



**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIODIVERSIDADE E BIOTECNOLOGIA
PPG-BIONORTE**

**DESENVOLVIMENTO DE SENSORES VOLTAMÉTRICOS PARA
DETERMINAÇÕES DE ENXOFRE E FÓSFORO EM BIODIESEL**

HELMARA DINIZ COSTA VIÉGAS

**São Luís - MA
2017**



HELMARA DINIZ COSTA VIÉGAS

**DESENVOLVIMENTO DE SENSORES VOLTAMÉTRICOS PARA
DETERMINAÇÕES DE ENXOFRE E FÓSFORO EM BIODIESEL**

Tese de doutorado apresentada ao Curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Biotecnologia da Rede BIONORTE, na Universidade Federal do Maranhão, como requisito para a obtenção do Título de Doutor em Biotecnologia.

Orientador: Prof. Dr. Edmar Pereira Marques

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Aldaléa L. B. Marques

São Luís - MA

SETEMBRO/2017

Viégas, Helmara Diniz Costa.

Desenvolvimento de sensores voltamétricos para determinações de enxofre e fósforo em biodiesel / Helmara Diniz Costa Viégas. — São Luís, 2017.

124 f.

Orientador: Edmar Pereira Marques.

Co-orientador: Aldaléa L. B. Marques.

Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Biotecnologia da Rede BIONORTE, Universidade Federal do Maranhão, 2017.

HELMARA DINIZ COSTA VIÉGAS

**DESENVOLVIMENTO DE SENSORES VOLTAMÉTRICOS PARA
DETERMINAÇÕES DE ENXOFRE E FÓSFORO EM BIODIESEL**

Tese de doutorado apresentada ao Curso de
Doutorado do Programa de Pós-Graduação em
Biodiversidade e Biotecnologia da Rede
BIONORTE, na Universidade Federal do
Maranhão, como requisito para a obtenção do
Título de Doutor em Biotecnologia.

Orientador: Prof. Dr. Edmar Pereira Marques

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Aldaléa Lopes Brandes Marques

Banca examinadora

Aprovada em: ____/____/____

Prof. Dr. Edmar Pereira Marques
Orientador- Presidente da banca

Prof^a. Dr^a. Rita de Cássia Silva Luz
Examinador 2 – interno

Prof. Dr. Cicero Welligton Brito Bezerra
Examinador 3 – interno

Prof^a. Dr^a. Ana Clécia Santos De Alcântara
Examinador 4 – interno

Prof. Dr. Éder Tadeu Gomes Cavalheiro
Examinador 5 – externo

São Luís - MA

SETEMBRO/2017

Ao que tenho de mais importante na vida...minha família, ao meu pai **Helber**, a minha mãe **Luzely**, sem dúvida os “mestres” mais importantes que já tive, sinônimos de respeito, caráter, dedicação...amor, as minhas irmãs **Vanessa, Jessica e Vitória**, ao meu esposo, **Fabio Viégas**, por todo amor, companheirismo e compreensão, e aos **amigos** que se fizeram presente ao longo dessa trajetória, pela força e pelo apoio.

É com muito amor e gratidão que eu dedico este trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela força e pela coragem, que foram essenciais para alcançar os meus objetivos.

Aos professores Dr^a. Aldaléa Lopes Brandes Marques e Dr. Edmar Pereira Marques por esta oportunidade, confiança, amizade, compreensão, incentivo e ensinamentos no meu crescimento acadêmico e profissional, e, por acima de tudo, acreditarem na minha capacidade.

Aos colegas e amigos do LPQA, pelo incentivo, apoio, conselhos e pelos momentos de descontração ao longo deste período em que trabalhamos juntos. Um agradecimento especial aos amigos, Joseany, Wendell e Leila por toda ajuda e companheirismo, com minhas dúvidas e por estarem sempre disponíveis.

À amiga, Aline, que conheci ao longo dessa trajetória, pessoa admirável que, junto com o seu esposo Cassio, abriu a porta da sua casa para me receber em São Carlos e me ajudou a nunca perder as esperanças de que tudo iria dá certo, que pesquisava e lia artigos comigo, em busca de uma nova tentativa, ou de um melhor entendimento dos meus resultados, que tem me presenteado com seu companheirismo, amizade e confiança.

A todos os alunos, colaboradores e professores do LPQA (Dáffyne, Káren, Ana Cristina, Aldilene, Bia, Aleff, Renata, Raelson, Wdson, Alejandro, Alex, Isabelle, Mayara, Cindy, Suzy, Barbara, Brenda, Ismael, Danielle Cristina, Ribamar e Raquel Cristina) e LAPQAP (Marcelo, Glene e Genilson) que colaboraram direta ou indiretamente no desenvolvimento deste trabalho. Em especial, à Conceição pelas conversas e incentivos nos momentos difíceis dessa trajetória, por sempre acreditar na conclusão deste trabalho, a Luciana pela amizade e apoio, e a prof^a Dr^a Cristina Lacerda que em muitos momentos me apoiou e incentivou.

Aos meus amigos do Bionorte, Luana, Wellyson, Hermínio, Larissa Sarmiento, Crisálida, Marcelo, Gildevan e Lucy Rose pela parceria e amizade durante esses anos do doutorado.

Ao meu sogro, Luís Viégas, e Tina, pessoas especiais, que têm feito parte da minha vida me apoiando nas horas alegres, difíceis e têm sido como pais para mim.

Às minhas irmãs, Vanessa e Jessica, pela ajuda e incentivo, grandes amigas, agradeço por aguentarem meus momentos de stress e, ainda assim, sempre estarem ao meu lado. Não posso esquecer-me dos cunhados, Anderson e Osvaldo, pelo incentivo e admiração pela minha força de vontade e dedicação.

À Larissa Menezes, minha prima e amiga, que sempre está disponível quando preciso. Sem esquecer das outras primas, Laissa e Leticia, que mesmo sem entender nada,

ouviam quando eu reclamava de experimentos que não davam certo e ficavam na torcida para que tudo desse certo.

Ao Programa de Recursos Humanos da ANP (PRH 39), coordenado pelo Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra, pela concessão da bolsa e pelo incentivo à pesquisa.

Ao Prof. Dr. Éder Tadeu Cavalheiro do IQSC por ter me aceitado em seu laboratório e ter me proporcionado a aquisição de novos conhecimentos para a minha vida acadêmica conhecendo seu grupo de pesquisa.

A Priscila Cervini por ter me recebido e auxiliado no desenvolvimento dos meus experimentos com muita paciência, atenção e dedicação durante a minha estadia no laboratório do IQSC (LATEQS).

A Ana Paula Garcia por também ter me auxiliado durante a minha estadia no laboratório do IQSC (LATEQS).

Aos amigos do LATEQS, que me receberam e acolheram, com muito carinho e hospitalidade, Ana Paula, Hellen, Salvador, Mariana e Eduardo, foi um prazer conhecê-los.

Às duas pessoas fortes, lutadoras, completas, maravilhosas e fundamentais para minha existência, pai e mãe, vocês são o alicerce da minha vida, os principais responsáveis por estar aqui e completando mais uma fase da minha vida. E por sempre dizerem e acreditarem em mim, até quando nem eu acreditava.

Ao meu esposo, Fabio Viégas, por sua amizade, amor, companheirismo, compreensão, dedicação, por sempre acreditar que vou conseguir alcançar meus objetivos e por me fazer acreditar que sou a mulher mais forte do mundo.

Enfim, a todas as pessoas que passaram na minha vida e me influenciaram de alguma forma, mas não foram citadas, tenham certeza de que vocês foram e são importantes para mim.

“Grandes realizações não são feitas por impulso, mas por uma soma de pequenas realizações.”

Vincent Van Gog

VIÉGAS, Helmara Diniz Costa. **Método alternativo para determinação de fósforo e enxofre em biodiesel**. 2017. 124 f. Tese de Doutorado em Biotecnologia - Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2017.

RESUMO

A importância do controle de qualidade do biodiesel tem motivado o desenvolvimento de métodos alternativos, especialmente os de baixo custo operacional que são de grande importância de forma a auxiliar no estrito controle de qualidade no que se refere aos parâmetros analíticos oficiais. Embora presente em baixas concentrações, o fósforo afeta a conversão catalítica no sistema de escape de motores a diesel e aumenta a geração de gases poluentes. Assim como o fósforo, o enxofre também é um típico veneno de catalisadores e, portanto, afeta os conversores catalíticos, é um elemento indesejável em qualquer combustível devido à ação corrosiva de seus compostos e a formação de gases tóxicos que ocorre durante a combustão. A fim de desenvolver, otimizar e aplicar procedimentos eletroquímicos como método alternativo para determinação de fósforo e enxofre em biodiesel alguns sensores eletroquímicos foram avaliados. Para a determinação de enxofre avaliou-se o eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de bismuto com LOD $4,28 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ e de LOQ $1,43 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ e para fósforo utilizou-se o eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de Cobalto ($\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$) com LOQ de $7,48 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e LOQ de $2,52 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, assim como também foi avaliada a modificação com Hexacianoferrato de Cobalto ($\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 - \text{CoCHF}$) com LOD de $2,81 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e LOQ de $9,37 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. O filme de CoCHF foi depositado eletroquimicamente, enquanto a modificação da nanopartículas foi realizada com a deposição de uma alíquota de solução etanoica de náfon e nanopartícula sobre a superfície do eletrodo. A resposta destes sensores foi estudada por técnicas voltamétricas, sendo estes aplicados em Biodiesel. As nanopartículas de Cobalto foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura, apresentando partículas de 100 nm com formato hexagonal, e por Energia Dispersiva de raios X, identificando as espécies (cobalto, ferro, carbono, nitrogênio, oxigênio) presentes na estrutura do material. Os resultados obtidos demonstram que os sensores utilizados apresentaram boa resposta analítica para as espécies de interesse.

Palavras-Chave: Filme de bismuto, Nanopartícula de nitroprussiato de cobalto, hexacianoferrato de cobalto, métodos eletroanalíticos, eletroquímicos.

VIÉGAS, Helmara Diniz Costa. **Método alternativo para determinação de fósforo e enxofre em biodiesel**. 2017. 124 f. Tese de Doutorado em Biotecnologia - Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2017.

ABSTRACT

The importance of quality control of biodiesel has motivated the development of alternative methods, especially those of low operational cost that are of significant importance in order to assist in strict quality control regarding to official analytical parameters. Although present in low concentrations, phosphorus affects catalytic conversion in the exhaust system of diesel engines and increases the generation of gaseous pollutants. Like phosphorus, sulfur is also a typical poison of catalysts and therefore affects catalytic converters, is an undesirable element in any fuel due to the corrosive action of its compounds and the formation of toxic gases that occurs during combustion. In order to develop, optimize and apply electrochemical procedures as an alternative method for determination of phosphorus and sulfur in biodiesel some electrochemical sensors were evaluated. For the determination of sulfur, the glassy-carbon electrode modified with bismuth film with LOD $4,28 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ and de LOQ $1,43 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ was evaluated and for the phosphorus the glassy-carbon electrode modified with Cobalt nanoparticles ($\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$) with LOQ de $7,48 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ and LOQ de $2,52 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ was evaluated, as well as was evaluated the modification with Cobalt Hexacyanoferrate ($\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 - \text{CoCHF}$) with LOD de $2,81 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ and LOQ de $9,37 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. The CoCHF film was deposited electrochemically, while the modification of the nanoparticles was performed with the deposition of an aliquot of ethanolic solution of nafion and nanoparticle on the surface of the electrode. The response of these sensors was studied by voltammetric techniques, being applied in Biodiesel. Cobalt nanoparticles were characterized by Scanning Electron Microscopy, showing 100 nm hexagonal particles, and by X-ray Dispersive Energy, identifying the species (cobalt, iron, carbon, nitrogen, oxygen) present in the structure of the material. The results obtained demonstrate that the sensors used presented good analytical response for the species of interest.

Keywords: Bismuth film, Nanoparticle of cobalt nitroprusside, cobalt hexacyanoferrate, electroanalytical methods, electrochemical.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Distribuição dos países depositantes das patentes na WIPO.	33
Figura 2 - Distribuição de Patentes, de acordo com a classificação encontrada no WIPO.	34
Figura 3 - Distribuição de acordo com o ano de depósito das patentes encontradas no WIPO.	35
Figura 4 - Distribuição dos países depositantes das patentes na WIPO.	41
Figura 5 – Distribuição de Patentes, de acordo com a classificação encontrada no WIPO. ...	42
Figura 6 - Distribuição de acordo com o ano de depósito das patentes encontradas no WIPO.	43
Figura 7 - Voltamograma da formação do EFBi em solução tampão acetato 0,1 mol.L ⁻¹ (pH 4,5) contendo 6 mg.L ⁻¹ de Bi ³⁺ , utilizando DPASV	59
Figura 8 - Resposta voltamétrica com eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de bismuto utilizando voltametria cíclica na ausência e presença de enxofre.	60
Figura 9 - (a) Resposta voltamétrica do EFBi para enxofre, no modo SWV, em solução de acetato de sódio 1,4 mol.L ⁻¹ e ácido acético em metanol. (b) curva analítica para o analito. ..	61
Figura 10 - (A) Resposta voltamétrica para Enxofre, utilizando SWV em amostras de Biodiesel, tratada com TMAH, sobre o eletrodo de EFBi . Condições Experimentais: 10,0 mL da solução de acetato de sódio 1,4 mol L ⁻¹ e ácido acético em metanol + 70 µL de amostra. E _{dep} = -300 mV; t _{pré} = 80 s; Amp = 90 mV; Freq =70 mV; ΔE= 5 mV. (B) Curva analítica para Enxofre.	62
Figura 11 - Resposta voltamétrica com eletrodo de carbono vítreo por voltametria cíclica em solução de KNO ₃ 0,1 mol.L ⁻¹ (A) sem modificação e (B) modificado com nanopartículas de nitroprussiato de cobalto.....	64
Figura 12 - Resposta voltamétrica do eletrodo de carbono vítreo modificado com CoNP em solução de KNO ₃ 0,1 mol L ⁻¹ e após a adição de 5,0 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ de fosfato.	65
Figura 13 - (A) Resposta voltamétrica do eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de nitroprussiato de cobalto para determinação de fósforo por voltametria cíclica, em solução de KNO ₃ 0,1 mol L ⁻¹ . (B) curva analítica para o analito.....	66
Figura 14 - (A) Resposta voltamétrica do eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de nitroprussiato de cobalto para determinação de fósforo em Biodiesel por voltametria cíclica, em solução de KNO ₃ 0,1 mol L ⁻¹ . (B) curva analítica para o analito.....	67
Figura 15 - MEV de nanopartículas de nitroprussiato de cobalto.	68
Figura 16 - Microscopia Eletrônica de Varredura da pastilha (Co[Fe(CN ₅)NO]) utilizada para análises de EDX.	69

Figura 17 - Diagramas de Nyquist do eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartícula de nitroprussiato de cobalto em solução de KNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes concentrações de fosfato, potencial fixado em $0,27 \text{ V}$, faixa de frequência de 10 kHz à 1 mHz e amplitude de $10 \text{ mV}_{\text{RMS}}$	70
Figura 18 - Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura do potencial para o sistema ferricianeto/ferrocianeto em uma solução de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em K_2SO_4 $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, saturada com N_2 , em diferentes velocidades no GPU 0%	71
Figura 19 - Voltamogramas cíclicos para os eletrodos de GPU com $0, 2,5$ e 5% da nanopartícula de nitroprussiato de cobalto. Velocidade de varredura de 50 mVs^{-1} e $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ em K_2SO_4 $0,50 \text{ mol L}^{-1}$	72
Figura 20 - (a) Voltamogramas cíclicos obtidos com o crescimento do filme de CoHCF eletrodepositado em KNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}/\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ $0,5 \text{ mmol L}^{-1}/\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, com $\Delta E = -0,05$ a $1,2 \text{ V}$ e $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$ e (b) relação entre número de ciclos versus I_p	73
Figura 21 - (Voltamograma obtido durante estabilização do filme de CoHCF ciclado em solução de KNO_3 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ($v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$).e (b) relação do número de ciclos e I_p	74
Figura 22 - Voltamogramas cíclicos em KNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ obtidos para o eletrodo de carbono vítreo modificado com CoHCF (–) na ausência e presença de fosfato, adições sucessivas.....	75
Figura 23 – Voltamogramas de pulso diferencial em KNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ obtidos para o eletrodo de carbono vítreo modificado com CoHCF (–) na ausência e (–) presença de fosfato.	76
Figura 24 – Voltamogramas de pulso diferencial em KNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ obtidos para o eletrodo de carbono vítreo na ausência e na presença de fosfato.	77
Figura 25 – (a) Efeito da variação da amplitude de pulso nos voltamogramas com $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de fosfato em KNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (velocidade 10 mV s^{-1}). Amplitudes $10, 25$ e 50 mV e (b) Dados extraídos da Figura (a).....	78
Figura 26 - (a) Voltamogramas referentes a diferente velocidade de varredura para $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de fosforo em KNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (amplitude 50 mV). Velocidades $5, 10$ e 25 mV s^{-1} e (b) dados extraídos de (a).....	79
Figura 27 - (a) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com ECV-CoHCF em solução de KNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes concentrações de fosfato. Condições: Amplitude: 50 mV e velocidade 10 mV s^{-1} (b) Curva analítica.....	80
Figura 28 – (a) Voltamograma de pulso diferencial obtido utilizando o GC-CoHCF na determinação de fósforo na amostra de biodiesel e (b) curva de Adição Padrão.....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Pesquisa de patentes por palavras-chave e/ou agrupamentos das palavras, depositadas em banco de dados.	32
Tabela 2 - Pesquisa de patentes por palavras-chave e/ou agrupamentos das palavras, depositadas em banco de dados.	40
Tabela 3 - Parâmetros eletroquímicos para a formação do EFBi por DPASV.....	58
Tabela 4 - Parâmetros de mérito obtidos a partir da determinação de Enxofre em amostra de biodiesel tratado com TMAH pela SWV.	63
Tabela 5 - Valores de resistência de transferência de carga para diferentes concentrações de fosfato.	70

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS - Espectroscopia de absorção atômica

AAS - Espectroscopia de absorção atômica

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

CIP - Classificação internacional de patentes

$\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ - Hexacianoferrato de cobalto

CoNP - Nitroprussiato de cobalto

CoNP - Nitroprussiato de cobalto

CoPCNF - Pentacianonitrosilferrato de cobalto

CoPCNF - Pentacianonitrosilferrato de cobalto

DPASV - Voltametria de redissolução anódica no modo pulso diferencial

DWPI - Derwent World Patents Index

EDX - Espectrometria de Energia Dispersiva de raios X

EFBi - Eletrodo modificado com filme de bismuto

EPO - Espacenet European Patent Office

EQMs - Eletrodos quimicamente modificados

FEG-SEM - Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução

GCE - Eletrodo de carbono vítreo

GF AAS HR-CS - Espectrometria de absorção atômica com fonte contínua de alta resolução.

GPU - Resina poliuretana

ICPOES - Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado

INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial Base de Patentes Brasileiras

LOD – Limite de Detecção

LOQ – Limite Quantificação

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MEV-EDX - Microscopia eletrônica de varredura com análise de energia dispersiva

$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ - Nitroprussiato de sódio

SAM - Método gravimétrico de adição padrão

TEA - Trietaloamina

TMAH - Hidróxido de tetrametilamônio

WIPO - World Intellectual Property Organization Patentscope

XRF - Fluorescência de raios X

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	REVISÃO DA LITERATURA	19
2.1.	Biodiesel	19
2.2.	Fósforo em Biodiesel	20
2.3.	Enxofre em Biodiesel	23
2.4.	Sensores eletroquímicos	24
2.6.	Hexacianoferrato de Cobalto	27
2.7.	Pentacianonitrosilferrato de cobalto	28
3.	PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA	30
3.1.	METODOLOGIA ANALÍTICA PARA DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE EM BIODIESEL: Uma Prospecção Tecnológica	30
3.2.	DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO EM BIODIESEL: Uma prospecção tecnológica	37
4.	OBJETIVOS	46
4.1.	Objetivo Geral	46
4.2.	Objetivos Específicos	46
5.	JUSTIFICATIVA	48
6.	MATERIAIS E MÉTODOS	50
6.1.	Equipamentos e materiais	50
6.2.	Reagentes e soluções	50
6.3.	Limpeza dos materiais	51
6.3.1	Pré-tratamento da superfície do eletrodo de carbono vítreo	51
6.4.	Modificação do eletrodo de carbono vítreo com Nanopartículas de Nitroprussiato de Cobalto	52
6.5.	Confecção dos eletrodos a base de compósitos	52
6.5.1.	Limpeza da superfície do eletrodo compósito de poliuretana	53
6.5.2.	Síntese e Estabilização do filme de CoHCF	54
6.6.	Microscopia Eletrônica de Varredura	54
6.7.	Energia Dispersiva de raios X	55
6.8.	Preparo das amostras de biodiesel	55
6.9.	Comparação da metodologia proposta	56
	CAPITULO VII – RESULTADOS E DISCUSSÃO	36

7.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
7.1.	Determinação de Enxofre com Filme de Bismuto	58
7.1.1.	Formação do Filme de Bismuto	58
7.1.3.	Determinação de enxofre na amostra de biodiesel tratada com TMAH	61
7.2.	Determinação de Fósforo com Nanopartículas de Nitroprussiato de Cobalto	64
7.2.1.	Ativação do eletrodo modificado	64
7.2.2.	Resposta eletroquímica e modificação do eletrodo	64
7.2.4.	Resposta Voltamétrica para o Fosfato em Biodiesel	66
7.2.5.	Caracterização da nanopartícula de Nitroprussiato de Cobalto	67
7.2.6.	Utilização de eletrodo de compósito modificado com a nanopartícula	71
7.3.	Determinação de Fósforo Utilizando Hexacianoferrato de Cobalto	73
7.3.1.	Eletrodeposição e estabilização do filme de CoHCF	73
7.3.2.	Avaliação do CoHCF para determinação de fósforo	74
7.3.3.	Otimização dos Parâmetros Operacionais	77
7.3.4.	Curva Analítica para determinação de fósforo	79
7.3.5.	Determinação de fósforo em Biodiesel empregando CoHCF	80
8.	CONCLUSÃO	83
9.	REFERÊNCIAS	85
	ANEXOS	108

CAPITULO I - INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

O programa do Biodiesel no Brasil, desde o início de sua implantação, tem incentivado não somente o desenvolvimento deste biocombustível, mas também tem induzido, politicamente, ações voltadas para a inclusão social através da agricultura familiar. Outras estratégias igualmente importantes envolvem a utilização do selo social e o desenvolvimento de biotecnologias adequadas. Associado às questões políticas, destaca-se também a integração entre indústria, agricultura familiar e combate à pobreza, que potencializam ainda mais a importância deste novo cenário da matriz energética que envolve aspectos relevantes para a preservação ambiental e o desenvolvimento econômico (MARQUES & JOSEPH JR, 2006).

Devido ao alto consumo de produtos derivados do petróleo, como a gasolina e o diesel, e o crescente esforço em reduzir o aquecimento global causado pelas emissões dos gases, combustíveis alternativos que sejam renováveis e resultem em menor impacto ambiental tem atraído a atenção de mercados do mundo inteiro (LAMERS et al., 2008).

O biodiesel aparece como alternativa promissora de energia renovável (DERMIBAS, 2008) e é um exemplo do emprego da biomassa para produção de energia. Apresenta vantagens sobre o diesel de petróleo, pois não é tóxico e é proveniente de fontes renováveis, além da melhor qualidade das emissões durante o processo de combustão. Proporciona maior lubricidade que o diesel mineral, logo, tem-se observado redução no desgaste das partes móveis do motor. Apresenta maior eficiência de queima, reduzindo significativamente a deposição de resíduos nas partes internas do motor (LÔBO & FERREIRA, 2009)

Embora o biodiesel ofereça diversas vantagens ambientais e de segurança, o biodiesel produzido de soja e outras oleaginosas é menos resistente a oxidação do que um típico diesel de petróleo, a menos que ele seja tratado com aditivos. O controle de qualidade do biodiesel é muito importante para sua comercialização e aceitação no mercado, uma vez que a presença de contaminantes pode levar a problemas operacionais ou ambientais.

