

## DETERMINAÇÃO MULTIELEMENTAR EM AMOSTRAS DE BIODIESEL EMPREGANDO ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA APÓS EXTRAÇÃO INDUZIDA POR QUEBRA DE EMULSÃO

Jorge S. Almeida<sup>a,b</sup>, Stênio G. Domingos<sup>a</sup>, Lucília A. Meira<sup>a</sup>, Josanaide S. R. Teixeira<sup>c</sup> e Leonardo S. G. Teixeira<sup>a,b,\*</sup> 

<sup>a</sup>Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, 40170-115 Salvador – BA, Brasil

<sup>b</sup>INCT de Energia e Ambiente, Universidade Federal da Bahia, 40170-115 Salvador – BA, Brasil

<sup>c</sup>Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia, 40301-015 Salvador – BA, Brasil

Recebido em 29/07/2023; aceito em 01/12/2023; publicado na web 15/02/2024

MULTI-ELEMENT DETERMINATION IN BIODIESEL SAMPLES USING ENERGY DISPERSIVE X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRY AFTER EXTRACTION INDUCED BY EMULSION BREAKING. A method for determining Cd, Cr, Cu, and Fe in biodiesel samples is proposed using energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry (EDXRF) after extraction induced by emulsion breaking (EIEB). A volume of 7.0 mL of biodiesel and an aliquot of 500  $\mu$ L of Triton X-100 solution (2%, v v<sup>-1</sup>) prepared in nitric acid were used to prepare the emulsion. After 5 min of manual agitation, phase separation was performed by centrifugation for 5 min at 2000 rpm. A 100  $\mu$ L aliquot of the enriched aqueous phase was collected and applied to the center of a filter paper. After drying, the analysis was performed directly on the paper using EDXRF. The detection limits were 60, 20, 30, and 60  $\mu$ g kg<sup>-1</sup> for Cd, Cr, Cu, and Fe, respectively. Recovery tests were performed by adding 450  $\mu$ g kg<sup>-1</sup> of the analytes in biodiesel samples, and the results varied between 87 and 113%. The procedure was applied to biodiesel samples, and the concentrations obtained for the four analytes were compared with those obtained by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) after sample digestion.

Keywords: biodiesel; atomic spectrometry; metal determination; emulsified systems.

### INTRODUÇÃO

Alguns elementos metálicos podem causar a oxidação do biodiesel, diminuindo seu desempenho nos motores de veículos automotivos.<sup>1,2</sup> Além disso, em muitos casos, mesmo quando presentes em baixas concentrações, a queima de combustível contaminado pode ocasionar a emissão de metais para a atmosfera, causando problemas de contaminação ambiental.<sup>3</sup> Assim, o desenvolvimento de novos métodos analíticos para monitorar essas espécies químicas em amostras de biodiesel é importante.<sup>4</sup>

Métodos empregando técnicas espectrométricas atômicas têm sido usados para determinar contaminantes inorgânicos em amostras de biodiesel. A espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS), espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES), e espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GF AAS) são as técnicas mais comuns utilizadas para a determinação de metais em amostras de biodiesel.<sup>5,6</sup> Recentemente, a espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDXRF) tem sido utilizada para análise de combustíveis, incluindo amostras de biodiesel;<sup>7</sup> porém, a técnica ainda é pouco explorada para esta aplicação. Em geral, um procedimento de pré-concentração é necessário antes da determinação dos analitos em combustíveis por EDXRF. Nesse sentido, a associação da EDXRF e extração em líquido-líquido (LLE) ou extração em fase sólida (SPE) tem sido proposta para esse fim. Essa associação tem demonstrado alta capacidade de aplicação da técnica devido a características como possibilidade de determinação multielementar, limites de detecção adequados e menor custo quando comparada a outras técnicas espectroanalíticas.<sup>8,9</sup>

