁹

Pode ser produzido a partir do cultivo de milho (EUA), cana de açúcar (Brasil), trigo e beterraba (Europa). O etanol utilizado no Brasil como combustível é obtido a partir da fermentação da cana de açúcar, o qual possui balanço energético positivo e tem sido beneficiado pelo apoio de políticas governamentais em vários países. Atualmente no Brasil, o etanol abastece aproximadamente 40% dos veículos (um terço da sua demanda total de energia para transporte).^{26,39-41}

O Brasil é o maior exportador e consumidor mundial de etanol obtido a partir da cana-de-açúcar. Em 2009, foram produzidos 450.000 barris de etanol, e em 2008, 410.000. Atualmente, os carros que utilizam 100% de etanol ou mistura de gasolina/etanol anidro, representam 84% dos automóveis comprados no Brasil (cerca de 2,2 milhões em 2009), apresentando o mesmo custo dos carros que funcionam com o combustível convencional.⁴

As exportações brasileiras de etanol totalizaram 1,32 bilhões de litros entre janeiro e setembro de 2010. Os principais destinos no mês de setembro foram Coreia do Sul (49,7 milhões de litros), Holanda (24 milhões de litros) e EUA (19,2 milhões de litros), e. A Figura 12 mostra um panorama das exportações de etanol no cenário brasileiro.⁶³

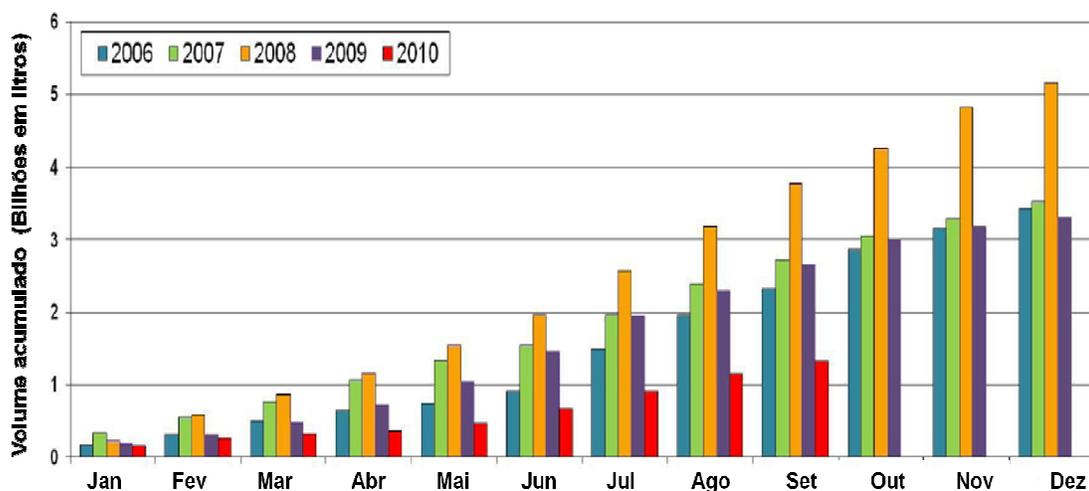


Figura 12- Evolução da exportação brasileira de etanol.⁶³

Em 2008, cerca de 69,3 milhões de litros de etanol e 14,8 milhões de litros de biodiesel foram produzidos. Etanol obtido a partir do milho nos EUA, da cana-de-açúcar no Brasil, e outros biocombustíveis em outros lugares, tiveram sua produção mais do que quadruplicada entre 2000 e 2008, a fim de atender a crescente demanda mundial, de acordo com a Figura 13.⁵

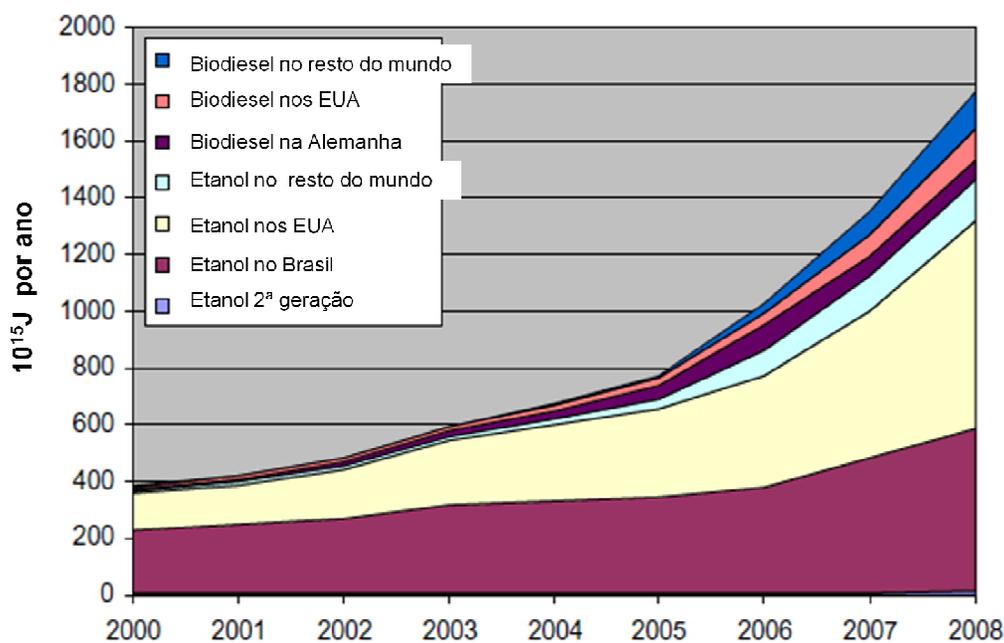


Figura 13- Produção de etanol no Brasil, Estados Unidos e no resto do mundo de 2000 a 2008, em comparação com a produção de biodiesel.⁵

A Tabela 05 apresenta as especificações para álcool combustível - álcool etílico anidro combustível (AEAC) e álcool etílico hidratado combustível (AEHC), de acordo com a resolução nº 36 da ANP publicada em dezembro de 2005.¹⁹

Tabela 05 – Especificações exigidas para álcool combustível, conforme a resolução da ANP nº 36/2005.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	ESPECIFICAÇÕES		MÉTODO	
		AEAC	AEHC	ABNT/NBR	ASTM (1)
Aspecto	-	(2)	(2)		Visual
Cor	-	(3)	(4)		Visual
Acidez total (como ácido acético), máx.	mg/L	30	30	9866	D 1613
Condutividade elétrica, máx	µS/m	500	500	10547	D 1125
Massa específica a 20°C	kg/m ³	791,5 máx.	807,6 a 811,0 (5)	5992	D 4052
Teor alcoólico	°INPM	99,3 mín.	92,6 a 93,8 (5)	5992	-
Potencial hidrogeniônico (pH)	-	-	6,0 a 8,0	10891	-
Resíduo por evaporação, máx. (6)	mg/100mL	-	5	8644	-
Teor de hidrocarbonetos, máx.(6)	%vol.	3,0	3,0	13993	-
Íon Cloreto, máx. (6)	mg/kg	-	1	10894 / 10895	D 512(7)
Teor de etanol, mín. (8)	%vol.	99,6	95,1	-	D 5501
Íon Sulfato, máx.(9)	mg/kg	-	4	10894/12120	-
Ferro, máx. (9)	mg/kg	-	5	11331	-
Sódio, máx. (9)	mg/kg	-	2	10422	-
Cobre, máx. (9) (10)	mg/kg	0,07	-	10893	-

(1) Poderão ser utilizados como métodos alternativos para avaliação das características nos casos de importação do álcool, com exceção do método ASTM D4052, que poderá ser sempre utilizado como método alternativo para a determinação da massa específica.

(2) Límpido e isento de impurezas.

(3) Incolor antes da adição de corante, segundo especificação constante da Tabela II deste Regulamento Técnico, que deverá ser adicionado no teor de 15 mg/L proporcionando ao produto a cor laranja.

(4) Incolor.

(5) Aplicam-se na Importação, Distribuição e Revenda os seguintes limites para massa específica e teor alcoólico do AEHC: 805,0 a 811,0 e 92,6 a 94,7 respectivamente.

(6) Limite requerido na Importação, Distribuição e Revenda, não sendo exigida esta análise para emissão do Certificado da Qualidade pelos Produtores.

(7) Procedimento C e modificação constante na ASTM D4806.

(8) Requerido quando o álcool não for produzido por via fermentativa a partir da cana-de-açúcar ou em caso de dúvida quando da possibilidade de contaminação por outros tipos de álcool.

(9) O produtor deverá transcrever no Certificado da Qualidade o resultado obtido na última determinação quinzenal, conforme previsto no § 1º do Art.5º da presente Resolução.

(10) Deverá ser determinado no AEAC que tiver sido transportado ou produzido em local que possua equipamentos ou linhas de cobre, ou ligas que contenham este metal.

1.2- Presença de metais em combustíveis

Mesmo em baixas concentrações, íons metálicos podem causar conseqüências indesejáveis nos motores e nos combustíveis, além de danos ambientais.^{64,65} Os problemas mais comuns são a redução da eficiência dos reatores catalíticos, aumentando assim as emissões de gases; diminuição do desempenho do motor, devido a reações de oxidação dos combustíveis catalisadas pelas espécies metálicas, como As, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, S e V.⁶⁴⁻⁷⁰ Outro problema é a formação de gomas durante queima de combustíveis.⁶⁶ Estas gomas podem ser depositadas em filtros e linhas de distribuição e seu acúmulo pode causar o desgaste do motor, comprometendo portanto sua eficiência e durabilidade.^{66,68,70}

Os íons metálicos podem ser incorporados aos combustíveis durante os processos de produção, pelo contato com os equipamentos de refinamento e destilação, armazenamento, transporte, e alguns compostos metálicos podem ser adicionados para melhorar as características dos produtos.^{66,71-74}

A concentração máxima de alguns metais presentes em combustíveis, como ferro, cobre e sódio, são estabelecidas por legislação no Brasil, em que cada limite varia de acordo com o tipo de combustível.¹⁹

O monitoramento de Na e K no biodiesel é importante, já que seus hidróxidos são empregados como catalisadores na transesterificação dos óleos vegetais. Esses elementos podem estar presentes como sólidos abrasivos ou sabões solúveis, podendo desgastar peças do motor e / ou se acumular nos componentes do veículo.⁷⁵⁻⁷⁸ Segundo a resolução nº 07/2008 da ANP, a concentração máxima total destes elementos no biodiesel é de 5 mg/kg (Tabela 04).¹⁹

A presença de Ca e Mg no biodiesel é principalmente proveniente da água de lavagem na sua fabricação, o que provoca a formação de sabão insolúvel, pode originar incrustações prejudiciais ao funcionamento dos motores movidos a biodiesel.^{79,80} A resolução nº 07/2008 da ANP determina que a a concentração máxima total destes elementos no biodiesel é de 5 mg/kg (Tabela 04).¹⁹

Outros contaminantes inorgânicos (Cu, Pb, Cd, Zn, Ni, entre outros) podem estar presentes nos biocombustíveis devido à absorção de metais pela própria planta do solo, e/ou podem ser incorporados durante o processo de produção/estocagem.⁸¹

O fósforo, que se origina a partir de produtos brutos de produção de biodiesel, danifica os conversores catalíticos no sistema de escape de motores a diesel e aumenta a emissão de SO₂, CO₂ e CO.⁷¹

A presença de metais como Cu, Fe e Na no álcool pode ser associada à corrosão de peças do motor.⁸²

Dessa forma, uma variedade de técnicas e procedimentos analíticos têm sido propostos para a quantificação de elementos metálicos em combustíveis e biocombustíveis.^{12,16,20,66,72-82}

1.3 - Determinação de metais em combustíveis

As metodologias atuais relatadas na literatura para a determinação de metais em petróleo e seus produtos derivados são empregadas para gasolina, diesel e etanol em sua maioria, sendo poucas as metodologias para quantificação de metais em biodiesel e inexistentes para bio-óleo.

Considerando que pela resolução nº 7 da ANP de 19.03.2008, o diesel comercial deve ter 2% de biocombustível (biodiesel ou bio-óleo) (B2) adicionado em sua formulação até 2008 com previsão de aumento para 5% (B5) a partir de 2013,⁸ faz-se necessário o desenvolvimento de metodologias analíticas para a quantificação de metais nesses biocombustíveis.

Os métodos citados na literatura para a determinação de metais em combustíveis exibem vantagens e desvantagens e dentre os fatores que devem ser considerados são: a técnica analítica empregada, a natureza da amostra, o analito e sua concentração, o grau de exatidão e precisão requeridos, a disponibilidade de equipamentos, materiais e reagentes, e o custo da análise.^{1,77,81}

A determinação de metais em combustíveis não é uma tarefa fácil, pois a concentração destes elementos neste tipo de amostra é baixa, sendo

necessária a utilização de métodos de alta sensibilidade.¹⁻³ Além disso, a baixa viscosidade e tensão superficial destas amostras provocam uma injeção ineficiente da amostra no atomizador.^{6,9}

1.4- Métodos de preparo de amostras

A análise direta de combustíveis é geralmente uma tarefa difícil, devido a sua alta volatilidade, baixa viscosidade, corrosividade e imiscibilidade em água. Devido às limitações apresentadas na análise direta, a preparação da amostra se torna necessária, visto que é um dos passos mais importantes em qualquer procedimento analítico para determinação de metais em amostras complexas, como os combustíveis. Assim, vários procedimentos de pré-tratamento da amostra têm sido empregados, tais como: diluição em solventes orgânicos, extração do analito, oxidação, decomposição por via úmida ou seca, preparação de emulsão/microemulsão, entre outros.^{1,73-77,83-85}

1.4.1- Diluição em solventes orgânicos

O método da diluição em solventes orgânicos (diluição direta) vem sendo muito utilizado em amostras de óleo devido à simplicidade do preparo das soluções reduzindo o tempo de análise. Os solventes mais empregados são: xileno, querosene, ciclohexano, entre outros. No entanto, apesar de ser um procedimento de fácil execução, apresenta as seguintes desvantagens: baixa estabilidade do analito no padrão ou na amostra (o analito é significativamente menos estável em solventes orgânicos do que em solução aquosa), o alto custo das soluções padrão compostas por espécies organometálicas utilizados na construção das curvas de calibração, além do manuseio de alguns solventes orgânicos que apresentam efeitos cancerígenos.^{1,85-88}

A norma Brasileira da ANP para controle de qualidade de amostras de Biodiesel (NBR 15556) regulamenta a metodologia para a determinação de Na,

K, Ca e Mg (análise direta) em biodiesel, na qual a amostra é diluída em xileno e a análise é feita em AAS.⁸⁹

Um método simples e rápido para a determinação simultânea de Ca, P, Mg, K e Na em biodiesel por ICP AES foi proposto por Santos *et al*,⁸⁷ utilizando etanol como solvente e Y como padrão interno. A recuperação dos anallitos foi de 82-114%.