A origem de contaminantes no biodiesel está principalmente relacionada a eficiência do processo de produção, os quais podem estar presentes em maior ou menor quantidade. Estes contaminantes são procedentes da matéria prima, como também podem ser inseridos durante as etapas de produção do biodiesel.

No Brasil, as especificações do B100 são estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), através da Resolução nº 45 de 2014 (RANP 45/2014), contida no Regulamento Técnico ANP nº 3/2014, assim como as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que

comercializam biodiesel em todo o território nacional. É obrigatória, a adição de 8% de biodiesel ao diesel de petróleo, quantidade que ainda não requer qualquer ajuste ou alteração nos motores e veículos que utilizem essa mistura.

O controle de qualidade do biodiesel é muito importante para sua comercialização e aceitação no mercado e para garantir sua qualidade é necessário estabelecer padrões de qualidade, objetivando fixar teores limites dos contaminantes que não venham prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho, a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio (LÔBO & FERREIRA, 2009).

Tendo em vista que as medições de metais, fósforo, enxofre e outras espécies, em biodiesel, são importantes para assegurar o desempenho adequado dos combustíveis, este trabalho tem como objetivo apresentar o desenvolvimento de uma metodologia alternativa para determinar enxofre e fósforo em biodiesel utilizando métodos eletroquímicos.

Neste contexto, as técnicas eletroquímicas constituem-se em poderosa ferramenta para os químicos analíticos na resolução de seus problemas, especialmente por causa de algumas características vantajosas, tais como: elevada sensibilidade das determinações, custo moderado, portabilidade e versatilidade, sendo possível controlar as reações eletródicas mediante a modificação da interface eletrodo-solução e selecionando-se criteriosamente o potencial aplicado à célula (KISSINGER & HEINEMAN, 1983). A facilidade de automação em virtude da medição de sinais elétricos, a possibilidade de proceder à especificação de íons metálicos em certos casos e a “compatibilidade ambiental”, pois o reagente empregado é o elétron, também consistem em aspectos que conferem aos métodos eletroanalíticos uma posição de destaque no contexto da Química Analítica (LOWINSOHN & BERTOTT, 2006).

CAPITULO II – REVISÃO DA LITERATURA

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Biodiesel

O biodiesel surgiu da procura pelo desenvolvimento de novos insumos básicos, de caráter renovável, para a produção de combustíveis, na tentativa de substituir os derivados de petróleo, em razão da sua natureza renovável, ampla disponibilidade e biodegradabilidade. É um combustível renovável por ser produzido a partir de fontes vegetais (soja, mamona, dendê, girassol, entre outros), misturado com etanol (proveniente da cana-de-açúcar) ou metanol (pode ser obtido a partir da biomassa de madeiras), um combustível totalmente limpo, orgânico e renovável. O intuito é que, aos poucos, os combustíveis fósseis sejam substituídos pelo biodiesel nos veículos automotivos.

Tecnicamente, o biodiesel é definido como um éster alquílico de ácidos graxos, obtidos da reação de transesterificação de qualquer triglicerídeo (óleos e gorduras vegetais ou animais) com álcool de cadeia curta (metanol ou etanol). A transesterificação consiste na reação química de um óleo vegetal com um álcool, que pode ser etanol ou metanol, na presença de um catalisador ácido ou básico. Como resultado, obtém-se o éster metílico ou etílico (biodiesel), conforme o álcool utilizado, e a glicerina. (MEIRELES, 2003; SUAREZ & MENEGHETTI, 2007). A sua combustão resulta em menos emissões de monóxido de carbono, hidrocarbonetos e materiais particulados, quando comparado com o combustível de petróleo, contribuindo para a qualidade da atmosfera (PINTO et al., 2005; LÔBO & FERREIRA, 2009). Além disso, considerando o ciclo do carbono, o CO₂ emitido pela combustão do biodiesel é fixado pelas plantas que serão usadas para a produção do óleo, conseqüentemente reduz o impacto no efeito estufa, quando comparado ao uso de combustíveis de origem fóssil (PETERSON & HUSTRULID, 1998).

O Biodiesel pode ser misturado em qualquer proporção com diesel mineral para ser usado como combustível ou pode ser usado na sua forma pura. Como o diesel de petróleo, o biodiesel opera em um motor ignição-compressão (diesel), e essencialmente requer pouca ou nenhuma modificação no motor, pois possui propriedades similares ao diesel mineral (AGARWAL, 2007; BENJUMEA et al., 2008).

As emissões de poluentes são menores e o combustível substitui alguns dos lubrificantes perdidos na remoção de enxofre para cumprir os regulamentos do novo combustível diesel. Limites de enxofre no diesel convencional têm sido reduzidos de 500 ppm para concentrações menores, chegando até 10 ppm nos dias atuais. Medições de metais, enxofre

e outras espécies em biodiesel são importantes para assegurar o desempenho adequado deste biocombustível.

A seguir serão descritas algumas considerações em relação a alguns dos constituintes do biodiesel.

2.2. Fósforo em Biodiesel

O teor de fósforo presente no biodiesel é proveniente da matéria-prima utilizada na síntese e ocorre normalmente como fosfolipídios (SILVEIRA et al., 2012). O fósforo presente no biodiesel se encontra na forma de fosfato, pois este é derivado dos fosfolipídios presentes neste combustível. Antes do processo de produção do biodiesel, o óleo ou gordura deverá passar por um pré-tratamento denominado degomagem, para remoção de grande parte dos fosfolipídios. Neste procedimento são removidas também outras impurezas como ceras, substâncias coloidais e íons metálicos, através da lavagem do óleo aquecido com água. A transesterificação de óleos vegetais brutos, ou seja, sem o tratamento prévio de degomagem, resultará na redução do rendimento da reação bem como na produção de um biodiesel com alto teor de fósforo (LÔBO & FERREIRA, 2009; ZEZZA et al., 2012; SARTORI et al., 2014). Como consequência, as emissões irão conter grande quantidade de materiais particulados que poderão influenciar na operação de conversores catalíticos automotivos (LÔBO & FERREIRA, 2009).

O nível de fósforo encontrado no biodiesel depende do grau de refinamento do óleo usado na reação de transesterificação (ZEZZA et al., 2012; SARTORI et al., 2014), pois tanto os óleos vegetais quanto animais possuem aproximadamente 0,2% de fosfolipídios, que são lipídios que contém moléculas de fósforo em suas estruturas (SARTORI et al., 2014).

O fósforo afeta a conversão catalítica no sistema de escape de motores a diesel e aumenta a geração de gases poluentes, como monóxido de carbono e dióxido de carbono, óxidos de enxofre, dióxido de hidrocarbonetos e de partículas materiais.

Segundo a resolução número 45 de 25 de agosto de 2014 estabelecida pela ANP, o método oficial para determinação de fósforo em biodiesel é por espectrometria de emissão com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). A norma brasileira recomenda ainda os métodos NBR 15553 e ASTM D4951. Este último é também indicado na norma americana ASTM D6751. O valor máximo de fósforo no biodiesel aceito nas três normas é de 10 mg kg⁻¹ (LÔBO & FERREIRA, 2009).

Os métodos de referência para análise de fosforo em biodiesel recomendam dissolver a amostra em xileno ou querosene. O uso desses solventes orgânicos, no entanto,

requer uma atenção especial devido à sua toxicidade. Outra desvantagem é a dificuldade do fluxo do transporte de amostras para o plasma, que pode resultar em pouca estabilidade do plasma no ICPOES (LIRA et al, 2011). Sendo necessário a busca por novos métodos de preparo de amostra para análise deste analito em biodiesel.

Existem vários métodos para determinação de íons fosfato em diferentes matrizes, tais como cromatográficos, espectrofotométricos e eletroanalíticos. A seguir serão descritos alguns trabalhos que abordam esses métodos:

Biossensores também são utilizados para a determinação de fosfato, por exemplo, o método proposto por Cosnier et al. (1998) que consistiu em um eletrodo de platina modificado com um filme de polifenol contendo duas enzimas, a fosfatase alcalina e a glicose oxidase. O método mostrou-se eficiente para determinação de fosfato, apresentando um limite de detecção de $4,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (0,38 ppm).

Wu et al. (2004) determinaram fósforo em biodiesel por fotometria utilizando azul de molibdênio. A amostra de biodiesel foi manipulada diminuindo o tempo de carbonização e de incineração possibilitando determinar fósforo em amostras de biodiesel obtido de diferentes óleos vegetais (milho, algodão, soja, amendoim...). Em todos os casos a concentração de fósforo encontrada foi menor do que 5 mg kg^{-1} ($5,26 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$).

A técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado tem sido bastante utilizada para quantificação de espécies em biodiesel, dentre estas espécies, o fosfato. Curtius et al. (2007) e Santos et al. (2007) determinaram cálcio (Ca), fósforo (P), magnésio (Mg), potássio (K) e sódio (Na) em biodiesel de soja, canola, algodão e gordura animal usando etanol como solvente. Manny (2008) utilizou o mesmo método para determinação simultânea de enxofre (S), P, Mg, Ca, Na e K em biodiesel. Avaliando a eficiência de dois procedimentos para digestão ácida de biodiesel, Korn et al. (2010), determinaram as mesmas espécies (Ca, P, Mg, K e Na) por ICPOES onde concluíram que o sistema de digestão fechada em forno de micro-ondas foi mais vantajoso comparado com os métodos de referência por não necessitar de soluções orgânicas.

Aplicando métodos eletroquímicos, Zezza et al. (2012) determinaram fósforo em biodiesel por voltametria cíclica utilizando eletrodo de carbono vítreo modificado com 12-molibdofosfato obtendo um limite de detecção de $8,7 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Sartori et al. (2014) fizeram uso da potenciometria e um eletrodo modificado com filme de cobalto, eletrodepositado na superfície do eletrodo de carbono vítreo e obtiveram um limite de detecção de $8,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e Torrezani et al. (2011) determinaram fósforo em biodiesel utilizando dois eletrodos (carbono vítreo sem modificação e modificado com azul da Prússia) por voltametria no modo onda

quadrada e pulso diferencial obtendo limites de detecção de $2,08 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (eletrodo sem modificação) e $3,83 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (eletrodo modificado).

A espectrometria de absorção atômica com fonte contínua de alta resolução também foi utilizada para determinação de fósforo em biodiesel (CAMPOS et al., 2011) e Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado que também foi utilizado para determinar fósforo e silício (DONATI; AMAIS & NÓBREGA, 2013).

Silveira, Caland e Tubino (2011) determinaram fósforo em biodiesel (girassol, canola, mamona, algodão, soja, murta e uma mistura de mamona e algodão) por Espectrofotometria de Absorção Molecular na região visível do espectro, baseado na formação do complexo azul de molibdênio com limites de detecção e quantificação, precisão e precisão compatíveis com as normas para o biodiesel. A simplicidade do procedimento e baixo custo sugerem ser uma excelente opção para a determinação deste analito em biodiesel.

Lira et al. (2011) determinaram fósforo em biodiesel produzido a partir de diferentes matérias-primas (girassol, mamona e soja). O método utilizou injeção em fluxo com detecção espectrofotométrica. Neste estudo, foram avaliados dois sistemas para a digestão da amostra: o bloco de aquecimento e forno de micro-ondas. A digestão em bloco de aquecimento foi o melhor, por não apresentar diferença nos dados obtidos com as amostras digeridas pelo segundo método e por ser mais barato. As concentrações de fósforo obtidas pelo método proposto foram semelhantes aos obtidos pelo método oficial. Segundo os autores, o método mostrou-se vantajoso quando comparado com o método oficial por ser rápido, usar pequenas quantidades de amostras, gerando menos resíduos, não utilizar solventes e, especialmente, pelo baixo custo.

Campos et al. (2011) desenvolveram um método alternativo para a determinação de P em biodiesel por espectrometria de absorção atômica com fonte contínua de alta resolução (GF AAS HR-CS).

O fosfato é determinado por métodos eletroquímicos, frequentemente através da formação de um complexo de molibdofosfato (PARDO et al., 1983; CARPENTER; HODGSON & PLETCHER, 1997; FOGG & BSEBSU, 1981; TANAKA; MIURA & ISHIYAMA, 2001; JONCA et al., 2011)

Assim, a utilização frequente do cobalto como sensor eletroquímico para determinação de fosfato (CHEN; GRIERSON & ADAMS, 1998; LEE; SEO & BISHOP, 2009; SARTORI et al., 2014) tem gerado muitos estudos, buscou-se na realização deste trabalho, desenvolver metodologias alternativas empregando sensores contendo cobalto em sua estrutura, na determinação dos analitos, fósforo e enxofre, em biodiesel.

2.3. Enxofre em Biodiesel

Os produtos derivados da combustão do enxofre são bastante danosos ao meio ambiente, ao motor e seus pertences (PARENTE, 2003), pois, o mesmo é um elemento indesejável em qualquer combustível devido à ação corrosiva de seus compostos e a formação de gases tóxicos que ocorre durante a combustão do produto (KNOTHE, 2006), é um típico veneno de catalisadores e, portanto, afeta os conversores catalíticos. A presença de enxofre no diesel mineral também está associada à emissão de material particulado, danos à saúde e à corrosão de partes do motor, atribuída aos ácidos sulfúricos e sulfônicos formados durante a oxidação do combustível. O diesel com baixo teor de enxofre apresenta perda de lubricidade devido à remoção de compostos de nitrogênio e de oxigênio durante o processo de dessulfurização. O biodiesel, no entanto, possui quantidades muito baixas de enxofre e excelente lubricidade, portanto pode atuar como aditivo para correção da lubricidade do diesel mineral. A norma EN 14214 estabelece o valor máximo de enxofre no biodiesel em 10 mg kg^{-1} , com determinação através da espectrometria de fluorescência molecular (método EN ISO 20846) ou através de fluorescência de raios-X dispersivo em comprimento de onda (método ISO 20884). A norma ASTM D6751 estabelece através do método D5453, por fluorescência molecular, o valor de máximo de $0,05 \%_{\text{massa}}$. A RANP 07/08 limita a quantidade de enxofre em 50 mg kg^{-1} , podendo ser determinado por quaisquer dos métodos descritos acima (LÔBO & FERREIRA, 2009). O teor de enxofre em biodiesel varia entre 0,2 e 25 mg kg^{-1} , dependendo da matéria-prima e do fornecedor (BARKER, 2008).

A fim de medir níveis tão baixos, métodos analíticos de alta sensibilidade são necessários. No entanto, relativamente pouco trabalho é descrito na literatura sobre a análise de enxofre em biodiesel. Os trabalhos publicados sobre enxofre empregam várias técnicas que vão desde análise cromatográfica a métodos espectroanalíticos. Um sistema de combustão de cromatografia de íons tem sido descrito para a análise simultânea de espécies de haletos (F, Cl, Br e I) e compostos de enxofre em qualquer matriz da amostra não aquosa (YOUNG et al, 2011).

Silveira, Caland e Tubino (2014) propõem extração líquido-líquido com água com auxílio de ultrassom para determinação simultânea dos ânions acetato, formiato, cloreto, fosfato e sulfato em biodiesel por cromatografia de íons (IC). O procedimento proposto foi considerado verde por usar pequenos volumes de água, pela simplicidade e rapidez.

A Fluorescência de raios X (XRF) foi aplicada com sucesso para determinar S no diesel de petróleo, porque ser rápido, precisa e de baixo custo. Foi realizada adições padrão

para a determinação de S em biodiesel para ajudar os autores consideraram terem superado o viés de baixa de 16% causada pelo efeito de matriz de oxigênio. XRF usando método gravimétrico de adição padrão (SAM) produziu medições precisas de enxofre em amostras de biodiesel (BARKER, 2008).

A espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado tem sido utilizada na determinação de enxofre e outros analitos em amostras de biodiesel (GROSSER et al., 2009; YOUNG et al., 2011).

A determinação de enxofre em diesel por fluorescência na região do ultravioleta, com aplicação também para determinação em petróleo apresentaram resultados satisfatórios apenas para diesel, para petróleo os resultados obtidos não estavam na faixa aceitável não tendo reprodutibilidade (OLIVEIRA et al., 2002).

Técnicas voltamétricas também foram utilizadas para determinação de enxofre, em diversas matrizes. Aleixo et al. (1988) determinaram enxofre total em etanol por redução usando nickel-raney por voltametria de redissolução catódica. Serafim e Stradiotto (2008) determinaram enxofre elementar em gasolina com eletrodo de filme de mercúrio utilizando a voltametria de onda quadrada. Dias et al. (2010) determinaram compostos de enxofre de baixo massa molar no fluxo de fluidos hidrotermais com eletrodo de gota de mercúrio utilizando pulso diferencial e voltametria de redissolução e, Moura et al. (2015) determinaram enxofre em gás natural utilizando eletrodo de diamante dopado com boro por voltametria de onda quadrada.

Ainda não tem aplicação de métodos eletroquímicos para determinação de enxofre em biodiesel. O que motivou a proposição um método eletroquímico para quantificar enxofre nesta matriz.

2.4. Sensores eletroquímicos

Os sensores eletroquímicos são dispositivos que estão associados à seletividade das medidas eletroquímicas por permitirem a medição de analitos importantes em diferentes áreas. O desenvolvimento de sensores eletroquímicos é uma das áreas de crescimento constante dentro da Química Analítica (FREIRE et al., 2003; JANEGITZ et al., 2007) possuem alta sensibilidade, resposta rápida e requerem pequenas quantidades de material para sua fabricação.

Segundo Freire et al. (2003) a utilidade de um eletrodo é limitada mesmo com a grande versatilidade e perspectivas apresentadas pelos sensores eletroquímicos devido a passivação gradual da superfície. Os sensores eletroquímicos mais conhecidos são baseados nas propriedades eletroquímicas e podem ser condutimétricos, impedimétricos, potenciométricos, voltamétricos e amperométricos (QUINTINO, 2003).

Visando um aumento da aplicabilidade e eficiência dos sensores eletroquímicos utiliza-se eletrodos quimicamente modificados (EQMs). Segundo CARMO et al. (2004), JANEGITZ et al. (2007) e TURDEAN et al. (2006) a modificação do eletrodo confere a ele características físico-químicas, tais como, reatividade seletividade, estabilidade química, excelente condutividade elétrica e resistência mecânica. Tem capacidade de catalisar a oxidação de algumas espécies que exibem elevado potencial em eletrodos não modificados obtendo respostas adequadas para diversas aplicações (NAKASHIMA et al., 2000; CARMO et al., 2004).

A modificação da superfície do sensor apresentar diferentes aplicações. Alteram as propriedades de transporte para a superfície eletrodo, forçam reações na superfície do eletrodo e melhoram a transferência de elétrons (QUINTINO, 2003).

O desenvolvimento de novos métodos analíticos com a descoberta de novos materiais para a construção de sensores ou até mesmo uma nova aplicação do sensor em matrizes diferentes é importante para os estudos da Química Analítica. No presente trabalho, utilizou-se três modificações do eletrodo de carbono vítreo.

2.5. Filme de Bismuto

O eletrodo modificado com filme de bismuto (EFBi) foi proposto pela primeira vez em 2000, como uma alternativa aos eletrodos de filme de mercúrio (EFM) (WANG & LU, 2000), por serem menos nocivos ao meio ambiente. O Bi forma ligas com metais pesados, que são análogas às amálgamas que o mercúrio (Hg) forma, além disso, o EFBi possui alta capacidade de pré-concentração e janela de operação similar ao do mercúrio (WANG & LU, 2000; CAO & WANG, 2008). No entanto, a vantagem mais significativa dos EFBi é a baixa toxicidade do bismuto e dos seus sais (ECONOMOU, 2005).

Os filmes de bismuto são preparados pela eletrodeposição de uma fina camada de bismuto (Bi) sobre a superfície de um eletrodo sólido convencional, como ouro, platina ou carbono vítreo. O eletrodo de carbono vítreo (GCE) é o substrato mais utilizado, cuja função é fornecer sítios para a formação do filme (DEMETRIADES; ECONOMOU & VOULGAROPOULOS, 2004).

O EFBi pode ser preparado pelo método *in situ* e *ex situ*. No processo *in situ* o Bi é adicionado à célula eletroquímica e formado como a primeira etapa do processo de determinação. Durante a formação do filme, em geral, o analito de interesse é pré-concentrado. A concentração de Bi a ser utilizada deve ser otimizada, pois existe uma relação entre esta e o sinal analítico dos analitos que serão determinados. No processo *ex situ*, o filme é formado

separadamente em outra célula eletroquímica para que depois, o EFBi seja usado em uma célula de trabalho contendo o analito (ECONOMOU, 2005).

A literatura traz vários trabalhos com a utilização do filme de bismuto (EFBi) para determinação de analitos em diferentes tipos de amostras.

Wang e Lu, em (2000) estudaram o eletrodo de filme de bismuto para determinar Ni utilizando voltametria adsortiva com auxílio do agente complexante dimetilglioxima. Os autores avaliaram as variáveis que afetavam a sensibilidade do filme conseguindo uma resposta favorável e altamente estável, com boa linearidade e precisão, e um baixo limite de detecção. O desempenho de adsorção do eletrodo de filme de bismuto mostrou-se atraente para as medições de Ni pela voltametria adsortiva.

Kefala et al. (2003) estudaram o filme de bismuto, preparado *in situ*, para determinação de Cd, Pb e Zn por voltametria de onda quadrada. Aplicaram um potencial de deposição de -1,4 V para deposição simultânea dos íons e do bismuto, e em seguida, uma varredura de potencial de -1,4 a 0 V, para re-oxidação dos íons na solução. Avaliaram também os parâmetros para determinação simultânea dos íons e obtendo limites de detecção de 0,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o Cd e Pb e 0,7 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Zn em um tempo de pré-concentração de 10 min. O filme foi aplicado na determinação de Pb e Zn em água corrente e fio de cabelo humano e os resultados foram satisfatórios comparados aos da espectroscopia de absorção atômica (AAS).

Bobrowski et al. (2005) descreveram o uso do eletrodo de filme de bismuto para a determinação de ferro por Voltametria de Pulso Diferencial em amostras certificadas de água de rio, complexando ferro com trietiloamina (TEA). Os autores observaram que o desempenho catódico do sensor de bismuto foi melhor do que os resultados obtidos com os eletrodos de mercúrio, apresentando curvas bem definidas, alta sensibilidade e baixo limite de detecção para a determinação de Fe.

Królicka e Bobrowski (2004) observaram o processo de formação do filme de bismuto, avaliando o tamanho e distribuição dos cristais, por meio das técnicas eletroquímicas e microscópicas, e posterior determinação de cobalto por Voltametria Adsorção de Redissolução. Devido ao risco de hidrólise do bismuto, os autores, sugeriram o uso de meio ácido (HCl, HNO₃, tampão acetato). Para a melhoria do processo de formação do EFBi, foi utilizado íons brometo na solução de eletrodeposição, devido a formação de um complexo estável com o bismuto.

Nunes et al. (2007), realizaram um estudo da eletrodeposição de filme de bismuto sobre eletrodo de cobre para a análise de metais pesados. Os EFBis foram caracterizados por meio das técnicas de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FEG-SEM),

microscopia eletrônica de varredura com análise de energia dispersiva e difração de raio-X (MEV-EDX).

Outro método utilizando EFBi foi proposto por Pacheco (2008) que desenvolveu um método para a determinação de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em amostras de cachaça por voltametria de redissolução anódica. Eliminou a interferência a determinação de Cu por sobreposição entre os picos Cu^{2+} e Bi^{3+} com adição de peróxido de hidrogênio o que promoveu o deslocamento do pico do Cu^{2+} para regiões mais anódicas possibilitando a determinação. Foram obtidos LODs de $7,02 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, $1,11 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e $2,85 \times 10^{-7}$ e recuperações de 97%, 105% e 109% para as determinações de Cd, Pb e Cu, respectivamente. Utilizou-se a Espectrometria de Absorção Atômica para comparação da determinação de Cu em amostras de cachaça.

