

AVALIAÇÃO DE MÉTODOS DE SOLUBILIZAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS EM GLICERINA PROVENIENTE DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR TÉCNICAS DE ESPECTROMETRIA ATÔMICA**Caroline D. Clasen, Meibel T. Lisboa, Ane Martiele T. P. Pinto, Anderson S. Ribeiro e Mariana A. Vieira***

Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Campus Capão do Leão, 96160-000 Capão do Leão – RS, Brasil

Recebido em 03/07/2014; aceito em 16/09/2014; publicado na web em 24/10/2014

EVALUATION BY ATOMIC SPECTROMETRY OF SOLUBILIZATION METHODS FOR THE DETERMINATION OF METALS IN GLYCERIN FROM BIODIESEL PRODUCTION. This paper describes the evaluation of simple and fast solubilization methods for the determination of Ca, Mg, and K in glycerin samples from biodiesel production by atomic spectrometry. The solubilization in water was compared with two other methods: solubilization in formic acid and solubilization in ethanol. Using solubilization in water, determination of the three analytes was possible; the values of limits of detection for Ca, K, Mg were 0.31, 0.06, and 0.16 mg kg⁻¹, respectively. Because no adequate reference material was available, the accuracy was evaluated by assessing the recoveries tests with both solubilization methods; the evaluation ranged from 90% to 115%, with values of relative standard deviation >8%, indicating good accuracy of the measure. Four crude glycerin samples obtained from biodiesel plants of Rio Grande do Sul were analyzed after treatment with the different methods of solubilization, and the obtained results of Ca, Mg, and K concentration were in agreement with the values obtained from both solubilization methods. Therefore, solubilization in water is concluded to be a simpler, faster, and viable method for sample preparation of glycerin.

Keywords: crude glycerin; methods of solubilization; atomic spectrometry; metals ions.

INTRODUÇÃO

Com o esgotamento das fontes naturais de energia, especialmente energia fóssil que não é renovável e que possui utilização bastante abrangente desde os combustíveis automotivos, produtos químicos até o plástico, houve um grande interesse em desenvolver tecnologias que permitam utilizar fontes de energia renováveis e ecologicamente corretas. Atualmente, a principal forma de obtenção de energia se dá por meio da combustão de derivados do petróleo, carvão e gás natural.¹

A utilização de biodiesel como combustível tem se destacado, visto que ele tem apresentado um potencial promissor no mundo inteiro como fonte de energia renovável.² Este biocombustível pode ser utilizado como substituto do óleo diesel convencional, porém possui características bem diferentes. Por ser biodegradável, não tóxico e apresentar baixa emissão de poluentes, recebe assim o título de “combustível ecológico”.³

Geralmente, o processo mais utilizado para a produção de biodiesel envolve a transesterificação de ácidos graxos presentes em óleos vegetais ou gorduras de origem animal, em meio alcoólico, originando ésteres e glicerina. Na reação, um catalisador é utilizado para aumentar a velocidade da reação e também o rendimento.^{4,5} A estequiometria geralmente consiste em 3 mols de álcool para 1 mol de triglicerídeo, mas na prática um excesso de álcool é utilizado para aumentar o rendimento na formação de ésteres.⁶

A Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, estabeleceu a obrigatoriedade da adição de um percentual mínimo de biodiesel ao óleo diesel comercializado no Brasil, iniciando com um percentual de 2% em volume a partir de 2008 (B2).⁷ Em 2010, conforme a Resolução do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) nº 6 de 2009, o biodiesel passou a ser adicionado ao óleo diesel na proporção de 5% (B5).⁸ O B5 comercializado nos postos de combustíveis só pode ser usado em motores a diesel como caminhões, ônibus, etc. Neste ano (2014), foi estabelecido um novo aumento na adição ao diesel,

de 5% para 6% (B6), a partir de 1º de julho e de 6% para 7% (B7), a partir de 1º de novembro. Espera-se chegar a 10% (B10) até o ano de 2020, no entanto, esta previsão ainda está em discussão pelos órgãos regulamentadores.⁹ Devido a estes fatos, ocorreu um aumento na produção de biodiesel e, conseqüentemente, um aumento na produção da glicerina, já que cerca de 10% do produto formado na reação de obtenção deste biocombustível é a glicerina, também conhecida como glicerol.² Para atender à demanda interna de biodiesel com a adição obrigatória de 5% ao diesel comum, o Brasil produzia ao redor de 3,0 milhões de toneladas do biocombustível por ano, gerando quase 300 mil toneladas de glicerina.

A glicerina pode ser utilizada em diversas áreas, e o seu uso na indústria de cosméticos, medicamentos e alimentos tem crescido nos últimos anos. No entanto, a sua utilização nesses setores é condicionada ao grau de pureza, que deve estar usualmente acima de 95%. Além disso, a glicerina oriunda do processo de produção do biodiesel é cotada com valores cerca de três vezes menor que a glicerina bidistilada e em média 500 vezes inferior à glicerina farmacêutica, as quais apresentam maior grau de pureza.¹⁰

Devido a estes fatos, aplicações da glicerina com menor grau de pureza têm sido estudadas, de forma a agregar valor a esta matéria prima disponível em grande quantidade. Dentre as várias aplicações que têm sido buscadas, destaca-se a produção de éteres de glicerina que ao serem adicionados ao óleo diesel podem melhorar a eficiência da combustão e reduzir emissões de fuligem, gases poluentes, óxidos de carbono e compostos carbonílicos. A produção de biogás e etanol por meio de vias biotecnológicas também tem sido alvo de pesquisas.¹¹⁻¹⁵

No Brasil, o Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA) autorizou no ano de 2010 o uso da glicerina bruta oriunda do processo de produção do biodiesel como insumo para alimentação animal, preconizando níveis mínimos e máximos de alguns componentes (mínimo de 80% de glicerina bruta, máximo de 13% de umidade e máximo de 150 ppm de metanol). Também recomendou apresentar na embalagem a quantidade dos metais Na ou K presente devido às altas concentrações esperadas destes metais, proveniente