Entre as possibilidades de técnicas de extração, os sistemas emulsificados têm sido utilizados para o preparo de amostras orgânicas

para determinação de metais por técnicas espectrométricas, evitando procedimentos de digestão que requerem aquecimento e uso de ácidos concentrados. Com esse tipo de preparo, existe a possibilidade de análise direta da emulsão formada com a amostra,<sup>10</sup> ou, ainda, a análise de uma fase enriquecida obtida por extração em ponto nuvem (CPE) ou extração induzida por quebra de emulsão (EIEB).<sup>11,12</sup> Associadas à EIEB, diferentes técnicas de detecção podem ser utilizadas,<sup>11,13,14</sup> incluindo EDXRF;<sup>7,15</sup> entretanto, a associação entre EDXRF e EIEB para determinação multielementar em amostras de biodiesel não foi descrita anteriormente.

Este trabalho teve como objetivo desenvolver um método analítico para determinação de Cd, Cr, Cu e Fe em amostras de biodiesel por EDXRF após a aplicação de um procedimento empregando a EIEB. A emulsão da amostra foi preparada usando Triton X-100 e solução de ácido nítrico com as condições da EIEB estabelecidas após a aplicação de um planejamento experimental.

### PARTE EXPERIMENTAL

#### Instrumentação

As determinações foram realizadas com um espectrômetro de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (Epsilon 1, Malvern Panalytical, Holanda) com tubo de prata. O equipamento foi calibrado usando material de referência de disco de vidro (FLX-C3, Fluxana, Bedburg-Hau, Alemanha). Um tempo de irradiação de 60 s foi usado nas análises, e 50 kV de voltagem do tubo foi usado para Cd e Cu e 20 kV para Cr e Fe. Uma corrente de tubo de 10 mA e uma atmosfera de ar foram usadas para as análises. As linhas analíticas empregadas foram: Cd 23,1 keV (K $\alpha$ ); Cr 5,40 keV (K $\alpha$ ); Cu 8,04 keV (K $\alpha$ ); e Fe 6,4 keV (K $\alpha$ ). Os filtros utilizados nas análises foram Cu-500, Al-200, Ag e Al-200 para Cd, Cr, Cu e Fe, respectivamente.

Para fins comparativos, foi utilizado um espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente com configuração axial

\*e-mail: lsgt@ufba.br

(Vista-PRO, Varian, Mulgrave, Austrália) equipado com um detector de dispositivo de carga acoplada (CCD). As condições de operação foram: potência (1,3 kW), geração de radiofrequência (40 MHz), fluxo de gás de plasma (15,0 L min<sup>-1</sup>), fluxo de gás auxiliar (1,5 L min<sup>-1</sup>) e fluxo de gás do nebulizador (0,70 L min<sup>-1</sup>). As amostras de biodiesel foram submetidas à digestão ácida usando um forno de micro-ondas equipado com um rotor 8NXQ80 com oito digestores de quartzo fechados e sensores de pressão e temperatura (Multiwave-PRO, Anton Paar, Graz, Áustria). Após o procedimento de digestão, uma câmara Sturman-Masters e um nebulizador V-groove foram utilizados para introdução da amostra no espectrômetro.

Os experimentos foram realizados em tubos de centrífuga com capacidade interna de 15 mL. Para promover a quebra da emulsão e facilitar a coleta da fase enriquecida, foi utilizada uma centrífuga (modelo 5500D CienTec, São Paulo, Brasil). As pesagens foram realizadas em balança analítica modelo TE214S (Sartorius, Goettingen, Alemanha) com precisão de  $\pm 0,1$  mg.