Miguel et al. (2010) determinaram chumbo em querosene por voltametria de redissolução anódica no modo onda quadrada com eletrodo de EFBi em meio microemulsionado. Avaliaram a exatidão do método pela recuperação (99%) com amostra certificada, por espectroscopia de absorção atômica.

Caestrini et al. (2010) usaram o filme de bismuto *ex situ* no carbono vítreo para detectar sulfadiazina em formulações farmacêuticas. Analisaram duas amostras de sulfas por voltametria de pulso diferencial em de solução Britton-Robinson $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,5). Os estudos de recuperação realizados com as duas amostras apresentaram valores sulfadiazina de 93,6-109,3%. A precisão dos resultados foi comparada com a obtida pelo método padrão de titulação amperométrica.

Bianchin et al. (2010) utilizaram filme de bismuto depositado sobre o eletrodo de cobre para a determinação de selênio em complexo vitamínico por voltametria de onda quadrada. A amostra de complexo vitamínico analisada apresentou concentração de selênio de $24 \mu\text{g/comprimido}$. O LOD foi de $26,4 \mu\text{g L}^{-1}$ e o valor da recuperação foi de 92%.

Wenxian Tang et al. (2016) propuseram um método voltamétrico de remoção anódica de onda quadrada (SWASV) para a determinação simultânea dos dois metais utilizando eletrodo de filme de bismuto (EFBi) concluíram que SWASV, juntamente com rede de base radial de função radial (RBF-ANN) foram uma alternativa efetiva para a determinação simultânea de chumbo e estanho.

2.6. Hexacianoferrato de Cobalto

Os Íons metálicos exibem processos redox característicos quando ligados ao hexacianoferrato. Os hexacianoferratos de metais possuem várias aplicações, tais como sensores químicos, armazenamento de carga, eletroanálises, troca iônica, mediador de elétrons,

e eletrocatalise. Vários trabalhos têm sido desenvolvidos utilizando eletrodos modificados com hexacianoferrato de diversos metais (BONIFÁCIO et al., 2004; BUFFON et al., 2015; CHEN et al., 2002, 2003, 2004, 2005; CHU et al., 2007; COSTA et al., 2013; EFTEKHARI, 2000, 2001, 2002, 2003; FENGA et al., 2010, 2011; HILLMAN et al., 2010; NARAYANAN et al., 1999; NEFF et al., 1993; POURNAGHI-AZAR et al., 2005; PRABAKAR et al., 2008; ROSSEINSKY et al., 1984; SILVA et al., 2015; ZAMPONI et al., 2003, 2004)

A modificação de superfícies eletródicas com hexacianoferrato de cobalto ($\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$), é utilizada para determinação de vários analitos, tais como ácido ascórbico (CAI, et al., 2000; LI et al., 2012), L-cisteína (ABBASPOUR & GHAFARINEJAD, 2008; SATTARAHMADY & HELI, 2011)), Antígeno específico da próstata (LI; YANG & LI, 2011), dopamina (XUN, et al, 2003; CASTRO et al, 2008), nitrito (HELI, et al., 2012; LUO et al., 2015), hidrazina (LUO et al., 2015), Captopril (SATTARAHMADY; HELI & MORADI, 2013). No entanto, a literatura ainda não possui aplicação do hexacianoferrato de Cobalto para determinação de fósforo (fosfato), um dos analitos de interesse do presente trabalho.

2.7. Pentacianonitrosilferrato de cobalto

O Pentacianonitrosilferrato tem sido utilizado na preparação de EQMs por apresentar transferência de elétrons reversíveis e poder ser imobilizado na superfície do eletrodo (RAZMI & HEIDARI, 2005).

O Pentacianonitrosilferrato de cobalto (CoPCNF) tem sido utilizado para oxidação de tiosulfato (SABZI, 2005), sulfito (POURNAGHI-AZAR & SABZI, 2004), ácido ascórbico (SABZI & POURNAGHI-AZAR, 2005), dopamina (BARI & SABZI, 2008) e hidrazina (POURNAGHI-AZAR & SABZI, 2003) com eletrodeposição do íon cobalto seguido pela eletrodeposição de Nitroprussiato de sódio ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$).

Devaramani e Malingappa (2012) avaliaram três formas diferentes de sintetizar nanopartículas de pentacianonitrosilferrato de cobalto, nitroprussiato de cobalto (CoNP). Os complexos de CoNP foram utilizados como modificador para preparar eletrodos de pasta de carbono para avaliação da oxidação eletroquímica do sulfito. As nanopartículas foram utilizadas como sensor eletroquímico para a quantificação de sulfito em diferentes amostras de alimentos com limite de detecção e o limite de quantificação, respectivamente, de $0,4 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ e $2,29 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹.

CAPITULO III – PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA

3. PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA

3.1. METODOLOGIA ANALÍTICA PARA DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE EM BIODIESEL: Uma Prospecção Tecnológica

Resumo

A presença de enxofre em biodiesel causa problemas ao meio ambiente, ao motor e seus pertences. É importante para assegurar o desempenho e qualidade adequada aos combustíveis. Este trabalho teve como objetivo a realização de uma prospecção tecnológica, visando um mapeamento de patentes e artigos científicos sobre metodologia analítica para determinação/quantificação de enxofre em biodiesel e apresenta uma visão do estado atual de P&D de tecnologias nesta área de estudo. Uma pesquisa documental, exploratória de abordagem quantitativa realizando uma prospecção tecnológica de conteúdo de patentes e artigos consultados nos bancos de dados utilizando termos relacionados ao tema. Verificaram-se poucos trabalhos sobre o estudo realizado e que não possui nenhuma detenção dessa tecnologia, necessitando a realização de pesquisa nesse assunto e desenvolvimento de tecnologias mais baratas e eficientes.

Palavras-chave: metodologia; enxofre; biodiesel.

1. Introdução

O alto consumo de produtos derivados do petróleo (gasolina e o diesel) e o crescente esforço na redução do aquecimento global causado pelas emissões de gases poluentes, combustíveis alternativos oriundos de fontes renováveis e que resultem em menor impacto ambiental tem atraído à atenção de mercado (LAMERS; McCORMICK & HILBERT, 2008). O biodiesel surgiu como alternativa promissora de energia renovável (DERMIBAS, 2008), onde o mercado vem crescendo consideravelmente nos últimos anos, com intuito, de reduzir a dependência pelo petróleo.

Proveniente de fontes renováveis e sem toxidade, o biodiesel, apresenta muitas vantagens sobre o diesel de petróleo. Proporciona uma redução nas emissões durante a combustão, maior lubricidade, logo, diminui o desgaste das partes móveis do motor. Além disso, apresenta maior eficiência de queima, o que reduz a deposição de resíduos nas partes internas do motor (LÔBO; FERREIRA & CRUZ, 2009).

Sendo muito importante que haja um controle de qualidade do biodiesel para sua comercialização e aceitação no mercado, uma vez que a presença de contaminantes orgânicos (glicerol livre, glicerol total e metanol ou etanol) e inorgânicos (enxofre, fósforo, cobre, cálcio, magnésio, dentre outros metais), presentes em toda a cadeia produtiva do biodiesel, pode levar a problemas operacionais ou ambientais. As especificações para a comercialização de

combustíveis em todo o território nacional e o controle de qualidade do produto são estabelecidas através de Portarias e Resoluções da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis -ANP. No caso do biodiesel, é aplicada a Resolução ANP N° 45, de 25/08/2014, que através de regulamento técnico, estabelece a especificação do biodiesel para ser adicionado ao óleo diesel.

A medição de metais, enxofre e outras espécies em biodiesel são importantes para assegurar o desempenho adequado dos combustíveis. Segundo Parente (2003) os produtos derivados do enxofre são bastante danosos ao meio ambiente, ao motor e seus componentes, e o biodiesel é um combustível limpo quando comparado ao diesel mineral. De forma sucinta, o enxofre danifica a flora, a fauna, o homem e os motores dos veículos.

O enxofre é um elemento indesejável em qualquer combustível devido à ação corrosiva de seus compostos e a formação de gases tóxicos que ocorre durante a combustão do produto (KNOTHE, 2006). É um típico veneno dos catalisadores e, portanto, afeta os conversores catalíticos. Está presente no biodiesel em quantidades muito baixas de enxofre e excelente lubricidade (LÔBO; FERREIRA & CRUZ, 2009), atuando como aditivo para correção da lubricidade do diesel mineral. O valor máximo de enxofre permitido no biodiesel em 10 mg kg^{-1} (10 ppm) segundo a especificação contida no Regulamento Técnico n° 45/2014, parte integrante da Resolução ANP n° 45, com determinação através da emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (NBR 15867), espectrometria de fluorescência molecular (método EN ISO 20846) ou através de fluorescência de raios-X por energia dispersiva de comprimento de onda (método ISO 20884).

Com as exigências impostas pelo avanço da ciência, são cada vez mais necessárias metodologias capazes de medir níveis baixos das espécies de interesse, ou seja, métodos analíticos de alta sensibilidade. Assim, este trabalho teve como objetivo a realização de uma prospecção tecnológica, visando um mapeamento de patentes e artigos científicos sobre metodologia analítica para a determinação/quantificação de enxofre em biodiesel.

2. Metodologia

Trata-se de uma pesquisa documental, exploratória de abordagem quantitativa realizando uma prospecção tecnológica de conteúdo de patentes. Nos bancos de dados de pesquisa científica e tecnológica consultados, foram utilizados termos relacionados à determinação de enxofre em biodiesel (determinação, método, enxofre e biodiesel). Foram feitas associações em português e inglês, utilizando-se truncadores (\$,* e ?) e operadores booleanos (*and*, *or* e *and not*) para ampliar e/ou especificar mais a pesquisa em busca de

resultados fidedignos. Utilizaram-se as seguintes palavras-chaves: Biodiesel/biofuel or biocombustível – enxofre/sulf* - Enxofre e biodiesel/sulf* and biodiesel - metod* e enxofre e biodiesel/method* and sulf* and biodiesel - determinação e enxofre e biodiesel/determination and sulf* and biodiesel - determinação e enxofre/determination and sulf*.

Os bancos de dados utilizados para a pesquisa de patentes foram o Espacenet European Patent Office (EPO), Instituto Nacional da Propriedade Industrial Base de Patentes Brasileiras (INPI), Derwent World Patents Index (DWPI) e World Intellectual Property Organization Patentscope (WIPO). A pesquisa foi realizada em maio de 2016 e utilizou-se as mesmas palavras-chaves em todos os bancos de pesquisa consultados.

3. Resultados e Discussão

A pesquisa encontrou patentes relacionadas aos termos utilizados, como mostra a Tabela 1. Os resultados obtidos com as primeiras palavras-chave e/ou agrupamento mostraram ser muito generalistas, observando que o registro de muitas patentes não estava diretamente relacionado com a determinação de enxofre em biodiesel. Refinou-se a pesquisa utilizando operadores booleanos, *and*, e associação das palavras-chaves.

Tabela 1 - Pesquisa de patentes por palavras-chave e/ou agrupamentos das palavras, depositadas em banco de dados.

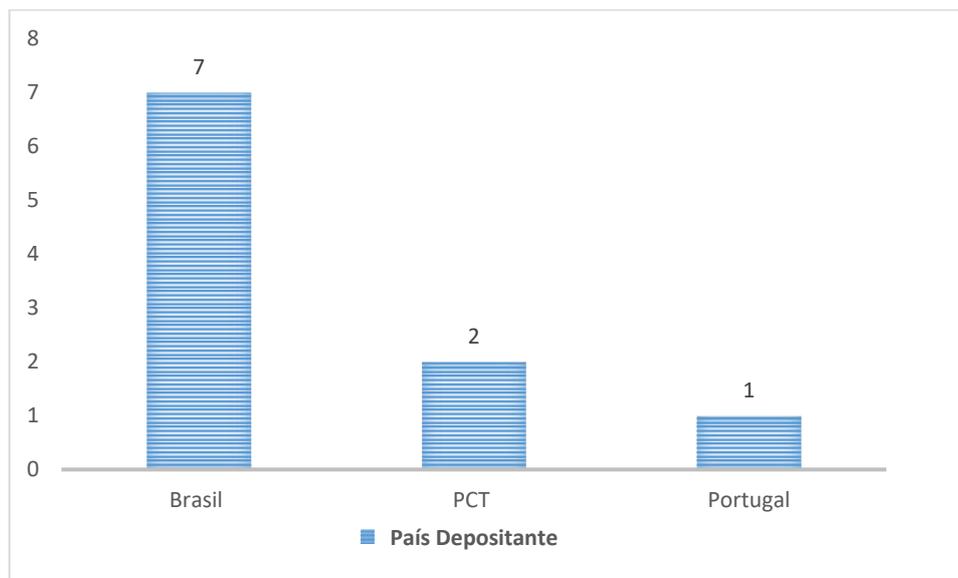
	INPI	DWPI	WIPO	EPO
Biodiesel/biofuel or biocombustível	383	3272	86	3015
Enxofre/Sulf*	702	100000	57.087	10000
Enxofre e biodiesel/Sulf* and Biodiesel	1	1396	364	327
metod* e enxofre e biodiesel/Method* and sulf* and biodiesel	0	982	51	212
Determinação e enxofre e biodiesel/Determination and sulf* and biodiesel	0	9	10	1
Determination and sulf*	5	3536	466	1856

Fonte: Autores, 2016.

O maior número de patentes foi encontrado na base de dados do DWPI (109195), seguido do WIPO (58064), EPO (15411) e por último no INPI (1091). Nas diversas bases, encontrou-se um grande número de patentes, o que se deve principalmente pelos estudos envolvendo biodiesel, uma fonte renovável de energia, e que se faz necessário um rigoroso controle de qualidade para sua utilização como combustível automotivo, como a determinação de alguns contaminantes.

Na base de patentes WIPO, utilizando as seguintes palavras-chave (com truncamento e associações de descritores) - Determinação e enxofre e biodiesel/Determination and sulf* and biodiesel, observou-se que este agrupamento resume o que se tem mais interesse, tendo sido encontradas 10 patentes. Em uma análise mais detalhada sobre estas patentes, foram extraídas as informações constantes nas Figuras 1, 2 e 3.

Figura 1 - Distribuição dos países depositantes das patentes na WIPO.

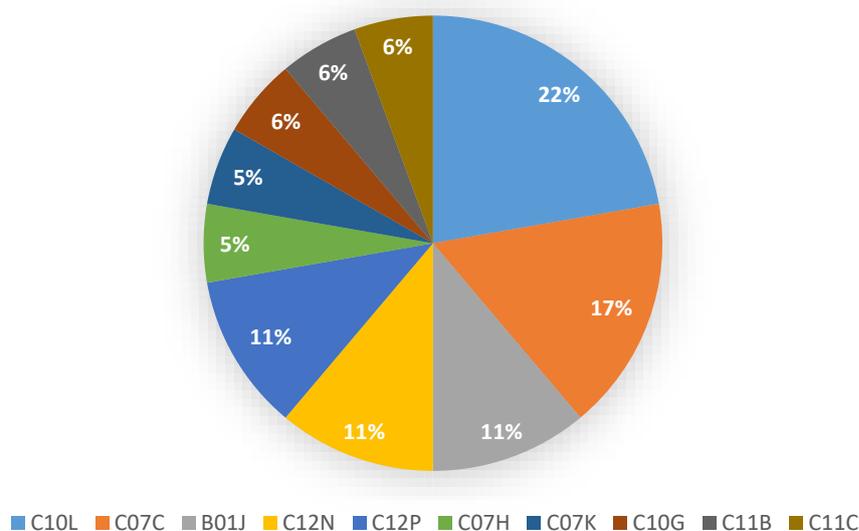


Fonte: Autores, 2016.

Na Figura 1, observa-se que o Brasil se destaca com o número de 7 patentes depositadas, em seguida está o Sistema Internacional de Patentes (PCT) com 2 e Portugal (1). Já era esperado que o Brasil estivesse liderando, pois, é um dos maiores produtores (BIODIESEL, 2014) e consumidores (BARBOSA, 2011) de biodiesel do mundo e possui diversas espécies vegetais que podem ser usadas para a produção de biodiesel (TAPANES et al., 2013). O Brasil ter o maior número de patentes depositadas também demonstra a preocupação em investir em tecnologia, o que favorece o crescimento tecnológico do país.

Com relação à classificação das patentes encontradas, a sua distribuição é mostrada na Figura 2.

Figura 2 - Distribuição de Patentes, de acordo com a classificação encontrada no WIPO.



Fonte: Autores, 2016.

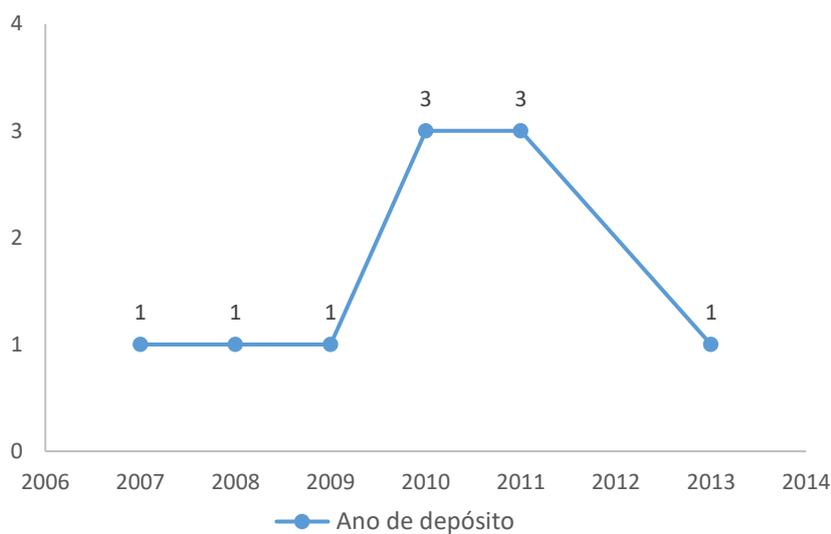
A Figura 2 mostra a classificação das patentes encontradas, vale apontar que foram observadas todas as patentes independentes da área que são classificadas, onde apenas 2 (11%) não estão inseridas na Seção C (química e metalurgia), mas, sim na Seção B (Operações de processamento; transporte). Refinando-se ainda mais estes dados, tem-se que 5 patentes pertencem à subclassificação C10 que envolve indústrias do petróleo combustíveis e lubrificantes, assim como, tem-se a mesma quantidade na C07 (Química Orgânica); 4 patentes enquadram na C12 (Bioquímica; cerveja; álcool; vinho; vinagre; microbiologia; enzimologia; engenharia genética ou de mutação) e 2 patentes se enquadram na C11 (Óleos animais ou vegetais, gorduras, substâncias graxas ou ceras; ácidos graxos derivados dos mesmos; detergentes).

Observa-se que a maioria das patentes possui aspectos relacionados à química orgânica e indústria do petróleo. Em se tratando de Biodiesel, de acordo com análise das patentes encontradas, apenas 3 estão relacionadas diretamente e uma se refere a método de quantificação de glicerina proveniente da síntese do biodiesel e as outras duas estão mais relacionadas com a síntese/produção e aplicação do biodiesel.

Observando a Figura 3 na qual é mostrada a evolução dos depósitos de patentes entre os anos de 2007 a 2013, nota-se que entre os anos de 2010 e 2011 foi o período que ocorreu a maioria dos pedidos de patentes (3, para cada ano), seguido dos anos de 2007-2009 e 2013 (com 1 patente para cada ano). Todavia, no presente estudo, é notório que não há uma homogeneidade de depósitos de patentes, assim como não há um padrão de crescimento desses depósitos ao longo dos anos, e observa-se que nos últimos anos houve uma diminuição nos

depósitos de patentes. Os estudos com biodiesel têm sido bem frequentes nos últimos anos o que chega a ser preocupante a diminuição nos depósitos de patentes, principalmente, quando se pensa no desenvolvimento tecnológico e na busca contínua de novas fontes de energia renovável, como o biodiesel. Faz-se necessário mais investimentos na área de biotecnologia, de maneira que se incentive a busca do crescimento tecnológico do país.

Figura 3 - Distribuição de acordo com o ano de depósito das patentes encontradas no WIPO.



Fonte: Autores, 2016.

Com relação ao grande número de patentes encontradas em outras bases, pode-se relacionar com a incidência de uma ou de todas as palavras-chave de forma individual, no entanto, em contexto diferente do tema de interesse. As palavras-chaves (enxofre or sulf*) and biodiesel englobariam perfeitamente o que se procura, entretanto não foi escolhida por ser muito citada quando o assunto é biodiesel e está frequentemente relacionado à diminuição do teor/quantidade de enxofre nesse tipo de combustível.

Então, como na busca por patentes, quando os descritores foram pesquisados em separado, apareceu um grande número de patentes, a busca por artigos científicos foi realizada, apenas, com associação das palavras-chave (Determination and sulf* and biodiesel) na base da CAPES, onde foram encontrados 80 artigos, sendo que, apenas 13 artigos são sobre determinação de enxofre em biodiesel. O número de artigo é considerado restrito, pois, esse quantitativo é reduzido significativamente devido principalmente a grande necessidade de desenvolvimento de métodos para o controle de qualidade do biodiesel, tais como, os focados em análise de enxofre.

Os artigos encontrados utilizam métodos espectroscópicos (MANNY, 2008; YOUNG et al., 2011; KOWALEWSKA & LASKOWSKA, 2012; AMAIS; DONATI & NÓBREGA, 2012; DONATI; AMAIS & NÓBREGA, 2012; AMAIS et al., 2014a; AMAIS et al., 2014b), gravimétrico (BARKER; KELLY & GUTHRIE, 2008), cromatográficos (EMMENEGGER; WILLE & STEINBACH, 2010; ZHANG et al., 2014; SILVEIRA; DE CALAND & TUBINO, 2014) espectrofotométrico (DEL RIO; LARRECHI & CALLAO, 2010) e eletroforese (NOGUEIRA; DO LAGO, 2011) o que demonstra que ainda não existe na literatura a aplicação de métodos eletroquímicos. Outro fato observado é que nos últimos anos (2015-2016) não tiveram publicações.

4. Conclusão

Foram encontradas 10 patentes para a determinação de enxofre em biodiesel, porém, apenas, 3 estão relacionadas indiretamente com o foco da prospecção. Desta forma, comprova-se a necessidade de realização de pesquisa e desenvolvimento de tecnologias mais acessíveis e eficientes neste campo de estudo, principalmente a utilização de técnicas eletroquímicas que se constituem em poderosas ferramentas para os químicos analíticos, especialmente por apresentar características vantajosas e não apresentam aplicação para o tema estudado e que nem fora utilizada.

5. Perspectivas

O investimento no desenvolvimento de novas metodologias analíticas para a determinação de enxofre em biodiesel deverá possibilitar o surgimento de patentes que se concentrem em métodos mais vantajosos e de custos reduzidos que possam vir a substituir os métodos oficiais utilizados pela ANP no controle de qualidade de biodiesel.

3.2. DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO EM BIODIESEL: Uma prospecção tecnológica

Resumo

A presença de fósforo em biodiesel pode potencializar o desenvolvimento de sabões e ácidos graxos, entupindo os filtros e formando depósitos nos injetores dos motores. Faz-se necessária a busca por metodologias capazes de medir níveis baixos das espécies de interesse, ou seja, métodos analíticos de alta sensibilidade. Assim, esta prospecção teve como objetivo buscar a anterioridade e apresentar uma visão sobre o desenvolvimento científico e tecnológico relacionado à metodologia eletroanalítica para a determinação/quantificação de fósforo em biodiesel. A pesquisa foi desenvolvida por meio do mapeamento de patentes em diferentes bases de dados, bem como artigos científicos. Observou-se que há poucos números de patentes nas bases pesquisadas e de publicações de artigos científicos direcionados ao tema proposto, o que mostra ser um assunto promissor para investimentos em pesquisa, desenvolvimento e apropriação de tecnologia.