Woods e Fryer determinaram uma série de metais (Na, Mg, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Pb, Zn, Cd, entre outros) em amostras de biodiesel e biocombustíveis. As amostras foram diluídas em querosene e analisadas diretamente utilizando ICP MS. Os resultados obtidos confirmam a eficiência, rapidez e sensibilidade desta técnica em comparação a outras mais empregadas como AAS.⁹⁰

1.4.2- Emulsões e microemulsões

Na formação de emulsão/microemulsão não ocorre a destruição da matéria orgânica da amostra, visto que se trata de um sistema ternário entre combustível, água e emulsificador, no qual há a formação de agregados esféricos de óleo (ou água) dispersos em um sistema de água (ou óleo) e estabilizados por um filme interfacial de um surfactante. O que diferencia as emulsões das microemulsões é o tamanho das gotas da fase dispersa (0,1 a 10 μm) tornando as emulsões turvas e com menor estabilidade.^{91,92}

As microemulsões são sistemas termodinamicamente estáveis, possuem baixa viscosidade e são transparentes. Este método permite o uso de padrões aquosos para a calibração no lugar dos padrões organometálicos.^{91,92} A aplicação deste sistema na análise de combustíveis tem aumentado significativamente nos últimos anos.^{72,73,77,81,88,93,94}

1.4.3 – Digestão de amostras

O processo de digestão consiste na eliminação da matéria orgânica da amostra, sendo de grande importância para a determinação de íons metálicos

em solução. Esta decomposição da amostra emprega ácidos oxidantes, utiliza padrões aquosos para calibração e evita os problemas associados com as matrizes orgânicas e solventes.^{95,96}

Um procedimento de digestão ideal deve ser simples, rápido, simplicidade, utilizar pequenos volumes de ácidos, permitir a dissolução de grande número de amostras e produzir resultados precisos e exatos. Este processo pode ser realizado em sistema fechado (microondas) ou sistema aberto (bloco digestor). A degradação de matéria orgânica também pode ocorrer pelo uso da irradiação ultravioleta, conhecida como fotodigestão.^{96,97}

1.4.3.1- Digestão assistida por irradiação microondas

O uso da irradiação microondas para decomposição de amostras teve início em 1975, utilizando-se frascos fechados em fornos domésticos, apresentando bons resultados. Apesar destes fornos não serem adequados para este processo, principalmente devido a liberação de vapores ácidos, os pesquisadores verificaram uma redução no tempo de decomposição das amostras em relação aos procedimentos convencionais com o uso de placas aquecedoras e blocos digestores.⁹⁸

A utilização da irradiação microondas como fonte de aquecimento na digestão de amostras foi escassa até 1985, porém atualmente as aplicações têm crescido exponencialmente devido a sua rapidez e eficiência.⁹⁹⁻¹⁰⁰

As microondas são ondas eletromagnéticas que cobrem uma faixa de frequências do espectro eletromagnético que varia de 300 a 300.000 MHz (Figura 14). É uma irradiação não ionizante que aquece o meio reacional ao provocar processos de rotação de dipolo e migração iônica. A energia associada à irradiação microondas não é suficiente para causar alteração na estrutura das moléculas.⁹⁷⁻¹⁰¹

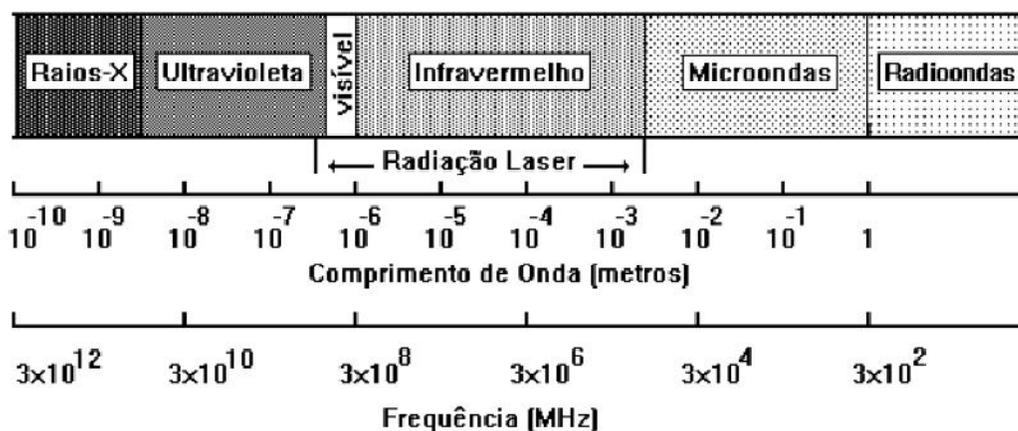


Figura 14- Representação de uma parte do espectro eletromagnético.⁹⁷

Uma das grandes vantagens apresentadas pela digestão assistida por microondas é o controle da potência do forno, o que permite a redução no tempo da digestão. Além disso, reduz os riscos associados aos métodos clássicos, tais como contaminação (os tubos são feitos de materiais pouco reativos que não contaminam a amostra) e perda dos elementos químicos voláteis. O consumo de reagentes também é menor quando comparado a outros métodos tradicionais. Por outro lado, apresenta um custo elevado e o tratamento simultâneo de amostras é limitado.⁹⁸⁻¹⁰⁴ A Figura 15 apresenta um sistema de digestão em microondas.

Entretanto, este processo não é livre de riscos de explosão devido aos rápidos ciclos de aquecimento e subsequente pressurização, decorrente da formação de produtos gasosos, especialmente na presença de material orgânico.^{96,100,103,104}

Alguns parâmetros são relevantes como a massa de amostra, tipo de ácido, volume de reagentes, temperatura, pressão e tempo de aquecimento.⁹⁶⁻⁹⁸ Os ácidos mais empregados são o nítrico, sulfúrico, fosfórico e perclórico concentrados ou misturas desses ácidos. Deve-se evitar o uso de H_2SO_4 e $HClO_4$, devido ao seu alto ponto de ebulição, que ocorre acima do ponto de fusão do Teflon. O emprego de peróxido de hidrogênio é comum, pois este melhora a eficiência da dissolução da amostra.^{96,100,103}

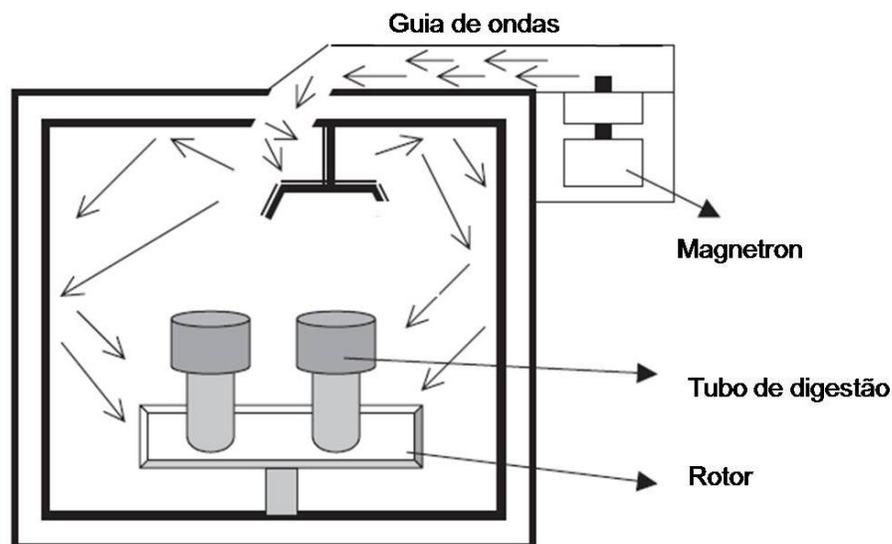


Figura 15- Sistema de digestão em um forno microondas.¹⁰³

Alguns procedimentos de digestão de combustíveis em microondas são encontrados na literatura.¹⁰⁵⁻¹⁰⁸

Um procedimento para a digestão de diesel em microondas foi proposto por Bressani e colaboradores para a determinação de Al, Cu, Fe, Ni and Zn por ICP AES.¹⁰⁹ Foram utilizados HNO_3 e H_2SO_4 concentrados, e H_2O_2 (na última etapa). As melhores condições foram obtidas quando foram digeridas 250 mg de amostra em 55 min com um programa de aquecimento em 6 etapas. Foram utilizados 10 mL de ácido sulfúrico, 4 mL de ácido nítrico e 10 mL de peróxido de oxigênio. A recuperação dos analitos foi superior a 90%.

Pereira e colaboradores¹¹⁰ digeriram óleo combustível cru para determinação de Ag, As, Ba, Bi, Ca, Cd, Cr, Fe, K, Mg, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, V e Zn por ICP MS. A digestão foi feita com amostras de 250 mg, 6 mL de HNO_3 concentrado e 2 mL de H_2O_2 30% (v/v). O procedimento foi eficiente e os resultados mostraram boa concordância com o material certificado do óleo para os elementos analisados.

Korn e colaboradores¹¹¹ avaliaram a eficiência da digestão ácida em microondas e bloco digestor de amostras de biodiesel (250 mg) na determinação de Ca, P, Mg, K e Na por ICP AES. Nas digestões em sistema

aberto, foi utilizada a mistura contendo HNO_3 , H_2SO_4 e H_2O_2 ; enquanto que no procedimento empregando forno microondas foi utilizada a mistura contendo ácido nítrico e peróxido de hidrogênio. O sistema de digestão em forno microondas apresentou resultados analíticos com percentuais de recuperação de 89,0-103,0% e desvios menores que 5%. Os limites de detecção obtidos ($\leq 0.40 \mu\text{g g}^{-1}$) foram adequados para a determinação dos analitos, conforme os limites estabelecidos na legislação brasileira.

1.4.3.2- Digestão em bloco

O método de digestão em bloco ocorre em um sistema aberto e requer o uso de maiores quantidades de reagentes quando comparado aos sistemas fechados, necessitando de supervisão constante do analista. Além disso, envolve o aquecimento da amostra na presença de ácidos por períodos longos, podendo levar à contaminação da amostra (principalmente com metais em nível de traço) e do meio.^{95,96}

Em sistemas abertos é muito difícil a completa decomposição da amostra utilizando apenas HNO_3 , pois este ácido tem baixo ponto de ebulição (limitando sua eficiência oxidativa) e é o mais moderado em comparação ao H_2SO_4 e HClO_4 . Por isso, a mistura de ácidos ou adição seqüencial destes é recomendável neste método, em combinação com H_2O_2 .⁹⁶

Apesar de favorecer a determinação de baixas concentrações de íons metálicos, pois muitos elementos são convertidos em cátions inorgânicos não voláteis, alguns elementos podem ser perdidos completa ou parcialmente por volatilização.^{96,97}

1.4.3.3- Digestão assistida por irradiação ultravioleta

A decomposição da matéria orgânica empregando irradiação ultravioleta (UV) surgiu entre as décadas de 1960 e 1970, sendo que o primeiro trabalho foi a determinação de elementos e compostos inorgânicos em água de mar.¹¹²

Os sistemas geralmente utilizados empregam como fonte uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta potência (500-1000 W), que irradia ondas ultravioletas através dos tubos de quartzo contendo as amostras, os quais são posicionados ao redor da lâmpada. Após a irradiação, a amostra pode ser analisada, não necessitando de nenhuma diluição. Para melhorar a eficiência da irradiação UV, podem ser adicionadas substâncias oxidantes como H_2O_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HNO_3 . A adição de H_2O_2 em solução pode funcionar como uma fonte de oxigênio molecular e de radicais hidroxila, que são produzidos a partir da decomposição fotoquímica do H_2O_2 .¹¹³⁻¹¹⁵

São muitas as vantagens do uso de reações fotoquímicas, tais como: (a) minimizam a possibilidade de contaminação da amostra devido ao uso de pequenas quantidades de ácidos e peróxido de hidrogênio; (b) as reações são geralmente do tipo radicalar e ocorrem em tempos mais curtos do que as reações térmicas convencionais; (c) podem se tornar extremamente seletivas, restringindo-se o espectro incidente através de filtros e monocromadores; (d) é possível a decomposição de um grande volume de amostra; (e) a decomposição é realizada em baixas temperaturas, o que evita a perda de elementos voláteis. Além disso, os sistemas são de fácil construção, de baixo custo e o procedimento é eficiente e os riscos para o operador são reduzidos.^{96,116}

As reações fotoquímicas são geralmente de tipo radicalar e se baseiam na formação do radical hidroxila ($\text{HO}\bullet$), um agente oxidante altamente reativo capaz de romper ligações de caráter covalente e induzir a mineralização completa dos compostos orgânicos presentes na amostra.^{115,117}

A fotólise do H_2O_2 e da H_2O pela irradiação UV gera os radicais hidroxilas (reações 1 e 2) que agem degradando a matéria orgânica e formando compostos minerais mais simples (reação 3) como possíveis produtos finais de degradação.¹¹⁶⁻¹¹⁸



Vários procedimentos têm sido descritos na literatura para a decomposição de amostras empregando irradiação UV.^{116,118-122}

A destruição da matéria orgânica em amostras de águas e fluidos biológicos foi realizada por Carvalho e colaboradores¹¹⁵ usando um sistema de irradiação UV com uma fonte de irradiação de alta energia UV (400 W). Neste trabalho, as espécies metálicas Zn (II), Cd (II), Pb (II), Cu (II), Al (III) e Fe (III) foram determinadas por voltametria de redissolução anódica (ASV) e voltametria adsortiva de redissolução catódica (AdCSV).

Dos Santos e colaboradores¹²³ construíram um foto-reator para a degradação de corantes empregados na indústria de tintas utilizando um sistema de Análise por Injeção Sequencial (SIA). Uma remoção de cor de 97% foi obtida em uma solução contendo 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$ deste corante.