### Reagentes, soluções e amostras

As soluções foram preparadas usando água deionizada (resistividade > 18 M $\Omega$  cm) obtida de um purificador de água Milli-Q (Millipore, Bedford, EUA). Todas as vidrarias e frascos foram colocadas em banho com solução de ácido nítrico (1,4 mol L<sup>-1</sup>) e enxaguados com água antes do uso. Todos os reagentes foram de grau analítico. Ácido nítrico (65%, m m<sup>-1</sup>) (Merck, Darmstadt, Alemanha) foi empregado para preparar as soluções de ácido nítrico. O ácido nítrico também foi empregado no procedimento de decomposição da amostra. Para a decomposição da amostra por micro-ondas utilizou-se, também, peróxido de hidrogênio (30%, m m<sup>-1</sup>) (Merck, Darmstadt, Alemanha). Triton X-100 da Acros Organics (St. Louis, EUA) foi usado como surfactante. As soluções de Triton X-100 utilizadas para emulsificar as amostras de biodiesel foram preparadas dissolvendo-se uma massa conveniente do tensoativo em solução de HNO<sub>3</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

As soluções usadas para obtenção das curvas de calibração para as determinações por EDXRF foram preparadas a partir de um padrão organometálico multielementar (AccuStandard Inc., New Haven, EUA) contendo 100  $\mu$ g g<sup>-1</sup> dos analitos. Os brancos analíticos e soluções padrão foram preparados usando óleo mineral base (AccuStandard), livre dos analitos, e submetidos ao mesmo procedimento de EIEB das amostras. Para a análise por ICP OES, soluções de trabalho multielementares foram preparadas diluindo soluções estoque 1000 mg L<sup>-1</sup> (SpecsolQuimlab, Jacareí, Brasil) de cada elemento (Cd, Cr, Cu e Fe) em solução de ácido nítrico 0,01 mol L<sup>-1</sup>.

Papéis de filtro Whatman 42 (Maidstone, Inglaterra) foram cortados em discos de 40 mm de diâmetro e usados como suportes para análise das amostras de biodiesel por EDXRF.

Testes de recuperação foram realizados com amostras de biodiesel enriquecidas com uma solução organometálica contendo Cd, Cr, Cu e Fe. Todas as amostras foram preparadas em triplicata, e as medições foram realizadas de acordo com as condições estabelecidas após planejamento experimental. Cinco amostras de biodiesel comercial (B100) foram utilizadas para aplicar o método analítico proposto.

### Procedimento de digestão

Com o objetivo de comparação de resultados, amostras de biodiesel foram digeridas usando um sistema assistido por micro-ondas e, posteriormente, as determinações dos analitos foram realizadas por ICP OES. Para o procedimento de digestão, foram

utilizados 250 mg de cada amostra. Depois de pesar a amostra, 7,0 mL de ácido nítrico e 1,0 mL de peróxido de hidrogênio foram adicionados no recipiente de digestão. O seguinte programa de aquecimento foi utilizado: (i) 500 W por 4 min; (ii) 750 W por 2 min; (iii) 1000 W por 15 min; (iv) 750 W por 5 min; e (v) ventilação por 15 min. Após a digestão, as amostras foram diluídas com água para 25,0 mL.<sup>7,16</sup> Os limites de detecção estimados para determinação dos analitos por ICP OES na configuração axial, após o procedimento de digestão, foram 8, 11, 25 e 15  $\mu$ g kg<sup>-1</sup> para Cd, Cr, Cu e Fe, respectivamente.

### Otimização da composição da emulsão

Um planejamento fatorial completo (2<sup>3</sup>) foi usado para investigar as condições da EIEB. A concentração de HNO<sub>3</sub> em mol L<sup>-1</sup>, o teor de Triton X-100 (% m v<sup>-1</sup>) e o tempo de agitação foram as variáveis escolhidas para investigação. O planejamento fatorial completo consistiu em 11 experimentos (8 em diferentes condições mais três no ponto central do planejamento experimental). O domínio experimental das variáveis é mostrado na Tabela 1.