Palavras-chave: biodiesel; fósforo; metodologia eletroanalítica.

1. Introdução

O uso de combustíveis alternativos provenientes de fontes renováveis, como substitutos do petróleo e de seus derivados foi motivado pelos problemas ambientais e energéticos causados pelo uso dos combustíveis fósseis. Surgindo assim o biodiesel que é uma denominação genérica para combustíveis e aditivos derivados de fontes renováveis como dendê, babaçu, soja, palma, mamona, dentre outras (MACHADO et al., 2006; QUESSADA et al., 2010; DELATORRE, 2011; NUNES; JUSTO & RODRIGUES, 2014). As pesquisas com o biodiesel no Brasil remontam ao ano de 1980, com os trabalhos do professor Expedito Parente da Universidade Federal do Ceará, autor da patente PI – 8007957, primeira patente, em termos mundiais, de biodiesel.

Vários benefícios tanto sociais como ambientais motivaram a produção de biodiesel. Com a crescente importância deste biocombustível na matriz energética brasileira tornou-se necessário que a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) estabelecesse padrões de qualidade para o biodiesel. A especificação brasileira é similar à europeia e americana com algumas variações atendendo às características das matérias-primas nacionais. Segundo Benevides (2011), o importante é que a mistura de biodiesel com diesel atenda à especificação do diesel.

A utilização do biodiesel como fonte alternativa de energia, mesmo em pequena quantidade no diesel de petróleo, implica em uma significativa redução nas emissões de materiais particulados. Sendo sua composição adicionado ao óleo diesel vendido ao consumidor é de 8% (Lei 13.263/2016). O Brasil também abriu espaço para a redução das importações de

óleo diesel, além de favorecer a agricultura familiar e o agronegócio brasileiro, por meio do incentivo à produção.

Para garantir a qualidade do biodiesel foram estabelecidos padrões de qualidade, objetivando fixar teores limites dos contaminantes que não prejudiquem a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho, a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio, além de proteger os direitos e a segurança dos consumidores. Devem ser monitoradas também possíveis degradações do produto durante o processo de estocagem (LOBO; FERREIRA & CRUZ, 2009). O fósforo, enxofre, cálcio e magnésio, podem também ser encontrados no biodiesel e são contaminantes procedentes da matéria prima (LOBO; FERREIRA & CRUZ, 2009).

O conteúdo de fósforo no biodiesel é proveniente dos fosfolipídios encontrados tanto nos óleos vegetais como na gordura animal (LOBO; FERREIRA & CRUZ, 2009; LYRA et al., 2009; CASTILHO, 2009; SARTORI, 2011; SAMPAIO BRAGA et al., 2012). O óleo ou gordura passa por um pré-tratamento denominado degomagem (MORAIS et al., 2007), antes do processo de produção do biodiesel, processo que remove grande parte dos fosfolipídios. A concentração máxima permitida em biodiesel é de 10 mg kg^{-1} (Resolução nº 45/2014) com determinação através da emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICPOES), método analítico EN ISO 14107 que faz parte tanto da norma europeia (EN 14214) como da brasileira (RANP 07/08) que ainda recomenda os métodos NBR 15553 e ASTM D4951 (também indicado na norma americana ASTM D6751). Níveis elevados deste elemento podem influenciar na operação de conversores catalíticos automotivos. Devido à recente identificação de incrustações de fosfatos nas paredes internas dos catalisadores empregados para o controle das emissões de diesel tem sido discutido na Comunidade Europeia a redução do nível permitido para 5 mg kg^{-1} .

O fósforo pode potencializar o desenvolvimento de sabões e ácidos graxos, entupindo os filtros e formando depósitos em injetores de motores. Além disso, tem o benefício de armazenar o fruto por longo período de tempo, sem deteriorar o óleo, como pode ocorrer com o fruto de dendê ou macaúba (TAPANES, 2008; SILITONGA et al., 2013).

Diante desse cenário, faz-se necessária a busca por metodologias capazes de medir níveis baixos das espécies de interesse, ou seja, métodos analíticos de alta sensibilidade. Assim, esta prospecção teve como objetivo de buscar a anterioridade e apresentar uma visão sobre o desenvolvimento científico e tecnológico relacionado à metodologia eletroanalítica para a determinação/quantificação de fósforo em biodiesel.

2. Metodologia

Trata-se de uma pesquisa documental, exploratória de abordagem quantitativa realizando uma prospecção tecnológica de conteúdo de patentes e artigos.

A pesquisa de patentes foi realizada nos seguintes bancos de dados: *Espacenet* *European Patent Office* (EPO), Instituto Nacional da Propriedade Industrial Base de Patentes Brasileiras (INPI), *Derwent World Patents Index* (DWPI) e *World Intellectual Property Organization Patentscope* (WIPO). Os resultados foram representados por países, frequência da classificação internacional de patentes (CIP) e ano de publicação de depósito.

Nos bancos de dados de pesquisa científica e tecnológica consultados, foram utilizados termos relacionados à determinação de fósforo em biodiesel (determinação, método, fósforo e biodiesel). Foram feitas associações em português e inglês, utilizando truncadores (\$, * e ?) e operadores booleanos (*and*, *or* e *and not*) para ampliar e/ou especificar mais a pesquisa em busca de resultados fidedignos. Utilizaram-se as seguintes palavras-chave: Biodiesel– fósforo/phosphor* - fósforo e biodiesel/phosphor* and biodiesel - metod* e fsforo e biodiesel/method* and phosphor* and biodiesel - determinação e fósforo e biodiesel/determination and phosphor* and biodiesel - determinação e fósforo/determination and phosphor*. A pesquisa foi realizada em agosto de 2017 e utilizou-se as mesmas palavras-chaves em todos os bancos de pesquisa consultados.

3. Resultados e Discussão

As palavras-chave relacionadas à determinação de fósforo em biodiesel utilizadas para realizar a busca nas bases de patentes são demonstradas na Tabela 2, assim como, os resultados para a busca em cada banco de dado consultado. A busca com as primeiras palavras-chave e/ou grupamento mostraram ser muito generalistas, levando ainda em consideração que o registro de muitas patentes não estava diretamente relacionado com a determinação de fósforo em biodiesel. Então, a pesquisa foi refinada utilizando operador booleano, *and*, e associando duas ou mais palavras-chave.

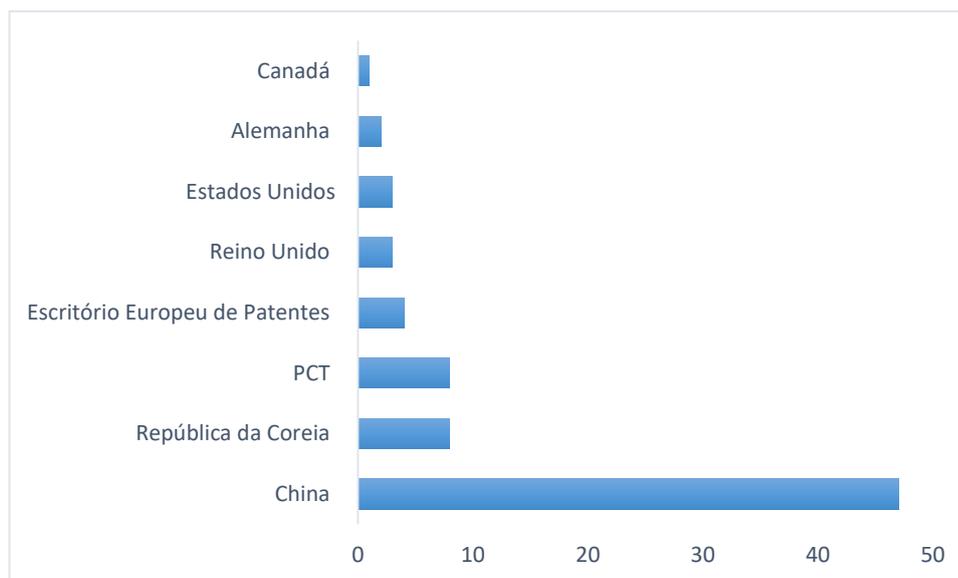
Tabela 2 - Pesquisa de patentes por palavras-chave e/ou agrupamentos das palavras, depositadas em banco de dados.

	INPI	DWPI	WIPO	EPO
Biodiesel/biodiesel	253	3573	6052	6553
Fósforo/ Phosphor	371	16607	250	> 10000
Fósforo e biodiesel/Phosphor* and Biodiesel	1	1	76	2
Metod* e Fósforo e biodiesel/Method* and Phosphor and biodiesel	0	0	55	1
Determinação e Fósforo e biodiesel/Determination and Phosphor* and biodiesel	0	0	0	0
Determinação e Fósforo/Determination and Phosphor	2	139	90	243

Fonte: Autores (2017).

O maior número de patentes foi encontrado na base de dados do DWPI (20320), seguido do EPO (16799), WIPO (6523) e por último no INPI (627). Nas diversas bases, encontrou-se um grande número de patentes, o que se deve principalmente ao grande número de estudos com biodiesel, uma fonte renovável de energia, sobre a qual se faz necessário um rigoroso controle de qualidade para sua comercialização, principalmente no controle de contaminantes tais como o fósforo.

Utilizando as seguintes palavras-chave - *Determinação e fósforo e biodiesel/Determination and phosphor* and biodiesel*, agrupamento que resume o tema central de interesse dessa prospecção, não foi encontrada nenhuma patente nos bancos de dados consultados. Outra opção seria *Method* e Fósforo e biodiesel/Method* and Phosphor and biodiesel*, no entanto, das 55 patentes nenhuma trata especificamente sobre metodologia de análise de fósforo em biodiesel (nem em outras matrizes). Então, optou-se por analisar o segundo grupamento, *Fósforo e biodiesel/Phosphor* and biodiesel*, que também serve para avaliar o fósforo em biodiesel. Realizou-se uma análise mais detalhada sobre estas patentes encontradas na WIPO, base com mais patentes para o agrupamento escolhido, extraindo as informações constantes nas Figuras 4, 5 e 6.

Figura 4 - Distribuição dos países depositantes das patentes na WIPO.

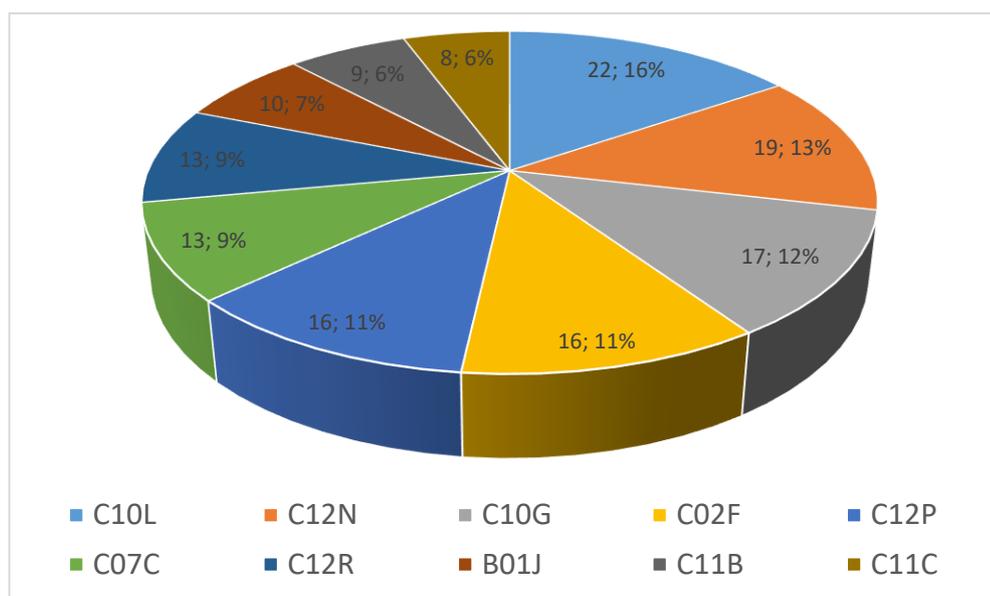
Fonte: Autores (2017).

Dentro do cenário apresentado, a China destaca-se como o maior país detentor da tecnologia pesquisada. Conforme a Figura 4, o país possui um número de 47 patentes depositadas, o que representa 61,84 % dos documentos de patente identificados. Em segundo e terceiro lugar aparecem a Coreia e depósitos via tratado de cooperação de patentes Patent Cooperation Treaty (PCT) com 8 patentes depositadas, cada. Estes países são os grandes detentores da tecnologia relacionada ao fósforo no biodiesel.

O Instituto Europeu de patentes (4 patentes), juntamente com o Reino Unido (3 patentes) e Estados Unidos (3 patentes) também possuem patentes depositadas seguidos pela Alemanha (2 patentes) e Canadá (1 patentes). O Brasil não aparece dentre os países depositantes.

Com relação à classificação das patentes encontradas, a sua distribuição é mostrada na Figura 5.

Figura 5 – Distribuição de Patentes, de acordo com a classificação encontrada no WIPO.

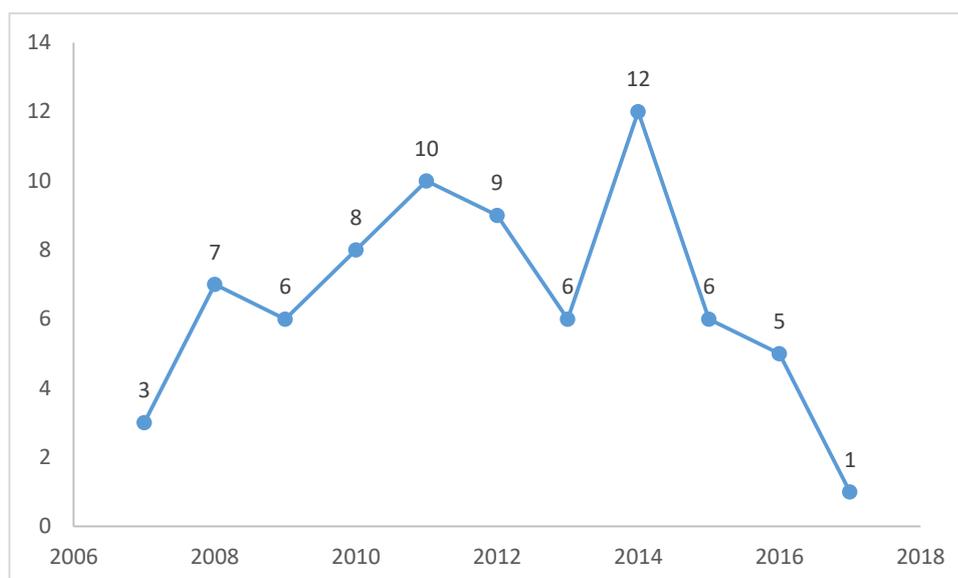


Fonte: Autores (2017).

Foram observadas todas as patentes independentes da área que são classificadas (Figura 5), onde apenas 10 (7%) não estão inseridas na Seção C (química e metalurgia), mas, sim na Seção B (Operações de processamento; transporte). Observa-se que 39 patentes (28%) pertencem à subclassificação C10 que envolve indústrias do petróleo combustíveis e lubrificantes e 13 patentes na Química Orgânica (C07), 48 patentes enquadram na C12 (Bioquímica; cerveja; álcool; vinho; vinagre; microbiologia; enzimologia; engenharia genética ou de mutação), 17 patentes se enquadram na C11 (Óleos animais ou vegetais, gorduras, substâncias graxas ou ceras; ácidos graxos derivados dos mesmos; detergentes) e 16 patentes na C02 (tratamento de água, de águas residuais, de esgotos ou de lamas e lodos).

Observa-se que a maioria das patentes possui aspectos relacionados à bioquímica, química orgânica, indústria do petróleo e óleos animais ou vegetais, gorduras, substâncias graxas ou ceras; ácidos graxos derivados dos mesmos; detergentes. Em se tratando de Biodiesel, de acordo com análise das patentes encontradas, muitas tratam de diferentes métodos de preparação/fabricação de biodiesel assim como as patentes encontradas nos outros bancos de dados consultados. Ou até mesmo aditivos compostos de biodiesel ou então relacionados ao óleo vegetal/animal. Mas, relacionadas diretamente a um método de quantificação de contaminante em biodiesel, não foi encontrado.

A distribuição das patentes, relacionadas aos seus respectivos anos de depósito, encontradas no banco de dados da WIPO está mostrada na Figura 6.

Figura 6 - Distribuição de acordo com o ano de depósito das patentes encontradas no WIPO.

Fonte: Autores (2017).

Como pode ser visto na Figura 6, houve uma evolução dos depósitos de patentes entre os anos de 2007 a 2011 tendo uma pequena redução no número de depósitos em 2012 e 2013 seguido pelo aumento de 50% do ano de 2013 para 2014 e uma redução de 50% em 2015, nota-se que o ano de 2014 foi o período que ocorreu a maioria dos pedidos (12 patentes). Desde então os números só têm diminuído. Houve uma homogeneidade de depósitos de patentes nos anos 2007, 2008, 2013, 2015 e 2016 (± 1), observa-se que nos últimos anos (2015-2017) houve uma diminuição nos depósitos de patentes. Os estudos com biodiesel têm sido bem frequentes nos últimos anos o que chega a ser preocupante a diminuição nos depósitos de patentes, principalmente, quando se pensa no desenvolvimento tecnológico e na busca contínua por energia proveniente de fontes renovável, como o biodiesel. A área de biotecnologia ainda necessita de mais incentivos buscando sempre o crescimento tecnológico do país. As expectativas para produção de biodiesel continuam grandes os produtores preveem um impulso do consumo de biodiesel pelo crescimento do déficit brasileiro da produção de diesel comum, devido à ausência de planos para a construção de novas refinarias e ao aumento da adição de biodiesel ao diesel. A mistura obrigatória será elevada para 9% a partir de 1º de março de 2018 e a 10% em 1º de março de 2019, de acordo com a resolução vigente.

O número de depósitos de patentes encontrados nas outras buscas, está provavelmente relacionado com a incidência de uma ou de todas as palavras-chave de forma individual, mas, em contexto diferente.

Assim como, na busca por patentes, quando os descritores foram pesquisados em separado, apareceu um grande número de patentes para a busca por artigos científicos utilizou-

se a mesma associação das palavras-chave (phosphorus and biodiesel) na base dos periódicos CAPES, onde foram encontrados 33 artigos, sendo que, apenas 10 artigos tratam de métodos para a determinação de fósforo em biodiesel. No “*Web of Science*” foram encontrados 20 artigos, destes, 11 tratam do assunto de interesse.

A publicação de artigos sobre a determinação de fósforo em biodiesel foi crescendo gradativamente, com 1 artigo em 2008 e 2009, 2 artigos em 2010, 2011 e 2012, em 2013 não houve nenhuma publicação e em 2014 foi quando houve mais publicações (4 artigos). Desde então, nenhum artigo foi publicado.

Os artigos encontrados utilizam métodos espectroscópicos (MANNY, 2008; LYRA et al., 2009; CHAVES et al., 2010; SILVEIRA et al., 2010; OROZCOA et al., 2014), espectrofotométrico (LIRA et al., 2011; SILVEIRA et al., 2011; LIMA et al., 2012), métodos eletroquímicos (ZEZZA et al., 2012; SARTORI et al., 2014) dentre outros (VAKH et al., 2014). Tratam de metodologias analíticas aplicadas e/ou utilizadas para a determinação de fósforo, assim, como outros contaminantes em biodiesel ou outras matrizes. Alguns artigos se diferenciam apenas pelo preparo da amostra.

4. Conclusão

Foram encontradas 76 patentes depositadas sobre o agrupamento de palavras-chave escolhido, mas, nenhuma relacionada diretamente com o foco da prospecção. Comprovando assim, a necessidade de realização de pesquisa e desenvolvimento de tecnologias mais acessíveis e eficientes neste campo de estudo. A prospecção tecnológica mostrou que se tem avançado no desenvolvimento de trabalhos científicos sobre neste tema, no entanto, sem nenhum pedido de patente.

Os métodos eletroanalíticos revelam grandes potencialidades no monitoramento da qualidade do biodiesel, sendo campos de estudos e de tecnologias a serem desenvolvidas.

5. Perspectivas

O investimento no desenvolvimento de novas metodologias analíticas para a determinação de fósforo em biodiesel deverá possibilitar o surgimento de patentes que se concentrem em métodos vantajosos e de custos reduzidos que possam vir a substituir os métodos oficiais utilizados pela ANP no controle de qualidade de biodiesel.

CAPITULO IV – OBJETIVOS

4. OBJETIVOS

4.1. Objetivo Geral

Desenvolver, otimizar e aplicar procedimentos analíticos alternativos para determinação de enxofre e fósforo presentes em biodiesel.

4.2. Objetivos Específicos

- Desenvolver estudo, por meio de levantamento bibliográfico sobre o estado da arte do tema, diretamente relacionado com biodiesel, contaminantes e metodologias para determinação de fósforo e enxofre na matriz biodiesel;
- Otimizar e avaliar as metodologias eletroquímicas objeto do estudo proposto;
- Avaliar e otimizar possíveis procedimentos de pré-tratamento da amostra;
- Validar, estatisticamente os resultados, através das figuras de mérito relevantes para o estudo metodológico.
- Aplicar as metodologias empregadas no presente estudo para determinação de espécies de interesse.

CAPITULO V – JUSTIFICATIVA

5. JUSTIFICATIVA

Atualmente, a Agência Nacional do Petróleo regulamenta uma série de parâmetros físico-químicos do biodiesel, para os quais, as análises são realizadas utilizando diferentes instrumentos. Neste contexto, o desenvolvimento de métodos alternativos, especialmente os de baixo custo operacional e de implantação, é de grande importância de forma a auxiliar no estrito controle de qualidade desses biocombustíveis produzidos em diferentes usinas espalhadas pelo país.

Um dos principais desafios na aplicação industrial da transesterificação é a determinação da taxa de conversão de óleos ou gorduras para ésteres (biodiesel). Assim, muitos trabalhos de pesquisa têm proposto diferentes técnicas analíticas com foco em maior velocidade de medida ou acurácia. As técnicas eletroquímicas, como as voltametrias (voltametria cíclica, voltametria linear), a espectroscopia de impedância eletroquímica e a condutometria, podem ser ferramentas poderosas para a determinação de parâmetros físico-químicos e cinéticos da formação do biodiesel (SOUSA; RIBEIRO, 2012).

A partir dos métodos analíticos aplicados na avaliação da qualidade do biodiesel, podem ser obtidas, informações importantes a respeito da seleção da matéria prima, do processo fabril e do armazenamento, bem como do desempenho do biodiesel como combustível e da qualidade das suas emissões.

A produção de biodiesel envolve uma grande variedade de técnicas e grande diversidade de oleaginosas, tornando o processo uma prática com muitas variáveis e interferentes. Dessa forma, a complexidade destas variáveis fornece um biodiesel com diferentes características, fazendo com que a determinação de parâmetros e normas que definam padrões de qualidade seja de fundamental importância (MARQUES et al, 2008).

A importância do controle de qualidade do biodiesel tem motivado a necessidade do desenvolvimento de procedimentos analíticos adequados e sensíveis para o monitoramento da qualidade do biodiesel no que se refere aos parâmetros analíticos oficiais.

Dentro dos objetivos do presente estudo, propõe-se, portanto o desenvolvimento de procedimentos eletroanalíticos alternativos que devem ser usados para monitorar contaminantes do biodiesel. Os procedimentos foram avaliados, comparados por um procedimento oficial (RANP 45/2014) ou por métodos bem estabelecidos na literatura, antes de serem aplicados em amostras reais.

CAPITULO VI – MATERIAIS E MÉTODOS

6. MATERIAIS E MÉTODOS

Os estudos desenvolvidos, no presente trabalho, foram realizados na UFMA, no Laboratório de Pesquisa em Química Analítica - LPQA, mas alguns experimentos também foram realizados no IQSC/USP de São Carlos e no Laboratório de Análise Térmica, Eletroanalítica e Química de Soluções.