1.5- Técnicas utilizadas na determinação de metais em combustíveis

Várias são as técnicas espectroanalíticas empregadas na determinação de íons metálicos em combustíveis: espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), espectrometria de emissão óptica acoplada com plasma induzido (ICP AES), espectrometria de massa acoplada com plasma induzido (ICP MS), espectrometria de absorção atômica eletrotérmica (ET AAS), espectrometria de fluorescência de raios-X (XRFS), entre outras.^{1,16,20,71-74,77,78}

FAAS é uma das técnicas mais utilizadas devido a sua facilidade de uso e baixos custos operacionais em comparação com o ICP AES e ICP MS, sendo que vários trabalhos de seu emprego na análise de combustíveis são encontrados na literatura. Trata-se de uma técnica essencialmente monoelementar e só pode ser utilizada para determinação de elementos na faixa de ppm (partes por milhão), e não para os elementos presentes em menores concentrações na faixa de ppb (partes por bilhão). Como a concentração de metais nos combustíveis é baixa, a introdução direta de combustíveis nos espectrômetros FAAS não é recomendada, pois isso torna a chama extremamente instável devido ao alto teor de combustíveis (amostra,

acetileno e óxido nitroso) e a deposição de fuligem no queimador durante a análise.^{1,9,10,77,78,80,88,80,124}

ICP AES tem sido amplamente utilizado para a análise de amostras orgânicas, tais como óleos e combustíveis. A capacidade de detecção de multi-elementos, rapidez na análise e elevada sensibilidade são suas principais vantagens. O custo da instrumentação também o torna uma técnica atraente quando comparado ao ICP MS e XRFS. Devido à alta viscosidade, a análise de óleos combustíveis por ICP AES geralmente requer um prévio preparo da amostra, e muitas vezes a pré-concentração de alguns metais é feita a fim de melhorar o limite de detecção da técnica.^{20,75,79,85,87,125,126}

ICP MS é uma técnica multielementar altamente sensível e rápida. Entretanto, ainda não é amplamente utilizada para óleos lubrificantes, pois requer instrumentos relativamente complexos e de alto custo, além dos diversos interferentes.^{82,,85,90,110,125,127}

ET AAS é uma alternativa vantajosa, pois apresenta sensibilidade adequada para a maioria dos casos e resultados precisos, mesmo para amostras complexas.^{73,74,81,84} Além disso, requer um mínimo pré-tratamento da amostra e os limites de detecção são na ordem de nanogramas por grama ou menos.^{84,125,129}

A espectrometria de fluorescência de raios-X (XRFS) é utilizada com menos frequência em comparação das outras técnicas já citadas. A química de geração de vapor (CVG), combinada com AAS ou espectrometria de fluorescência atômica (AFS) é uma das mais sensíveis técnicas disponíveis, mas é limitada a poucos analitos e exige a destruição completa da matriz orgânica. Quando aplicada à análise de combustíveis, é suscetível a interferências espectrais, e apresenta um elevado risco de perda de substâncias, devido a alta volatilidade de alguns compostos.^{74,95,130}

A grande contribuição deste trabalho está no emprego de uma nova metodologia mais barata baseada na digestão assistida por irradiação UV frente aos métodos mais utilizados e a determinação dos contaminantes inorgânicos em combustíveis e biocombustíveis pela mesma técnica (FAAS) para todos os métodos de preparo de amostra utilizados.

2.0 - *Objetivos*

2.1 – Objetivo Geral

Desenvolver um método de digestão assistida por irradiação UV para o preparo de amostras de biocombustíveis (biodiesel e bio-óleo) e comparar com os métodos estabelecidos na literatura.

2.2 – Objetivos Específicos

- I. Sintetizar e caracterizar biodiesel a partir do óleo de soja;
- II. Sintetizar e caracterizar bio-óleo pelo processo de craqueamento do óleo de soja;
- III. Otimizar os parâmetros necessários para desenvolver métodos eficientes de preparo de combustíveis e biocombustíveis;
- IV. Determinar a concentração dos contaminantes inorgânicos mais comuns em amostras de biodiesel, bio-óleo gasolina e diesel por FAAS, e comparar os dados obtidos com a legislação vigente;
- V. Avaliar os métodos de preparação para cada combustível e biocombustível, por meio do cálculo do limite de detecção e limite de quantificação para cada analito, apresentando as vantagens e desvantagens de cada um.

3.0 – *Experimental*

3.1 – Limpeza de vidrarias

Todas as vidrarias utilizadas no trabalho foram lavadas em abundância com detergente, enxaguadas com água desionizada e mantidas submersas em banho de HNO_3 10% (v/v) por 48 h. Posteriormente as mesmas foram enxaguadas com água desionizada.

3.2 – Reagentes

Os reagentes químicos empregados apresentavam alto grau de pureza (P.A.). As amostras de combustíveis foram digeridas com HNO_3 65% (v/v), HCl 37% (m/m), H_2SO_4 98% (m/m) e H_2O_2 30% (m/m). O óleo de soja (Soya), a gasolina e o diesel (ANP) foram utilizados sem prévia purificação.

3.3 – Síntese do biodiesel

Quatro métodos distintos foram utilizados para transesterificação do óleo de soja. As amostras de biodiesel foram divididas em Bd1, Bd2, Bd3 e Bd4. As duas primeiras foram feitas utilizando vidrarias comuns de laboratório, e as demais em um reator de transesterificação Petrobio R500 de 50 L (Figura 16).



Figura 16- Reator de transesterificação Petrobio R500.

A amostra Bd1 foi obtida pela transesterificação de 10,0 g de óleo de soja comercial; 1,5 g de metanol e 0,1 g de hidróxido de potássio. A amostra Bd2 foi obtida pela transesterificação de 10,0 g de óleo de soja; 1,5 g de etanol e 0,1 g de hidróxido de sódio. Nos dois processos, inicialmente preparou-se uma solução de metóxido a partir do metanol e hidróxido de potássio para Bd1 e uma solução de etóxido a partir do etanol e hidróxido de sódio para Bd2, e as misturas foram agitadas até a completa solubilização das bases. Em seguida, óleo vegetal foi adicionado às misturas e estas foram mantidas sob agitação por 2 h a 50°C.

As amostras de biodiesel foram submetidas a um processo de lavagem, com a finalidade de se obter um óleo mais puro, isento de subprodutos e reagentes não consumidos. Este processo foi realizado em um funil de decantação, onde a primeira etapa foi a remoção do excesso de hidróxido, adicionando-se uma solução de ácido fosfórico 5% (v/v). Na segunda etapa utilizou-se água, para eliminar outras impurezas, especialmente a glicerina. Esta etapa foi realizada diversas vezes com o objetivo de remover ao máximo as impurezas.

A água remanescente no biodiesel foi eliminada pela adição de sulfato de magnésio anidro (segunda etapa). O agente secante foi mantido em contato com o óleo por uma hora e então a mistura biodiesel/sulfato de magnésio foi separada por filtração simples.

As amostras Bd3 e Bd4 foram obtidas pela transesterificação em um reator, onde 184 g de NaOH foram solubilizadas em 6 L de metanol (para Bd3) ou etanol (para Bd4) por 1h. Após a formação do alcolato, foram adicionados 20 L de óleo de soja comercial no tanque reacional e a mistura foi agitada por 15 min. A mistura foi deixada em repouso até completa decantação.

A glicerina (fase inferior) foi separada das amostras de biodiesel (fase superior) em um dos tanques de inox por decantação. As amostras de biodiesel foram purificadas pela adição de 20 mL de ácido sulfúrico (para a remoção do excesso de hidróxido concentrado) e em seguida, 2 L de água (para eliminar outras impurezas, especialmente a glicerina). A mistura foi agitada e deixou-se decantar até a separação total das fases. A água foi recolhida no segundo tanque de inox e a operação foi repetida por mais duas vezes com o objetivo de remover ao máximo as impurezas.

O sulfato de magnésio anidro foi utilizado para remover a água remanescente, como no procedimento descrito para as amostras Bd1 e Bd2.

3.4 – Caracterização do biodiesel

Todas as amostras de biodiesel (Bd1, Bd2, Bd3 e Bd4) foram analisadas por HPLC em um equipamento de cromatografia líquida de alta eficiência (Shimadzu CTO-20A), equipado com uma coluna *Shim-Pack VP-ODS (C-18, 250 mm, 4.6 mm id)* e um detector UV-VIS ($\lambda = 205 \text{ nm}$), utilizando o método proposto por Faria e colaboradores.¹³¹ Os analitos de interesse quantificados foram os ésteres metílicos, triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos e ácidos graxos, que são formados durante a reação de transesterificação do óleo vegetal.

3.5 – Síntese do bio-óleo

Para se obter o bio-óleo, empregou-se o processo de craqueamento térmico (pirólise) do óleo de soja. Os experimentos foram feitos numa faixa de temperatura de 350 a 400°C em um reator de aço inoxidável de 5L, de acordo com o método descrito na literatura.¹³² Para isso, foram adicionados 2 L de óleo vegetal no reator e este foi posteriormente aquecido por uma resistência elétrica externa. A temperatura do processo foi monitorada em dois pontos com termopares calibrados.

O processo de craqueamento se desenvolveu até a temperatura do óleo atingir 350° C, sendo coletada como destilado uma mistura de óleo e água. Concluída a destilação, foram separadas as fases orgânica e aquosa da mistura, utilizando-se um funil de decantação, de acordo com o método ASTM D86.¹³³

Os destilados foram separados em quatro partes, de acordo com as seguintes faixas de temperatura de destilação: (a) $T < 80^\circ\text{C}$; (b) $80^\circ\text{C} \leq T < 140^\circ\text{C}$; (c) $140^\circ\text{C} \leq T < 200^\circ\text{C}$; (d) $200^\circ\text{C} \geq T$ (fração pesada). A fração (d) corresponde àquela com propriedades semelhantes às do diesel de petróleo, e apenas esta foi analisada de acordo com o método ASTM D86.¹³³

3.6– Caracterização do bio-óleo

3.6.1 – Índice de acidez

Para determinar o índice de acidez (IA), foi transferido para um erlenmeyer 1,0 g da amostra, 10,0 g de uma solução 1:1 de tolueno e isopropanol e 3 gotas de solução etanólica de fenolftaleína 1,0 %, segundo o método AOCS Cd3d63.¹³⁴

A mistura do erlenmeyer foi então titulada, realizando-se uma agitação constante, por uma solução etanólica de hidróxido de potássio 0,1 mol L⁻¹ padronizada até o ponto de viragem do indicador. Efetuou-se este ensaio em triplicata e a média dos volumes gastos foi inserida na Equação 01.¹³⁵

$$IA = \frac{V.C.56,1}{m} \quad \text{Eq. (01)}$$

Onde “V” é o volume gasto de titulante; “C” é a concentração do titulante; 56,1 é a massa molecular do KOH; e “m” é a massa de óleo utilizada.

3.6.2 – Densidade

A análise da densidade do óleo foi realizada em triplicata, sendo medida por um densímetro eletrônico Anton Paar (Modelo DMA 35N) em duas temperaturas distintas.

As amostras foram acomodadas em dois banhos térmicos, um mantido a 15° C e outro a 20° C. Após as amostras entrarem em equilíbrio térmico com os banhos, as medidas foram feitas conforme a norma ASTM D4052.¹³⁶

3.6.3 – Viscosidade cinemática

A viscosidade da amostra foi determinada em triplicata por um viscosímetro Herzog (modelo HVB-438), equipado com tubo capilar de ubbelohde e banho térmico, como sugerido pelo método ASTM D 445.¹³⁷

O tempo de escoamento do óleo pelo viscosímetro foi determinado e a viscosidade da amostra foi calculada utilizando-se a Equação 02.¹³⁸

$$\eta = t.C \quad \text{Eq. (02)}$$

Nesta equação, “ η ” (eta) representa a viscosidade, “t” representa o tempo de escoamento pelo viscosímetro em segundos e “C” representa a constante inerente às dimensões do viscosímetro empregado.

3.6.4 – Índice de cetano

Para a determinação do índice de cetano (IC), destilou-se 100 mL da amostra de bio-óleo em um destilador automático Herzog (modelo HDA 627), de acordo com o método ASTM D86.¹³⁹ O equipamento forneceu as temperaturas do processo de destilação, e estas foram anotadas.

De posse das temperaturas a 10, 50 e 90 % do volume do destilado e da densidade da amostra, calculou-se o índice de cetano utilizando a Equação 03. O intervalo aceitável pela ANP para este parâmetro em óleo diesel é de 51 a 54.^{19,140}

$$IC = \{45,2 + (0,0892 \cdot T_{10N}) + T_{50N}[0,131 + (0,901 \cdot B)] + T_{90N}[0,0523 - (0,420 \cdot B)] + 0,00049[(T_{10N})^2 - (T_{90N})^2] + (107,0 \cdot B) + (60,0 \cdot B^2)\} \quad \text{Eq. (03)}$$

Onde:

- ♣ $B = [e^{(-3,5 \cdot DN)}] - 1;$
- ♣ $D =$ Densidade a 15° C, determinada pelo método ASTM D 1298;
- ♣ $DN = D - 0,85;$
- ♣ T_{10}, T_{50} e $T_{90} =$ São as temperaturas a 10, 50 e 90 % de líquido destilado, em °C, corrigidas para pressão barométrica padrão;
- ♣ $T_{10N} = T_{10} - 215;$
- ♣ $T_{50N} = T_{50} - 260;$ e
- ♣ $T_{90N} = T_{90} - 310.$

3.6.5 – Corrosão ao cobre

Em um tubo de ensaio, adicionaram-se 30 mL de bio-óleo e uma lâmina de cobre polida. Em seguida, o frasco foi mantido em banho-maria a uma temperatura de $50,0 \pm 1,0$ °C durante um período de $03 \text{ h} \pm 5 \text{ min}$.

Em seguida, a lâmina de cobre foi retirada do tubo de ensaio e interpretou-se o grau de corrosão, comparando-a com uma placa de referência conforme o método ASTM D130.^{135,141}

3.6.6 – Resíduo de carbono

Para se determinar o resíduo de carbono do bio-óleo de acordo com o método ASTM D189,¹⁴² adicionaram-se 10,0 g da amostra em um cadinho de porcelana previamente pesado. Utilizando um bico de Bunsen, aqueceu-se o cadinho a altas temperaturas até que foi percebida a liberação de fumaça pelo óleo. Neste momento, o bico de Bunsen foi deslocado para a borda do recipiente, o que provocou a ignição dos vapores. Uma vez em combustão, aguardou-se a extinção espontânea da chama alimentada pelos vapores.

Após a extinção da chama, o cadinho foi novamente aquecido utilizando-se o bico de Bunsen até se tornar incandescente, manteve-se nesta situação enquanto havia a liberação de vapores.

Posteriormente, o cadinho foi transferido para um dessecador e aguardou-se o seu resfriamento. Em seguida a massa do resíduo foi medida e então se calculou a porcentagem em relação à massa inicial da amostra.¹³⁵

3.6.7 – Ponto de fulgor

O ponto de fulgor do combustível foi determinado por um equipamento Pensky-Martens manual, conforme método ASTM D93,¹⁴³ que consiste de um copo de bronze de dimensões especificadas, preenchido até uma determinada marca com a amostra a ser testada.