Resposta múltipla (RM) foi usada como resposta quimiométrica, e as intensidades de fluorescência normalizadas para cada analito (Cd, Cr, Cu e Fe) foram usadas para obter a RM. O programa Statistica 6.0<sup>®</sup> (StatSoft, Inc., Tulsa, EUA) foi usado para auxiliar as análises estatísticas dos dados experimentais.<sup>17</sup>

### Procedimento geral

Para o preparo das emulsões, um volume de 7,0 mL de amostra de biodiesel foi transferido para um tubo de centrífuga de 15 mL. Em seguida, foi adicionada uma alíquota de 500  $\mu$ L de uma solução de Triton X-100 2% (m v<sup>-1</sup>) preparada em HNO<sub>3</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>. A mistura foi submetida a agitação manual por 5 min para formar a emulsão. Após agitação, a mistura foi centrifugada por 5 min a 2000 rpm para quebra da emulsão. Após a centrifugação, foram coletados 100  $\mu$ L da fase aquosa enriquecida com o auxílio de uma micropipeta com posterior gotejamento no centro de um papel filtro de formato circular (40 mm de diâmetro), conforme procedimento descrito previamente.<sup>18,19</sup> O papel foi então levado a uma estufa mantida a 50 °C e, após a secagem, o papel foi analisado diretamente para determinação de Cd, Cr, Cu e Fe por EDXRF. Os brancos analíticos e soluções padrão para as curvas de calibração foram preparados a partir de óleo mineral base livre dos analitos. Deve-se inferir que o procedimento de extração funcionou igualmente para o óleo base e as soluções padrões preparadas a partir dele com formação e a quebra da emulsão empregando os mesmos reagentes e condições das amostras.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Otimização da extração induzida por quebra de emulsão

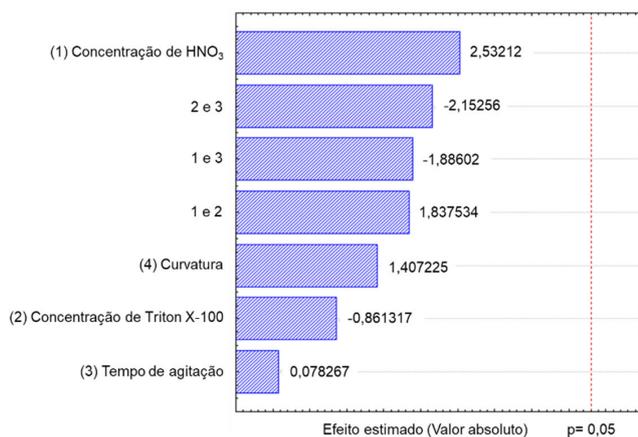
O estudo da proporção dos componentes da emulsão é essencial na extração de espécies metálicas de amostras orgânicas usando procedimentos envolvendo a EIEB. A proporção de biodiesel, Triton X-100 e HNO<sub>3</sub> foi avaliada por meio de um planejamento fatorial completo 2<sup>3</sup>. A escolha das variáveis e do domínio experimental foi realizada considerando estudos anteriores sobre o uso da EIEB com posterior determinação de espécies inorgânicas em amostras de biodiesel por técnicas analíticas espectrométricas.<sup>13</sup>

A ordem de realização dos 11 experimentos do planejamento foi aleatória utilizando 7,0 mL de uma amostra de biodiesel previamente dopada com 450  $\mu$ g kg<sup>-1</sup> de Cd, Cr, Cu e Fe. Foi feita triplicata no

ponto central (PC) do experimento para avaliar o erro experimental. Os níveis mínimos (–) e máximos (+), o PC e os resultados da RM obtidos para cada experimento estão apresentados na Tabela 1. A análise dos resultados desse planejamento fatorial é apresentada como um gráfico de Pareto na Figura 1.