*e-mail: maryanavieira@hotmail.com

da utilização de catalisadores básicos na produção do biodiesel.¹⁶ A glicerina é um coproduto que possui alto valor energético, podendo contribuir favoravelmente em dietas para animais. Por seu sabor adocicado é aceita naturalmente e é facilmente miscível com outros elementos da ração (farelos, grãos moídos, etc.).¹⁷

No entanto, as impurezas presentes na glicerina bruta que podem impedir a sua aplicação em alguns setores industriais geralmente são incorporadas durante o processo de produção do biodiesel ou originadas dos catalisadores, álcool e ácidos graxos empregados.^{18,19} Os contaminantes inorgânicos, principalmente os metais, são um dos principais fatores que podem influenciar em todo o processo produtivo do biodiesel, principalmente na qualidade do produto final e, conseqüentemente, do coproduto glicerina que absorve grande parte desta contaminação.²⁰ Desta forma, buscando um aprimoramento do controle de qualidade no que se refere aos contaminantes inorgânicos metálicos presentes em amostras de glicerina, faz-se necessário realizar o desenvolvimento de metodologias analíticas simples para determinar a concentração em que estes se encontram, de forma a avaliar e direcionar o seu potencial uso nas diferentes aplicações, além de certificar a qualidade em termos de pureza do coproduto glicerina e colaborar com a sustentabilidade.

As técnicas de Espectrometria Atômica já são bastante conhecidas e difundidas e possuem adequada sensibilidade para a determinação de metais em uma variedade de amostras, como as de biocombustíveis.²¹ A maioria dos procedimentos analíticos necessita que a amostra esteja em estado líquido para a introdução em um instrumento de análise. Dependendo da natureza da amostra e de suas características físicas, muitas vezes é requerido um preparo de amostra mais rigoroso, tais como a digestão ácida que emprega uma instrumentação que nem sempre é disponível em todos os laboratórios de pesquisa. Alternativamente, as amostras também podem ser preparadas por uma simples diluição utilizando solventes adequados. Desta forma, a instrumentação analítica é mais simples e uma quantidade maior de amostras podem ser preparadas em uma única etapa.

Neste contexto, o trabalho teve como objetivo principal o desenvolvimento de métodos analíticos simples para a determinação de Ca, Mg e K em amostras de glicerina oriundas do processo de produção do biodiesel usando técnicas de Espectrometria Atômica (FAES e F AAS). A ênfase maior foi na etapa de preparo de amostras, na qual diluições com diferentes solventes (água e etanol) e a solubilização com o reagente ácido fórmico foram avaliados.

PARTE EXPERIMENTAL

Instrumentação

Todas as medições foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica com chama da Perkin Elmer AAnalyst 200 (Shelton, CT, EUA), equipado com lâmpada de deutério para correção do sinal de fundo e lâmpadas de cátodo oco Perkin Elmer (Shelton, CT, EUA) para cada analito. Os parâmetros instrumentais utilizados seguiram as recomendações do fabricante e são mostrados na Tabela 1. As amostras foram pesadas em uma balança analítica Ohaus Adventurer modelo AR 2140 com resolução de 0,1 mg e tara máxima de 210 g.

Materiais, reagentes e amostras

Os reagentes utilizados em todos os experimentos foram de grau analítico. Água desionizada foi obtida através de um sistema Direct-Q 3 de purificação (Millipore Corporation, Bedford, USA) com resistividade de 18,3 MΩ cm. Ácido fórmico 85% v/v (Vetec) e álcool etílico absoluto 99,5% v/v (Synth) foram destilados em um destilador de quartzo MA-075 (Marconi, Piracicaba, SP, Brasil)

Tabela 1. Parâmetros instrumentais para determinação de Ca e Mg por FAES e K por F AAS

Parâmetro	Ca	Mg	K
Comprimento de onda (nm)	422,7	285,2	766,5
Fenda espectral (nm)	0,6	1,05	0,45
Corrente da lâmpada (mA)	6	10	-
Vazão de ar (L min ⁻¹)	10	10	10
Vazão de acetileno (L min ⁻¹)	2,7	2,5	2,5

e um sistema de destilação comum, respectivamente. O tampão espectroscópico de cloreto de cério e lantânio - padrão Schinkel (Fluka, Buchs, Alemanha) contendo 100 g/L de La e 10 g/L de CsCl foi utilizado. Para as curvas analíticas, foram preparadas soluções padrão em meio aquoso de Ca, Mg e K por diluição das respectivas soluções estoque contendo 1000 mg L⁻¹ (Fluka, Buchs, Alemanha) de cada analito com água desionizada e diluídas com os diferentes solventes utilizados: água desionizada, ácido fórmico e etanol. Para as análises foram utilizadas duas amostras de gliceras comerciais com diferentes grau de pureza (85%, Merck e 99,5% Synth) e quatro amostras de glicerina bruta, que foram disponibilizadas por indústrias produtoras de biodiesel do estado do Rio Grande do Sul.

Preparo das amostras

As amostras de glicerina foram submetidas a três diferentes procedimentos de solubilização, que serão descritos a seguir. Os procedimentos 2 e 3 foram utilizados para verificar a exatidão do método usando a solubilização com água.

Procedimento 1: Solubilização com água

Aproximadamente 1,0 g de amostra de glicerina foi pesado diretamente em tubos graduados de polipropileno de 50 mL, seguidos da adição de 0,10% (m/v) de LaCl₃ e o volume final de 50 mL foi completado com água desionizada. Para as determinações de Ca e Mg, as curvas analíticas foram preparadas em água. Para o K foi necessário utilizar a curva preparada na presença de matriz, como será discutido posteriormente. Antes de cada medida instrumental, a solução foi agitada manualmente para uma completa homogeneização.

Procedimento 2: Solubilização em ácido fórmico

Pesou-se aproximadamente 0,5 g de amostra de glicerina diretamente em tubos graduados de polipropileno de 14 mL, seguidos da adição de 4 mL de ácido fórmico e 0,50% (m/v) de LaCl₃ para determinação de Ca e 0,25% (m/v) de LaCl₃ para determinação de Mg. O volume final de 10 mL foi completado com água desionizada. Ao final, a concentração de ácido fórmico foi de 34% (v/v). Para as curvas analíticas, os padrões foram preparados em meio de ácido fórmico 34% (v/v) e adicionou-se 0,5 g de glicerina purificada de base, de modo a simular a viscosidade da matriz da amostra.

