

Análise Química Instrumental e sua Aplicação em Controle de Qualidade de Biocombustíveis

03

**Circular
Técnica**Brasília, DF
Dezembro, 2010

Autor

Silvio Vaz Jr.
Químico, Dr. em
Química Analítica, Pes-
quisador A, Embrapa
Agroenergia (DF),
silvio.vaz@embrapa.br

Resumo

As técnicas analíticas instrumentais de maior uso nos laboratórios de análise química tanto para controle de qualidade como para fins industriais e ambientais são as cromatográficas, as eletroquímicas e as espectroscópicas. Para o correto entendimento de tais técnicas são abordados os aspectos técnico-científicos e econômicos envolvidos na escolha para uso na determinação genérica de analitos orgânicos ou inorgânicos, além de discutidas aplicações em casos reais voltados para o controle químico de qualidade na indústria de biocombustível, conforme resoluções da ANP, utilizando-se diferentes técnicas de maneira associada.

Introdução

As técnicas analíticas instrumentais têm-se destacado sobremaneira nos últimos anos pelos avanços tecnológicos, tanto na montagem de sistemas analíticos mais robustos e de menor tamanho, quanto no desenvolvimento de *softwares* de operação e tratamento de dados que otimizam o tempo de análise e de interpretação dos resultados obtidos, o que têm levado, em associação a outros fatores de mercado, a uma redução nos preços dos equipamentos de laboratório.

Partindo-se do pressuposto de que a Química Analítica é uma ciência fundamental para garantir a qualidade de um amplo conjunto de produtos industriais, não necessariamente químicos, e de que sem sua aplicação também não seria possível a determinação de compostos químicos de importância ambiental, farmacológica, industrial, etc., é pertinente ter um conhecimento introdutório que auxilie àqueles que possam vir a fazer uso de análises químicas em sua atuação profissional.

As técnicas de análise química instrumental podem ser agrupadas em três grandes áreas principais: Cromatografia, Eletroquímica e Espectroscopia, com cada uma delas caracterizando-se por suas particularidades e pelas espécies químicas de interesse (analitos) possíveis de detecção e/ou quantificação. É importante ressaltar que para a devida aplicação de cada uma delas em certos casos é necessário que antes a matriz analítica passe por um processo de extração (ou separação) do analito, o que envolve a utilização de técnicas de separação líquido-líquido, sólido-líquido, micro-extração em fase sólida, digestão ácida, digestão em micro-ondas, destilação, *headspace*, fluido supercrítico, dentre outras, de maneira que se tenha o analito em uma forma fisicamente detectável pela técnica de análise instrumental adequada, sendo também necessária, em muitos casos, a realização de pré-concentração e *clean up* do analito. Como indicativos de extração, o coeficiente de partição, K_d , é um parâmetro bastante utilizado quando se tem um analito não-polar presente em uma fase aquosa e que deverá ser extraído por um solvente orgânico também não-polar (ex.: naftaleno em água extraído com *n*-hexano para análise por Cromatografia Gasosa), onde este coeficiente expressa a capacidade, ou eficiência, do solvente em extrair o analito do meio em que este último se encontra, pois quanto maior o valor de K_d maior a capacidade de extração de um solvente orgânico não-polar em meio aquoso.

De uma forma geral, a aplicação de uma técnica de análise instrumental dentro de um método analítico segue um procedimento comum ilustrado na Figura 1.

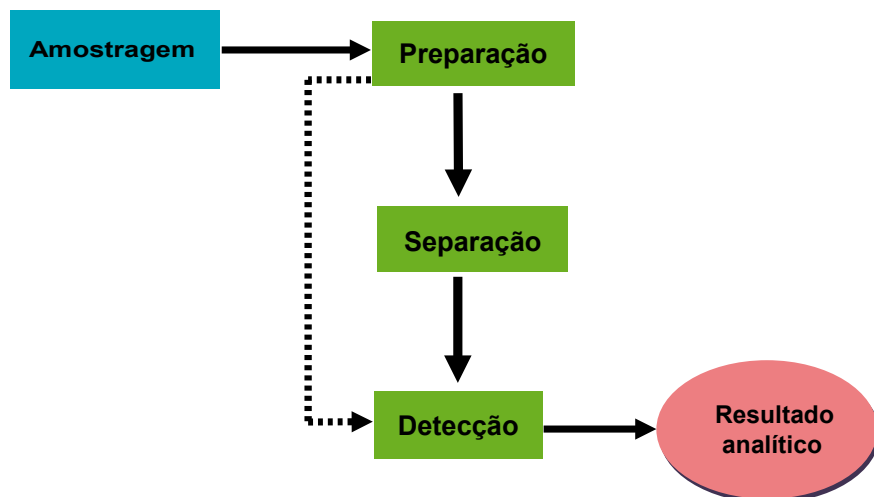


Fig. 1. Esquema operacional genérico de processo de análise instrumental. Fonte: adaptado de EURACHEM (2002).