O recipiente é fechado com tampa também com dimensões especificadas, aquecido e agitado a taxas específicas. Uma fonte de chama é direcionada ao interior do copo a intervalos regulares simultaneamente com a interrupção da agitação, até que se perceba a labareda e se registre o ponto de fulgor.¹³⁸

3.7– Procedimentos de preparo de amostras

Alguns testes preliminares na digestão das amostras foram feitos, a fim de otimizar as metodologias e obter melhores resultados. A estratégia de otimização foi baseada na obtenção das amostras completamente digeridas completa, empregando quantidades mínimas de reagentes e o menor tempo possível. No caso da digestão em microondas, variou-se também a potência do equipamento.

Nos procedimentos de digestão, HNO_3 e/ou HCl foram utilizados no início do processo a fim de oxidar e carbonizar a parte menos resistente da matéria orgânica. A desidratação e quebra das cadeias carbônicas foram feitas pela adição de H_2SO_4 . Com o objetivo de oxidar a parte mais resistente da matéria orgânica, HNO_3 e/ou H_2O_2 foram adicionados no final do processo. Todos os reagentes utilizados estavam concentrados.

3.7.1– Digestão assistida por irradiação microondas

A digestão das amostras de combustíveis foram feitas em um forno microondas (Provecto Sistemas Analíticos, modelo DGT 100) de potência máxima 1000 W e capacidade para 12 amostras.

Alíquotas de 0,5 mL das amostras de biodiesel (Bd1, Bd2, Bd3 e Bd4), bio-óleo, gasolina e diesel foram transferidas aos respectivos frascos de digestão. Em seguida, adicionou-se HNO_3 , H_2O_2 e H_2SO_4 de acordo com os procedimentos apresentados na Tabela 06. As amostras foram resfriadas ao final de cada etapa. O volume de cada combustível foi corrigido em função de sua densidade a fim de obter a massa equivalente de cada um. Após a digestão, as amostras foram analisadas em um FAAS.

O programa de aquecimento foi desenvolvido para proporcionar uma ação gradual sobre a amostra, evitando um aquecimento exagerado, que poderia levar a um aumento da pressão interna e a abertura dos frascos de digestão com a perda do material.

Tabela 06- Procedimentos de digestão de biodiesel, bio-óleo, gasolina e diesel em microondas.

Etapa		Reagente	V/mL	t/min	P/W
<i>Biodiesel</i>					
1	(Oxidação parcial)	HNO ₃	5,0	5	550
2	(Oxidação parcial)	H ₂ O ₂	5,0	5	650
3	(Final da digestão)	H ₂ SO ₄	5,0	5	650
<i>Bio-óleo</i>					
1	(Oxidação parcial)	HNO ₃	5,0	15	550
2	(Oxidação parcial)	H ₂ O ₂	5,0	15	650
3	(Carbonização/ oxidação final)	H ₂ SO ₄	5,0	15	650
4	(Final da digestão)	H ₂ O ₂	5,0	15	650
<i>Gasolina</i>					
1	(Final da digestão)	HNO ₃	5,0	1,5	550
<i>Diesel</i>					
1	(Oxidação parcial)	HNO ₃	5,0	5	550
2	(Oxidação parcial)	H ₂ O ₂	5,0	5	650
3	(Final da digestão)	H ₂ SO ₄	5,0	5	650

* V (volume), T (tempo) e P (potência).

3.7.2- Digestão com aquecimento em bloco digestor

A digestão das amostras de combustíveis foi feita em um Bloco digestor Tecnal (modelo DGT 100, 1500 W) e capacidade para 06 tubos de digestão de quartzo.

Alíquotas de 1,0 mL das amostras de biodiesel (Bd1, Bd2, Bd3 e Bd4), bio-óleo, gasolina e diesel foram transferidas aos respectivos tubos de digestão. Em seguida, adicionou-se HNO₃, HCl, H₂O₂ e H₂SO₄ de acordo com os procedimentos apresentados na Tabela 07.

Após a digestão, os tubos foram retirados do bloco digestor, esfriados à temperatura ambiente, e posteriormente as amostras foram analisadas em um FAAS.

Tabela 07- Procedimentos de digestão das amostras de biodiesel, bio-óleo, gasolina e diesel em bloco digestor.

Etapa		Reagente	V/mL	t/h	T/°C
<i>Biodiesel</i>					
1	(Oxidação parcial)	HNO ₃ /HCl (1:3 v:v)	15,0	24	150
2	(Oxidação parcial)	H ₂ O ₂	5,0	5	150
3	(Carbonização)	H ₂ SO ₄	10,0	12	150
4	(Oxidação parcial)	HNO ₃	10,0	6	150
5	(Oxidação final)	H ₂ O ₂	5,0	3	150
<i>Bio-óleo</i>					
1	(Oxidação parcial)	HNO ₃ /HCl (1:3 v:v)	30,0	48	150
2	(Carbonização)	H ₂ SO ₄	10,0	24	200
3	(Oxidação parcial)	H ₂ O ₂	5,0	24	150
4	(Oxidação parcial)	HNO ₃	10,0	24	200
5	(Carbonização)	H ₂ SO ₄	10,0	24	200
6	(Oxidação parcial)	HNO ₃	10,0	24	200
7	(Final da digestão)	H ₂ O ₂	5,0	6	150

<i>Gasolina</i>					
1	(Oxidação parcial)	HNO ₃	20,0	1,5	150
2	(Carbonização)	H ₂ SO ₄	10,0	2,5	150
3	(Final da digestão)	H ₂ O ₂	10,0	2,5	150
<i>Diesel</i>					
1	(Oxidação parcial)	HNO ₃ /HCl (1:3 v:v)	30,0	48	150
2	(Carbonização)	H ₂ SO ₄	10,0	24	150
3	(Oxidação parcial)	H ₂ O ₂	5,0	6	150
4	(Final da digestão)	HNO ₃	10,0	12	150

* V (volume), t (tempo) e T (temperatura).

3.7.3- Digestão assistida por irradiação ultravioleta (UV)

3.7.3.1- Construção do foto-reator

A decomposição dos combustíveis com irradiação UV foi realizada em um foto-reator desenvolvido no laboratório (Figuras 17 e 18). A fonte de irradiação UV utilizada foi uma lâmpada de vapor de mercúrio de 400 W (OSRAM HQL).

O foto-reator foi construído a partir de uma das partes de um armário de madeira para cozinha de 90 cm de altura e 45 cm de largura (Figura 17). Na lateral interna do armário, foi fixado um soquete para lâmpadas de 2,7 cm, onde foi colocada uma lâmpada de vapor de mercúrio sem o bulbo de proteção a 40 cm de altura em relação à parte superior do armário. Foram feitos dois orifícios para a passagem dos cabos elétricos: um na parte inferior para o agitador magnético e outro na parte superior para o reator da lâmpada (Figura 18).

Como as lâmpadas de vapor de mercúrio chegam a temperaturas de aproximadamente 300°C, o sistema possui um ventilador de resfriamento de microcomputador (cooler de 12 V e 2A) na parte traseira do armário, na altura da lâmpada, a fim de impedir o super aquecimento da lâmpada. Além disso,

diversos orifícios foram feitos na prateleira para circulação de ar a fim de evitar o aquecimento do foto-reator e da solução. Na base inferior do armário foi colocado um pequeno agitador magnético para homogeneizar a solução de estudo. A parte interna do armário (atrás da lâmpada) foi forrada com papel alumínio (Figura 18), para evitar a perda de energia (luz UV) no meio e dissipar o calor no interior da foto-reator, promovendo um arrefecimento mais efetivo para o sistema.

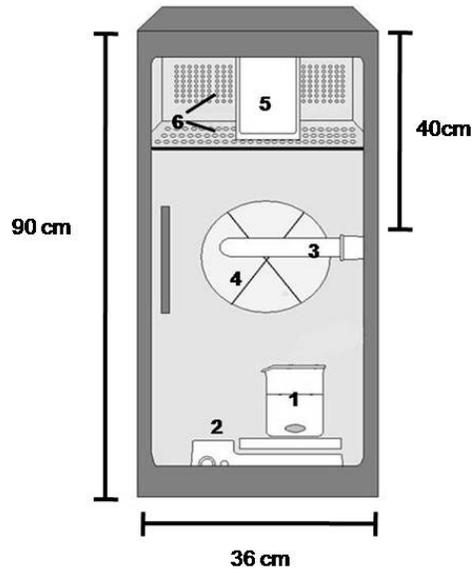


Figura 17- Sistema de foto-digestão: béquer para amostra (1), agitador magnético (2), lâmpada UV (3), cooler (4), reator da lâmpada (5), orifícios de refrigeração (6).



Figura 18- Foto-reator desenvolvido no laboratório.

3.7.3.2- Digestão das amostras no foto-reator

Para cada digestão, foi transferido 1,0 mL de cada amostra de biodiesel (Bd1, Bd2, Bd3 e Bd4), bio-óleo, gasolina e diesel para seu respectivo béquer. Os parâmetros ideais para a digestão por irradiação UV estão apresentados na Tabela 08.

Cada solução ficou sob agitação magnética durante a fotodigestão. A temperatura do sistema foi monitorada durante a reação. A intensidade da irradiação emitida foi monitorada por um medidor de luz ultravioleta digital (Instrutherm UV, modelo MRU-201).

Após a digestão, as amostras foram retiradas do foto reator, esfriadas à temperatura ambiente, e posteriormente analisadas em um FAAS.

Tabela 08- Procedimentos de digestão das amostras de biodiesel, bio-óleo, gasolina e diesel em foto-reator.

Etapa	Reagente	V/mL	t/h	I/w.cm ⁻²
<i>Biodiesel</i>				
1 (Oxidação parcial)	HNO ₃ /HCl (1:3 v:v)	15,0	12	19
2 (Oxidação parcial)	H ₂ O ₂	5,0	3	19
3 (Carbonização)	H ₂ SO ₄	10,0	12	19
4 (Oxidação parcial)	HNO ₃	10,0	6	19
<i>Bio-óleo</i>				
1 (Oxidação parcial)	HNO ₃ /HCl (1:3 v:v)	30,0	24	19
2 (Carbonização)	H ₂ SO ₄	10,0	12	19
3 (Oxidação parcial)	H ₂ O ₂	5,0	6	19
4 (Oxidação parcial)	HNO ₃	10,0	12	19
5 (Final da digestão)	H ₂ O ₂	5,0	6	19
<i>Gasolina</i>				
1 (Oxidação parcial)	HNO ₃ /HCl (1:3 v:v)	30,0	2	19
2 (Final da digestão)	H ₂ O ₂	5,0	1,5	19

<i>Diesel</i>					
1	(Oxidação parcial)	HNO ₃ /HCl (1:3 v:v)	30,0	24	19
2	(Carbonização)	H ₂ SO ₄	10,0	12	19
3	(Oxidação parcial)	H ₂ O ₂	5,0	6	19
4	(Final da digestão)	HNO ₃	10,0	12	19

* V (volume), t (tempo) e I (intensidade da irradiação UV).

3.7.4 – Diluição em solvente orgânico

Empregou-se o método estabelecido pela norma ABNT/NBR 15556 da ANP apenas para análise das amostras de biodiesel. Esse método propõe a determinação direta dos metais (Na, K, Mg e Ca), utilizando soluções padrão orgânicas de 1000 mg/kg, solubilizadas em óleo mineral. As soluções de calibração foram avolumadas com solução 120 g/L de óleo mineral em xileno. As soluções das amostras de biodiesel foram completadas com xileno e o procedimento foi feito em triplicata. As amostras foram analisadas em um FAAS.

3.7.5 – Decomposição por via seca

A decomposição das amostras por via seca de biodiesel, bio-óleo, diesel e gasolina foi feita em um forno mufla (Inova, modelo BRAVAC, 220V). Este procedimento de decomposição foi feito conforme norma técnica ASTM D 4004-06.¹⁴⁴

Uma alíquota de 1,0 mL de amostra foi pesada e colocada em um cadinho. Posteriormente, o cadinho foi inserido no interior do forno tipo mufla, sendo aquecido por 1 hora a 250°C. Após, esse período inicial de aquecimento, a temperatura foi elevada até 600°C, numa faixa de 10°C/min e mantida por 4 horas a fim de degradar toda a matéria orgânica. Os resíduos inorgânicos foram dissolvidos em HNO₃ (1% v/v) e a solução final obtida foi aferida a 25 mL. Posteriormente, esta solução foi analisada em um FAAS.

3.8- Determinação de metais por FAAS

A determinação dos metais dos combustíveis e biocombustíveis foi feita em um espectrômetro de absorção atômica com chama Shimadzu AA 6800/CV-5, no qual a chama utilizada foi a mistura ar/acetileno. O método utilizado foi em todos os métodos de preparo de amostras foi a calibração externa. Exceto para a diluição em solvente orgânico, para todos os outros métodos foi empregado padrões inorgânicos nas determinações dos metais. A Tabela 09 apresenta os comprimentos de onda empregados para cada analito.

Os reagentes utilizados foram de grau analítico e exclusivos para estas análises. As soluções padrão foram preparadas utilizando água desionizada de alta pureza (resistividade 18,2 MΩ/cm) obtida em sistema desionizador marca Millipore®, modelo Milli-Q Plus. Todas as análises foram feitas em triplicata e com o branco analítico.

Tabela 09 – Comprimentos de onda dos metais quantificados por FAAS.

Analito	Comprimento de onda (nm)
Na	589,0
K	766,5
Mg	285,2
Fe	252,3
Cu	324,7
Cr	359,4
Ni	232,0
Zn	213,9

A definição segundo a IUPAC¹⁴⁵ para o limite de óptico detecção (LOD) é a menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectada. Já o limite óptico de quantificação (LOQ) é a menor quantidade do

analito em uma amostra que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas.

Os LOD e LOQ foram determinados matematicamente segundo as recomendações da IUPAC¹⁴⁵ através da relação entre o desvio padrão da amostra (*s*) obtido em 10 medidas sucessivas do branco e o coeficiente angular (*b*) obtida pela linearidade da curva analítica, de acordo com as Equações 04 e 05:

$$LOD = \frac{s \times 3,3}{b} \quad \text{Eq. (04)}$$

$$LOQ = \frac{s \times 10}{b} \quad \text{Eq. (05)}$$

4.0 – *Resultados e Discussão*

4.1 – Caracterização dos biocombustíveis

Biodiesel e bio-óleo são biocombustíveis usados como substitutos do óleo diesel. No entanto, suas estruturas químicas são muito diferentes.

O biodiesel é composto por ésteres obtidos pela reação de transesterificação dos óleos vegetais (triacilglicerídeos) ou esterificação de ácidos graxos. Embora o bio-óleo seja um biocombustível derivado do craqueamento de óleos vegetais, este resulta na formação de hidrocarbonetos com propriedades semelhantes aos dos produtos derivados do petróleo. Desta forma, biodiesel e bio-óleo apresentam propriedades distintas. A Figura 19 mostra as reações de obtenção destes biocombustíveis.