Procedimento 3: Solubilização em etanol

Aproximadamente 0,5 g de amostra de glicerina foi pesado diretamente em tubos graduados de polipropileno de 14 mL e adicionados 0,05% (m/v) de LaCl₃, o volume final de 10 mL foi completado com álcool etílico absoluto. Para o K a curva analítica foi preparada na presença de matriz, como será discutido posteriormente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estudos de solubilização

Apesar das amostras de glicerina bruta, em geral, possuírem um

aspecto viscoso e uma coloração amarela escura, possuem uma boa solubilidade em água e outros solventes, como o etanol.²² Em estudos preliminares realizados foi verificado que as amostras são insolúveis em metanol e parcialmente solúveis em n-propanol. Desta forma, optou-se em utilizar a solubilização em água como o procedimento de preparo de amostra de modo a obter um método simples e rápido para a determinação de metais como Ca, Mg e K em amostras de glicerina bruta oriundas do processo de produção do biodiesel. Os resultados obtidos foram comparados com a solubilização em etanol (apenas para K) e também com a solubilização em ácido fórmico (para Ca e Mg).

Alcoois de cadeia curta têm sido utilizados com sucesso no preparo de amostras, para posterior determinação de metais. Algumas vantagens de utilizar o etanol como diluente é a sua solubilidade em água, a qual permite o uso de padrões aquosos para a calibração e a facilidade de purificação deste solvente, reduzindo consideravelmente os riscos de contaminação da amostra.^{23,24} Para o procedimento usando o etanol, as amostras foram solubilizadas diretamente neste solvente.

Quando o ácido fórmico foi utilizado, foi necessário avaliar qual a melhor concentração a ser utilizada para a solubilização. O ácido fórmico, também conhecido como ácido metanóico, cuja fórmula é HCOOH, é incolor, tem ponto de ebulição de 101 °C, solubiliza-se em qualquer proporção em água e tem sido utilizado em química analítica para a solubilização de amostras biológicas e de biodiesel.^{25,26} A Figura 1 apresenta os resultados obtidos para Ca e Mg em experimentos nos quais foi acompanhado o sinal de absorvância na amostra de glicerina bruta A com adição de padrão e no padrão aquoso.

De acordo com os resultados apresentados pode-se observar que, para o Ca, aumentando a concentração de HCOOH na solução contendo a amostra, ocorreu um considerável aumento no sinal analítico em toda a faixa de concentração estudada, enquanto o sinal manteve-se estável na presença do padrão aquoso. Para o Mg observou-se uma maior influência no sinal analítico na presença do padrão aquoso e, na solução contendo a amostra, não foi observada grande variação. Com 17% (v/v) já foi possível alcançar o sinal máximo de absorvância para a faixa de concentração estudada, mas de modo a utilizar a mesma concentração de HCOOH para a determinação dos dois analitos e sem ocasionar perda na sensibilidade, optou-se em usar no preparo da amostra o volume de 4 mL, que corresponde à concentração final de 34% (v/v) de HCOOH.

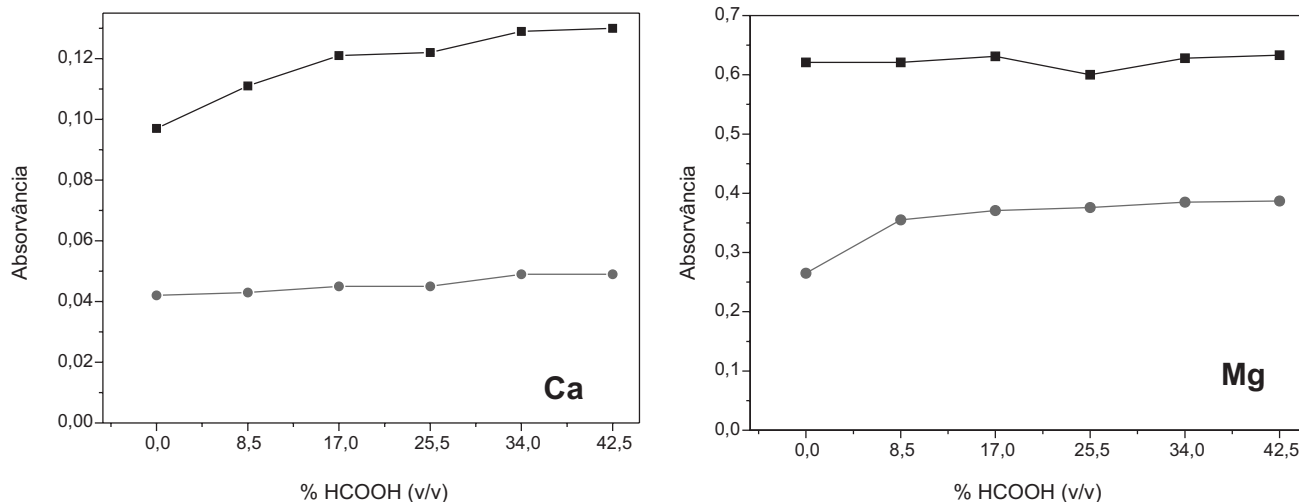


Figura 1. Efeito da concentração de HCOOH no sinal de absorvância. (—■—) Glicerina bruta A contendo 0,75 mg L⁻¹ de Ca e 0,3 mg L⁻¹ de Mg e (—●—) Padrão aquoso contendo 0,75 mg L⁻¹ de Ca e 0,3 mg L⁻¹ de Mg

Efeito da concentração do tampão de ionização

Interferência de ionização ocorre quando a temperatura da chama é muito alta para a determinação do analito de interesse e, por isso, tem energia suficiente para levá-lo além do seu estado atômico neutro e produzir uma fração significativa de íons, acarretando na diminuição da absorção da radiação, fazendo com que o número de átomos no estado fundamental seja menor, o que resulta em uma diminuição no sinal de analítico. A interferência resultante da ionização é frequentemente minimizada por meio da adição de um elemento facilmente ionizável, tal como o Cs, Li e o La, utilizados como supressores de ionização.