A amostragem é a etapa inicial que garante que uma amostra é representativa do material de que é retirada, atentando-se para o fato da necessidade de minimização de erros. A preparação é a etapa na qual a amostra passa por procedimento que tem por objetivo torná-la fisicamente disponível para a separação e/ou para a detecção (ex.: moagem, solubilização, digestão, extração por partição, etc.), ressaltando que em algumas técnicas a amostra preparada poderá seguir diretamente para a detecção. Na etapa de separação a amostra tem separado seus constituintes químicos a partir de mecanismos de interação soluto-solvente (ex.: *fisiosorção* e *quimisorção*), enquanto que na etapa da detecção tem-se a intensidade de resposta do analito ao princípio operacional do detector (ex.: corrente elétrica, radiação absorvida, radiação emitida, etc.), o que leva à obtenção de um resultado analítico viável de interpretação e uso prático.

Objetivo

Esta Circular Técnica tem por objetivo apresentar as técnicas analíticas instrumentais de maior uso em análises químicas e demonstrar sua aplicação no controle de qualidade de biocombustíveis (biodiesel e etanol).

Escolha de Técnicas Analíticas Instrumentais

A aplicação das técnicas pode ser do tipo *on*

line, com a análise sendo realizada de forma integrada para preparação-separação-deteção, e na maioria das vezes automatizada, ou *off line* com a preparação, separação e deteção não estando integradas.

Para a escolha de uma técnica de análise instrumental devem ser levados em conta os seguintes aspectos técnico-científicos e econômicos:

- O analito de interesse e suas características físico-químicas (solubilidade, pK_a , especiação, etc.);
- A matriz analítica ao qual o analito encontra-se sorvido (água, ar, solo, sedimento, fluido biológico, planta, resíduos industriais, etc.) e seu estado físico (sólido, líquido ou gasoso);
- Necessidade de obtenção do resultado a curto, médio ou a longo período de tempo;
- Existência de método analítico desenvolvido e/ou validado que atenda aos Limites de Detecção ou de Quantificação exigidos por lei para o analito;
- Impacto gerado pelo resultado analítico (ex.: liberação de um lote de produto ou monitoramento da potabilidade de águas);
- Robustez da técnica, com baixo desvio-padrão dos resultados, independentemente das condições de uso;
- Técnica destrutiva ou não-destrutiva;
- Resposta analítica satisfatória;
- Custo por análise.

Desta forma, após serem avaliados estes aspectos no todo ou em parte, terá início a análise química.

Técnicas Cromatográficas

As técnicas cromatográficas são, por definição conceitual e operacional, técnicas de separação as quais encontram-se acopladas às técnicas de deteção. Podem ser citadas cinco técnicas cromatográficas de largo uso em laboratórios analíticos, considerando-se os mecanismos

de separação: Cromatografia de Exclusão por Tamanho, Cromatografia Iônica, Cromatografia Líquida de Partição, Cromatografia Gasosa de Partição e Cromatografia de Camada Delgada, sendo frequentemente utilizadas na quantificação de analitos diversos, tanto para fins de obtenção de um resultado que expresse somente a concentração (ex.: $X \text{ mg L}^{-1}$, $X \text{ mol L}^{-1}$, $X \text{ mg kg}^{-1}$), quanto para a determinação de isotermas de sorção para a observação mais refinada da

interação entre analito e matriz.

As características principais de cada uma são apresentadas na Tabela 1.

Técnicas Eletroquímicas

As técnicas eletroquímicas, ou eletroanalíticas, baseiam-se em processos de oxidação-redução onde as espécies eletroativas do meio oferecem resposta à aplicação de um potencial elétrico para o moni-

Tabela 1. Características operacionais das técnicas cromatográficas.