**Tabela 1.** Matriz do planejamento fatorial completo (2<sup>3</sup>) com resultados das respostas múltiplas (RM) obtidos para a otimização da extração induzida por quebra de emulsão aplicada para determinação de Cd, Cr, Cu e Fe em amostras de biodiesel

Experimento	Concentração de HNO <sub>3</sub> (mol L <sup>-1</sup> )	Concentração de Triton X-100 % (m v <sup>-1</sup> )	Tempo de agitação (min)	RM
1	+ (1,0)	+ (12)	+ (5)	2,186
2	+ (1,0)	+ (12)	– (1)	2,834
3	+ (1,0)	– (2)	+ (5)	2,241
4	+ (1,0)	– (2)	– (1)	2,363
5	– (0,1)	+ (12)	+ (5)	1,460
6	– (0,1)	+ (12)	– (1)	1,697
7	– (0,1)	– (2)	+ (5)	2,691
8	– (0,1)	– (2)	– (1)	1,617
9	0 (0,55)	0 (7)	0 (3)	2,746
10	0 (0,55)	0 (7)	0 (3)	2,375
11	0 (0,55)	0 (7)	0 (3)	2,149



**Figura 1.** Gráfico de Pareto obtido a partir do planejamento fatorial completo 2<sup>3</sup> para avaliação da extração induzida por quebra da emulsão

O planejamento fatorial demonstrou que, para o domínio experimental estudado, nenhuma das variáveis investigadas foi significativa no procedimento de EIEB. As concentrações de ácido nítrico e Triton-X 100 também não mostraram influência significativa em estudo anterior.<sup>11</sup> Embora altas concentrações de ácido nítrico favoreçam a disponibilização de espécies metálicas de amostras oleosas, esses resultados indicam que os analitos podem estar na forma livre ou ligados através de interações fracas com moléculas orgânicas no biodiesel. Este fato possibilita o uso de uma solução diluída para a extração. Para o Triton X-100, o uso de maior quantidade de tensoativo pode favorecer a formação e maior estabilidade da emulsão. Por outro lado, os resultados mostraram que o uso de concentrações menores levou a uma estabilidade adequada das emulsões e permitiu a migração dos metais para a fase aquosa. Assim, as concentrações de ácido nítrico e Triton X-100 escolhidas foram 0,1 mol L<sup>-1</sup> e 2% (m v<sup>-1</sup>), respectivamente, por serem as

condições mínimas estabelecidas no delineamento experimental, favorecendo a economia no uso de reagentes e minimizando a geração de resíduos.

A transferência de espécies inorgânicas do biodiesel para a fase aquosa exige uma investigação do tempo de extração. O gráfico de Pareto (Figura 1) mostrou que o tempo de agitação também não foi significativo no domínio experimental (1-5 min). Um tempo de 5 min foi escolhido para garantir tempo de contato suficiente entre os componentes da emulsão, permitindo a migração dos analitos para a fase aquosa.

### Figuras de mérito e aplicação do método

Os padrões orgânicos utilizados na etapa de calibração foram previamente preparados pela diluição de um padrão organometálico em óleo base e foram submetidos ao procedimento de EIEB antes da análise instrumental. A fração ácida enriquecida obtida após o procedimento de quebra da emulsão foi coletada e submetida à análise por EDXRF, após gotejamento em papel de filtro. Soluções do branco analítico também foram submetidas ao procedimento proposto. Curvas analíticas correspondentes à determinação direta dos elementos por EDXRF também foram construídas. O fator de enriquecimento (FE), usado para avaliar o desempenho do sistema de pré-concentração, foi calculado, usando a razão das inclinações das curvas de calibração obtidas após o procedimento de pré-concentração e sem o procedimento de enriquecimento dos analitos. No procedimento sem pré-concentração, realizou-se medidas diretas em soluções padrão organometálicas preparadas com concentrações dos analitos a partir de 1000 µg kg<sup>-1</sup>. Os FEs variaram de 12 para Fe a 14 para Cd. Deve-se inferir que os FEs obtidos são resultados da pré-concentração que ocorre tanto no preparo da amostra, quanto no método de análise, pois ao depositar a amostra no papel filtro e secar o solvente, há uma pré-concentração adicional. Figuras de mérito do método proposto estão apresentadas na Tabela 2.