Para as determinações de Ca e Mg por F AAS e K por F AES utilizando a chama do tipo ar-acetileno, foi realizado um estudo de otimização da concentração necessária do tampão de LaCl₃/CsCl para cada procedimento de solubilização utilizado. O efeito da concentração do tampão, nas amostras e no padrão aquoso, pode ser observado nas Figuras 2, 3 e 4. As concentrações na solução estão expressas de acordo com a concentração de LaCl₃ na solução tampão.

Quando foi utilizado o procedimento de solubilização com água (Figura 2), apenas para o Ca foi observado que a presença do tampão de ionização apresentou maior influência no sinal de absorvância, indicando possivelmente a interferência. Foi observado que a partir de 0,10% (m/v) o sinal de absorvância para amostra e padrão não sofreram grandes variações, não justificando assim o uso de concentrações maiores de tampão. Já para o Mg e K, em ambos os meios, não foi observada influência significativa no sinal na presença do tampão. Sendo assim, a concentração escolhida para a determinação de Ca, Mg e K usando a solubilização em água foi de 0,10% (m/v) de LaCl₃.

Para a solubilização em etanol (Figura 3), apenas para o K foi avaliado o efeito do tampão de ionização e o mesmo não apresentou influência significativa no sinal de emissão. A concentração de 0,05% (m/v) de LaCl₃ foi escolhida para as determinações de K utilizando a solubilização com etanol.

Quando a solubilização em HCOOH foi utilizada (Figura 4), por meio dos resultados demonstrados pode-se observar que os analitos Ca e Mg apresentaram comportamento semelhante aos resultados obtidos com a solubilização em água, sendo que a maior influência foi observada no sinal analítico do Ca, que na presença de 0,50% (m/v) de LaCl₃ apresentou um sinal de absorvância maior para a amostra

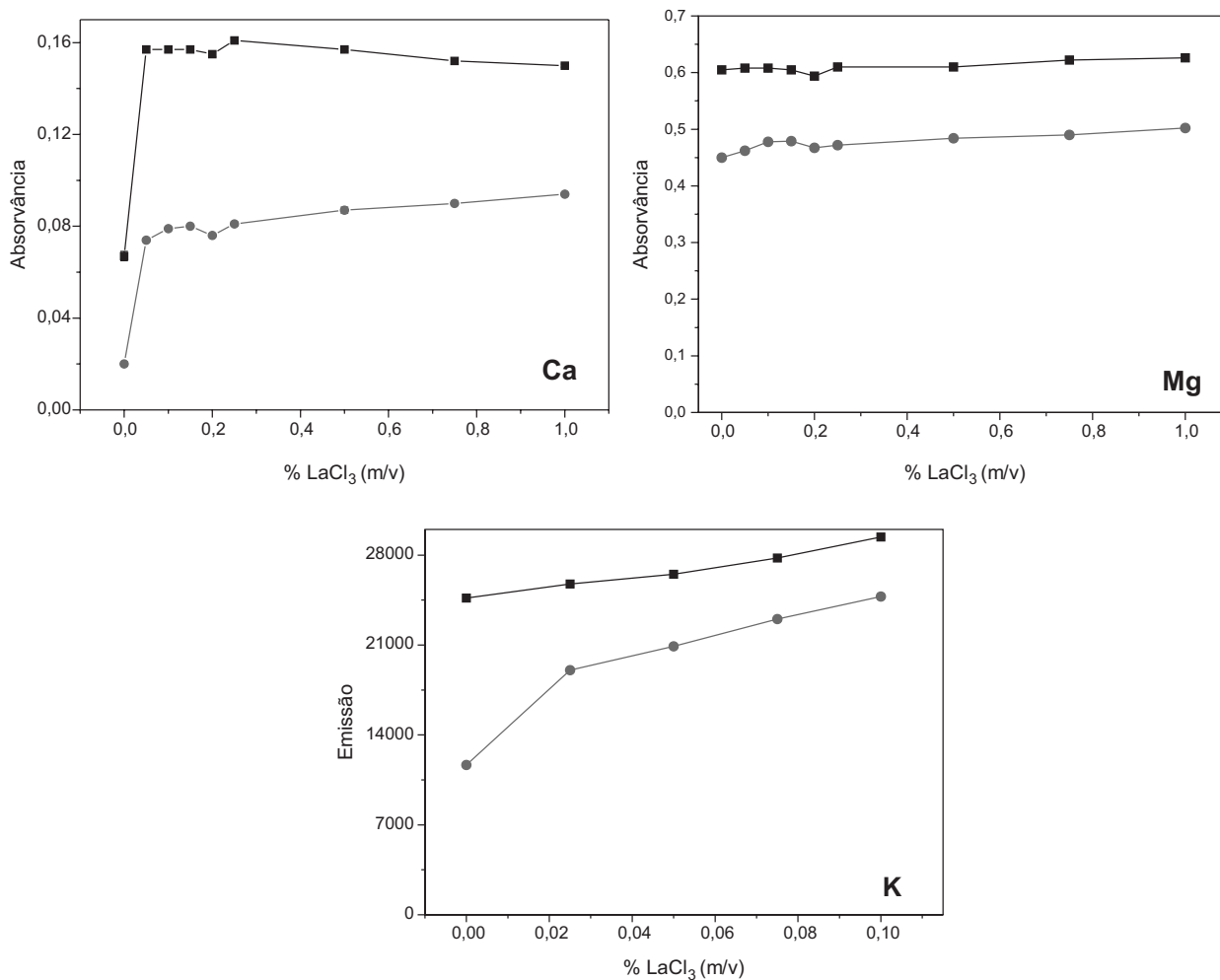


Figura 2. Efeito da concentração do tampão de ionização LaCl_3 no sinal de absorvância e emissão (—■—) Glicerina bruta A solubilizada em água contendo $0,75 \text{ mg L}^{-1}$ de Ca, $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ de Mg e $0,6 \text{ mg L}^{-1}$ de K e (—●—) Padrão aquoso contendo $0,75 \text{ mg L}^{-1}$ de Ca, $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ de Mg e $0,6 \text{ mg L}^{-1}$ de K