Técnica Cromatográfica	Tipo de uso	Aplicações	Matrizes Analíticas	Preparação	Tempo de Análise *
Gasosa (de partição)	Separação e identificação de compostos orgânicos voláteis e gases inorgânicos.	Análise de matéria-prima, intermediários e produto final. Análises ambientais, forenses, farmacêuticas e clínicas.	Sólidas, líquidas e gasosas.	Extrações: líquido-líquido, sólido-líquido, <i>headspace</i> , fluido supercrítico.	1 min – 2 h.
Líquida (de partição)	Separação e identificação de compostos orgânicos, inorgânicos e biológicos, moleculares e iônicos, na maioria dos casos solúveis em água.	Análise de agrotóxicos e drogas. Análises ambientais e de controle de qualidade.	Líquidas.	Diluição, pré-concentração, derivatização.	5 min – 2 h.
Camada Delgada	Separação e identificação de compostos orgânicos, inorgânicos, biológicos, poliméricos e quirais e em casos que a preparação da amostra é difícil, indesejável ou impossível.	Análises ambientais de resíduos em águas. Análise de impurezas em fármacos. Análise de compostos biomédicos e análise de alimentos.	Líquidas.	Na maioria dos casos não é necessária.	3 min – 15 min.
Iônica	Separação e identificação de íons e de espécies ionizáveis orgânicos e inorgânicos.	Análise de ânions e cátions inorgânicos em águas e efluentes. Análises de composição iônica de soluções biológicas. Análise de impurezas iônicas em produtos e processos .	Líquidos aquosos e amostras sólidas solúveis em água.	Diluição ou dissolução e filtração.	3 min – 2 h.
Exclusão por Tamanho (ou Permeação em Gel)	Determinação de concentração, tamanho e distribuição de partículas.	Análise de materiais poliméricos orgânicos e inorgânicos. Análise de particulados para fins ambientais e de controle de qualidade.	Sólidas, líquidas e gasosas .	Ajuste de umidade, diluição e dissolução.	10 seg – 5 min.

* Sem levar em conta o tempo de preparo da amostra.

toramento da corrente elétrica, ou para a obtenção do valor do potencial do analito em comparação ao potencial de um eletrodo de referência. Destas técnicas podem se destacar a Amperometria, as Voltametrias e a Potenciometria, com suas características apresentadas na Tabela 2.

Técnicas Espectroscópicas

Nas técnicas espectroscópicas tem-se a resposta analítica vinda da interação do analito, orgânico ou inorgânico, com a radiação eletromagnética em diferentes comprimentos de onda. Estão divididas em técnicas espectroscópicas atômicas e técnicas espectroscópicas moleculares, onde as primeiras observam o efeito da absorção da radiação por um determinado átomo e as segundas observam o efeito da absorção da radiação por uma determinada molécula ou grupamento químico.

Atualmente existe um grande número de técnicas espectroscópicas, destacando-se aquelas que têm uma maior aplicação, como: Espectrofotometria de Absorção na Região do UV-Visível, Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho Médio com Transformada de Fourier, Espectroscopia de Absorção Atômica, Espectroscopia de Emissão Atômica, Espectroscopia de Fluorescência e Ressonância Magnética Nuclear. As características

das técnicas espectroscópicas mais relevantes são apresentadas na Tabela 3.

Aplicações em Associado das Técnicas Instrumentais

Frequentemente tem-se um conjunto de parâmetros analíticos para satisfazer a uma determinada legislação, tenha ela caráter ambiental ou caráter industrial, o que necessita da aplicação em conjunto das técnicas cromatográficas, eletroquímicas e espectroscópicas.

Um exemplo da aplicação destas técnicas de forma associada é para o caso do controle químico da qualidade de biocombustíveis, como pode ser observado nas Tabelas 4 e 5, conforme as Resoluções nº 36/2005 (Etanol Combustível) e nº 42/2004 (Biodiesel) da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

Os parâmetros analíticos apresentados nas Tabelas 4 e 5 têm por principais objetivos garantir tanto a qualidade do combustível que se está utilizando quanto a conformidade deste para a comercialização nacional e internacional, segundo padrões físico-químicos de controle já estabelecidos.

Tabela 2. Características operacionais das técnicas eletroquímicas.

Técnica Eletroquímica	Tipo de uso	Aplicações	Matrizes Analíticas	Preparação	Tempo de Análise*
Amperometria	Determinação da concentração de espécies eletroativas orgânicas e inorgânicas em soluções estáticas ou dinâmicas.	Análises de espécies orgânicas e inorgânicas de interesse industrial e ambiental. Análises biomédicas.	Solúveis em solventes polares.	Separação de interferentes.	Alguns segundos -alguns minutos.
Potenciometria	Determinação seletiva de íons orgânicos e inorgânicos em solução.	Análise de íons em processos industriais em batelada ou contínuo. Análise e monitoramento de poluentes. Determinação do valor do pH do meio.	Líquidas e gasosas.	Ajuste de pH, dissolução.	5 seg – 1 min. 1 min – 5 min.