6.1. Equipamentos e materiais

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um analisador voltamétrico potenciostato modelo CV-50W, da Bioanalytical Systems e Autolab (Metrohm) modelo PGSTAT 302, acoplado a um computador, para registro dos dados. Durante o desenvolvimento do método utilizou-se um eletrodo de trabalho de carbono vítreo, como eletrodo de referência utilizou-se Ag/AgCl (KCl 3 mol L⁻¹) ou calomelano saturado (SCE), e um fio de platina como eletrodo auxiliar. As técnicas utilizadas para a determinação foi a voltametria cíclica, voltametria de redissolução catódica no modo onda quadrada (CSWV) e de pulso diferencial (VPD).

As medidas de MEV e EDX foram realizadas no Instituto de Química de São Carlos IQSC, USP-São Carlos.

6.2. Reagentes e soluções

Todos os reagentes empregados foram de grau analítico (P.A). A água utilizada foi destilada e posteriormente deionizada a uma resistividade de 18,2 MΩ cm⁻¹, em um sistema Nanopure Master System 1000, da Gehaka.

Para preparo do eletrólito suporte em todas as análises de enxofre utilizou-se um balão de 50 mL, adicionando-se 10 mL de solução 1,4 mol L⁻¹, de acetato de sódio (Vetec) contendo 2% (v/v) de ácido acético glacial (Merck). Posteriormente o volume foi completado com metanol (Merck), sendo as soluções previamente desaeradas, através do borbulhamento de gás nitrogênio, durante 10 minutos. A solução estoque de enxofre 5,0 x 10⁻³ mol L⁻¹ foi preparada utilizando enxofre sublimado (Grupo Química) em heptano (reagente analítico).

A solução de tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH 4,5) foi utilizada como eletrólito suporte para o preparo do filme de bismuto depositado na superfície do eletrodo de carbono vítreo, contendo 0,1 mol L⁻¹ de acetato de sódio e 0,1 mol L⁻¹ de ácido acético glacial, para um volume de 1L.

Para os estudos com a nanopartícula de nitroprussiato de cobalto utilizou-se: nitroprussiato de sódio, $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Isofar); cloreto de cobalto hexahidratado, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck); Nafion® (Aldrich) e etanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (Merck). Como eletrólito suporte utilizou-se Nitrato de Potássio (CRQ) nas concentrações 0,1 e 0,5 mol L^{-1} . A solução estoque de Fósforo ($5,0 \times 10^{-2}$ mol L^{-1}) foi preparada utilizando-se KH_2PO_4 (CRQ) em água deionizada.

A solução de pentacianonitrosilferrato de cobalto ($\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$) foi utilizada para o preparo do filme de Cobalto depositado na superfície do eletrodo de carbono vítreo.

A amostra de biodiesel (milho) utilizada na análise de fosfato com a nanopartícula de cobalto foi proveniente do Laboratório de Pesquisa em Química Analítica – LPQA (11/2013), da Universidade Federal do Maranhão (UFMA).

A amostra de biodiesel (85% soja /15% sebo (m/m) – rota metálica) utilizada na análise de enxofre em biodiesel é proveniente do Programa Interlaboratorial de Biodiesel (01/2012), coordenado pela ANP, fornecida pelo Laboratório de Análises e Pesquisa em Química Analítica de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (LAPQAP) da Universidade Federal do Maranhão (UFMA).

6.3. Limpeza dos materiais

Todos os materiais usados nos experimentos, como, célula eletroquímica, ponteiras, barras magnéticas, balões volumétricos, béqueres, pipetas e provetas, foram deixados por 24 horas em uma solução de ácido nítrico 10% (v/v) e, então, lavados com água deionizada antes do uso.

6.3.1 Pré-tratamento da superfície do eletrodo de carbono vítreo

Para obtenção de superfície limpa, o eletrodo de carbono vítreo foi submetido a um polimento manual, em suspensão de alumina de 0,3 μm . Em seguida, sua superfície foi lavada com água deionizada e submetida ao banho ultrassom durante 10 minutos, para remoção de impurezas da superfície do eletrodo.

6.4. Modificação do eletrodo de carbono vítreo com Nanopartículas de Nitroprussiato de Cobalto

Para a modificação do eletrodo de carbono vítreo com as nanopartículas de nitroprussiato de cobalto (CoNP), adotou-se o seguinte procedimento, adaptado a partir do estudo realizado por Devaramani e Malingappa (2012):

- inicialmente as nanopartículas de CoNP foram sintetizadas por precipitação a partir da mistura de uma solução de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ preparada em KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com uma solução de $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ preparada em KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$;
- o precipitado foi filtrado e em seguida lavado com água deionizada e seco a temperatura ambiente. Preparou-se uma suspensão utilizando 2,5 mg do precipitado, 1,4 mL de água deionizada, 1,0 mL de etanol e 100 μL de uma solução etanólica de Nafion® (100 μL de Nafion® + 1 mL de etanol);
- a suspensão foi ultrasonificada por 20 min para homogeneização da mesma;
- polimento do eletrodo de trabalho com feltro e alumina;
- deposição de uma alíquota (8 μL) da suspensão de nanopartículas de CoNP sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo e secagem à temperatura ambiente.

Após a realização deste procedimento o eletrodo de trabalho estava pronto para ser imerso na solução eletrolítica – que foi saturada com gás N_2 por cerca de 10 minutos para, então, dar-se início às medidas eletroquímicas.

6.5. Confeção dos eletrodos a base de compósitos

Para confecção do eletrodo compósito a base de poliuretana, foram usados os seguintes materiais reagentes:

- Pó de grafite (Aldrich; diâmetro da partícula de 1-2 micrômetro)
- Polioli (B-471)
- Pré-polímero (A-249)
- Epóxido de prata (EPO-TEK 41E)(Epoxy Technology)
- Nanopartículas de Nitroprussiato de Cobalto

A resina poliuretana (GPU) foi preparada misturando-se 0,8 partes do polioliol 9B-4710 e 1,0 parte do pré-polímero (A-249). Uma quantidade de pó de grafite (Aldrich; diâmetro de partícula 1-2 micron) foi adicionada para obter 57,5% (grafite, m/m), 37,5% de PU então uma quantidade de modificador é adicionada, cerca de 5%, para um total em massa de 2,00 g. Essa mistura foi homogeneizada por 5 minutos em um almofariz de vidro e prensada numa prensa manual com extrusor de 3 mm de diâmetro. Todo esse processo foi realizado em um tempo total de 10 minutos, pois acima deste tempo a resina começa a curar, dificultando o trabalho.

Para a secagem do tarugo aguardou-se 24 horas, faz-se um processo de colagem do tarugo com a haste de cobre, para isso é necessária uma cola epóxi de prata (Conductive Silver Epóxi ADHESIVE –KOCH). Para o preparo da cola de prata foi misturado uma proporção 1:1 de cola de prata e catalisador, após o preparo da mistura, colocou-se em uma das extremidades do tarugo, em seguida, colocando a haste de cobre e deixando secar por 24 horas.

Após secagem da cola de prata, foi passada fita crepe na haste de cobre até que o fio ficasse preso no capilar de vidro sem folga, o que serve para impedir que a resina não passe para a parte inferior do eletrodo (tarugo) e para centralizá-lo no interior do capilar de vidro. Depois adicionou-se parafilme na parte inferior do eletrodo. Logo depois, o eletrodo foi preenchido com a resina epóxi para preencher toda a parte superior do tarugo tomando cuidado para que não criasse bolhas. O tempo de secagem foi de 24 horas.

Após secagem do eletrodo, o mesmo foi lixado até que o tarugo ficasse exposto. Foram preparados eletrodos com diferentes composições do modificador (0, 2,5 e 5%), logo, os procedimentos descritos acima foram repetidos para todos os eletrodos construídos. Foram polidos com alumina e sonicado em ultrassom. Após esse procedimento os eletrodos estavam aptos para as análises voltamétricas.

O eletrodo compósito de carbono foi feito utilizando uma proporção de 60,0% de grafite e 40,0% de polioliol e pré-polímero. Para as análises dos modificadores, foram retirados uma proporção do grafite e do polímero, para obter o total da porcentagem do modificador.

6.5.1. Limpeza da superfície do eletrodo compósito de poliuretana

A limpeza do eletrodo foi realizada, lixando-se com uma lixa d'água de granulometria de 600 e 1200 e depois submetida a um polimento manual, em suspensão de alumina de 0,3 µm em tecido de feltro. Em seguida, o eletrodo foi lavado com água purificada

e, logo após, submetido ao banho ultrassom durante 10 minutos, 5 min em isopropanol e 5 min em água deionizada, para remoção de possíveis partículas de alumina da superfície do eletrodo.

6.5.2. Síntese e Estabilização do filme de CoHCF

Os filmes de CoHCF foram eletrodepositados por voltametria cíclica. Os parâmetros e as soluções de deposição utilizados foram adaptando os propostos por Setti (2009). As condições de preparo dos filmes de CoHCF foram a realização de 15 ciclos no eletrólito (KNO_3 0,5 mol L^{-1} / $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 0,5 mmol L^{-1} / $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 1,0 mmol L^{-1}), faixa de potencial foi de -0,05 a 1,2 V e velocidade de varredura de 0,1 V s^{-1} .

A estabilização do filme foi realizada por voltametria cíclica através de 15-25 ciclos em KNO_3 0,5 mol L^{-1} no mesmo potencial de deposição do filme com velocidade de varredura de 0,02 V s^{-1} .

6.6. Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é utilizada tanto para a pesquisa básica como aplicada em várias áreas do conhecimento é amplamente usada para estudar os aspectos de superfície dos materiais (BOZZOLA & RUSSEL, 1992; DEDAVID; GOMES & MACHADO, 2007). O MEV utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons utilizados em um microscópio óptico convencional, o que permite solucionar o problema de resolução relacionado com a fonte de luz branca (DEDAVID; GOMES & MACHADO, 2007), permite observações diretas da estrutura polimérica, sendo a principal vantagem o método simples de preparação na maioria dos casos, além de fornecer riqueza de detalhes visuais e de precisão para medições de tamanho de partícula (OLIVEIRA et al., 2010) possibilitando a observação e a caracterização de diferentes tipos de materiais, a partir da emissão e interação de feixes de elétrons sobre uma amostra sendo caracterizada por sua morfologia e organização estrutural.

Apresenta intervalo bastante abrangente na sua escala de observação, variando da ordem de grandeza de milímetro (mm) ao nanômetro (nm). Aliando a Espectrometria de Energia Dispersiva de raios X (EDX) com a Microscopia Eletrônica de Varredura conseguiu-se, além da determinação qualitativa, a determinação semi-quantitativa da composição de uma superfície do material utilizado como sensor eletroquímico. A utilização do MEV como técnica complementar é importante e versátil, tanto para o estudo da microestrutura como na obtenção de imagens com alta resolução, assim como o estudo de propriedades do material e sua análise química.

As nanopartículas foram colocadas sobre suportes metálicos de alumínio, posteriormente recobertos com uma fina camada de carbono sendo sua morfologia examinada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

6.7. Energia Dispersiva de raios X

A Energia dispersiva de raios X (EDX) considera o princípio de que a energia de um fóton (E) está relacionada com a frequência eletromagnética (ν) pela relação $E = h\nu$, onde “ h ” é a constante de Planck. Fótons com energias correspondentes a todo espectro de raios X atingem o detector de raios X quase que simultaneamente, e o processo de medida é rápido, o que permite analisar os comprimentos de onda de modo simultâneo. Sendo, portanto, muito adequado para análises de metais de transição, geralmente associado com as técnicas microscópicas (DEDAVID; GOMES & MACHADO, 2007).

6.8. Preparo das amostras de biodiesel

Muitas técnicas analíticas necessitam de um pré-tratamento da amostra. Neste sentido, a digestão ácida de óleos tem sido usada para eliminar a matéria orgânica da amostra e disponibilizar o analito, em termos de detecção analítica. Este tipo de digestão requer o uso de ácidos fortes concentrados e, em muitos casos, estes métodos são demorados, tediosos e envolvem muitas etapas (VIEIRA et al., 2009). Emulsificação da amostra é uma alternativa interessante, mas problemas com a instabilidade da emulsão e calibração podem surgir (SILVA et al., 2010; JESUS et al., 2010; LOBO; FERREIRA & CRUZ, 2009). Diluição com um solvente orgânico pode ser rápida (SANTOS et al., 2007), porém, aumenta o limite de detecção, não permitindo a determinação de concentrações muito baixas.

Em amostras complexas, como é o caso do biodiesel, se faz necessário a realização de tratamento da amostra. Neste estudo utilizou-se hidróxido de tetrametilamônio (TMAH) por ser uma alternativa interessante, que tem sido utilizado com sucesso na solubilização de amostras diversas (MARTINS et al., 2002; SILVA et al., 2003; TORRES et al., 2009; VIEIRA et al., 2007; RODRIGUES et al., 2009; BATISTA et al., 2008; GHISI et al., 2011). Geralmente, o tratamento é muito simples e rápido.

O tratamento da amostra de biodiesel, para análise de enxofre, foi realizado segundo GHISI et. al. (2011) que foi adaptado para proporcionar uma melhor solubilidade da amostra para estudos eletroquímicos, utilizando 1000 μL de solução de TMAH 25% v/v, 500 mg de Biodiesel, a uma temperatura fixa de 90 ± 3 °C por 5 min.

Dentre os métodos para a extração de fósforo em biodiesel, descritos na literatura são comuns a utilização de um solvente extrator e água, que possibilitam a formação de duas fases, sendo que o fósforo é solúvel na fase aquosa. O procedimento de extração foi realizado conforme Sartori et al. (2014), segundo o qual o ácido sulfúrico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ foi utilizado como solvente extrator, pois o fósforo presente no biodiesel é originado dos fosfolípidios, que em presença de ácido forte, libera o fósforo na forma de fosfato. Colocou-se 10,0 mL de biodiesel (B100) em um funil de decantação com 10,0 mL de H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ agitando por 5 min. Após 30 minutos, houve separação entre as fases e o pH do extrato aquoso foi ajustado para 4,0 com uma solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, e depois utilizado nas medições voltamétricas.

Utilizou-se também o método de extração utilizado por Torrezani et al. (2011) para os estudos com filme de CoHCF onde adicionou-se 25 mL de biodiesel, provenientes de estudos interlaboratoriais da ANP, e 15 mL de KNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (eletrólito suporte) em um tubo falcon de 50 mL. A mistura foi agitada em um agitador de tubos (Vortex-Gehaka) por 5 min. Após a agitação, a solução foi transferida para um funil de separação com a finalidade de separar a fase aquosa, o que levou aproximadamente 10 min. A parte aquosa foi retirada para utilizar nas análises.

6.9. Comparação da metodologia proposta

O desenvolvimento de novos métodos é uma etapa bastante relevante e frequente em diversas pesquisas na área de análise química no uso de novos equipamentos ou ainda de novas tecnologias. A metodologia deve sempre incluir a validação do método desenvolvido e não apenas sua otimização. Isto deve ocorrer, principalmente, quando o estudo se destina à aplicação do método a um determinado tipo de matriz (DE AMARANTE JUNIOR et al., 2001).

O método analítico validado permite demonstrar que o método é "adequado ao uso" pretendido gerando informações confiáveis, exatas e interpretáveis sobre a amostra (RIBANI et al., 2004).

A validação das metodologias analíticas desenvolvidas para determinação dos analitos de interesse foram realizadas com base nos seguintes parâmetros de validação: linearidade, sensibilidade, precisão, repetitividade, limite de detecção e limite de quantificação.

CAPITULO VII – RESULTADOS E DISCUSSÃO

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1. Determinação de Enxofre com Filme de Bismuto

7.1.1. Formação do Filme de Bismuto

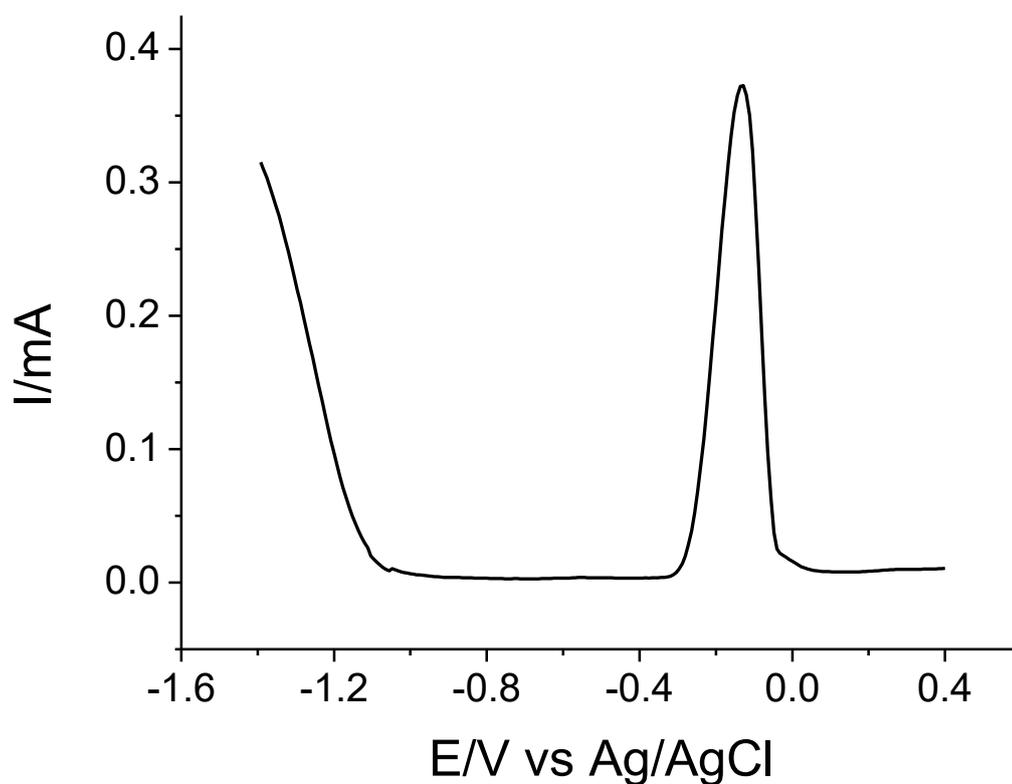
As melhores condições para a formação do filme de bismuto pela técnica voltametria de redissolução anódica no modo pulso diferencial – DPASV são mostrados na Tabela 3, parâmetros estudados e otimizados por Guimarães (2011).

Tabela 3 - Parâmetros eletroquímicos para a formação do EFBi por DPASV.

Parâmetros	Especificações
Tempo de pré-concentração	480 s
Tempo de equilíbrio	15 s
Potencial inicial	- 1,4 V
Potencial final	+0,4 V
Potencial de deposição	- 1,2 V
Velocidade de varredura	40 mV s ⁻¹
Amplitude de pulso	100 Mv
Direção da varredura	Anódica
Modo de varredura	Pulso Diferencial

A Figura 7 apresenta a resposta voltamétrica referente ao filme de bismuto. Pode-se ver que trata-se de uma resposta característica da oxidação do Bi(0) a Bi³⁺, na etapa de redissolução anódica de Bi(0), cujo processo redox, anódico, é próximo de -1,4 V. Vê-se também que a faixa ideal de aplicação analítica deste sensor é entre -1,1 a -0,3 V.

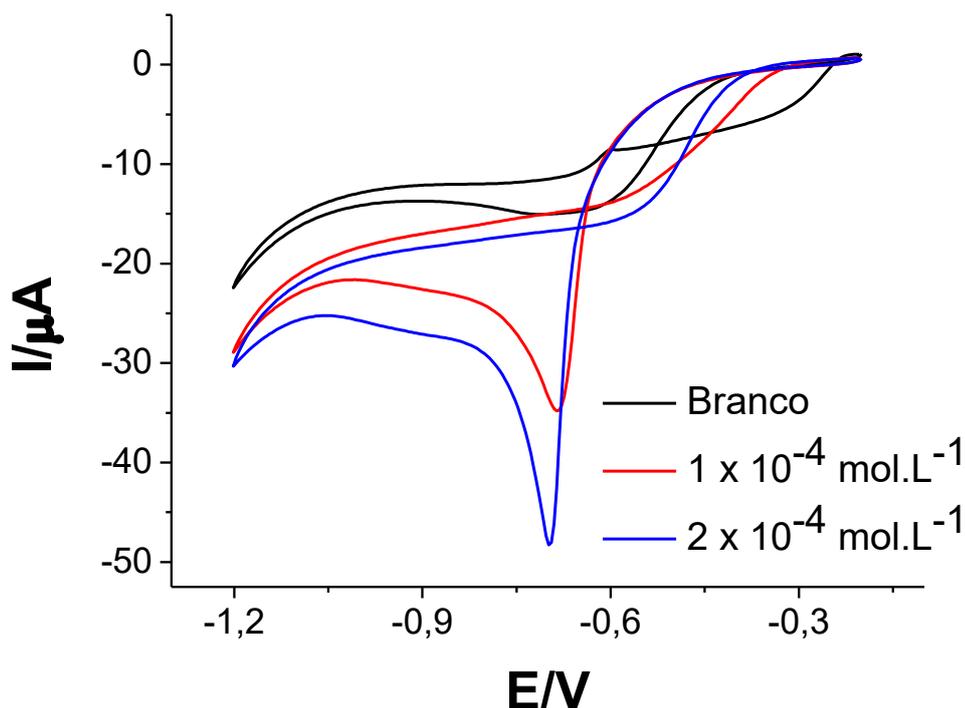
Figura 7 - Voltamograma da formação do EFBi em solução tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH 4,5) contendo 6 mg L⁻¹ de Bi³⁺, utilizando DPASV



7.1.2. Avaliação do EFBi para Determinação de Enxofre

A avaliação da aplicação do filme de bismuto para determinação de enxofre é demonstrada na Figura 8 mostra os voltamogramas do EFBi imerso em uma célula eletroquímica contendo a mistura eletrolítica (solução de acetato de sódio 1,4 mol L⁻¹ e ácido acético em metanol).

Figura 8 - Resposta voltamétrica com eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de bismuto utilizando voltametria cíclica na ausência e presença de enxofre.



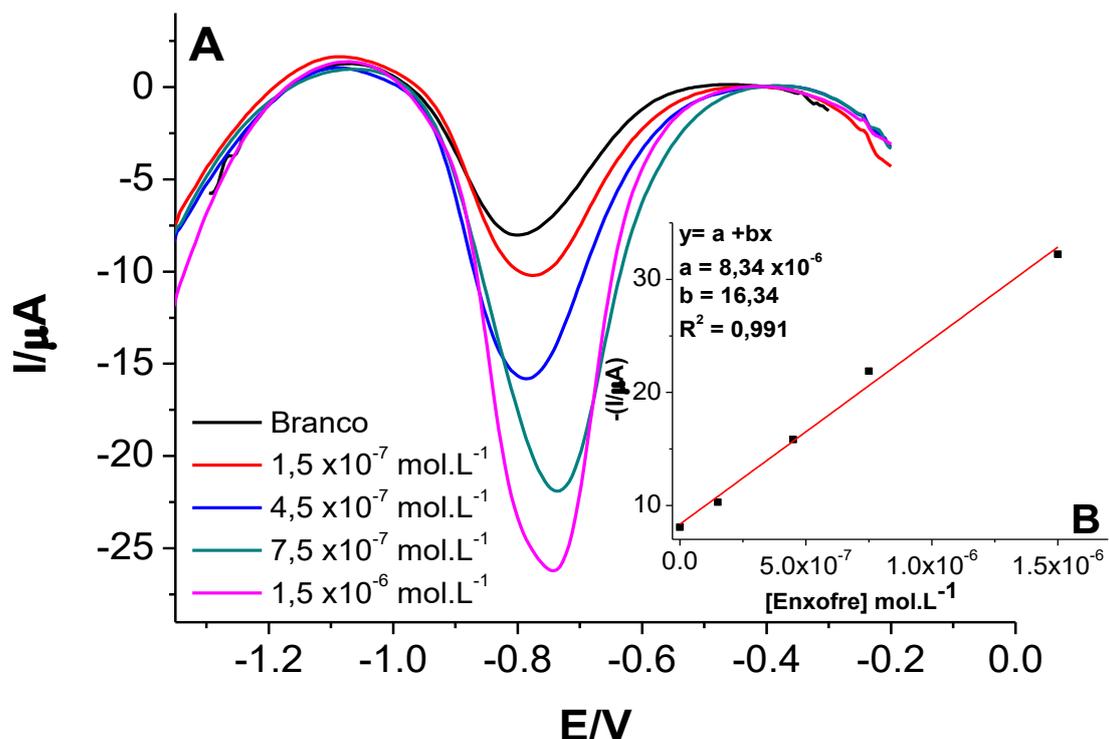
Conforme observado na Figura 8, ocorre um aumento da corrente de pico catódica após as adições de enxofre ($1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) o que comprova a possibilidade da utilização do EFBi para a determinação de enxofre.