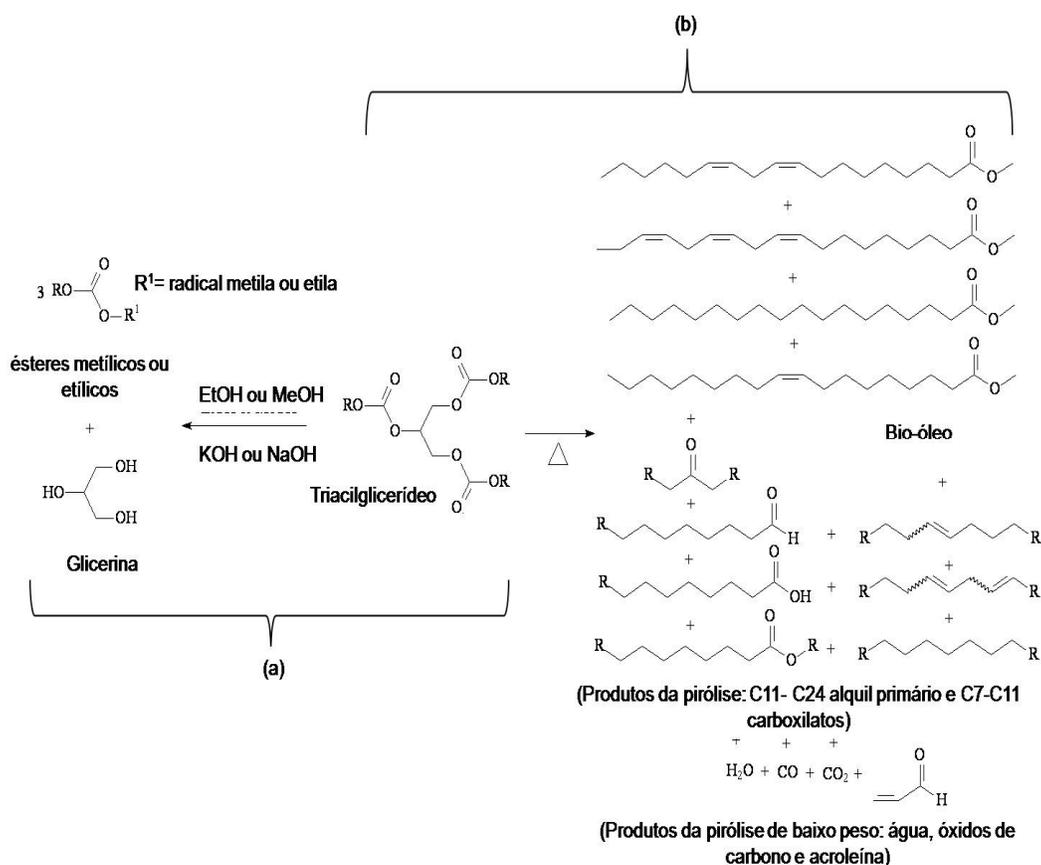


Figura 19- Produção de biodiesel por transesterificação (a) e de bio-óleo por pirólise (b) do óleo vegetal.

Estas diferenças podem ser observadas na determinação de metais nestes biocombustíveis. No biodiesel, os metais podem ser facilmente

quantificados pela diluição deste em solvente orgânico utilizando padrões organometálicos ou pela formação de microemulsões. Porém, o bio-óleo apresenta fases sólidas em solventes orgânicos, o que não permite uma análise confiável por estes métodos simples de preparação da amostra.

4.1.1 – Caracterização do biodiesel

O biodiesel produzido pela metanólise ou etanólise do óleo de soja catalisado por KOH ou NaOH foi quantificado por HPLC. A Tabela 10 apresenta as quantidades de ácidos graxos, monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos, bem como a taxa de conversão do óleo em biodiesel.

Tabela 10- Produtos e rendimentos para os 4 métodos distintos de reação de transesterificação.

	Bd1	Bd2	Bd3	Bd4
<i>Biodiesel (%)</i>	97,58 ± 0,10	94,13 ± 0,22	98,74 ± 0,11	95,12 ± 0,14
<i>Triglicerídeos (%)</i>	0,30 ± 0,08	1,79 ± 0,10	0,22 ± 0,09	1,28 ± 0,11
<i>Diglicerídeos (%)</i>	0,74 ± 0,08	1,21 ± 0,12	0,38 ± 0,08	1,15 ± 0,13
<i>Monoglicerídeos e ácidos graxos (%)</i>	1,38 ± 0,07	2,87 ± 0,07	0,66 ± 0,09	2,45 ± 0,14

Os resultados mostram que a reação de transesterificação do óleo de soja ocorreu como esperado, pois o rendimento da produção de biodiesel foi acima de 94,13% para a amostra Bd2 e 98,74 % para a amostra Bd3.

Esta Tabela também apresenta dados interessantes visto que as amostras Bd1 e Bd3 apresentaram rendimentos superiores às amostras Bd2 e Bd4. Este fato corrobora com os dados da literatura, pois o uso do metanol a propicia uma maior velocidade na reação de transesterificação, facilita a separação biodiesel/glicerina, bem como utiliza menor quantidade de catalisador. Porém, apresenta como desvantagens a elevada toxicidade e obtenção a partir de fontes não-renováveis (petróleo). Contudo, o emprego do

etanol está se tornando popular, pois ele é renovável e muito menos tóxico que o metanol.

4.1.2 – Caracterização do bio-óleo

O bio-óleo (baseado em vários produtos orgânicos e inorgânicos, tais como alquilas C₁₁-C₂₄, carboxilatos C₇-C₁₁, acroleína, CO₂, CO e água (Figura 19) foi obtido a partir do craqueamento térmico do óleo de soja, que é basicamente composto de triglicerídeos, contendo cerca de 30% de ácido oléico e aproximadamente 60 % de ácido linoléico.

Na caracterização do bio-óleo os seguintes parâmetros foram determinados: índice de acidez, densidade, viscosidade cinemática, índice de cetano, corrosão ao cobre, resíduo de carbono e ponto de fulgor. Os resultados obtidos estão na Tabela 11 apresenta os resultados obtidos, bem como os valores exigidos pela ANP para o óleo diesel.

A maioria dos parâmetros desta amostra de bio-óleo se encontram de acordo com as normas da ANP, indicando que bio-óleo produzido apresenta uma boa qualidade. No entanto, o resíduo de carbono encontrado para o bio-óleo (0,51%) foi superior ao valor permitido pela legislação brasileira (0,25%) para o diesel de petróleo.

Tabela 11 – Resultados da caracterização do bio-óleo e valores exigidos pela ANP para o diesel originário do petróleo.

		Bio-óleo	Diesel de petróleo ¹⁹
Índice de acidez (mg KOH/g de óleo)		90,15	---
Destilação automática (°C)	10 %	147,2	Anotar
	50 %	293,1	245-310
	85 %	318,8	370 (max)
	90%	345,2	370 (max)
Resíduo de carbono (%)		0,51	0,25
Índice de cetano		36,7	51 - 54
Corrosão ao cobre		1	1
Densidade 20°C (Kg/m ³)		872,5	820-880
Ponto de fulgor (°C)		64	38 (min)
Viscosidade 40°C (mm ² /s)		4,93	2,0-5,0

4.2 – Análise de biodiesel

4.2.1- Avaliação dos métodos de preparação

A literatura apresenta vários métodos de determinação de metais em combustíveis. Os métodos de preparação mais comuns para gasolina, diesel e biodiesel são baseados em diluição em solvente orgânico utilizando padrões organometálicos. No entanto, estes padrões apresentam elevado custo. Assim, a comparação entre o método de preparo mais usado na literatura para estas amostras com outras metodologias é importante para estabelecer outros procedimentos confiáveis, a fim de ajudar os pesquisadores na determinação de metais nestes combustíveis.

Os métodos de preparação propostos neste trabalho para as amostras de biodiesel foram: análise direta, decomposição por via seca, digestão assistida por microondas, digestão em bloco e digestão assistida por irradiação UV.

Embora a diluição em solvente orgânico seja um procedimento simples e rápido na obtenção da amostra para análise por FAAS (veja procedimento no item 3.7.4), apresenta como grande desvantagem o elevado custo dos padrões organometálicos além do uso de solvente tóxico (neste caso xileno).

A decomposição por via seca é um procedimento simples, uma vez que a amostra é submetida a um aquecimento num forno mufla, não requerendo o uso de oxidantes nem de solventes (veja procedimento no item 3.7.5). Entretanto, a decomposição por via seca em sistema aberto pode acarretar perdas dos analitos pela retenção na superfície do recipiente utilizado para a decomposição das amostras.

Para desenvolver os procedimentos de digestão (em bloco ou em microondas), foi necessário o ajuste de vários parâmetros (tipo e quantidade de ácido, temperatura, tempo, volume de amostra e potência do microondas). Após a otimização destes parâmetros (Tabelas 06 e 07), a determinação dos metais foi feita em FAAS. De acordo com os resultados da Tabela 06, observa-se que o tempo total para a digestão do biodiesel foi muito rápido (15 min), bem como o consumo de reagentes foi pequeno (em comparação com os resultados da digestão em bloco expressos na Tabela 07), facilitando assim o emprego rotineiro deste procedimento em laboratórios. Entretanto, a desvantagem deste método é o custo do forno microondas analítico. Por outro lado, a otimização dos parâmetros da digestão em bloco (Tabela 07) foi complexa e o processo de digestão foi moroso (50h), empregando-se uma grande quantidade de reagentes (muito superior ao consumo da digestão em microondas).

A digestão das amostras de biodiesel tanto em bloco quanto em microondas cessou quando as amostras apresentaram coloração transparente.

4.2.2- Determinação dos metais por FAAS

A partir das vantagens e desvantagens apresentadas por estes métodos de preparação, foi possível estabelecer uma comparação entre eles, como mostra a Tabela 12.

Tabela 12- Determinação de Na, K e Mg em amostras de biodiesel por FAAS empregando 4 métodos de preparo de amostras distintos.

Amostra	Bd1	Bd2	Bd3	Bd4
<i>Diluição em solvente orgânico</i>				
[Na] mg kg ⁻¹	5,30 ± 0,29	26,7 ± 1,57	3,83 ± 0,13	3,81 ± 0,73
[K] mg kg ⁻¹	18,98 ± 0,80	ND*	ND*	ND*
[Mg] mg kg ⁻¹	0,47 ± 0,10	24,88 ± 0,13	0,78 ± 0,20	5,14 ± 0,05
<i>Decomposição por via seca</i>				
[Na] mg kg ⁻¹	3,17 ± 0,37	20,56 ± 2,56	2,81 ± 0,29	2,45 ± 0,53
[K] mg kg ⁻¹	18,11 ± 1,23	ND*	ND*	ND*
[Mg] mg kg ⁻¹	0,36 ± 0,08	14,09 ± 1,54	0,53 ± 0,03	3,51 ± 0,39
<i>Digestão em bloco</i>				
[Na] mg kg ⁻¹	4,29 ± 0,44	25,74 ± 1,88	3,74 ± 0,25	3,35 ± 0,50
[K] mg kg ⁻¹	22,82 ± 1,57	2,98 ± 0,33	ND*	ND*
[Mg] mg kg ⁻¹	0,43 ± 0,11	16,11 ± 0,47	0,63 ± 0,18	4,11 ± 0,10
<i>Digestão assistida por irradiação microondas</i>				
[Na] mg kg ⁻¹	4,27 ± 0,40	26,11 ± 1,43	3,80 ± 0,18	3,20 ± 0,42
[K] mg kg ⁻¹	21,74 ± 1,05	3,07 ± 0,31	ND*	ND*
[Mg] mg kg ⁻¹	0,40 ± 0,08	17,20 ± 0,43	0,70 ± 0,16	4,14 ± 0,05

* N.D. – Não detectado

De acordo com os dados da Tabela 12, observa-se que os métodos da diluição em solvente orgânico, digestão em bloco e em microondas apresentaram resultados bem próximos, mostrando uma coerência entre os mesmos. Entretanto, os resultados da decomposição por via seca estavam mais distantes dos outros métodos, sugerindo, portanto que seu emprego não é o mais adequado no preparo de amostras de biodiesel, visto que a concentração dos analitos não estava em concordância com os outros métodos.

Foi encontrada a presença de Na em todas as amostras de biodiesel por todos os métodos empregados. As amostras Bd1 e Bd2 apresentaram concentrações elevadas de Na (amostras Bd2) e K (amostras Bd1) nos quatro métodos distintos. Estes resultados podem ser explicados devido aos catalisadores utilizados durante o processo de produção do biodiesel, os quais foram KOH para Bd1 e NaOH para Bd2. Entretanto, a presença de sódio na amostra Bd1 em todos os métodos não era esperada, pois catalisador utilizado na síntese desta amostra foi o KOH. Isso indica uma possível contaminação do catalisador KOH por traços de sódio, bem como dos outros reagentes utilizados. Observa-se que a concentração de Na + K nestas amostras estava acima dos limites estabelecidos pela legislação brasileira que é de 5 mg kg^{-1} para Na + K, mostrando que a remoção destes catalisadores não foi muito eficiente. As demais amostras (Bd3 e Bd4) apresentaram baixos teores de Na e K, indicando que o excesso dos catalisadores foi removido com eficiência.

O teor de magnésio das amostras Bd1, Bd2 e Bd3 em todos os métodos foi baixo, sendo que as concentrações encontradas estavam abaixo da concentração máxima permitida pela ANP que é de 5 mg kg^{-1} . Um resultado inesperado a elevada concentração de magnésio encontrada na amostra Bd2, principalmente na diluição em solvente orgânico, que foi muito superior aos outros métodos.

Apesar dos teores de K, Na e Mg encontrados nas amostras obtidas pelo método da decomposição por via seca terem sido os mais baixos (não concordantes com os resultados dos outros métodos), este fato pode estar associado à perda destes analitos por meio de “lixiviação” durante as etapas de evaporação do biocombustível a 250°C e de decomposição da matéria

orgânica a 600°C, visto que o princípio desta metodologia é a calcinação da amostra^{146,147}.

4.3 – Análise de bio-óleo

4.3.1- Avaliação dos métodos de preparação

A literatura apresenta vários métodos de determinação de metais em combustíveis. A análise direta é empregada para determinação de metais em etanol. A formação de microemulsões bem como diluição em solvente orgânico são exemplos de métodos utilizados para o preparo de amostras de gasolina, diesel e biodiesel. Entretanto, o método da diluição é o mais empregado na literatura para estes combustíveis.