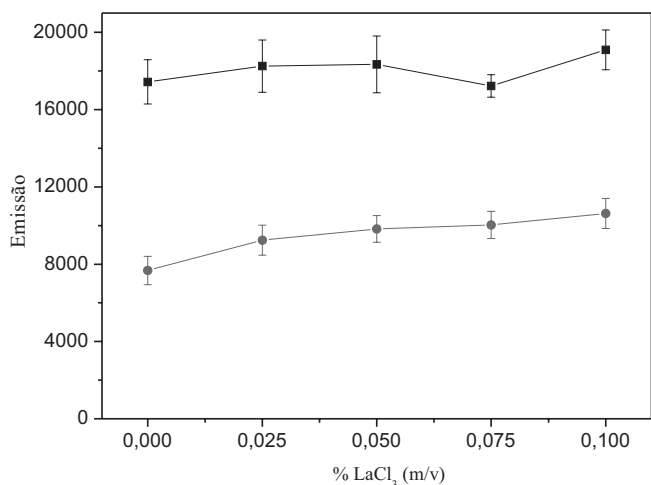


Figura 3. Efeito da concentração do tampão de ionização LaCl_3 no sinal de emissão (—■—) Glicerina bruta A solubilizada em etanol contendo $0,6 \text{ mg L}^{-1}$ de K e (—●—) Solução padrão em etanol contendo $0,6 \text{ mg L}^{-1}$ de K

e o padrão, sendo assim a concentração escolhida para a sua determinação. No entanto, para o Mg, a presença do tampão apresentou menor influência no sinal de absorvância. A concentração de 0,25% (m/v) de LaCl_3 foi escolhida para a determinação de Mg em glicerina utilizando o ácido fórmico.

Influência da matriz

Em técnicas como a FAAS e a FAES podem ocorrer interferências de matriz (interferências físicas) que afetam o sinal analítico. Estas interferências são devidas principalmente pelas características físico-químicas da amostra (viscosidade, tensão superficial, etc.) e podem apresentar maior influência no processo de nebulização pneumática.²⁷ Experimentalmente, são observadas pelas diferenças encontradas nos perfis das curvas analíticas. Desta forma, neste trabalho, de modo a avaliar se este tipo de interferência está ocorrendo nos diferentes métodos de solubilização estudados, preparam-se curvas analíticas em cada solvente utilizado e na presença da amostra e observaram-se as diferenças nos valores das inclinações das curvas analíticas.

Na Tabela 2 são apresentados os valores de inclinações obtidos para as curvas de adição do analito em amostras de glicerina bruta com diferentes viscosidades (A, B e D) e em gliceras purificadas (1 e 2), utilizando a solubilização com água. As curvas de adição foram preparadas com padrões aquosos inorgânicos de Ca, Mg e K que foram adicionados nas amostras e as concentrações utilizadas foram as mesmas da curva de calibração correspondente a cada elemento.

Os resultados apresentados na Tabela 2 demonstram que a diferença entre as inclinações para as diferentes curvas de Ca e Mg é pequena, mas não se pode afirmar que não existe diferença significativa, pois não foram aplicados testes estatísticos devido a não haver disponível quantidade suficiente de glicerina bruta para a realização de replicatas da curva de adição ($n=3$). Desta forma, optou-se por

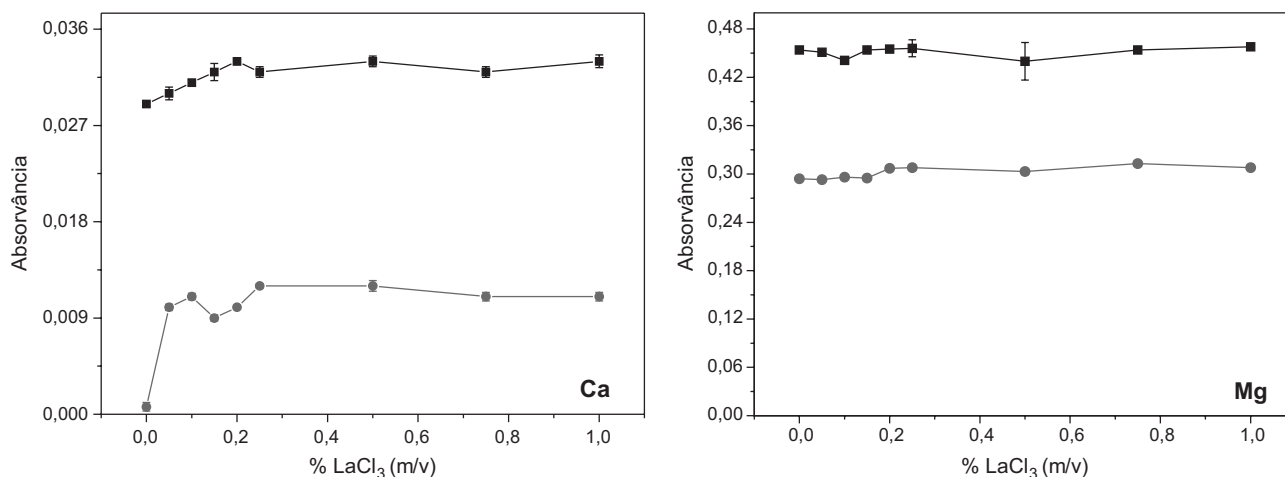


Figura 4. Efeito da concentração do tampão de ionização LaCl_3 no sinal de absorvância de Ca e Mg (—■—) Glicerina bruta A solubilizada em HCCOH contendo $0,75 \text{ mg L}^{-1}$ de Ca e $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ de Mg e (—●—) Padrão aquoso em HCOOH contendo $0,75 \text{ mg L}^{-1}$ de Ca e $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ de Mg

Tabela 2. Inclinações das curvas de adição do analito em amostras de glicerina bruta e purificada, para Ca e Mg por F AAS e K por F AES utilizando a solubilização com água

Glicerina	Inclinação (L mg^{-1})		
	Ca ^a	Mg ^a	K ^b
1	0,155	1,343	15674
2	0,145	1,352	15436
A	0,147	1,272	14397
B	0,129	1,301	11360
D	0,137	1,295	14071
Calibração Externa*	0,143	1,289	15077

*em meio aquoso. ^acurvas obtidas pelo sinal de absorvância; ^bcurvas obtidas pelo sinal de emissão.

utilizar a calibração externa com padrões em meio aquoso para estes dois analitos, sem prejudicar as análises. Para o K, como houve uma diferença maior entre os valores de inclinação das curvas, optou-se por utilizar a calibração em meio da amostra. Os valores obtidos para as inclinações das curvas de adição do analito K e calibração externa para os estudos envolvendo a solubilização em etanol são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Inclinações das curvas de adição do analito em amostras de glicerina bruta e purificada para K por F AES utilizando a solubilização com etanol

Glicerina	Inclinação (L mg^{-1})
1	28054
2	27846
A	13701
B	9836
D	16752
Calibração Externa*	27992

*em meio de etanol.