As medidas voltamétricas de enxofre foram realizadas usando-se 10,0 mL do eletrólito suporte após a desaeração por 10 minutos. Foram realizadas adições sucessivas de alíquotas da solução estoque de enxofre de $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida, foi realizada a etapa de varredura sob as seguintes condições voltamétricas otimizadas: $E = -300 \text{ mV}$; $t = 80 \text{ s}$; $\text{Freq.} = 70 \text{ Hz}$; $\text{Amp} = 90 \text{ mV}$ e $\Delta_{\text{escada}} = 5 \text{ mV}$. A varredura foi feita no sentido catódico, para a obtenção dos voltamogramas (Figura 9A).

Após a otimização das condições experimentais e parâmetros operacionais do equipamento, realizou-se às medidas voltamétricas somente no eletrólito suporte em meio metanoico. A escolha do metanol teve como objetivo a viabilização de aplicação deste procedimento em amostras de biodiesel. De acordo com a Figura 9A, observa-se que a resposta voltamétrica referente ao processo de redução do enxofre apresenta um pico de corrente catódica em torno de $-0,7 \text{ V}$, confirmado pelas sucessivas adições da solução padrão do analito em estudo. Observa-se também um pequeno deslocamento do potencial de redução de Enxofre, para o lado catódico quando comparados aos estudos apresentados na literatura (ALEIXO et

al., 1988; SERAFIM & STRADIOTTO, 2008; FERNANDES et al., 2009), que pode estar associado à mudança do sensor eletroquímico, já que se trata de filme de bismuto.

Figura 9 - (a) Resposta voltamétrica do EFBI para enxofre, no modo SWV, em solução de acetato de sódio 1,4 mol L⁻¹ e ácido acético em metanol. (b) curva analítica para o analito.



A partir das adições sucessivas da solução estoque de Enxofre construiu-se o gráfico de concentração versus corrente de pico (I_p), apresentado na Figura 9B. Apresentando uma boa linearidade (0,991).

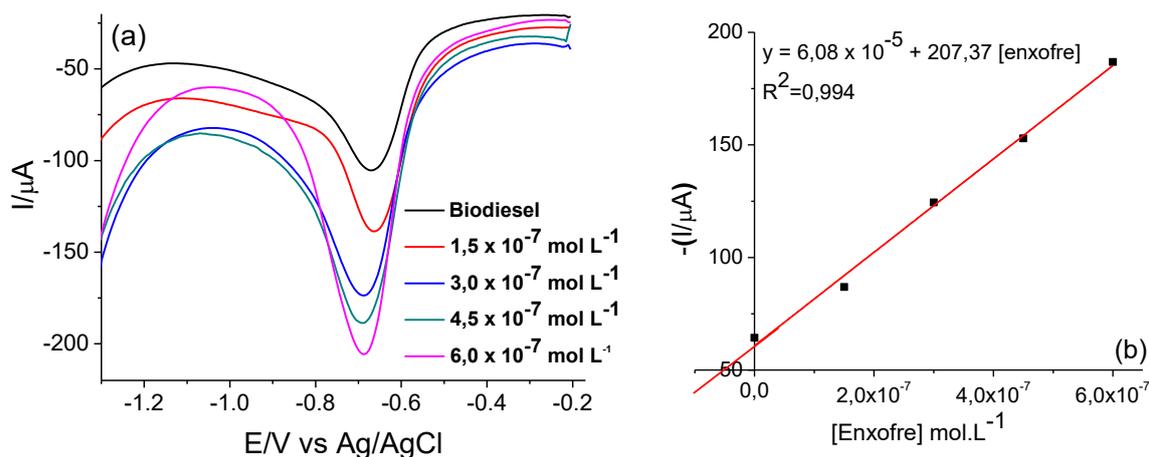
7.1.3. Determinação de enxofre na amostra de biodiesel tratada com TMAH

Inicialmente, após a obtenção das melhores condições experimentais em termos dos parâmetros otimizados, realizou-se uma medida voltamétrica em uma solução do branco contendo apenas o eletrólito suporte (solução de acetato de sódio 1,4 mol L⁻¹ e ácido acético em metanol). Esse estudo foi feito para conferir a viabilidade do procedimento para se determinar Enxofre.

A Figura 10A apresenta o voltamograma obtido com a utilização do eletrodo EFBI, nas condições otimizadas já descritas, referente à determinação de Enxofre, em amostras de Biodiesel de Soja e Sebo (01/2012), interlaboratoriais, tratado com TMAH em meio eletrolítico (solução de acetato de sódio 1,4 mol L⁻¹ e ácido acético em metanol) pela técnica VRC no modo

SW. Os voltamogramas foram obtidos pela adição sucessiva de alíquotas de solução padrão de Enxofre, no nível de concentração de 10^{-7} mol L⁻¹ apresentando picos com boa resolução, próximos de -0,7 V, característicos do Enxofre, os quais apresentaram excelente sensibilidade.

Figura 10 - (A) Resposta voltamétrica para Enxofre, utilizando SWV em amostras de Biodiesel, tratada com TMAH, sobre o eletrodo de EFBi. Condições Experimentais: 10,0 mL da solução de acetato de sódio 1,4 mol L⁻¹ e ácido acético em metanol + 70 µL de amostra. $E_{dep} = -300$ mV; $t_{pré} = 80$ s; Amp = 90 mV; Freq = 70 mV; $\Delta E = 5$ mV. (B) Curva analítica para Enxofre.



A metodologia proposta foi validada pelas seguintes ferramentas estatísticas: repetitividade, precisão (coeficiente de variação), sensibilidade (LOD, LOQ e coeficiente angular) e linearidade. Para a validação estatística, o procedimento foi aplicado em amostras de biodiesel digeridas (n=3), considerando-se um nível de confiança de 95%.

A Tabela 4 mostra um resumo dos resultados obtidos referentes à avaliação estatística do procedimento proposto.

Tabela 4 - Parâmetros de mérito obtidos a partir da determinação de Enxofre em amostra de biodiesel tratado com TMAH pela SWV.

Parâmetros	Amostra 01/2012 [Enxofre] (mol L⁻¹)
X, média	5,13 x 10 ⁻⁸ mol L ⁻¹
SD	0,64 x 10 ⁻⁸
CV %	2,13
LOD	4,28 X 10 ⁻⁸
LOQ	1,43 X 10 ⁻⁷
linearidade	0,994
Sensibilidade (μA/mol L⁻¹)	207,37

A precisão foi calculada como o coeficiente de variância (CV%), e o valor encontrado 2,13 % para amostra de biodiesel indicou uma boa precisão do método. O limite de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) foi definido como 3SD/b e 10SD/b, respectivamente. Os valores encontrados de LOD 4,28 X 10⁻⁸ mol L⁻¹ e de LOQ 1,43 X 10⁻⁷ mol L⁻¹ mostram, respectivamente, boa sensibilidade da técnica para determinação de Enxofre em Biodiesel.

A concentração de Enxofre em amostra de biodiesel tratada com TMAH foi determinada, considerando a equação da reta, obtida da curva analítica obtida pelo método de adição padrão a qual correspondeu a $y = 6,08 \times 10^{-5} + 207,37 X$, resultados obtidos em replicata, (n=3) apresentando concentração média de enxofre de $5,1 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1} \pm 0,2 \text{ mol L}^{-1}$.

As adições sucessivas de alíquotas da solução estoque de Enxofre produziram um aumento na corrente de pico, em aproximadamente -0,6 V, inicialmente, observada para a amostra. Fica evidente nesta figura, que há uma dependência da corrente de pico com relação à concentração do analito, confirmado pela curva analítica apresentada na Figura 10B.

A curva analítica da Figura 10B, resultante da adição padrão do analito, mostrou uma boa relação linear entre a corrente de pico e a concentração do analito, confirmado pelo coeficiente de correlação de 0,994, o que comprova uma boa resposta eletroanalítica do método. Conforme a NBR 15867/2010 o método ICPOES detecta o teor de enxofre igual ou superior a 1 ppm ($1 \text{ mg Kg}^{-1}/2,54 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) no biodiesel enquanto o método proposto apresenta um limite de detecção de $4,28 \times 10^{-8}$.

7.2. Determinação de Fósforo com Nanopartículas de Nitroprussiato de Cobalto

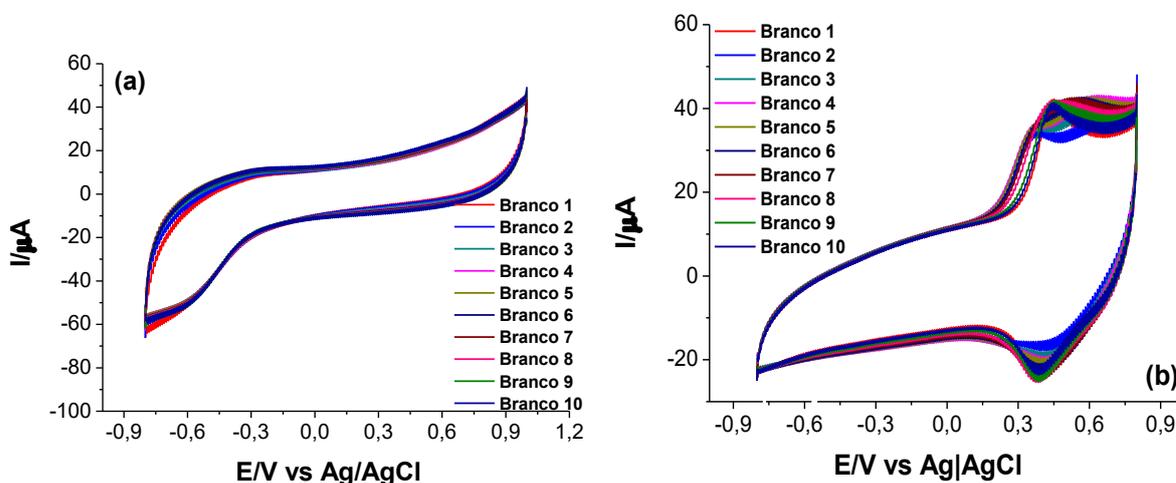
7.2.1. Ativação do eletrodo modificado

Após modificação do eletrodo de carbono vítreo com nanopartículas de nitroprussiato de cobalto, o mesmo passou por uma etapa de ativação em KNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, que consistiu de uma polarização do eletrodo modificado no potencial de $-1,0 \text{ V}$ durante 30 s , seguido de varreduras sucessivas (30 ciclos) na faixa de potencial de $-0,2$ a $1,2 \text{ V}$ a uma velocidade de $0,1 \text{ V.s}^{-1}$.

7.2.2. Resposta eletroquímica e modificação do eletrodo

A Figura 11 mostra a resposta do eletrodo após eletrodeposição (adição de nanopartículas de cobalto à superfície) após condicionamento em um potencial de $-1,0 \text{ V}$ seguido por varreduras sucessivas do potencial (30 ciclos). Este procedimento foi realizado no eletrodo carbono vítreo em KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 11 - Resposta voltamétrica com eletrodo de carbono vítreo por voltametria cíclica em solução de KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (A) sem modificação e (B) modificado com nanopartículas de nitroprussiato de cobalto.



Observa-se um processo redox próximo de $0,5 \text{ V}$, o qual é atribuído ao complexo de cobalto (DEVARAMANI & MALINGAPPA, 2012).

Após modificação do eletrodo (Figura 11B) iniciou-se os testes preliminares a fim de verificar a eficiência do eletrodo modificado com nanopartículas de cobalto para determinação de fosfato.

A análise do comportamento voltamétrico do eletrodo quimicamente modificado pelas nanopartículas de cobalto, quanto a dependência da corrente de pico pela velocidade de

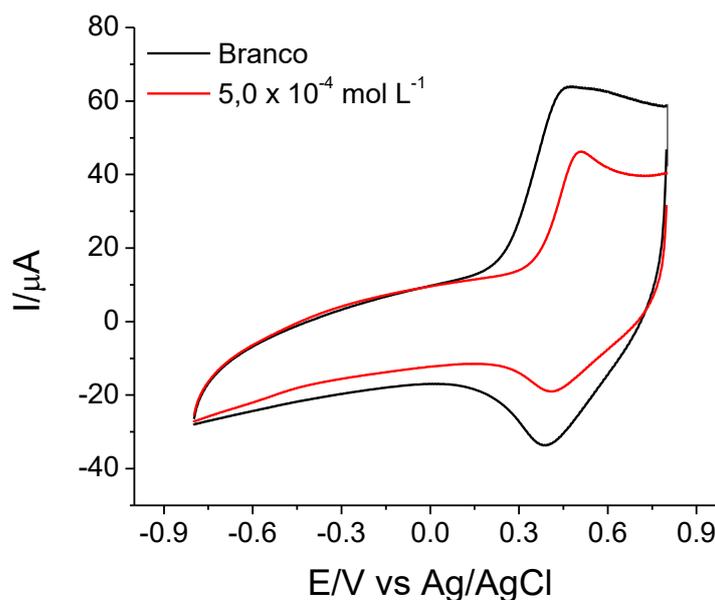
varredura de potencial mostrou comportamento linear entre a corrente de pico e a velocidade de varredura comprovando se tratar da resposta de uma substância ancorada na superfície do eletrodo (processo adsortivo). O estudo da dependência da velocidade de varredura mostrou também que a velocidade de varredura mais sensível e com maior sinal de corrente foi de 100 mV s^{-1} , sendo esta escolhida para os experimentos.

7.2.3. Resposta Voltamétrica para o Fosfato

A medida voltamétrica de fósforo (fosfato) foi realizada usando-se $10,0 \text{ mL}$ do eletrólito suporte (KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) sendo desaerado por 10 minutos antes do início das varreduras. Foram realizadas adições sucessivas de alíquotas de $50 \mu\text{L}$ da solução estoque de KH_2PO_4 $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, que corresponde a uma concentração de fosfato na célula (referente a alíquota adicionada) de $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. As condições voltamétricas utilizadas foram: faixa de potencial: $-0,8$ a $0,8 \text{ V}$; velocidade de varredura: 100 mV s^{-1} e Sensibilidade: $10 \mu\text{A V}^{-1}$.

A Figura 12 mostra a resposta do eletrodo de carbono vítreo modificado com as nanopartículas de cobalto, na presença de fosfato, onde se observa uma diminuição da corrente de pico. Este comportamento garante a viabilidade do sensor proposto para a determinação de fosfato.

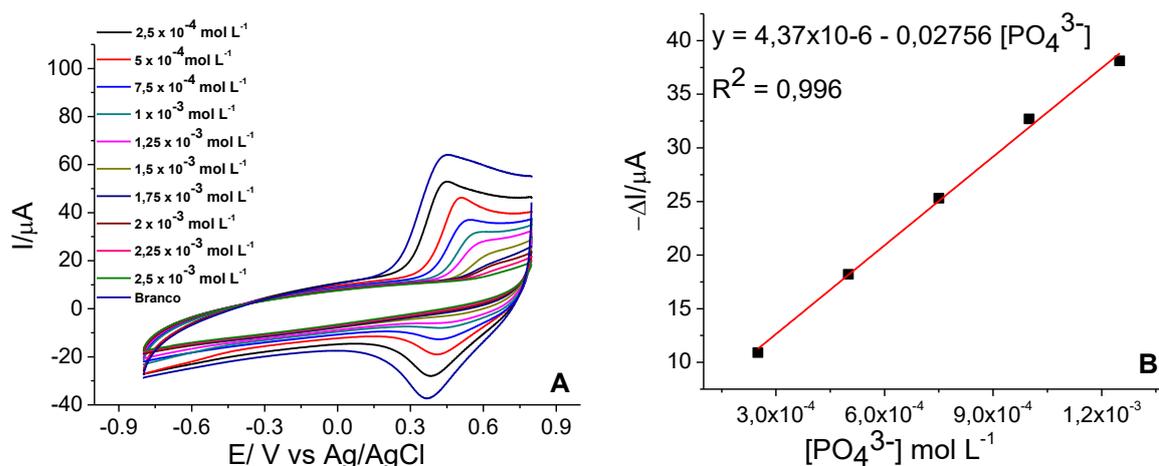
Figura 12 - Resposta voltamétrica do eletrodo de carbono vítreo modificado com CoNP em solução de KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e após a adição de $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de fosfato.



A adição de fosfato ao meio proporcionou a diminuição do pico atribuído ao complexo de cobalto, indicando que o fosfato interage quimicamente com o cobalto. Isto pode

ser atribuído a baixa solubilidade do composto $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, cujo valor é de $2,1 \times 10^{-35}$ (CHANG, 1993). A adição crescente de mais fosfato ao meio proporcionou a diminuição ainda mais deste pico, conforme mostra a Figura 13. Os voltamogramas apresentados na Fig. 13A mostram a dependência da corrente de pico pela adição crescente de alíquotas da solução padrão de fosfato, enquanto a Fig. 13 B mostra a curva analítica.

Figura 13 - (A) Resposta voltamétrica do eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de nitroprussiato de cobalto para determinação de fósforo por voltametria cíclica, em solução de KNO_3 0,1 mol L^{-1} . (B) curva analítica para o analito.

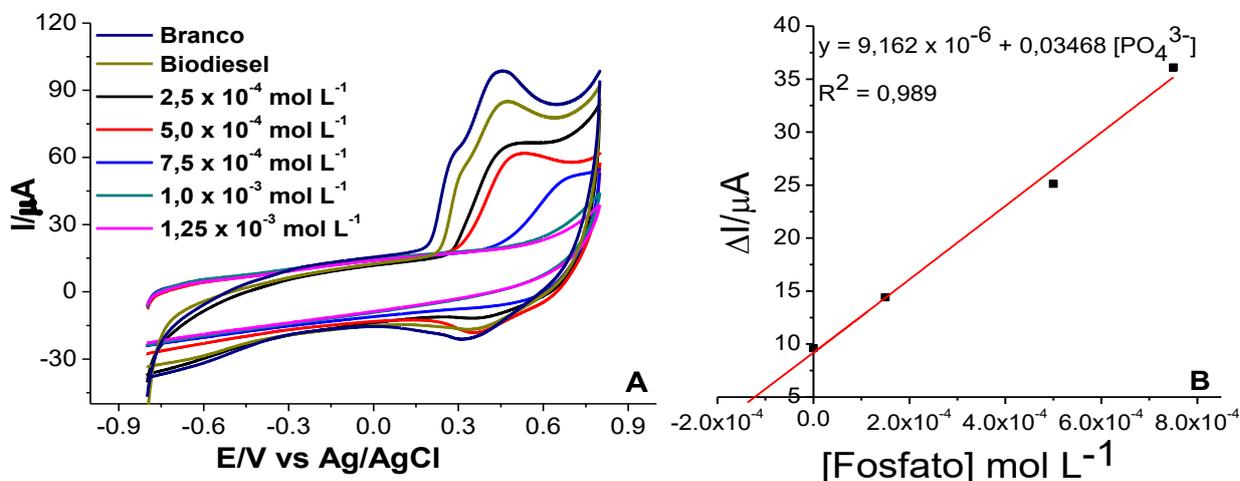


Uma análise da curva analítica indicou um comportamento adequado para a proposição do método, comprovado pela equação da reta ($y = 4,37 \times 10^{-6} - 0,02756 [\text{PO}_4^{3-}]$), coeficiente de correlação ($R = 0,996$), limite de detecção de $7,48 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} e limite de quantificação de $2,52 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} . Estes resultados comprovam que o sensor avaliado (eletrodo de carbono vítreo modificado pelas nanopartículas de cobalto) responde de forma adequada e satisfatoriamente ao analito.

7.2.4. Resposta Voltamétrica para o Fosfato em Biodiesel

Após as respostas obtidas com a construção da curva analítica, o mesmo procedimento foi aplicado a amostras de biodiesel, conforme mostrado na Figura 14.

Figura 14 - (A) Resposta voltamétrica do eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de nitroprussiato de cobalto para determinação de fósforo em Biodiesel por voltametria cíclica, em solução de KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. (B) curva analítica para o analito.



Conforme observado na Figura 14, os resultados do procedimento aplicado as amostras de biodiesel apresentaram o mesmo comportamento observado anteriormente para a solução padrão de fosfato. As respostas voltamétrica observadas após as varreduras cíclicas (Figura 14) para as adições padrão (múltiplas) realizadas mostraram uma queda de sinal provocada pela interação do analito com o cobalto (nanopartícula de nitroprussiato de cobalto). E essa interação causou um decréscimo linear de sinal de corrente, no qual permitiu extrair valores quantitativos para a concentração de fosfato nas amostras de biodiesel. A resposta foi linear apresentando um coeficiente de correlação de 0,99, sendo que, através da mesma foi possível calcular a concentração de fosfato na amostra de biodiesel de soja que foi igual a $1,21 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ com um desvio padrão relativo de 5,2 % ($n=3$).