Por outro lado, métodos de preparo de amostras de bio-óleo visando a determinação de contaminantes inorgânicos são inexistentes na literatura. Dessa forma, estudos comparativos entre o método de preparo de amostras de combustíveis mais utilizado na literatura com outros métodos são necessários a fim de estabelecer um procedimento de preparo de amostras de bio-óleo, a fim de garantir a viabilidade de seu uso sem a preocupação com os possíveis danos causados aos motores devido a presença de metais.

A análise de bio-óleo obtido pelo craqueamento de óleos vegetais apresenta alguns problemas experimentais tais como a solidificação com o decréscimo da temperatura e a formação de fases sólidas durante a diluição em solventes orgânicos ou durante a preparação da microemulsão. Outra possibilidade é a análise direta, porém este método apresenta alguns problemas como: volatilidade, inflamabilidade e imiscibilidade em água, bem como a instabilidade da chama.

Assim, devido às limitações apresentadas pelos métodos de amostragem direta, diluição em solventes orgânicos e preparação de microemulsões no preparo de bio-óleo, o emprego destes métodos não é viável, pois não gera resultados confiáveis na determinação de metais em bio-óleo. Dessa forma, três métodos distintos de preparo de amostras foram

empregados para a gasolina, bio-óleo e diesel a fim de se estabelecer uma comparação entre os métodos, visando a determinação de metais no bio-óleo.

A digestão das amostras de gasolina, diesel e bio-óleo cessou quando as amostras apresentaram coloração transparente em todos os métodos empregados.

A decomposição por via seca é o método mais simples para o preparo de amostras, no qual a decomposição das amostras orgânicas ocorre através da combustão em um forno mufla. O equipamento empregado é simples e barato. Após a decomposição da amostra, apenas um resíduo inorgânico não volátil é obtido. A desvantagem deste método é a possibilidade de perda de elementos, já discutida anteriormente. O processo de calcinação das amostras durou 5h.

Para desenvolver os procedimentos de digestão via úmida (digestão em bloco ou em microondas), foi necessário o ajuste de vários parâmetros (tipo e quantidade de ácido, temperatura, tempo e potência do microondas). Após a determinação destes parâmetros (Tabelas 06 e 07), a determinação dos metais foi feita em FAAS.

O processo de digestão em bloco é longo e trabalhoso. Mesmo com os parâmetros otimizados (Tabela 07), o tempo de digestão para a gasolina, diesel e bio-óleo foram 5,5; 90 e 174 h, respectivamente. Este método mostrou a dificuldade na decomposição do bio-óleo obtido pela pirólise de óleos vegetais, visto que sua digestão foi mais árdua e muito longa (mais demorada do que para os outros combustíveis). Tal fato sugere que provavelmente este é um dos fatores que explicam a inexistência de artigos na literatura sobre a determinação de metais neste biocombustível. Além disso, devido ao elevado consumo de reagentes associado ao tempo de digestão, o emprego deste método inviabiliza um processo prático e rápido de análise.

A digestão em microondas é mais simples e rápida do que em bloco digestor (Tabelas 06 e 07). A digestão da gasolina ocorreu em apenas 1,5 min, enquanto que o tempo consumido para o diesel foi de 15 min e do bio-óleo de 60 min (Tabela 07). A gasolina apresentou um processo muito mais simples com tempo de digestão e quantidade de reagentes inferiores ao diesel seguido do bio-óleo.

4.3.2- Determinação dos metais por FAAS

Após a preparação destas amostras, os metais foram quantificados em FAAS, conforme os resultados apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Determinação de Fe, Cu, Cr, Zn e Ni em gasolina, diesel e bio-óleo por FAAS empregando 3 métodos de preparo de amostras distintos.

	Fe (mg kg ⁻¹)	Cu (mg kg ⁻¹)	Cr (mg kg ⁻¹)	Zn (mg kg ⁻¹)	Ni (mg kg ⁻¹)
Gasolina					
<i>Decomposição por via seca</i>	3,12 ± 0,60	0,82 ± 0,32	ND [*]	0,41 ± 0,35	1,74 ± 0,35
<i>Digestão em bloco</i>	3,73 ± 0,16	1,00 ± 0,18	ND [*]	0,58 ± 0,17	2,08 ± 0,16
<i>Digestão em microondas</i>	3,51 ± 0,12	1,08 ± 0,12	ND [*]	0,54 ± 0,14	2,06 ± 0,11
Diesel					
<i>Decomposição por via seca</i>	6,88 ± 0,62	0,77 ± 0,30	ND [*]	0,18 ± 0,13	2,11 ± 0,50
<i>Digestão em bloco</i>	7,29 ± 0,22	0,95 ± 0,19	ND [*]	0,28 ± 0,13	2,71 ± 0,15
<i>Digestão em microondas</i>	7,36 ± 0,14	0,92 ± 0,06	ND [*]	0,24 ± 0,07	2,76 ± 0,10
Bio-óleo					
<i>Decomposição por via seca</i>	6,02 ± 0,89	2,84 ± 0,31	0,19 ± 0,11	0,32 ± 0,18	6,04 ± 0,86
<i>Digestão em bloco</i>	6,43 ± 0,18	3,02 ± 0,16	0,15 ± 0,11	0,47 ± 0,15	6,26 ± 0,29
<i>Digestão em microondas</i>	6,38 ± 0,12	3,08 ± 0,10	0,14 ± 0,04	0,44 ± 0,05	6,32 ± 0,22

* N.D. – Não detectado

A Tabela 13 mostra os teores de Fe, Cu, Cr, Zn e Ni encontrados em todos os métodos. As digestões via úmida (em bloco digestor e em microondas) apresentam resultados semelhantes. No entanto, a quantificação destes metais após a decomposição por via seca a apresentaram valores 20% menores do que dos outros métodos de preparação. O baixo teor dos metais observados no método da decomposição por via seca pode estar associado à perda destes analitos durante a etapa da evaporação do biocombustível a 250°C e durante a etapa da decomposição da matéria orgânica a 600°C.^{146,147}

A maioria das análises utilizando digestão e em bloco e em microondas apresentou valores de desvio padrão abaixo de 5%. Entretanto, os valores obtidos pela decomposição por via seca foram mais altos.

Por nenhuma das metodologias empregadas, pode-se determinar alguma concentração de cromo em gasolina e diesel. Porém, foi detectada a presença de uma pequena quantidade de cromo (cerca de $0,15 \text{ mg kg}^{-1}$) na amostra de bio-óleo. A gasolina apresentou teores de Fe, Zn e Ni menores do que os outros combustíveis, e a concentração de Cu encontrada no diesel foi a mais baixa. A concentração de Cu e Ni presentes no bio-óleo foram as mais altas.

É importante ressaltar que a quantidade de metais presente em cada combustível depende do reator e da temperatura do craqueamento.

4.4 – Decomposição de combustíveis por irradiação UV

Embora a diluição direta com solventes orgânicos seja um procedimento atrativo para determinação de metais em combustíveis, sua grande desvantagem é o uso de padrões organometálicos, os quais são caros, relativamente instáveis e voláteis, o que pode provocar uma mudança na concentração do analito, nas soluções estoque e nas soluções padrão, afetando a exatidão dos resultados analíticos.

Dessa forma, o desenvolvimento de outros métodos de preparação para a determinação de metais em combustíveis é de suma importância para oferecer novas opções aos pesquisadores da área. Além disso, o método já estabelecido pela ANP (diluição em solvente orgânico) para o biodiesel não é viável para o bio-óleo.

A análise direta após a diluição do combustível em xileno foi feita apenas para as amostras de biodiesel. Os métodos de decomposição por via seca, digestão em bloco e digestão assistida por irradiação microondas, que são bem estabelecidos na literatura, foram aplicados a todos os combustíveis. Além disso, uma metodologia de digestão assistida por irradiação UV foi desenvolvida como uma nova alternativa para determinação de metais em combustíveis.

Os experimentos apresentados nas Tabelas 06, 07 e 08 confirmam que o método da diluição do biodiesel em xileno é simples e rápido para posterior análise dos metais em FAAS. Porém, como mencionado anteriormente, o custo dos padrões organometálicos é a desvantagem deste método. Além disso, não pode ser aplicado ao bio-óleo. O procedimento de decomposição por via seca é simples e necessita apenas de um forno mufla.

O método de preparação pela digestão em bloco é mais tradicional para análise de metais em matrizes complexas em Química Analítica. Entretanto, é um procedimento demorado e trabalhoso. Após a otimização dos parâmetros já descritos anteriormente, o tempo do processo de digestão foi de 50 h para o biodiesel e 174 h para o bio-óleo (Tabela 07).

Após estabelecidas as melhores condições para a digestão em microondas, o tempo para a decomposição do biodiesel foi de 15 min e para o bio-óleo foi de 60 min (Tabela 06). Em seguida, os metais foram quantificados em um FAAS. A única desvantagem deste método é a necessidade de um forno microondas laboratorial, que apesar de ser comum em laboratórios analíticos, não se trata de um equipamento básico para os pesquisadores da área de combustíveis.

4.4.1- Avaliação do método de preparação

A digestão assistida por irradiação UV é uma nova proposta para o preparo de amostras de combustíveis para análise em FAAS. O fotoreator utilizado neste trabalho (Figura 18) é baseado em materiais de baixo custo, além de ser simples de ser construído. Esta metodologia apresentou as mesmas dificuldades das digestões em bloco e em microondas em relação à otimização dos parâmetros.

O tempo total de digestão do biodiesel (60h), bio-óleo (18h), gasolina (3,5h) e diesel (54h) estão apresentados na Tabela 08. Comparando-se as metodologias de digestão das Tabelas 07 (bloco) e 08 (foto-reator), observa-se que tempo consumido na digestão assistida por irradiação UV para todos os combustíveis foi menor em relação ao do bloco: biodiesel (66%), diesel (60%), gasolina (54%) e bio-óleo (34%). Além disso, o consumo de reagentes na digestão assistida por UV foi relativamente menor em relação ao bloco.

Apesar do tempo da digestão em microondas bem como do consumo de reagentes terem sido bem menor em relação à digestão em foto-reator, o emprego deste primeiro método apresenta como desvantagem a necessidade de um forno microondas laboratorial.

Por outro lado, digestão assistida por irradiação UV é bastante interessante, pois é mais simples, mais rápida e menos trabalhosa do que a digestão em bloco e apresenta um custo mais baixo quando comparada à digestão em microondas.

4.4.2- Determinação dos metais por FAAS

A Tabela 14 apresenta a determinação de Na, K e Mg nas amostras de biodiesel. A quantificação de Fe, Cu, Cr, Zn e Ni nas amostras de gasolina, diesel e bio-óleo estão apresentadas na Tabela 15. A escolha dos metais a serem quantificados é baseada nos contaminantes mais comuns encontrados nestes combustíveis.

O teor dos metais encontrados nas amostras de biodiesel empregando a digestão assistida por irradiação UV (Tabela 14) foi semelhante aos resultados obtidos pela diluição em solvente orgânico, digestão em bloco e em microondas apresentados na Tabela 12. Nenhuma concentração de potássio foi encontrada nas amostras Bd3 e Bd4, sendo este resultado concordante com o esperado, uma vez que estas amostras foram sintetizadas na presença do catalisador NaOH.

Tabela 14- Determinação de Na, K e Mg em amostras de biodiesel por FAAS, empregando a digestão assistida por irradiação UV como método de preparação.

Amostra	Bd1	Bd2	Bd3	Bd4
[Na] mg kg ⁻¹	4,28 ± 0,55	25,96 ± 1,28	3,87 ± 0,23	3,14 ± 0,46
[K] mg kg ⁻¹	22,03 ± 1,22	3,12 ± 0,36	ND*	ND*
[Mg] mg kg ⁻¹	0,38 ± 0,09	17,17 ± 0,48	0,74 ± 0,21	4,09 ± 0,07

* N.D. – Não detectado

A Tabela 15 mostra as concentrações de Fe, Cu, Cr, Zn e Ni encontradas nas amostras de gasolina, diesel e bio-óleo empregando-se a irradiação UV. Os resultados obtidos nesta metodologia estão de acordo com os valores encontrados na digestão em bloco e em microondas (Tabela 13).

Tabela 15- Determinação de Fe, Cu, Cr, Ni e Zn em amostras de gasolina, diesel e bio-óleo por FAAS, empregando a digestão assistida por irradiação UV como método de preparação.

Amostra	Fe (mg kg ⁻¹)	Cu (mg kg ⁻¹)	Cr (mg kg ⁻¹)	Zn (mg kg ⁻¹)	Ni (mg kg ⁻¹)
Gasolina	3,72 ± 0,14	1,07 ± 0,15	ND*	0,57 ± 0,14	2,01 ± 0,13
Diesel	7,24 ± 0,18	0,99 ± 0,09	ND*	0,21 ± 0,09	2,87 ± 0,14
Bio-óleo	6,43 ± 0,15	2,99 ± 0,11	0,14 ± 0,07	0,45 ± 0,08	6,28 ± 0,24

* N.D. – Não detectado

Este estudo demonstrou que o foto-reator construído pode ser utilizado na digestão de amostras de combustíveis, apresentando como vantagens a construção simples e o uso de materiais de fácil aquisição e baixo custo. O emprego da digestão assistida por irradiação UV como método de preparo de amostras de biodiesel e bio-óleo é uma excelente alternativa visando quantificação de metais em biocombustíveis por FAAS, visto que apresentou resultados semelhantes aos métodos mais utilizados na literatura. Além disso, mostrou-se um método promissor para a digestão do bio-óleo tendo em vista a inviabilidade do uso dos métodos da diluição em solvente orgânico ou microemulsão para este biocombustível.

4.5- Limite óptico de detecção e limite óptico de quantificação

Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) foram calculados como descrito no item 3.8 e os valores obtidos estão listados nas Tabelas 16 (biodiesel) e 17 (bio-óleo).

4.5.1- Biodiesel

De acordo com os resultados da Tabela 16, observou-se que os procedimentos de diluição em solvente orgânico, digestão assistida por irradiação microondas e por irradiação UV apresentaram baixos limites de detecção e de quantificação, sendo estes valores semelhantes.

A diluição em solvente orgânico obteve os menores valores de limite de detecção para os analitos Na ($\text{LOD} \leq 0,11 \text{ mg kg}^{-1}$), K ($\text{LOD} \leq 0,09 \text{ mg kg}^{-1}$) e Mg ($\text{LOD} \leq 0,13 \text{ mg kg}^{-1}$), seguidos pela digestão em microondas e em fotoreator.