*Sem levar em conta o tempo de preparo da amostra.

Tabela 3. Características operacionais das técnicas espectroscópicas.

Técnica Espectroscópica	Tipo de uso	Aplicações	Matrizes Analíticas	Preparação	Tempo de Análise*
Espectrofotometria de Absorção na Região do UV-Visível (molecular: transição de elétrons de valência)	Determinação quantitativa e estudo de cinética química.	Análise qualitativa de compostos moleculares e iônicos orgânicos e inorgânicos para fins ambientais e de controle de qualidade.	Sólida, líquida e gasosa.	Diluição, dissolução, filtração, complexação, ajuste de pH.	2 min – 30 min.
Espectroscopia na de Absorção na Região do Infravermelho Médio com Transformada de Fourier (molecular: vibrações moleculares)	Determinação qualitativa.	Análise estrutural de compostos orgânicos e organometálicos para controle de produtos e processos.	Sólida, líquida e gasosa.	Pastilha sólida de KBr. Dissolução em solvente líquido não-polar.	1 min – 10 min.
Absorção Atômica (atômica: transições eletrônicas)	Determinação quantitativa.	Análise quantitativa de elementos metálicos para fins ambientais e de controle de qualidade.	Sólida, líquida e gasosa.	Diluição, dissolução, filtração e digestão ácida ou em micro-ondas.	10 seg – 2 min.
Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (atômica: transições eletrônicas)	Determinação quantitativa.	Análise quantitativa de elementos químicos para fins ambientais e de controle de qualidade.	Líquida.	Diluição, dissolução, filtração e ajuste de pH.	30 min – 60 min.
Espectrometria de Massas (molecular/atômica: fragmentação)	Determinação qualitativa e quantitativa.	Análise estrutural e quantitativa de compostos orgânicos e elementos químicos.	Líquida.	Diluição, dissolução, filtração e ajuste de pH.	5 min – 10 min.
Fluorescência Atômica (atômica: transições eletrônicas)	Determinação quantitativa.	Análise de metais e semi-metais para fins ambientais e de controle de produto. Análise elementar.	Sólida, líquida e gasosa.	Compactação, dissolução, adsorção.	Minutos – 24 h.
Ressonância Magnética Nuclear (atômica: transições de <i>spin</i> nuclear)	Determinação qualitativa.	Análise estrutural de compostos orgânicos.	Sólida e líquida.	Compactação, dissolução em solvente líquido deuterado.	5 min – 48 h.
Difração de Raios X (atômica: transições eletrônicas)	Determinação qualitativa.	Análise estrutural de compostos orgânicos e inorgânicos.	Sólida.	Pulverização.	Minutos – dias.

*Sem levar em conta o tempo de preparo da amostra.

Tabela 4. Parâmetros analíticos para o biodiesel considerando-se somente o uso das técnicas instrumentais.

Característica (Parâmetro Analítico)	Unidade	Limite	Método Analítico	Técnica de Análise Instrumental
Teor de ésteres	% em massa	-	EN 14103	Cromatografia Gasosa/ Detector de Ionização à Chama
Enxofre total	% em massa	-	ASTM D 4294	Espectroscopia de Absorção Atômica
Sódio + potássio (máximo)	mg kg ⁻¹	10,0	ASTM D 4951	Espectroscopia de Absorção Atômica

Fonte: adaptado da Resolução nº. 42/2004 da ANP.

Tabela 5. Parâmetros analíticos para o etanol considerando-se somente o uso das técnicas instrumentais.