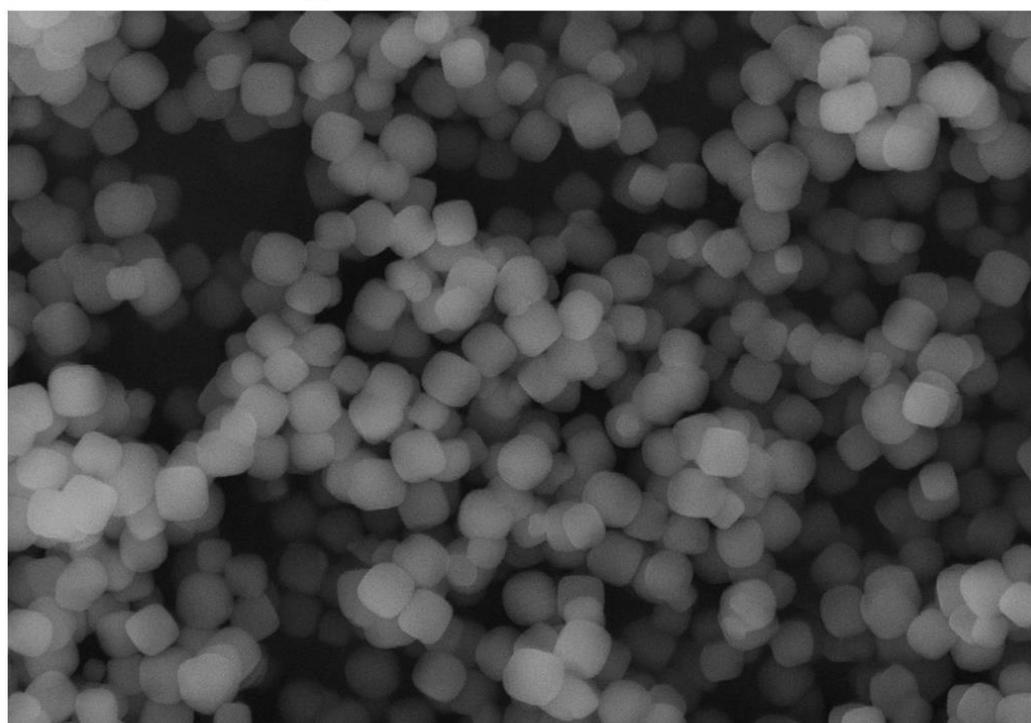
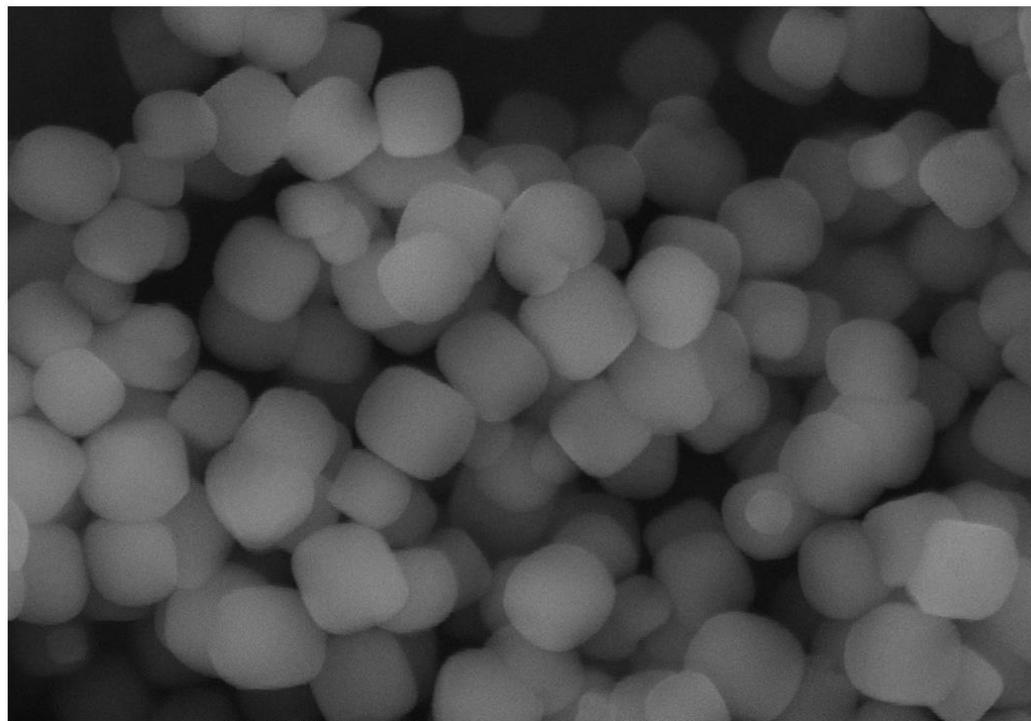
7.2.5. Caracterização da nanopartícula de Nitroprussiato de Cobalto

A caracterização das partículas, ou do modificador, utilizado como sensor eletroquímico é importante para conhecimento das suas características e propriedades. No presente trabalho, a caracterização foi feita por MEV, EDX e Voltametria Cíclica.

7.2.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

O MEV foi utilizado para observar a morfologia e o tamanho das partículas. As imagens obtidas por MEV são mostradas na Figura 15.

Figura 15 - MEV de nanopartículas de nitroprussiato de cobalto.

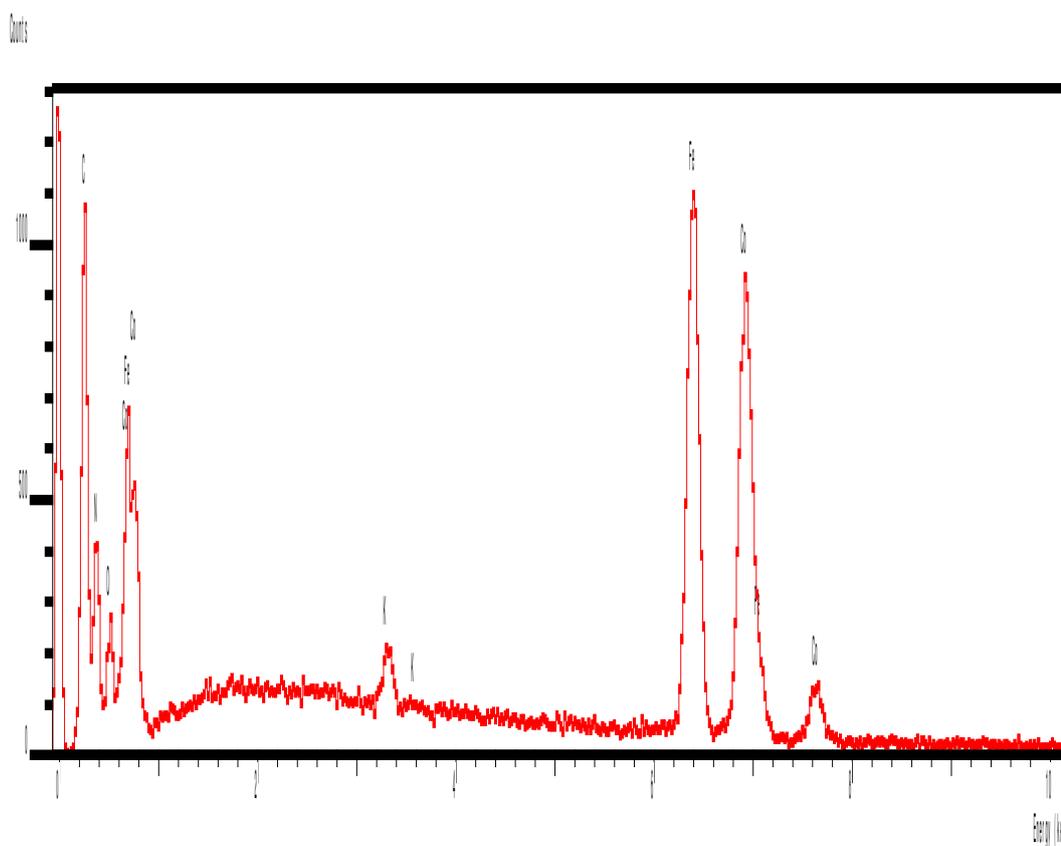


A análise morfológica mostrou nanoestruturas hexagonais com superfície lisa e uniforme. As fotomicrografias revelam o diâmetro médio das partículas de 100 a 300 nm determinado pelas análises de espalhamento dinâmico de luz. Fotomicrografias muito similares foram obtidas por MEV por Devaramani e Malingappa (2012).

7.2.5.2. Energia Dispersiva de raio X (EDX)

A análise por EDX permite identificar algumas espécies presentes na superfície do material através da ajuda da microscopia eletrônica de varredura. Nesse caso fez-se o estudo da nanopartícula para verificar as espécies presentes. Pode-se verificar na Figura 16 o resultado da análise de EDX na pastilha contendo as nanopartículas.

Figura 16 - Microscopia Eletrônica de Varredura da pastilha ($\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$) utilizada para análises de EDX.



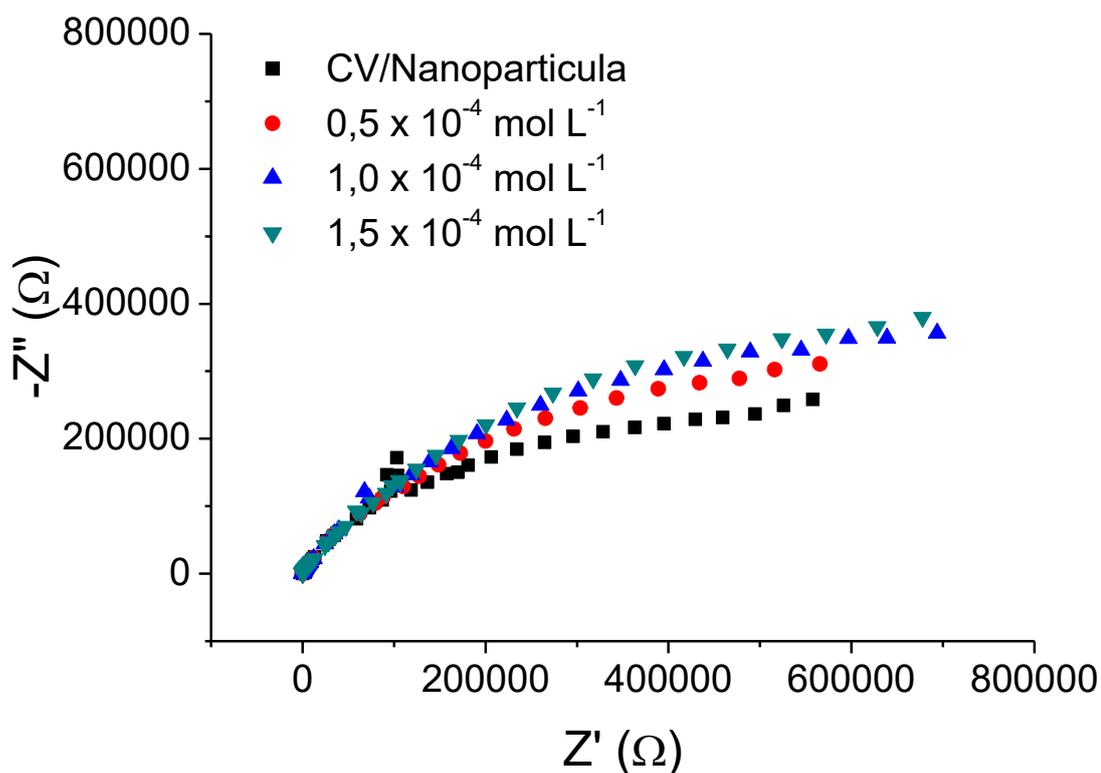
A Figura 16 demonstra a composição da pastilha da nanopartícula de nitroprussiato de cobalto, onde observa-se presenças de cobalto (16,79%), ferro (17,32%), nitrogênio (30,22%), oxigênio (5,22%), carbono (29,75%) e potássio (0,69%).

7.2.5.3. Caracterização do eletrodo por impedância eletroquímica

A partir da análise dos Diagramas de Nyquist presentes na Figura 17, nota-se que quanto maior o diâmetro do semicírculo, maior a resistência para o transporte de elétrons, portanto há aumento da resistência de transferência de carga (R_{ct}) à medida que a concentração

de fosfato aumenta na célula. O maior valor de resistência é ocasionado pelo aumento da concentração, assim como observado na voltametria cíclica.

Figura 17 - Diagramas de Nyquist do eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartícula de nitroprussiato de cobalto em solução de KNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes concentrações de fosfato, potencial fixado em $0,27 \text{ V}$, faixa de frequência de 10 kHz à 1 mHz e amplitude de $10 \text{ mV}_{\text{RMS}}$.



Com a manipulação das curvas obtidas através do software Nova 2.1, é possível observar que de maneira similar aos resultados obtidos na Figura 17, o valor nominal de R_{ct} também aumenta de acordo com o aumento da concentração de fosfato no meio, como demonstrado na Tabela 5.

Tabela 5 - Valores de resistência de transferência de carga para diferentes concentrações de fosfato.

Concentração de Fosfato	R_{ct}	
---	$1,10 \text{ M}\Omega$	
$0,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	$1,22 \text{ M}\Omega$	
$1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	$1,33 \text{ M}\Omega$	
$1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	$1,38 \text{ M}\Omega$	

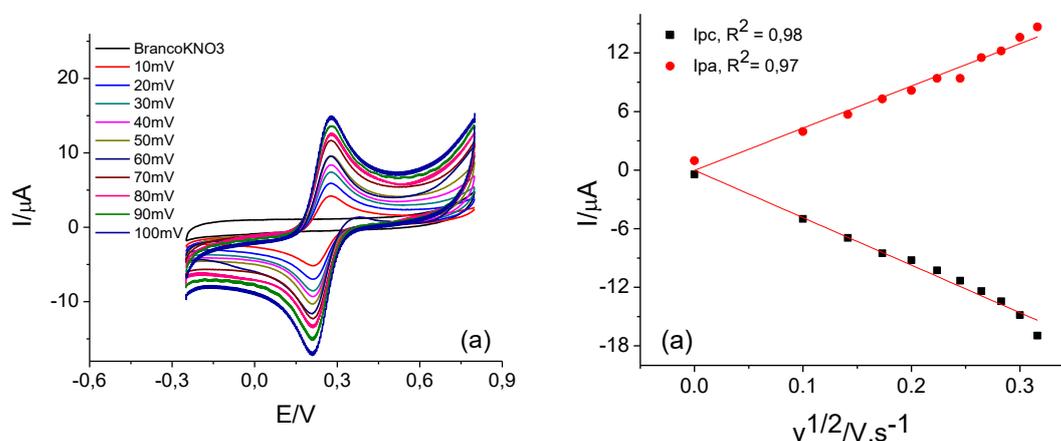
7.2.6. Utilização de eletrodo de compósito modificado com a nanopartícula

Após a construção dos eletrodos de compósito modificados com 2,5 e 5 % da nanopartícula, o primeiro estudo foi da área ativa do eletrodo.

7.2.6.1. Determinação da área ativa dos eletrodos

O eletrodo de trabalho teve a área efetiva determinada através de experimentos eletroquímicos utilizando o sistema redox ferricianeto/ferrrocianeto. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em uma solução $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, em diferentes velocidades de varredura do potencial, conforme Figura 18, para o eletrodo GPU 0% do modificador. Assumindo que o sistema redox apresente comportamento nernstiano ideal, sob condições de controle difusional das espécies eletroativas próximas à superfície do eletrodo, a corrente máxima de pico, I_p (A) é relacionada com a raiz quadrada da velocidade de varredura do potencial (V s^{-1}).

Figura 18 - Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura do potencial para o sistema ferricianeto/ferrrocianeto em uma solução de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em K_2SO_4 $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, saturada com N_2 , em diferentes velocidades no GPU 0%.

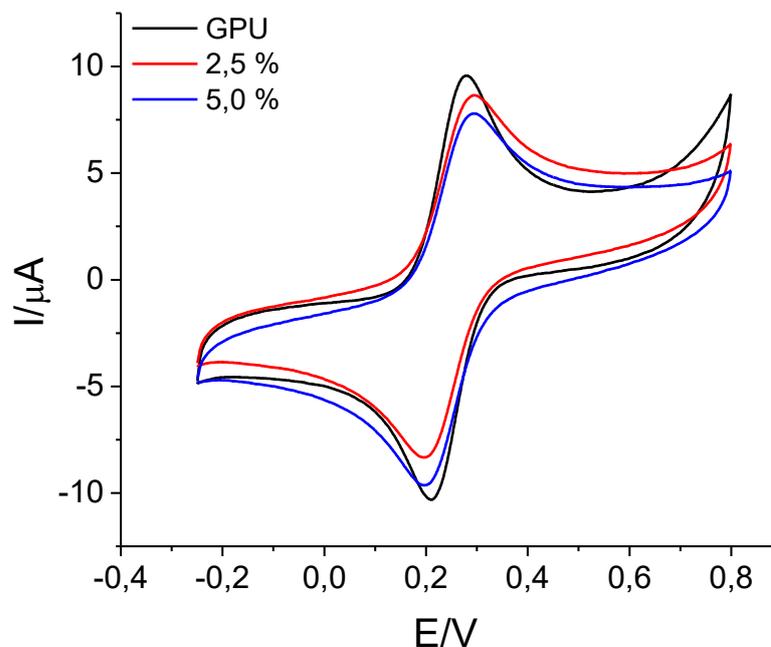


Na Figura 18b é mostrado o gráfico de I_p versus $v^{1/2}$, construído com valores extraídos da Figura 18a e demonstra que as observações feitas acima são obedecidas. A área do eletrodo calculada foi de $0,08 \text{ cm}^2$.

A Voltametria Cíclica é uma técnica indicativa para verificar a presença de metais mesmo em pequenas quantidades. Então fez-se a utilização da técnica para comprovar a modificação do eletrodo. A Figura 19 mostra a resposta voltamétrica para a utilização dos eletrodos de GPU com 0, 2,5 e 5 % do modificador observando que não houve alterações no

perfil voltamétrico e na intensidade da corrente de pico, significativas do par redox, associadas a presença das nanopartículas.

Figura 19 - Voltamogramas cíclicos para os eletrodos de GPU com 0, 2,5 e 5 % da nanopartícula de nitroprussiato de cobalto. Velocidade de varredura de 50 mVs^{-1} e $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ em K_2SO_4 $0,50 \text{ mol L}^{-1}$.



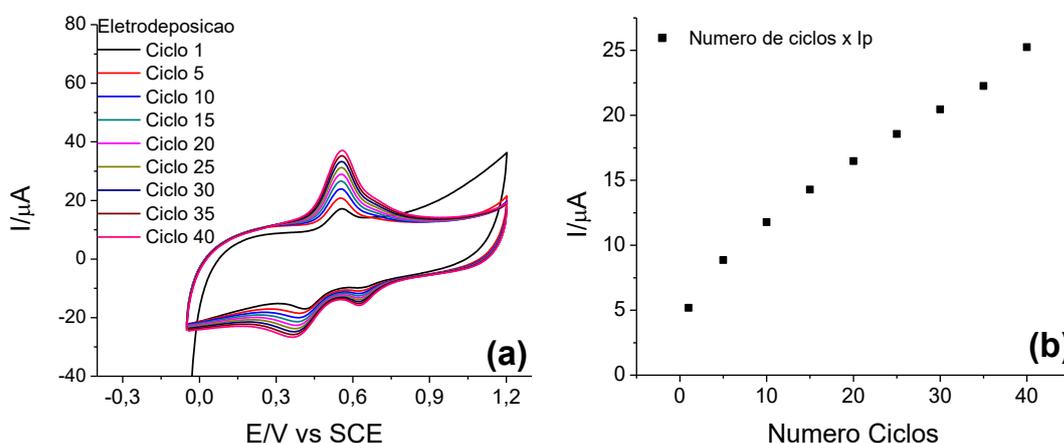
De acordo com a Figura 19, a incorporação (modificação) do eletrodo de GPU com as nanopartículas não apresentou o resultado esperado mesmo depois da ativação da nanopartícula. A imobilização da nanopartícula em resina não permitiu a ativação do eletrodo para aparecimento dos picos característicos da nanopartícula de nitroprussiato de cobalto. A resina provavelmente bloqueia o sinal do modificador, assim como observado por Vicentini (2009) em estudos com hexacianoferratos metálicos.

7.3. Determinação de Fósforo Utilizando Hexacianoferrato de Cobalto

7.3.1. Eletrodeposição e estabilização do filme de CoHCF

O filme de CoHCF foi eletrodepositado conforme descrito no item 6.5.2. (p. 54). Os voltamogramas obtidos durante a eletrodeposição do filme são apresentados na Figura 20a. O estudo da relação do número de ciclos versus a corrente de pico pode ser observado na Figura 20b.

Figura 20 - (a) Voltamogramas cíclicos obtidos com o crescimento do filme de CoHCF eletrodepositado em KNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ / $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ / $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, com $\Delta E = -0,05$ a $1,2 \text{ V}$ e $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$ e (b) relação entre número de ciclos versus I_p .

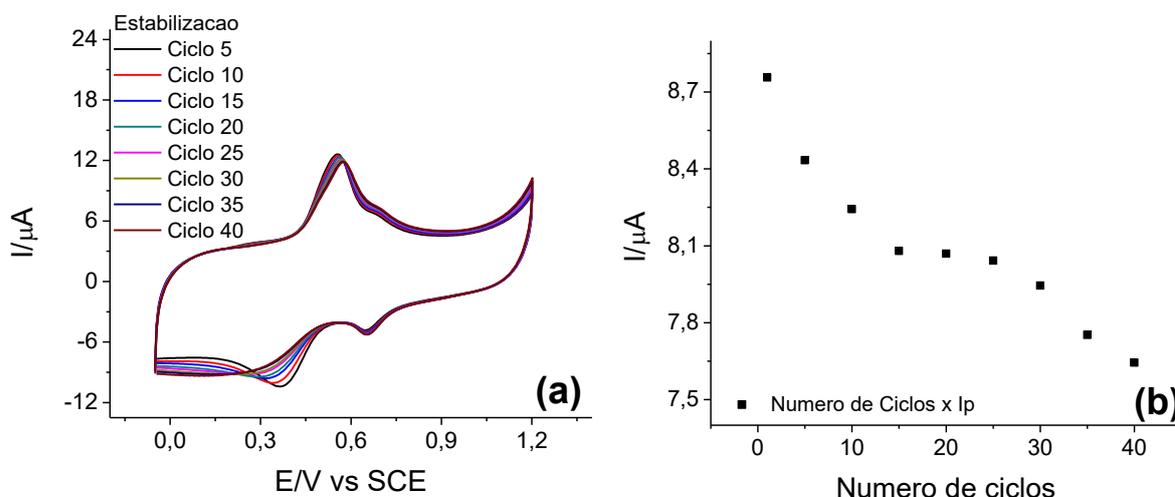


O comportamento voltamétrico da Figura 20a é similar com o comportamento obtido por Setti (2009) e Tacconi et al. (2006), o que está em conformidade, já que os parâmetros utilizados foram baseados nestes autores.

Analisando o gráfico da relação entre o número de ciclos e a corrente de pico, observa-se a necessidade de um estudo mais específico para analisar um número de ciclos que permitam um crescimento constante da corrente de pico. O número de ciclo para estabilização do filme foi usado conforme Setti (2009), no entanto, veio a necessidade de saber se 40 ciclos seriam o suficiente para a formação de um filme mais estável, pois, como pode ser observado na Figura 20b a corrente vai aumentando de acordo com o aumento no número de ciclos. Observou-se que 15 ciclos são suficientes para a eletrodeposição do filme.

Após a eletrodeposição do filme, este foi estabilizado por voltametria cíclica. Os parâmetros utilizados foram descritos no item 6.5.2. A Figura 21a apresenta os voltamogramas obtidos durante a estabilização do filme.

Figura 21- (Voltamograma obtido durante estabilização do filme de CoHCF ciclado em solução de KNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ($V = 0,02 \text{ V s}^{-1}$) e (b) relação do número de ciclos e I_p .



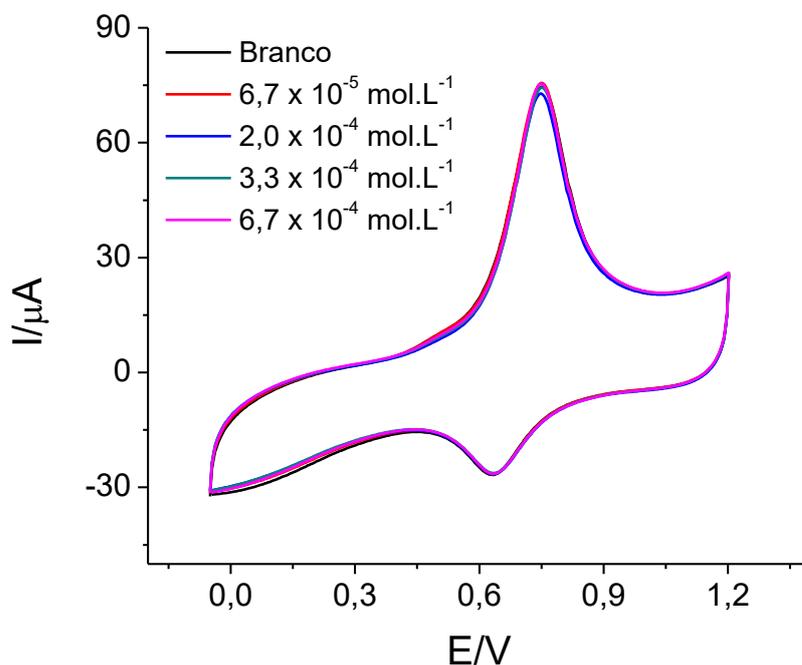
Uma observação interessante, mencionado por Setti (2009) se refere ao deslocamento dos potenciais dos picos para potenciais mais positivos durante a estabilização indicando menor facilidade na ocorrência dos processos durante a estabilização do que durante a síntese. O que foi atribuído à presença de íons K^+ em maior quantidade acarretando na intercalação/desintercalação desse íon. Segundo Tacconi et al. (2006), a fórmula química do CoHCF é apresentada como $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, onde as valências dos átomos de Co e Fe são +2 e +3, respectivamente. No entanto, foi observado apenas um pequeno deslocamento durante a estabilização do filme (Figura 21a)

Observando a Figura 21b para verificar a quantidade de ciclos necessários para estabilização do filme, verifica-se que do ciclo 15-25 as correntes de pico mantem-se constante, sendo assim, não serão necessários 40 ciclos para estabilização do filme. Até mesmo, porque depois de 25 ciclos ocorre uma diminuição da corrente de acordo com o aumento dos ciclos.