A partir dos LOD e LOQ apresentados na Tabela 16 e das concentrações de Na, K e Mg listados na Tabela 12, observa-se que a concentração encontrada para a maioria destes metais está acima dos LOD e LOQ para a diluição em solvente orgânica, digestão em bloco, em microondas e em fotoreator.

Os limites ópticos de detecção e de quantificação obtidos pelo método da decomposição por via seca foram superiores a todos os outros métodos: aproximadamente 10 vezes maior em relação aos resultados da digestão em bloco e 02 vezes maior em relação aos demais métodos. A concentração de todos os analitos (Tabela 16) após a calcinação das amostras estava acima dos LOD e da maioria dos LDQs. Dessa forma, Na foi detectado apenas na amostra Bd2 e Mg nas amostras Bd2 e Bd4. Tais observações sugerem que este procedimento não é o mais apropriado para a decomposição de amostras de biodiesel.

Os resultados obtidos pela fotodigestão revelam que este método pode ser aplicado na decomposição de biodiesel em substituição ao procedimento recomendado pela ANP (ABNT NBR 15556) que é a diluição em solvente orgânico, e em ambos o teor dos metais é quantificado por FAAS. Dessa forma, tais observações sugerem uma possível mudança na legislação da ANP visto que a digestão assistida por irradiação UV apresenta menor custo e resultados compatíveis com o método atualmente utilizado.

Tabela 16- Limite Óptico de Detecção e Limite Óptico de Quantificação (LOQ) para determinação de Na, K e Mg por FAAS utilizando 5 métodos de preparação distintos para amostras de biodiesel.

	Na	K	Mg
<i>Diluição em solvente orgânico</i>			
<i>LOD (mg kg⁻¹)</i>	0,11	0,09	0,13
<i>LOQ (mg kg⁻¹)</i>	0,22	0,30	0,39
<i>Decomposição por via seca</i>			
<i>LOD (mg kg⁻¹)</i>	3,32	1,33	1,55
<i>LOQ (mg kg⁻¹)</i>	11,07	4,43	5,17
<i>Digestão em bloco</i>			
<i>LOD (mg kg⁻¹)</i>	0,35	0,37	0,39
<i>LOQ (mg kg⁻¹)</i>	1,17	1,23	1,30
<i>Digestão em microondas</i>			
<i>LOD (mg kg⁻¹)</i>	0,15	0,12	0,14
<i>LOQ (mg kg⁻¹)</i>	0,50	0,40	0,47
<i>Digestão assistida por irradiação UV</i>			
<i>LOD (mg kg⁻¹)</i>	0,17	0,19	0,20
<i>LOQ (mg kg⁻¹)</i>	0,57	0,63	0,67

4.5.2- Bio-óleo

Na análise do bio-óleo, a digestão assistida por microondas apresentou os menores valores de LOD e LOQ para os analitos em estudo Fe (LOD ≤ 0,45 mg kg⁻¹), Cu (LOD ≤ 0,55 mg kg⁻¹), Cr (LOD ≤ 0,54 mg kg⁻¹), Zn (LOD ≤ 0,34 mg kg⁻¹), Ni (LOD ≤ 0,41 mg kg⁻¹). Como os resultados obtidos pela digestão em foto-reator foram próximos aos do microondas, isso indica que este método é uma excelente alternativa para o preparo de amostras de bio-óleo, tendo em vista a dificuldade em se trabalhar com esta matriz. Os limites de detecção e

quantificação encontrados na digestão em bloco foram superiores aos resultados obtidos na digestão em microondas e no foto-reator (aproximadamente 02 vezes maior).

Entretanto, os LOD obtidos pelo método de decomposição por via seca superiores a todos os outros métodos (na faixa de 03 a 05 vezes maior). As concentrações de Cr e Zn (Tabela 13) estavam abaixo dos LDQ encontrados.

Comparando-se os resultados para o bio-óleo (Tabelas 13 e 15) com os respectivos LOD e LDQ (Tabela 17), observa-se que o teor encontrado para a maioria dos analitos estava acima dos LOD e LDQ, e a maioria dos métodos (exceto a decomposição por via seca) apresentaram baixos limites de detecção.

Tabela 17- Limite Óptico de Detecção e Limite Óptico de Quantificação (LOQ) para determinação de Fe, Cu, Cr, Ni e Zn por FAAS utilizando 4 métodos de preparação distintos para análise de bio-óleo.

	Fe	Cu	Cr	Zn	Ni
Decomposição por via seca					
LOD ($mg\ kg^{-1}$)	5,23	2,88	3,45	5,11	5,07
LOQ ($mg\ kg^{-1}$)	17,42	9,59	11,49	17,01	16,88
Digestão em bloco					
LOD ($mg\ kg^{-1}$)	0,86	1,11	0,97	0,94	0,99
LOQ ($mg\ kg^{-1}$)	2,86	3,70	3,23	3,13	3,30
Digestão em microondas					
LOD ($mg\ kg^{-1}$)	0,45	0,55	0,54	0,34	0,41
LOQ ($mg\ kg^{-1}$)	1,50	1,83	1,80	1,13	1,37
Digestão assistida por irradiação UV					
LOD ($mg\ kg^{-1}$)	0,57	0,83	0,66	0,48	0,72
LOQ ($mg\ kg^{-1}$)	1,90	2,76	2,20	1,60	2,39

5.0 – Conclusão

As amostras de biodiesel e bio-óleo produzidas a partir de óleo de soja por transesterificação (biodiesel) e craqueamento térmico (bio-óleo), foram caracterizadas de acordo com as metodologias estabelecidas pela ANP. Os parâmetros analisados apresentaram uma concordância com os padrões exigidos para o biodiesel e diesel derivado do petróleo.

Os resultados obtidos sugerem que a determinação dos principais contaminantes inorgânicos presentes em biodiesel (Na, K e Mg) e em bio-óleo (Fe, Cu, Cr, Zn e Ni) pode ser feita por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), empregando-se cinco métodos distintos de preparo de amostras. Esta técnica apresenta vantagens econômicas (baixo custo) em relação às técnicas ETAAS, ICP AES e ICP MS.

Todos os métodos de preparo empregados na análise das amostras de biodiesel apresentaram limites de detecção abaixo dos valores permitidos pela norma brasileira (NBR 15556) da Agência Nacional do Petróleo (ANP).

A decomposição por via seca é um método interessante devido a sua simplicidade e não requerer o uso de reagentes na calcinação da amostra. Porém, a concentração de metais encontradas neste procedimento foi menor do que os outros métodos, além de apresentar limites de detecção e de quantificação acima de todos os outros métodos empregados.

Os resultados da digestão em bloco foram satisfatórios, mas a decomposição das amostras de biocombustíveis foi lenta e muito trabalhosa.

Os métodos baseados na diluição em solvente orgânico e digestão em microondas apresentaram resultados semelhantes para o biodiesel, bem como limites de detecção e de quantificação menores do que os outros métodos.

A digestão assistida por irradiação microondas apresenta como vantagens a ausência de solventes orgânicos tóxicos e a possibilidade de empregar padrões inorgânicos nas determinações dos metais. Além disso, o tempo de digestão para as amostras foi menor bem como o consumo de reagentes frente à digestão em bloco. Entretanto, sua desvantagem é o custo do forno microondas analítico. Os resultados deste procedimento apresentaram baixos limites de detecção e de quantificação.

Os resultados da digestão do biodiesel e bio-óleo assistida por irradiação UV foram coerentes com outros métodos já estabelecidos (diluição em solvente orgânico, digestão em bloco e em microondas) e os limites de detecção e de

quantificação foram semelhantes a estes métodos. Este procedimento apresenta como vantagens a facilidade em relação à digestão em bloco, um custo mais baixo quando comparado à digestão em microondas, além de evitar o uso de solventes tóxicos e padrões organometálicos.

O método de digestão assistida por irradiação UV desenvolvido neste trabalho é uma alternativa elegante para o tratamento de amostras de biodiesel e bio-óleo, permitindo que pesquisadores que não possuam um forno microondas laboratorial possam empregá-la visando a determinação de metais nestes biocombustíveis por FAAS.

Desta forma, a comparação entre o método desenvolvido neste trabalho (fotodigestão) com os outros métodos pode contribuir para estabelecer e/ou propor uma normatização mais adequada e de menor custo para controle de qualidade de metais em biodiesel, e propor um método para determinação de metais em bio-óleo visto ainda não existe dados na literatura nem legislação vigente para este biocombustível.

6.0 – Perspectivas Futuras

- Determinação do carbono orgânico total (TOC) a fim de se avaliar a eficiência dos processos de decomposição das amostras;
- Realização de teste de recuperação dos metais;
- Aplicação do Teste de Médias e Análise de Variâncias para estabelecer diferenças entre valores com níveis de significância estabelecidos;
- Aplicação da Análise de Clusters para avaliar as semelhanças entre os métodos de preparo de amostras por meio da construção de dendogramas a partir dos limites ópticos de detecção e de quantificação.

7.0 – Referências Bibliográficas

1. Korn, M. G. A.; dos Santos, D. S. S.; Welz, B.; Vale, M. G. R.; Teixeira, A. P.; Lima, D. C.; Ferreira, S. L. C.; *Talanta* **2007**, 73, 1.
2. Naik, S. N.; Goud, V. V.; Rout, P. K.; Dalai, A. K. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2010**, 14, 578.
3. Venturini, O. J.; Escobar, J. C.; Lora, E. S.; Yanez, E. E.; Castillo, E. E.; Almazan, O.; *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2009**, 13, 1275.
4. IEA. International Energy Agency. *CO₂ emissions from fuel combustion*. Paris: OECD, **2010**.
5. IEA. International Energy Agency. *Key Energy Statistics*. Paris: OECD, **2008**.
6. IEA. International Energy Agency. *World Energy Outlook*. Paris: OECD, **2009**.
7. Demirbas, A.; *Appl. Energy* **2009**, 86, 108.
8. Zecca, A.; Chiari, L.; *Energy Policy* **2010**, 38, 1.
9. Demirbas, M. F.; Balat, Mustafa.; *Energy Conversion Manage.* **2006**, 47, 2371.
10. Bilen, K.; Ozyurt, O.; Bakirci, K.; Karsli, S.; Erdogan, S.; Yilmaz, M.; Comakli, O.; *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2008**, 12, 1529.
11. Mukhopadhyay, K.; Forssell, O.; *Ecological Economics* **2005**, 55, 235.
12. Agarwal, A. K.; *Progress Energy Combustion Sci.* **2007**, 33, 233.
13. Shahid, E. M.; Jamal, Y.; *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2008**, 12, 2484.
14. Demirbas, A.; *Energy Conversion Manage.* **2009**, 50, 2239.
15. Demirbas, M. F.; Balat, M.; Balat, H.; *Energy Conversion Manage.* **2009**, 50, 1746.
16. Teixeira, L. S. G.; Rocha R. B. S.; Sobrinho, E. V.; Guimarães, P.R.B.; Pontes, L. A. M.; Teixeira, J. S. R.; *Talanta* **2007**, 72, 1073.
17. Teixeira, L. S. G.; Souza, J. C.; dos Santos, H. C.; Pontes, L. A. M.; Guimarães, P. R. B.; Sobrinho, E. V.; Vianna, R. F.; *Fuel Process. Technol.* **2007**, 88, 73.
18. Takeshita, E. V.; Rezende, R. V. P.; de Souza, S. M. A. G. U.; de Souza, A. A. U.; *Fuel* **2008**, 87, 2168.
19. <http://www.anp.gov.br/leg/legislacao.asp>, accessed in November 2010.

20. Sant'Ana, F. W.; Santelli, R. E.; Cassella, A. R.; Cassella, R. J.; *J. Hazard. Mater.* **2007**, *149*, 67.
21. <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/diesel/diesel-combustivel.htm>, accessed in November 2010.
22. <http://www.anp.gov.br/?pg=14685>, accessed in November 2010.
23. Demirbas A.; *Energy Conversion Manage.* **2008**, *49*, 2106.
24. Rodrigues, J. P. M. *Sc. Thesis*, Universidade de Brasília, Brazil, 2007.
25. Huber, G. W.; Iborra, S.; Coma, A. *Chem.; Rev.* **2006**, *106*, 4044.
26. Knothe, Gerard; Krahl, J.; Gerpen, J. V.; *Manual de biodiesel*; São Paulo: Edgard Blucher, 2000.
27. Demirbas, A.; *Energy Conversion Manage.* **2008**, *49*, 125.
28. Georgogianni, K. G.; Katsoulidis, A. K.; Pomonis, P. J.; Manos, G.; Kontominas, M. G.; *Fuel Process. Technol.* **2009**, *90*, 1016.
29. Soriano, N. U.; Venditti, R.; Argyropoulos, D. S.; *Fuel* **2009**, *88*, 81.
30. Avellaneda, F.; Salvadó, J.; *Fuel Process. Technol.* **2011**, *92*, 83.
31. Caetano, C. S.; Guerreiro, L.; Fonseca, I. M.; Ramos, A. M.; Vital, J.; *Appl. Catal., A* **2009**, *359*, 41.
32. Oliveira, J. F. G.; Lucena, I. L.; Saboya, R. M. A.; Rodrigues, M. L.; *Renewable Energy* **2010**, *35*, 2581.
33. Georgogianni, K. G.; Katsoulidis, A. K.; Pomonis, P. J.; Manos, G.; Kontominas, M. G.; *Fuel Process. Technol.* **2010**, *91*, 1005.
34. Sharma, B. K.; Suarez, P. A. Z.; Perez, J. M.; Erhan, S. Z.; *Fuel Process. Technol.* **2009**, *90*, 1265.
35. Arpa, O.; Yumrutaş, R.; Argunhan, Z.; *Fuel Process. Technol.* **2010**, *91*, 1241.
36. Arpa, O.; Yumrutaş, R.; Demirbas, A.; *Appl. Energy* **2010**, *87*, 122.
37. Santos, A. L. F.; Martins, D. U.; Iha, O. K.; Ribeiro, R. A. M.; Quirino, R. L.; Suarez, P. A. Z.; *Bioresour. Technol.* **2010**, *101*, 6157.
38. MME, Ministério das Minas e Energia. Plano Decenal de Energia-2008-2017. Disponível em <http://www.mme.gov.br/mme/galerias/arquivos/publicacoes/ben/arquivos/ben_2007/BEN_2007.pdf> accessed in November 2010.