As curvas de calibração apresentaram bons coeficientes de correlação ( $R > 0,9914$ ) e baixos limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) na ordem de mg kg<sup>-1</sup>. Os LOD das determinações utilizando EDXRF foram estimados a partir da Equação 1:

$$\text{LOD} = (3 \times a^{-1}) \times (\text{BG} / t)^{1/2} \quad (1)$$

onde  $a$  é a inclinação da curva de calibração, BG é o *background* das medições em cps e  $t$  é o tempo de irradiação, em segundos, para as medições. Os LOQ foram estimados aplicando-se um fator de 3,3 vezes os valores de LOD. As precisões (usando amostra dopada com 450 µg kg<sup>-1</sup> para todos os analitos), avaliadas como desvio padrão relativo (DPR, %), ficaram entre 4% e 9%.

Testes de adição e recuperação foram realizados adicionando 450 µg kg<sup>-1</sup> de cada analito às amostras antes de aplicar o procedimento de EIEB proposto. As recuperações foram calculadas pela diferença entre as concentrações de analito encontradas no biodiesel antes e depois da dopagem. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3. Como pode ser observado, os valores ficaram entre 91 e 111%.

Cinco amostras de biodiesel foram analisadas usando os métodos proposto e comparativo. Os resultados obtidos para as concentrações de Cd, Cr, Cu e Fe são apresentados na Tabela 3. Os resultados obtidos pelo método proposto foram comparados com os obtidos por ICP OES após a digestão das amostras. Nenhuma diferença significativa (teste  $t$  pareado, 95% de nível de confiança) foi observada entre os resultados, demonstrando a aplicabilidade do método desenvolvido para análise de amostras de biodiesel usando EDXRF após procedimento de EIEB.

**Tabela 2.** Parâmetros analíticos do método proposto para determinação de Cd, Cr, Cu e Fe em amostras de biodiesel

Analito	Curva de calibração obtida após EIEB	Curva de calibração obtida sem EIEB	FE	Faixa linear ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	R <sup>2</sup>	LOD ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	LOQ ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	DPR <sup>a</sup> (%) n = 15
Cd	$I = 0,0663C_{\text{Cd}} - 0,008$	$I = 0,0047C_{\text{Cd}} - 0,002$	14	200-1000	0,9915	60	198	6
Cr	$I = 0,2033C_{\text{Cr}} + 0,185$	$I = 0,01848C_{\text{Cr}} + 0,066$	11	70-800	0,9928	20	66	4
Cu	$I = 0,1875C_{\text{Cu}} + 0,113$	$I = 0,01704C_{\text{Cu}} + 0,023$	11	100-1000	0,9872	30	99	5
Fe	$I = 1,0191C_{\text{Fe}} + 1,086$	$I = 0,0851C_{\text{Fe}} + 0,055$	12	200-1000	0,9830	60	198	9

I: Intensidade do sinal analítica obtido por EDXRF, em cps. C: concentração do analito, em  $\mu\text{g kg}^{-1}$ . FE: fator de enriquecimento. R<sup>2</sup>: coeficiente de determinação da curva de calibração. LOD: limite de detecção. LOQ: limite de quantificação. DPR: desvio padrão relativo. <sup>a</sup>Valor obtido com amostra dopada com 450  $\mu\text{g kg}^{-1}$  de Cd, Cr, Cu e Fe.

**Tabela 3.** Determinação de Cd, Cr, Cu e Fe em amostras de biodiesel por espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia após extração induzida por quebra de emulsão, e por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado após digestão por micro-ondas (n = 3)