De acordo com os valores de inclinação das curvas apresentados, observa-se que os mesmos são diferentes entre si, o que evidencia um efeito de matriz nesta condição para o K. Estas diferenças são promovidas pela solubilização das amostras em diferentes solventes, os quais afetam a viscosidade das soluções e, conseqüentemente, a

taxa de aspiração da amostra para a chama. As taxas de aspiração das soluções de amostras solubilizadas nos diferentes meios foram determinadas e os valores obtidos são apresentados na Tabela 1S (MS). Desta forma, a curva de calibração externa para K foi preparada com padrões aquosos em etanol e na presença da amostra, de modo a aproximar as viscosidades e as taxas de aspiração entre as soluções e reduzir esta interferência.

Na Tabela 4 estão apresentados os valores obtidos de inclinações das curvas usando a solubilização com HCOOH . As curvas de adição foram preparadas pela adição de volumes adequados de padrões aquosos inorgânicos de Ca e Mg nas amostras de glicerina. Os resultados apresentados demonstram que a diferença entre os valores de inclinação obtidos em diferentes curvas de adição para as amostra é pequena, mas conforme descrito anteriormente, não foram aplicados testes estatísticos quando avaliada a influência da matriz. Desta forma, optou-se em utilizar a calibração em meio da matriz (amostra 1) para as determinações de Ca e Mg usando a solubilização com HCOOH .

Tabela 4. Inclinações das curvas de adição do analito em amostras de glicerina bruta e purificada para Ca e Mg por F AAS utilizando a solubilização com HCOOH

Glicerina	Inclinação (L mg^{-1})	
	Ca	Mg
1	0,109	1,144
2	0,113	1,144
A	0,101	1,027
B	0,107	1,177
D	0,103	1,077
Calibração Externa*	0,120	1,183

*em meio de ácido fórmico.

Estabilidade dos analitos

Uma parte importante de um procedimento de análise é que os analitos em soluções de amostra e de calibração mantenham-se estáveis durante pelo menos algumas horas logo após o preparo, de modo que a análise possa ser realizada sem a perda de sinal.^{24,25} Logo, a avaliação da estabilidade dos analitos em um procedimento de preparo da amostra é uma etapa essencial para posterior aplicação do método em análise de rotina.

A estabilidade dos analitos (Ca, Mg e K) usando a solubilização com água foi avaliada durante um período de 4 h, com intervalos de leituras de aproximadamente 1 h e, para os metais que se mantiveram estáveis durante este período, também foi realizada uma leitura após 24 h. Para fins de comparação também foram monitoradas as intensidades dos sinais analíticos para soluções aquosas com adição das mesmas concentrações feitas nas amostras. O efeito da estabilidade no sinal analítico pode ser observado na Figura 1S. Conforme os resultados demonstrados, pode-se concluir que a solubilização das amostras de glicerina em água proporcionou uma boa estabilidade para os analitos Mg e K, que permaneceram estáveis durante o período de 24 h. Como para o Ca as soluções se mantiveram estáveis por apenas 3 h após o preparo, a análise deve ser feita neste período. Os resultados obtidos para os três elementos foram satisfatórios do ponto de vista analítico. Para a solubilização em ácido fórmico, um comportamento semelhante foi observado para os analitos Ca e Mg, como é apresentado na Figura 2S.

Por último, foi avaliada a estabilidade do analito K nas amostras solubilizadas em etanol e o efeito no sinal de emissão pode ser observado na Figura 3S. A avaliação da estabilidade foi realizada durante um período de 4 h, com intervalos de aproximadamente 1 h e, como o analito se manteve estável, também foi realizada uma leitura após 24 h.

Os resultados obtidos demonstram um comportamento aparentemente estável durante o período de 24 h, mas como as leituras com intervalos de 1 h durante 3 h apresentaram algumas oscilações, para o K em etanol também foi apresentado os resultados com leituras de 30 min neste período, o que demonstrou que não houve grande variação neste intervalo de leituras. Desta forma, pode-se concluir que o K permaneceu estável em solução durante 24 h.

Parâmetros de mérito

A Tabela 5 apresenta os parâmetros de mérito obtidos para a análise de amostras de glicerina por FAAS (Ca e Mg) e FAES (K), após solubilização em água e também para as análises utilizando os métodos de comparação, solubilização em ácido fórmico e solubilização em etanol. As curvas utilizadas para obtenção destes parâmetros foram preparadas de acordo com os resultados obtidos na avaliação de influência da matriz para cada procedimento.

A faixa de trabalho utilizada para todos os analitos mostrou-se adequada para os métodos propostos, já que o limite superior para cada analito não ultrapassou o indicado pelo fabricante para a técnica e os limites inferiores estão todos acima dos limites de quantificação obtidos. Os métodos apresentaram também uma boa faixa linear

de trabalho considerando as técnicas utilizadas e os coeficientes de correlação linear (R) foram maiores que 0,99.

Os limites de detecção e quantificação nos três métodos foram calculados sendo 3 ou 10 vezes o desvio padrão do branco dividido pela inclinação da curva de calibração e os valores encontrados mostraram-se adequados para quantificação de metais em glicerina, considerando que ainda não existe uma especificação para este coproduto. O método de solubilização com água apresentou melhores limites de detecção. A sensibilidade do método de solubilização em água foi similar àquela obtida pelos métodos de comparação (solubilização em HCOOH ou etanol) para os três analitos (Ca, Mg e K).