Característica (Parâmetro Analítico)	Unidade	Especificações AEAC	Especificações AEHC	Método Analítico	Técnica de Análise Instrumental
Condutividade Elétrica (máxima)	$\mu\text{S m}^{-1}$	500,0	500,0	ABNT-NBR 10547	Eletroquímica (Condutividade Eletrolítica)
pH	-	-	6,0 - 8,0	ABNT-NBR 10891	Eletroquímica (Potenciometria Direta)
Íon cloreto (máximo)	mg kg ⁻¹	-	1,0	ABNT-NBR 10894, 10895	Espectroscopia (Espectrofotometria na Região do Visível)
Íon Sulfato (máximo)	mg kg ⁻¹	-	4,0	ABNT-NBR 894, 12120	Espectroscopia (Espectrofotometria na Região do Visível)
Ferro (máximo)	mg kg ⁻¹	-	5,0	ABNT-NBR 11331	Espectroscopia de Absorção Atômica
Sódio (máximo)	mg kg ⁻¹	-	2,0	ABNT-NBR 10422	Espectroscopia de Absorção Atômica
Cobre (máximo)	mg kg ⁻¹	0,07	-	ABNT-NBR 10893	Espectroscopia de Absorção Atômica

Fonte: adaptado da Resolução nº. 36/2005 da ANP.

AEAC = Álcool Etílico Anidro Combustível, AEHC = Álcool Etílico Hidratado Combustível.

Conclusão

As técnicas analíticas instrumentais têm passado na atualidade por um grande desenvolvimento tecnológico, com a automação analítica, miniaturização de sistemas e lançamento de *softwares* integrados, aliada a uma diminuição de preços e maior facilidade em se adquirir equipamentos e materiais de consumo e referência. Tal fato tem levado a um avanço no uso em análises de rotina, além de reafirmar sua importância na Química Analítica.

As barreiras técnicas de mercado, as necessidades competitivas da indústria e as legislações ambientais e de saúde pública são cada vez mais exigentes quanto aos parâmetros analíticos de controle, demandado o desenvolvimento de equipamentos compactos e de fácil manuseio que possam alcançar limites de detecção e de quantificação cada vez menores. Tais condições têm produzido uma grande variedade de tecnologias disponíveis para usos os mais distintos. Porém, deve-se considerar que para o melhor uso e interpretação dos dados gerados é sempre necessária a presença de Químicos

devidamente qualificados respondendo pelos processos analíticos.

Apesar de todas as facilidades proporcionadas, deve-se ter em conta a compreensão e aplicação dos métodos analíticos clássicos, como os titrimétricos, o que aumenta em muito as possibilidades de uso e de detecção das técnicas instrumentais.

Referências

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Resolução nº 36**, de 06 dez. 2005. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/> >. Acesso em: dez. 2010.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Resolução nº 42**, de 24 nov. 2004. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/> >. Acesso em: dez. 2010.

BASSET, J.; DENNY, R. C.; JEFFERY, G. H.; MENDHAM, J. **Vogel: análise inorgânica quantitativa**. Rio de Janeiro: Editora Guanabara, 1981.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 357**, de 17 de Março de 2005. Disponível em: < <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459> >. Acesso em: dez. 2010.

DEAN, J. R. **Method for environmental trace analysis: analytical techniques in the sciences**. Chichester: John Wiley & Sons, 2003.

GUIDE to quality in analytical chemistry: an aid to accreditation. [S.l.]: Citac; Eurachem, 2002.

HARVEY, D. **Modern analytical chemistry**. New York: McGraw Hill, 2000.

MITRA, S. (Ed.) **Sample preparation techniques in analytical chemistry: chemical analysis – a series of monographs on analytical chemistry and its applications**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2003.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. **Introduction to spectroscopy**. 3. ed. New York: Thomson Learning, 2001.

SASSMAN, S. A.; LEE, L. S. Sorption of three tetracyclines by several soils: assessing the role pH and cation exchange. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 39, p. 7452-7459, 2005.

SETTLE, F. (Ed.) **Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry**. New Jersey: Prentice Hall PTR, 1997.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectroscópica de compostos orgânicos**. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 2000.

Circular Técnica, 03

Exemplares desta edição podem ser adquiridos na:
Embrapa Agroenergia
Endereço: Parque Estação Biológica - PqEB s/n,
Brasília, DF
Fone: (61) 3448-4246
Fax: (61) 3448-1589
E-mail: sac.cnpae@embrapa.br

1ª edição
1ª edição (2010)

**Ministério da
Agricultura, Pecuária
e Abastecimento**



Comitê de publicações

Presidente: José Manuel Cabral de Sousa Dias.
Secretária-Executiva: Rachel Leal da Silva.
Membros: Betânia Ferraz Quirino, Daniela Garcia Collares, Esdras Sundfeld.

Expediente

Supervisão editorial: José Manuel Cabral de Sousa Dias.
Revisão de texto: José Manuel Cabral de Sousa Dias.
Editoreção eletrônica: Maria Goreti Braga dos Santos.
Normalização bibliográfica: Maria Lara Pereira Machado.