Analito	Experimento	01	02	03	04	05
		Concentração ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )				
Cádmio	Amostra sem adição de Cd	(198 ± 11)	(191 ± 20)	213 ± 5	208 ± 8	243 ± 22
	Amostra com adição de Cd <sup>a</sup>	620 ± 20	672 ± 23	693 ± 32	661 ± 27	659 ± 33
	Recuperação (%)	94	107	107	101	92
	Método comparativo	201 ± 1	189 ± 2	214 ± 1	195 ± 5	241 ± 2
Cromo	Amostra sem adição de Cr	(56 ± 11)	85 ± 12	(46 ± 15)	101 ± 9	98 ± 7
	Amostra com adição de Cr <sup>a</sup>	501 ± 30	540 ± 32	463 ± 41	563 ± 41	562 ± 18
	Recuperação (%)	99	101	93	103	103
	Método comparativo	52 ± 4	89 ± 4	39 ± 8	101 ± 3	95 ± 3
Cobre	Amostra sem adição de Cu	140 ± 50	(86 ± 11)	120 ± 12	181 ± 12	163 ± 12
	Amostra com adição de Cu <sup>a</sup>	571 ± 42	511 ± 31	611 ± 11	669 ± 9	605 ± 21
	Recuperação (%)	96	94	109	108	98
	Método comparativo	143 ± 4	84 ± 3	124 ± 5	182 ± 3	159 ± 5
Ferro	Amostra sem adição de Fe	445 ± 12	(155 ± 12)	511 ± 12	551 ± 19	459 ± 22
	Amostra com adição de Fe <sup>a</sup>	856 ± 7	592 ± 9	1010 ± 11	993 ± 23	867 ± 32
	Recuperação (%)	91	97	111	98	91
	Método comparativo	454 ± 4	160 ± 5	520 ± 7	545 ± 6	460 ± 4

<sup>a</sup>Testes de recuperação realizados com a adição de 450  $\mu\text{g kg}^{-1}$  de Cd, Cr, Cu e Fe. Resultados apresentados entre parênteses estão entre o limite de detecção e limite de quantificação.

Os limites de detecção encontrados foram compatíveis com trabalhos já apresentados na literatura que utilizaram técnicas espectrométricas atômicas associadas à EIEB para determinação de metais em amostras de biodiesel: Cd 0,2-13  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ; Cr 0,1-32  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ; Cu 0,05-99  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ; e Fe 0,2-100  $\mu\text{g kg}^{-1}$ .<sup>7,11,14,20-25</sup> Além disso, as concentrações dos analitos encontradas nas amostras pelo método proposto foram coerentes com os teores de metais previamente determinados em amostras de biodiesel: Cd 3-166  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ; Cr 32-500  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ; Cu 7-182  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ; e Fe 6-4940  $\mu\text{g kg}^{-1}$ .<sup>7,11,20-25</sup>

## CONCLUSÕES

A determinação de espécies metálicas presentes em baixas concentrações por EDXRF é desafiadora porque a sensibilidade da técnica não é suficiente para determinações diretas. Esta dificuldade pode ser superada pela aplicação de um procedimento de EIEB que garanta bons fatores de enriquecimento. A extração proposta provou ser um procedimento de pré-tratamento eficiente para concentrar Cd, Cr, Cu e Fe para posterior determinação em amostras de biodiesel usando EDXRF. O método desenvolvido mostra-se como uma boa alternativa para determinações multielementares em amostras de biodiesel, evitando-se o uso de digestão de amostras com ácidos concentrados e aquecimento.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB, Brasil). O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES), código de financiamento 001.

## REFERÊNCIAS

- Masetto, E. V.; Lazaroto, A. C.; Oleinik, G.; Lima, F. O.; Gallina, A. L.; Soares, L. C.; *Quim. Nova* **2022**, *45*, 1053. [Crossref]
- Alves, S. M.; Dutra-Pereira, F. K.; Bicudo, T. C.; *Fuel* **2019**, *249*, 3. [Crossref]
- Quintella, C. M.; Teixeira, L. S. G.; Korn, M. G. A.; Costa Neto, P. R.; Torres, E. A.; Castro, M. P.; Jesus, C. A. C.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 793. [Crossref]
- Lôbo, I. P.; Ferreira, S. L. C.; da Cruz, R. S.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 1596. [Crossref]
- 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. [Crossref]