Para avaliação da exatidão dos métodos de solubilização empregados foram realizados testes de adição e recuperação, em três níveis de concentração para cada analito. As adições foram realizadas em quatro amostras, uma glicerina purificada (1), e três amostras de glicerina bruta, (A, C e D). Os valores adicionados e as concentrações medidas estão apresentados na Tabela 6. As recuperações variaram de 90 a 115%, indicando boa exatidão dos métodos de solubilização avaliados e os valores de desvio padrão relativo (RSD) foram menores que 8%, demonstrando assim uma boa precisão.

Aplicação analítica

Depois de estabelecidas as melhores condições de análise, 4 amostras de glicerina bruta foram analisadas. As concentrações de Ca, Mg e K encontradas após a solubilização com água, HCOOH ou etanol são apresentadas na Tabela 7, juntamente com seus respectivos desvios padrões, para comparação dos resultados obtidos entre ambos os métodos.

Para a avaliação da exatidão dos resultados fornecidos pelo método de solubilização em água, os valores de concentração obtidos em cada replicata por este e pelos outros métodos de solubilização (HCOOH e etanol) foram submetidos ao teste t de *Student* pareado com nível de confiança de 95%, que indicou que não existe diferença significativa entre resultados fornecidos por ambos os métodos de solubilização avaliados, demonstrando novamente a boa exatidão. Os valores de RSD foram menores que 8,9%, demonstrando uma precisão adequada dos métodos de solubilização.

A quantidade dos analitos Ca, Mg e K variaram entre as amostras e isto se deve ao tipo de matéria prima e reagentes utilizados na produção do biodiesel. Ca e K apresentaram concentrações expressivas e este tipo de informação é relevante quando utilizada a glicerina bruta na aplicação de novos produtos.

Tabela 5. Parâmetros de mérito para determinação de Ca, Mg e K em amostras de glicerina por técnicas de espectrometria atômica após solubilização das amostras em diferentes meios

Analito	Inclinação (L mg ⁻¹)	R	Faixa linear (mg L ⁻¹)	LD ^a (mg L ⁻¹)	LD ^b (mg kg ⁻¹)	LQ (mg L ⁻¹)
Solubilização em água						
Ca	0,151	0,998	0,25 – 2,0	0,006	0,31	0,02
Mg	1,305	0,996	0,1 – 0,6	0,001	0,06	0,004
K	11452	0,995	0,2 – 1,2	0,003	0,16	0,01
Solubilização em HCOOH						
Ca	0,139	0,999	0,25 – 2,0	0,07	1,33	0,22
Mg	1,224	0,996	0,1 – 0,6	0,006	0,12	0,02
Solubilização em Etanol						
K	12904	0,997	0,2 – 1,2	0,004	0,21	0,015

R: Coeficiente de correlação linear; LD^a: Limite de detecção instrumental; LD^b: Limite de detecção do método; LQ: Limite de quantificação.

Tabela 6. Concentrações medidas de Ca, Mg e K (mg L^{-1} , $n=3$) em amostras de glicerina após a adição de diferentes concentrações dos analitos

Adições (mg L^{-1})						
Ca		Água			HCOOH	
Glicerina	0,25	0,75	1,50	0,25	0,75	1,50
I	0,28 ± 0,01	0,81 ± 0,01	1,54 ± 0,01	0,25 ± 0,02	0,78 ± 0,01	1,48 ± 0,02
A	0,25 ± 0,01	0,77 ± 0,02	1,53 ± 0,01	0,24 ± 0,01	0,75 ± 0,05	1,49 ± 0,10
C	0,25 ± 0,02	0,75 ± 0,01	1,47 ± 0,01	0,26 ± 0,02	0,85 ± 0,01	1,62 ± 0,11
D	0,23 ± 0,01	0,74 ± 0,03	1,55 ± 0,02	0,26 ± 0,02	0,77 ± 0,05	1,51 ± 0,01
Mg		Água			HCOOH	
Glicerina	0,20	0,40	0,50	0,20	0,40	0,50
I	0,20 ± 0,01	0,42 ± 0,01	0,51 ± 0,01	0,21 ± 0,01	0,41 ± 0,01	0,50 ± 0,01
A	0,23 ± 0,01	0,43 ± 0,01	0,51 ± 0,01	0,19 ± 0,01	0,37 ± 0,01	0,51 ± 0,03
C	0,23 ± 0,01	0,44 ± 0,01	0,53 ± 0,01	0,21 ± 0,01	0,38 ± 0,01	0,45 ± 0,01
D	0,23 ± 0,01	0,44 ± 0,01	0,53 ± 0,01	0,21 ± 0,01	0,39 ± 0,02	0,47 ± 0,01
K		Água			Etanol	
Glicerina	0,20	0,60	1,0	0,20	0,60	1,0
I	0,20 ± 0,01	0,64 ± 0,01	0,99 ± 0,01	0,20 ± 0,01	0,61 ± 0,01	0,98 ± 0,01
A	0,23 ± 0,01	0,64 ± 0,01	0,99 ± 0,01	0,21 ± 0,01	0,56 ± 0,01	0,96 ± 0,01
C	0,22 ± 0,01	0,63 ± 0,02	0,95 ± 0,01	0,20 ± 0,01	0,58 ± 0,01	1,01 ± 0,06
D	0,23 ± 0,01	0,64 ± 0,01	0,97 ± 0,01	0,20 ± 0,01	0,61 ± 0,01	1,04 ± 0,01

Tabela 7. Concentrações (mg kg^{-1} , \pm SD) de Ca, Mg e K obtidas em amostras de glicerina bruta ($n=5$)

Água		HCOOH
Glicerina	Ca	
A	20,00 ± 1,48	19,46 ± 1,07
B	10,63 ± 0,95	11,30 ± 0,54
C	11,13 ± 0,77	11,20 ± 0,70
D	7,01 ± 0,60	7,40 ± 0,32
Água		HCOOH
Glicerina	Mg	
A	4,53 ± 0,09	4,42 ± 0,08
B	2,25 ± 0,08	2,64 ± 0,07
C	3,10 ± 0,07	3,46 ± 0,09
D	2,73 ± 0,07	2,86 ± 0,03
Água		Etanol
Glicerina	K	
A	14,40 ± 0,17	14,10 ± 0,20
B	39,42 ± 0,30	39,05 ± 0,95
C	10,70 ± 0,11	10,90 ± 0,87
D	8,90 ± 0,25	9,25 ± 0,55

CONCLUSÃO

O monitoramento da quantidade de metais é de extrema importância em amostras de glicerina em todos os graus de pureza, considerando sua posterior aplicação como um componente de diferentes produtos. Os resultados obtidos demonstram que as condições otimizadas para cada método foram adequadas para determinação de Ca, Mg e K em amostras de glicerina, com boa precisão e exatidão.