39. MME, Ministério das Minas e Energia. Balanço Energético Nacional 2010. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br>> accessed in November 2010.
40. Parente, E. J. S.; *Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado*, Fortaleza: Tecbio, 2003.
41. Pousa, Gabriela P. A. G.; Santos, A. L. F.; Suarez, P. A. Z.; *Energy Policy*, **2007**, 35, 5393.
42. ANP. **Portaria nº 255 de 15 de dezembro de 2003**. Disponível em: <http://www.perkinelmer.com.br/downloads/biodisel/ANP%20Portaria%20255_2003.pdf> accessed in November 2010.
43. Pinto, A. C.; Guarieiro, L. L. N.; Rezende, M. J. C.; Ribeiro, N. M.; Torres, E. A.; Lopes, W. A.; Pereira, P. A.; de Andrade, J. B.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, 16, 1313.
44. Rinaldi R.; Garcia, C.; Marciniuk, L. L.; Rossi, A. V.; Schuchardt, U.; *Quim. Nova* **2007**, 30, 1374.
45. Suarez, P. A. Z.; Meneghetti, S. M. P.; *Quim. Nova* **2007**, 30, 2068.
46. Shahid, E. M.; Jamal, Y.; *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2008**, 12, 2484.
47. Parente, E. J. S.; *Br PI 8007957*, **1980**.
48. Torres, E. A.; Chirinos, H. D.; Alves, C. T.; Santos, D. C.; *Bahia Análise & Dados* **2006**, 16, 89.
49. Costa, A. C.; Aranda, D. A. G.; *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2010**, 14, 3041.
50. Meher, L. C.; SAGAR, D.V.; NAIK, S. N.; *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2006**, 10, 248.
51. Marchetti, J. M. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2007**, 11, 1300.
52. Kawashima, A.; Matsubara, K.; Honda, K.; *Bioresour. Technol.* **2008**, 99, 3439.
53. Demirbas, A.; *Energy Conversion Manage.* **2009**, 50, 14.
54. Bridgwater, A. V.; *Chem. Eng. J.* **2003**, 91, 87.
55. Lima, D. G.; Soares, V. C. D.; Ribeiro, E. B.; Carvalho, D. A.; Cardoso, E. C. V.; Rassi, F. C.; Rubima, J. C.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2004**, 71, 987.
56. Doll, K. M.; Sharma, B. K.; Suarez, P. A. Z.; Erhan, S. Z.; *Energy Fuels* **2008**, 22, 2061.

57. Dermibas, A. *Energy Conversion Manage.* **2000**, *41*, 633.
58. Ramadhas, A. S.; Jayaraj, S.; Muraleedharan, C.; *Renewable Energy* **2004**, *29*, 727.
59. Agarwal, A. K.; *Progress Energy Combustion Sci.* **2007**, *33*, 233.
60. Qi, Z.; Jie, C.; Tiejun, W.; Ying, X.; *Energy Conversion Manage.* **2007**, *48*, 87.
61. Ali, Y.; Hanna, M. A.; *Bioresour. Technol.* **1994**, *50*, 153.
62. Singh, S. P.; Singh D.; *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2010**, *14*, 200.
63. http://www.mme.gov.br/spg/galerias/arquivos/publicacoes/boletim_mensal_combustiveis_renovaveis/Boletim_DCR_nx_033_-_setembro_de_2010.pdf, accessed in November 2010.
64. Saint'Pierre, T.; Aucélio, R. Q.; Curtius A. J.; *Microchem. J.* **2003**, *75*, 59.
65. Castro, G. R.; Oliveira, J. D.; Alcântara, I. L.; Roldan, P. S.; Padilha, C. C. F.; Prado, A. G. S.; Padilha, P. M.; *Sep. Sci. Technol.* **2007**, *42*, 1325.
66. Waynic, J. A. K.; *Energy Fuels* **2001**, *15*, 1325.
67. Roldan, P. S.; Alcântara, I. L.; Padilha, C. C. F.; Padilha, P. M.; *Fuel* **2005**, *84*, 305.
68. Teixeira, L. S. G.; Souza, J. C.; Santos dos, H. C.; Pontes, L. A. M.; Guimarães, P. R. B.; Sobrinho, E. V.; Vianna, R. F.; *Fuel Process. Technol.* **2007**, *88*, 73.
69. Takeuchi, R. M.; Santos, A. L.; Padilha, P. M.; Stradiotto, N. R.; *Talanta* **2007**, *71*, 771.
70. Takeuchi, R. M.; Santos, A. L.; Padilha, P. M.; Stradiotto, N. R.; *Anal. Chim. Acta.* **2007**, *584*, 295.
71. Saint'Pierre, L. F.; Dias, S. M.; Maia, A. J.; *Spectrochim. Acta, Part B* **2004**, *59*, 551.
72. Aucélio, R. Q.; Doyle, A.; Pizzorno, B. S.; Tristão, M. L. B.; Campos, R. C.; *Microchem. J.* **2004**, *78*, 21.
73. Brandão, G. P.; de Campos, R. C.; de Castro, E. V. R.; de Jesus, H. C.; *Spectrochim. Acta, Part B* **2008**, *63*, 880.
74. Dittert, I. M.; Silva, J. S. A.; Araujo, R. G. O.; *Spectrochim. Acta, Part B* **2009**, *64*, 537.

75. Edlund, M.; Visser, H.; Heitland, P.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2002**, *17*, 232.
76. Adamczyk, D.; Cyganski, A.; *Chem. Anal.* **2004**, *49*, 317.
77. Chaves, E. S.; Saint’Pierre, T. D.; dos Santos, E. J.; Tormen, L.; Bascuñana, V. L. A. F.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2008**, *19*, 856.
78. de Oliveira, A. P.; Villa, R. D.; Antunes, K.C. P.; de Magalhães, A. A.; *Fuel* **2009**, *88*, 764.
79. de Souza, R. M.; Leocádio, L. G.; da Silveira, C. L. P.; *Anal. Lett.* **2008**, *41*, 1615.
80. de Jesus, A.; Zmozinski, A. V.; Barbará, J. A.; Vale, M.G. R.; Silva, M. M.; *Energy Fuels* **2010**, *24*, 2109.
81. Lobo, F. A.; Goveia, D.; Rosa, A. H.; Oliveira, A. P.; Pereira Filho, E. R.; *Fuel* **2009**, *88*, 1907.
82. Saint’Pierre, T. D.; Tormen, L.; Frescura, V. L. A.; Curtius, A. J.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2006**, *21*, 1340.
83. Anselmia, A.; Tittarellia, P.; Katskov, D. A.; *Spectrochim. Acta, Part B* **2002**, *57*, 403.
84. Oliveira, A. P.; Gomes Neto, J. A.; Moraes, M.; Lima, E. C.; *At. Spectrosc.* **2002**, *23*, 190.
85. Woods, G. D.; Fryer, F. I.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2007**, *389*, 753.
86. Duyck C.; Miekeley, N.; da Silveira, C. L. P.; Aucélio, R. Q.; Campos R. C.; Grinberg, P.; Brandão, G. P.; *Spectrochim. Acta, Part B* **2007**, *62*, 939.
87. dos Santos, E. J.; Herrmann A. B.; Chaves, E. S.; Vechiatto, W. D.; Curtius, A. J.; *J. Anal. Atom. Spectrom.* **2007**, *22*, 1300.
88. Jesus, A.; Silva, M. M.; Vale, M. G. R.; *Talanta* **2008**, *74*, 1378.
89. Resolução ANP, Nº 7 de 19/03/2008 – DOU 20/03/2008. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. accessed in November 2010.
90. Amais, R. S.; Garcia, E. E.; Monteiro, M. R.; Nogueira; A. R. A.; Nóbrega, J. A.; *Microchem. J.* **2010**, *96*, 146.
91. Danielsson, I.; Lindman, B. *Colloids Surf.,B* **1981**, *3*, 391.
92. Dantas, T. N. C.; Neto, A. A. D.; Moura, M. C. P. A.; Neto, E. L. B.; Forte, K. R.; Leite, R. H. L. *Water Res.* **2003**, *37*, 2709.

93. Aranda, P. R.; Pacheco, Pablo H.; Olsina, R. A.; Martinez, L. D. *J. Anal. At. Spectrom.* **2009**, *24*, 1441.
94. Prado, A. G. S.; Pescara, I. C.; Evangelista S. M.; Holanda, M. S.; Andrade, R. D.; Suarez, P. A. Z.; Zara, L. F. *Talanta*, in press.
95. Oliveira, E. J. *Braz. Chem. Soc.* **2003**, *14*, 174.
96. Krug, F. J.; *Métodos de preparo de amostras*. Piracicaba: Ed. Francisco José Krug, 2008.
97. Anderson, R.; *Sample Pretreatment and Separation. Analytical Chemistry by Open Learning*, Chichester: John Wiley, 1991.
98. Kingston, H. M; Haswell, S.; *Introduction to microwave sample preparation: theory and practice*, Washington: ACS Professional Reference Book, 1988.
99. Santelli, R. E.; Arruda, M. A. Z. *Quim. Nova* **1997**, *20*, 6.
100. Kokot, S.; King, G.; Massart, D. L.; *Anal. Chim. Acta* **1992**, *259*, 267.
101. Nóbrega, J. A. *Spectrochim. Acta* **2002**, *57*, 1855.
102. Richter, E. M.; do Lago, C. L.; Angnes. L.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 862.
103. de Oliveira, E.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, *14*, 174.
104. Melo, L. C. A.; Silva, C. A.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 556.
105. Wondimu, T.; Goessler, W.; Irgolic, K. J.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **2000**, *367*, 35.
106. Costa, L. M.; Silva, F. V.; Gouveia, S. T.; *Spectrochim. Acta, Part B* **2001**, *56*, 1981.
107. Munoz, R. A. A.; Silva, C. S.; Correia, P. R. M.; *Microchim. Acta* **2005**, *149*, 199.
108. Bressani, F. A.; Silva, H. O.; Nóbrega, J. A.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 1210.
109. Sant'Ana, F. W.; Santelli, R. E.; Cassella, A. R. ; Cassella, R. J.; *J. Hazard. Mater.* **2007**, *149*, 67.
110. Pereira, J. S. F.; Moraes, D. P.; Antes, F. G.; Diehl, L. O.; *Microchem. J.* **2010**, *96*, 4.
111. Korn, M. G. A.; Santos, D. C. M. B.; Guida, M. A. B.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 2278.

112. Armstrong, F. A. J.; Williams, P. M.; Strickland, D. H.; *Nature* **1966**, *211*, 481.
113. Golimowski, J.; Golimowska, K.; *Anal. Chim. Acta* **1996**, *325*, 111.
114. Aguiar, M. A. S.; Márquez, K. S. G.; Gutz, I. G. R.; *Electroanalysis* **2000**, *12*, 742.
115. de Carvalho, L. M.; Spengler, C.; Garmatz, J. C.; do Nascimento, P. C.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 1336.
116. Cavicchioli, A.; Gutz Gutz, I. G. R.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 913.
117. Sodré, F. F.; Peralta-Zamora, P. G.; Grassi, M. T.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 695.
118. Achterberg, E. P.; Braungardt, C. B.; Sandford, R. C.; Worsfold, P. J.; *Anal. Chim. Acta* **2001**, *440*, 27
119. Augelli, M. A.; Munoz, R. A. A.; Richter, E. M.; Junior, A. G.; Angnes, L.; *Electroanalysis* **2005**, *17*, 755.
120. Cavicchioli, A.; Gutz, I. G. R.; *Anal. Chim. Acta* **2001**, *445*, 127.
121. Achterberg, E. P.; Braungardt, C. B.; Sandford, R. C.; Worsfold, P. J.; *Anal. Chim. Acta* **2001**, *440*, 27.
122. Monticelli, D.; Carugati, G.; Castelletti, A.; Recchia, S.; Dossi, C.; *Microchem. J.* **2010**, *95*, 158.
123. dos Santos, A. C. V. ; Masini, J. C.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, *20*, 1800.
124. Reyes, M. N. M.; Campos, R. C. *Spectrochim. Acta, Part B* **2005**, *60*, 615.
125. de Souza, R. M.; Meliande, A. L. S.; da Silveira , C. L. P.; Aucélio, R. Q.; *Microchem. J.* **2006**, *82*, 137.
126. Miskolczi, N.; Bartha, L.; Halmosc , P.; *Talanta* **2006**, *69*, 776.
127. Chaves, E. S.; dos Santos, E. J.; Araújo, R. G. O.; Oliveira, J. V.; Frescura, V. L. A.; Curtius, A. J.; *Microchem. J.* **2010**, *96*, 71.
128. Amais, R. S.; Garcia, E. E.; Monteiro, M. R.; Nogueira, A. R. A.; Nóbrega, J. A.; *Microchem. J.* **2010**, *96*, 146.
129. Santelli, R. E.; Bezerra, M. A.; Freire, A. S.; *Fuel* **2008**, *87*, 1617.
130. Brandão, G. P.; Campos, R. C.; Luna, A. S.; *Spectrochim. Acta, Part B* **2005**, *60*, 625.

131. Faria, E. A.; Ramalho, H. F.; Marques, J. S.; Suarez, P. A. Z.; Prado, A. G. S.; *Appl. Catal., A* **2008**, 338, 72.
132. Lima, D. G.; Soares, V.C.D.; Carvalho, D. A.; Rassi, F. C.; Mundim, K. C.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2004**, 71, 987.
133. ASTM D86 – Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure. American Standard Test Methods. 2005.
134. AOCS - American Oil Chemists' Society. *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society*. Champaign, **1993**.
135. Rodrigues, J. P.; *M.Sc. Thesis*, Universidade de Brasília, Brazil, 2007.
136. ASTM D4052 – Standard Test Method for Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter. *American Standard Test Methods*. **2002**.
137. ASTM D445 – Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids. *American Standard Test Methods*. **2004**.
138. Ribeiro, E. B.; *M.Sc. Thesis*, Universidade de Brasília, Brazil, 2006.
139. ASTM D86 – Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure. *American Standard Test Methods*. **2005**.
140. ASTM D613 – Standard Test Method for Cetane Number of Diesel Fuel Oil. *American Standard Test Methods*. **2003**.
141. ASTM D130 – Standard Test Method for Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Tarnish Test. *American Standard Test Methods*. **2000**.
142. ASTM D 189 – Standard Test Method for Conradson Carbon Residue of Petroleum Products. *American Standard Test Methods*. **2005**.
143. ASTM D93 – Standard Test Methods for Flash-Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester. *American Standard Test Methods*. **2002**.
144. ASTM D4004–Standard Test Methods for Rubber –Determination of Metals Content by Flame Atomic Absorption (AAS) Analysis. *American Standard Test Methods*. **2006**.
145. Thompson, M.; Stephen, L. R.; Wood, R.; *Pure Appl. Chem.* **2002**, 74, 835.
146. Bock, R.; *A handbook of decomposition in Analytical Chemistry*; Glasgow: International Textbook, 1979.
147. Coco, F.; Ceccon, L.; Ciruolo, L.; Novelli, V.; *Food Control* **2003**, 14, 53.