6. Sánchez, R.; Sánchez, C.; Lienemann, C. P.; Todolí, J. L.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2015**, *30*, 64. [Crossref]
7. Meira, L. A.; Almeida, J. S.; Oliveira, M. S.; Dias, F. S.; Queiroz, A. F. S.; Soares, S. A. R.; Teixeira, L. S. G.; *Energy Fuels* **2021**, *35*, 510. [Crossref]
8. Ferreira, V. J.; Virgens, F. B. S.; Pires, L. N.; Dias, F. S.; Lemos, V. A.; Teixeira, L. S. G.; *Appl. Spectrosc. Rev.* **2023**, *58*, 610. [Crossref]
9. Guimarães, L. B.; Teixeira, L. S. G.; Amorim, F. A. C.; Dias, F. S.; *Appl. Spectrosc. Rev.* **2023**, *58*, 545. [Crossref]
10. Lisboa, M. T.; Clasen, C. D.; Vellar, D. C. S.; Orestes, E. Q.; Saint Pierre, T. D.; Ribeiro, A. S.; Vieira, M. A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2014**, *25*, 143. [Crossref]
11. Pereira, F. M.; Zimpeck, R. C.; Brum, D. M.; Cassella, R. J.; *Talanta* **2013**, *117*, 32. [Crossref]
12. Adolfo, F. R.; do Nascimento P. C.; *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2023**, *53*, 1374. [Crossref]
13. Pereira, F. M.; Brum, D. M.; Lepri, F. G.; Cassella, R. J.; *Microchem. J.* **2014**, *117*, 172. [Crossref]
14. Lima, L. C.; Paixão, T. R. L. C.; Nomura, C. S.; Gaubeur, I.; *Energy Fuels* **2017**, *31*, 9491. [Crossref]
15. Meira, L. A.; Almeida, J. S.; Dias, F. S.; Teixeira, L. S. G.; *Microchem. J.* **2019**, *147*, 660. [Crossref]
16. Korn, M. G. A.; Santos, D. C. M. B.; Guida, M. A. B.; Barbosa, I. S.; Passos, M. L. C.; Saraiva, M. L. M. F. S.; Lima, J. L. F. C.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 2278. [Crossref]
17. *Statistica*®, version 6.0; StatSoft Inc., Tulsa, OK, USA, 2004.
18. Teixeira, L. S. G.; Rocha, R. B. S.; Sobrinho, E.; Guimarães, P. R. B.; Pontes, L. A. M.; Teixeira, J. S. R.; *Talanta* **2007**, *72*, 1073. [Crossref]
19. Ferreira, V. J.; Almeida, J. S.; Lemos, V. A.; de Oliveira, O. M. C.; Garcia, K. S.; Teixeira, L. S. G.; *Talanta* **2021**, *222*, 121514. [Crossref]
20. Chaves, E. S.; Lepri, F. G.; Silva, J. S. A.; Quadros, D. P. C.; Saint’Pierre, T. D.; Curtius, A. J.; *J. Environ. Monit.* **2008**, *10*, 1211. [Crossref]
21. Lisboa, M. T.; Clasen, C. D.; Vellar, D. C. S.; Orestes, E. Q.; Saint Pierre, T. D.; Ribeiro, A. S.; Vieira, M. A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2014**, *25*, 143. [Crossref]
22. de Souza, R. M.; Leocadio, L. G.; Silveira, C. L. P.; *Anal. Lett.* **2008**, *41*, 1614. [Crossref]
23. Lima, A. S.; Silva, D. G.; Teixeira, L. S. G.; *Environ. Monit. Assess.* **2015**, *187*, 4122. [Crossref]
24. Silva, J. A. S.; Chaves, E. S.; Santos, E. J.; Saint’Pierre, T. D.; Frescura, V. L. A.; Curtius, A. J.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 620. [Crossref]
25. Ling, Z. X.; He, Y. M.; Wang, P. Y.; Zhou, Y.; Ahmad, F.; Zhao, F. F.; *Anal. Lett.* **2016**, *49*, 2461. [Crossref]