O método de solubilização em água apresentou grande potencial para ser utilizado em análise de rotina, por ser simples (requer uma simples diluição da amostra) e propiciar a determinação dos três analitos. Todos os métodos avaliados são de fácil execução e as análises requerem uma instrumentação comum e não dispendiosa. Sendo assim, pode ser facilmente aplicado para a análise de rotina.

MATERIAL SUPLEMENTAR

No material suplementar, disponível gratuitamente em <http://quimicanova.s bq.org.br> na forma de arquivo PDF, estão apresentados na Tabela 1S os valores obtidos para as taxas de aspiração dos solventes e amostras empregados neste trabalho. Na Figura 1S, 2S e 3S estão apresentados os resultados obtidos do estudo de estabilidade para Ca, Mg e K em amostras solubilizadas em água; Ca e Mg em amostras solubilizadas em ácido fórmico e K em amostras solubilizadas em etanol, respectivamente.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à LÓREAL BRASIL pelo suporte financeiro concedido para a execução deste trabalho, através do Prêmio Para Mulheres na Ciência de 2011, ao Conselho Nacional de Pesquisa Científica (CNPq) pelo apoio financeiro através do Edital 14/2010 (Processo nº 473497/2010-7) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelas bolsas concedidas.

REFERÊNCIAS

- Conceição, M. M.; Candeia, R. A.; Dantas, H. J.; Soledade, L. E. B.; Fernandes Jr., V. J.; Souza, A. G.; *Energy Fuels* **2005**, *19*, 2185.
- Pinto A. C.; Guarieiro L. L. N.; Rezende M. J. C.; Ribeiro N. M.; Torres E. A.; Lopes W. A.; Pereira P. A. P.; Andrade J. B.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16*, 1313.

3. Ramadhas, A. S.; Jayaraj, S.; Muraleedharan, C.; *Renewable Energy* **2004**, *29*, 727.
4. Wenlei, X.; Xiaoming, H.; *Catal. Lett.* **2006**, *107*, 53.
5. Felizardo, P.; Correia, M. J. N.; Raposo, I.; Mendes, J. F.; Berkemeier, R.; Bordado, J. M.; *Waste Manage.* **2006**, *26*, 487.
6. Encimar, J. M.; Gonzalez, J. F.; Rodríguez, J. J.; Tejedor, A.; *Energy Fuels* **2002**, *16*, 443.
7. <http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel>, acessada em Março 2014.
8. http://www.mme.gov.br/CNPE/resolucao_2009, acessada em Março 2014.
9. <http://www.jornaldaciencia.org.br/Detalhe.php?id=93738>, acessada em Maio 2014
10. <http://www.biodiesel.gov.br/Coprodutos>, acessada em Março 2014.
11. Klepáčová, K.; Mravec, D.; Kaszonyi, A.; Bajus, M.; *Appl. Catal., A* **2007**, *328*, 1.
12. Rivaldi, J. D.; Sarrouh, B. F.; Fiorilo, R.; Da Silva, S. S.; *Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento* **2009**, *37*, 44.
13. Quispe, C. A. G.; Coronado, C. J. R.; Carvalho, J. A.; *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2013**, *27*, 475.
14. Thompson, J. C.; He, B. B.; *Applied Engineering in Agriculture* **2005**, *22*, 261.
15. McNeil, J.; Day, P.; Sirovski, F.; *Process Saf. Environ. Prot.* **2012**, *90*, 180.
16. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA). GENPA 80 GRANOL. Ingrediente vegetal, Código SIF: RS-15127. Porto Alegre - RS, 2010.
17. Donkin, S. S.; *Rev. Bras. Zoot.* **2008**, *37*, 280.
18. Gerpen J. V.; *Fuel Process. Technol.* **2005**, *86*, 1097.
19. Ferrari, R. A.; Oliveira, V. S.; Sacbio, A.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 19.
20. Mahajan, S.; Konar, S.; Boocock, D.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2007**, *84*, 189.
21. De Oliveira, L. C. C.; Vieira, M. A.; Ribeiro, A. S.; Baptista, P. M.; Gonçalves, R. A.; De Campos, R. C. J.; *Braz. Chem. Soc.* **2012**, *23*, 1400.
22. Beatriz, A.; Araújo, Y. J. K.; Lima, D. P.; *Quim. Nova* **2011**, *34*, 306.
23. Lepri, F. G.; Chaves, E. S.; Vieira, M. A.; Ribeiro, A. S.; Curtius, A. J.; Oliveira, L. C. C.; Campos, R. C.; *Appl. Spectrosc. Rev.* **2011**, *46*, 175.
24. Barros, A. I.; Oliveira, A. P.; Magalhães, M. R. L.; Villa, R. D.; *Fuel* **2012**, *93*, 381.
25. Nunes, A. M.; Acunha, T. S.; Oreste, E. Q.; Lepri, F. G.; Vieira, M. A.; Curtius, A. J.; Ribeiro, A. S.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2011**, *22*, 1850.
26. Lisboa, M. T.; Clasen, C. D.; Vellar, D. C. S.; Oreste, E. Q.; Saint'Pierre, T. D.; Ribeiro, A. S.; Vieira, M. A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2014**, *25*, 143.
27. Mora J.; Hernadis V.; Canals A.; *J. Anal. Atom. Spectrom.* **1996**, *6*, 573.