7.3.2 Avaliação do CoHCF para determinação de fósforo

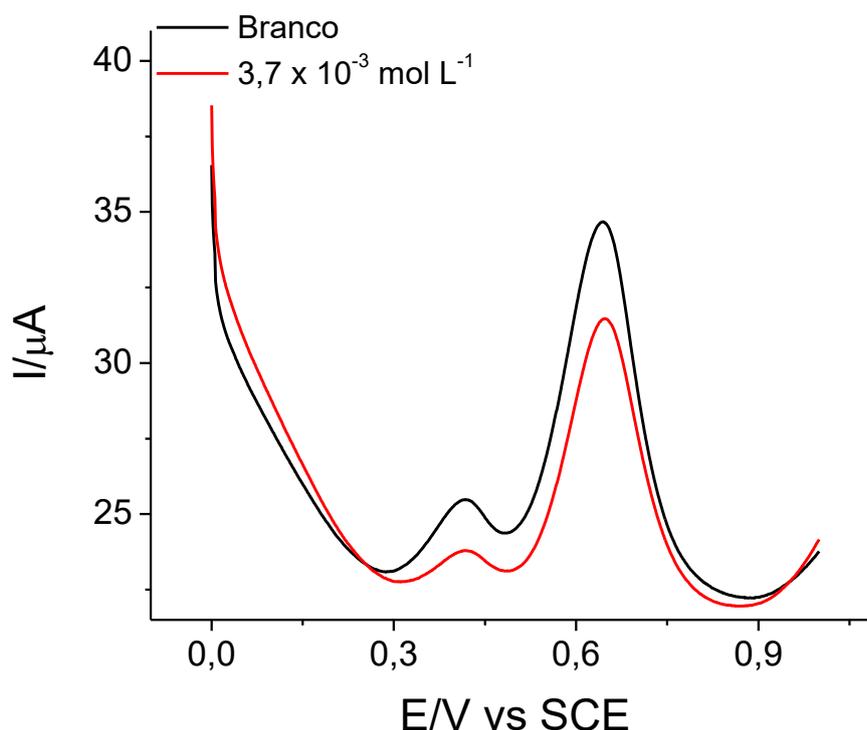
Para avaliação da utilização do filme de CoHCF como sensor para determinação de fósforo/fosfato, os primeiros foram feitos estudos por voltametria cíclica, conforme apresentados na Figura 22.

Figura 22 - Voltamogramas cíclicos em KNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ obtidos para o eletrodo de carbono vítreo modificado com CoHCF (-) na ausência e presença de fosfato, adições sucessivas.



Na Figura 22, observa-se que não houve alteração na resposta voltamétrica após adição de alíquotas de fosfato na solução. Sendo assim não foi possível comprovar a viabilidade da aplicação do sensor por voltametria cíclica. No entanto, avaliando na literatura e observando que os limites de detecção, para fosfato, são relativamente altos, então, os estudos para avaliação de aplicação do sensor foram realizados por pulso diferencial, o qual, é apresentado na Figura 23.

Figura 23 – Voltamogramas de pulso diferencial em KNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ obtidos para o eletrodo de carbono vítreo modificado com CoHCF (–) na ausência e (–) presença de fosfato.

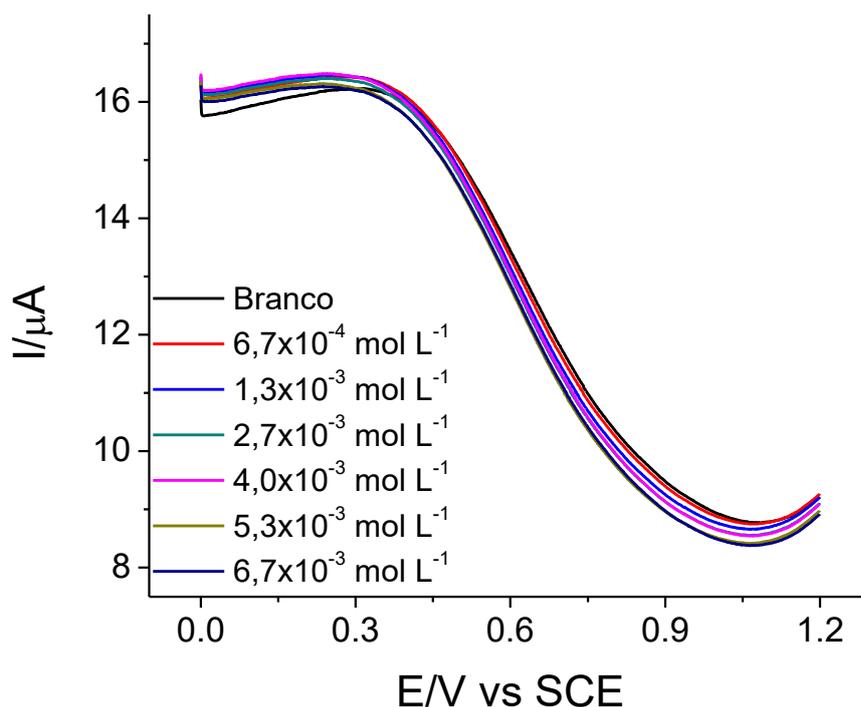


A utilização do filme CoHCF mostrou-se satisfatório para a detecção de fosfato, conforme pode ser observado na Figura 23, ocorre um decréscimo da corrente o que indica uma reatividade entre a superfície do eletrodo e o fosfato.

O decaimento de corrente é explicado pela co-precipitação entre o analito e os constituintes do hexacianoferrato na superfície do eletrodo. Neste caso, a diminuição de corrente observada por voltametria de pulso diferencial comprova a dependência da corrente com a concentração de fosfato. Isto indica, claramente, a possibilidade de se estabelecer a base de um método analítico.

A fim de verificar a necessidade da modificação do eletrodo de carbono vítreo para obtenção de uma resposta voltamétrica, realizou-se o estudo com eletrodo sem modificação adicionando alíquotas de fosfato para observar o comportamento (Figura 24).

Figura 24 – Voltamogramas de pulso diferencial em KNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ obtidos para o eletrodo de carbono vítreo na ausência e na presença de fosfato.



O comportamento voltamétrico observado na Figura 24 demonstra que o eletrodo de carbono vítreo sem modificação não responde para fosfato comprovando assim a necessidade de modificação da superfície do eletrodo para que haja uma interação com os íons fosfato.

7.3.3. Otimização dos Parâmetros Operacionais

Foram otimizados os parâmetros operacionais relacionados à sensibilidade e a estabilidade, a fim de se obter condições ideais para as medições de fosfato na solução eletrolítica, em meio aquoso, antes da sua determinação em amostras de biodiesel. Esse estudo considerou as melhores condições para proporcionar uma onda voltamétrica adequada. A influência de vários parâmetros, tais como, intervalo de potencial, amplitude de pulso e velocidade de varredura foram avaliados. Os experimentos foram realizados no eletrólito suporte KNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ o qual também foi utilizado para a determinação de fosfato em biodiesel.

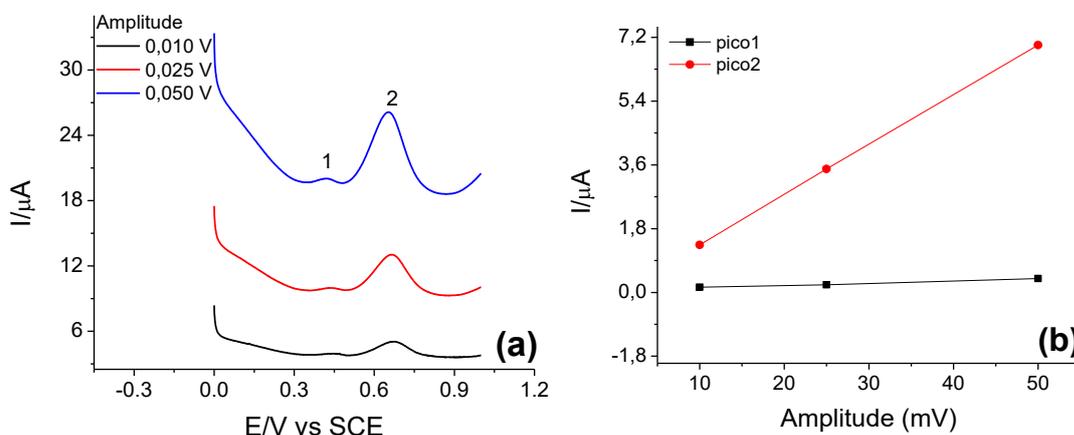
Observou-se que os parâmetros estudados afetam o desempenho eletroanalítico das medições do analito por voltametria de pulso diferencial. Os estudos foram realizados com concentração de $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ adicionada ao eletrólito suporte.

7.3.3.1. Amplitude de pulso

Os voltamogramas de pulso diferencial obtidos com a adição de fosfato em diferentes valores de amplitude de pulso são mostrados na Figura 25a. Observa-se um aumento quase que linear entre a corrente e a amplitude até 50 mV, com uma diminuição da corrente e da definição dos picos.

A Figura 25b, construída com os dados extraídos da Figura 25a mostra o comportamento da corrente de pico em função da amplitude de pulso, portanto, a amplitude de pulso selecionada para o desenvolvimento do trabalho foi de 50 mV.

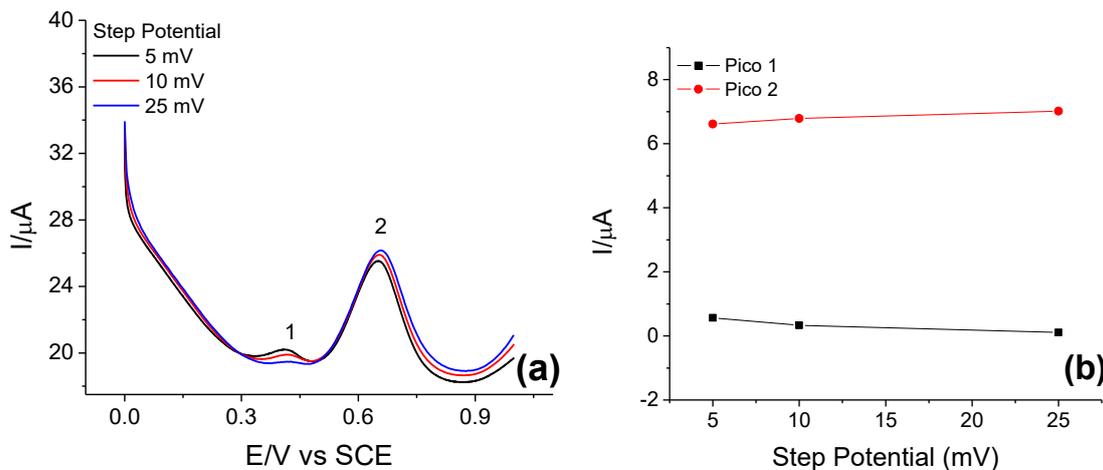
Figura 25 – (a) Efeito da variação da amplitude de pulso nos voltamogramas com $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de fosfato em KNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (velocidade 10 mV s^{-1}). Amplitudes 10, 25 e 50 mV e (b) Dados extraídos da Figura (a).



7.3.3.2. Velocidade de varredura

Estudou-se o efeito da variação da velocidade de varredura sobre o sinal analítico. O objetivo foi verificar se havia alguma mudança no comportamento em termos de sensibilidade, considerando que a presença crescente de fosfato causaria uma co-precipitação na superfície do eletrodo com possível interferência na sensibilidade das medidas. Os voltamogramas de pulso diferencial para a oxidação de fosfato em diferentes velocidades de varredura são mostrados na Figura 26a.

Figura 26 - (a) Voltamogramas referentes a diferente velocidade de varredura para $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de fosforo em KNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (amplitude 50 mV). Velocidades 5, 10 e 25 mV s^{-1} e (b) dados extraídos de (a).

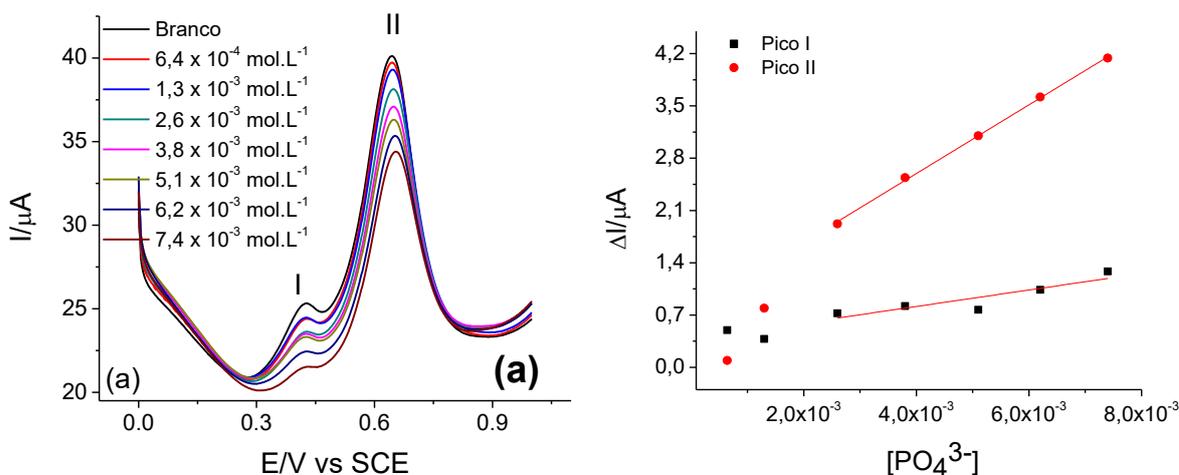


Observa-se que com o aumento da velocidade de varredura não ocorre uma mudança significativa nas correntes, no entanto, observando o perfil voltamétrico, nota-se que com o aumento da velocidade ocorre uma diminuição do Pico 1, pico de menor sinal de corrente o que indica uma perda da definição dos voltamogramas, como pode ser observado na Figura 26a. A velocidade de 10 mV s^{-1} foi escolhida para todos os experimentos subsequentes por apresentar os dois picos bem definidos, já que a corrente não sofre grandes alterações com a mudança da velocidade de varredura.

7.3.4. Curva Analítica para determinação de fósforo

A determinação de fósforo foi realizada usando-se 15,0 mL do eletrólito suporte na qual, foram realizadas adições sucessivas de alíquotas da solução estoque de fosfato $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida, foi realizada a etapa de varredura sob as seguintes condições voltamétricas otimizadas: Amp = 50 mV e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. A varredura foi feita no sentido anódico, para a obtenção dos voltamogramas, como mostra a Figura 27a.

Figura 27- (a) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com ECV-CoHCF em solução de KNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes concentrações de fosfato. Condições: Amplitude: 50 mV e velocidade 10 mV s^{-1} (b) Curva analítica.



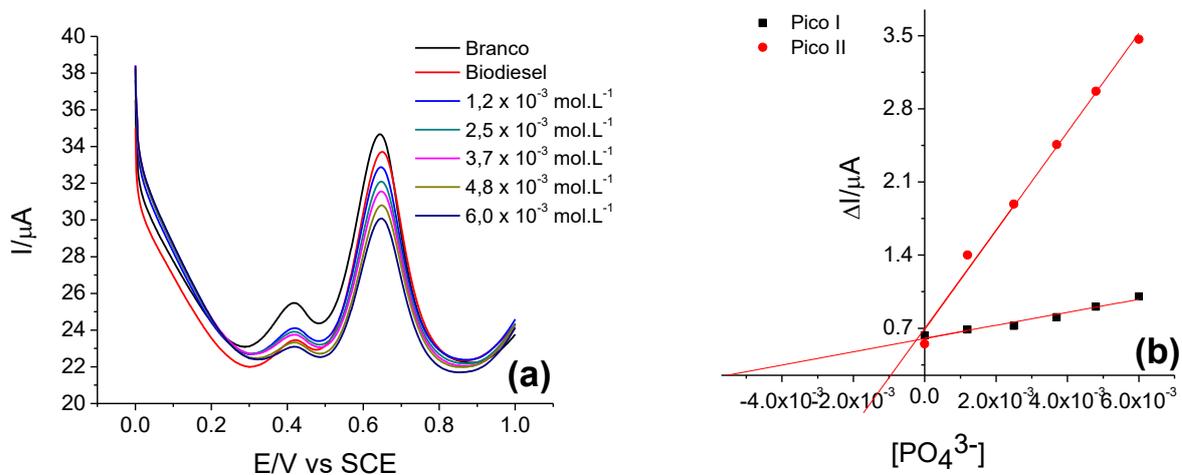
A curva analítica mostrada na Figura 27b, com região linear entre $2,6$ e $7,4 \text{ mmol L}^{-1}$ é representada pela equação “ $\Delta I/\mu\text{A} = 7,54 \times 10^{-7} + 4,60 [\text{PO}_4^{3-}]$ ”, com um coeficiente de correlação de $0,999$. O limite de detecção de $2,81 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ foi calculado como 3 vezes o desvio padrão do branco dividido pelo coeficiente angular da reta conforme Long e Winefordner (1983), e o limite de quantificação de $9,37 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, foi calculado como 10 vezes o desvio padrão do branco dividido pelo coeficiente angular da reta. Esses valores indicam a sensibilidade do método, cujas concentrações estão dentro do permitido pela norma para fósforo em biodiesel que é de $3,23 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (10 ppm). Além disso, o comportamento observado para concentrações nas regiões de ($6,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ a $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) foi eliminado por estar fora da faixa linear do método.

7.3.5. Determinação de fósforo em Biodiesel empregando CoHCF

Definida a região linear, entre $2,6$ e $7,4 \text{ mmol L}^{-1}$, o desempenho e a eficácia do eletrodo de carbono vítreo modificado com CoHCF para amostra de Biodiesel interlaboratorial. No entanto, convém ressaltar que a concentração de fósforo ainda é desconhecida.

A resposta do fósforo para o eletrodo modificado mostrou comportamento linear para a amostra analisada, conforme mostram a Figura 28b, representativa do presente procedimento.

Figura 28 – (a) Voltamograma de pulso diferencial obtido utilizando o GC-CoHCF na determinação de fósforo na amostra de biodiesel e (b) curva de Adição Padrão.



A concentração média de fósforo encontrada na amostra foi de $9,83 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, considerando o pico II, valores estimados a partir dos resultados apresentados na Figura 28b. Demonstrando que o método proposto pode ser utilizado para determinação de fósforo em biodiesel.

CAPITULO VIII – CONCLUSÃO

8. CONCLUSÃO

Com base nos estudos realizados utilizando filme de bismuto para determinação de enxofre em biodiesel, foi possível concluir que o sensor eletroquímico a base de filme de bismuto apresentou resposta eletroanalítica satisfatória para a redução de enxofre em tampão acetato e meio metanoico. O procedimento otimizado mostrou-se viável analiticamente em termos de precisão e estabilidade do sensor eletroquímico indicando uma boa sensibilidade e, portanto, adequabilidade para a determinação de enxofre em Biodiesel puro, considerando os limites do analito segundo a norma vigente (RANP 45/2014). Podendo, ainda, ser aplicado em outras matrizes.

O outro sensor eletroquímico, um eletrodo de carbono vítreo, contendo em sua superfície, um filme de nanopartículas de nitroprussiato de cobalto que atuou como modificador, foi de fácil preparação, apresentou uma boa resposta voltamétrica mostrando que a superfície modificada é dependente da concentração de fosfato no meio, cujo processo redox aumenta linearmente com a velocidade de varredura. As respostas foram adequadas para determinação de fosfato em Biodiesel, cujo comportamento analítico mostrou uma resposta linear e decrescente.

A aplicação do filme de CoHCF para determinação de fosfato mostrou que foi possível determinar o fosfato utilizando o CoHCF, baseado na resposta eletroquímica obtida. Os resultados indicam que o método é viável. A resposta com a amostra de biodiesel demonstrou que o método pode ser aplicado para a determinação de fósforo em biodiesel.

CAPITULO IX – REFERÊNCIAS

9. REFERÊNCIAS

ABBASPOUR, A.; GHAFARINEJAD, A. Electrocatalytic oxidation of l-cysteine with a stable copper-cobalt hexacyanoferrate electrochemically modified carbon paste electrode, **Electrochimica Acta**, v.53, 22, 6643-6650, 2008.

AGARWAL, A. K. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines, **Progress in Energy and Combustion Science** 33 (3): 233–271, 2007.

ALEIXO, L. M.; RATH, S.; GODINHO, O. E.; IVASKA, A. U. Determination of total sulphur in ethanol by reduction using Raney nickel and detection by cathodic stripping voltammetry. **Analyst**, 113(9), 1427-1429, 1988.

AMAIS, R. S.; AMARAL, C. D.; FIALHO, L. L.; SCHIAVO, D.; NÓBREGA, J. A. Determination of P, S and Si in biodiesel, diesel and lubricating oil using ICP-MS/MS. **Analytical Methods**, 6, 13, 4516-4520, 2014a.

AMAIS, R. S.; DONATI, G. L.; NÓBREGA, J. A. Interference standard applied to sulfur determination in biodiesel microemulsions by ICP-QMS. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 23.5: 797-803, 2012.

AMAIS, R. S.; LONG, S. E.; NÓBREGA, J. A.; CHRISTOPHER, S. J. Determination of trace sulfur in biodiesel and diesel standard reference materials by isotope dilution sector field inductively coupled plasma mass spectrometry. **Analytica chimica acta**, 806, p. 91-96, 2014b.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução N° 45**, DE 25.8.2014-DOU 26.8.2014; 2014.

BARBOSA, M. Brasil vira o maior consumidor de biodiesel do mundo. **Folha de São Paulo**, São Paulo, p. B-17, 26 out. 2011.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R., **Electrochemical Methods Fundamentals and Applications**. 2^a ed. New York: John Wiley & Sons, INC, 2001.

BARI, M. R.; SABZI, R. E. Amperometric determination of dopamine on a glassy carbon electrode chemically modified with cobalt pentacyanonitrosylferrate. **Asian Journal of Chemistry**, v. 20, n. 5, 3357-3363, 2008.

BARKER, L.R., KELLY, W.R., GUTHRIE, W.F. Determination of Sulfur in Biodiesel and Petroleum Diesel by X-ray Fluorescence (XRF) Using the Gravimetric Standard Addition Method-II. **Energy Fuels** 22, 2488–2490, 2008.

BARKER, L.R., KELLY, W.R., GUTHRIE, W.F. Determination of Sulfur in Biodiesel and Petroleum Diesel by X-ray Fluorescence (XRF) Using the Gravimetric Standard Addition Method-II. **Energy Fuels**, 22, 2488–2490, 2008.

BATISTA, B.L.; RODRIGUES, J.L.; NUNES, J.A.; TORMEN, L.; CURTIUS, A.J.; BARBOSA Jr., F. Simultaneous determination of Cd, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn in nail samples by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) after tetramethylammonium hydroxide solubilization at room temperature: Comparison with ETAAS. **Talanta**, 76, 575–579, 2008.

BENEVIDES, M. S. L.; Dissertação de Mestrado – Ciência e Tecnologia, Universidade Federal Rural do Semi-Árido – UFRSA, Angicos, 2011.

BENJUMEA, P.; AGUDELO, J.; AGUDELO, A. Basic properties of palm oil biodiesel–diesel blends. **Fuel**, 87, 2069-2075, 2008.

BIANCHIN, J. N.; DOS SANTOS, M. S.; SPINELLI, A. Aplicação do eletrodo de filme de bismuto para a determinação de selênio em complexo vitamínico por voltametria de onda quadrada. **Periódico Tchê Química**. 7: 13, 2010.

BIODIESEL no mundo. **Revista Biodieselbr.com**. (2014). Disponível em <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/mundo/biodiesel-no-mundo.htm>. Acesso em: Ago 2016.

BOBROWSKI, A; NOWAK, K.; ZAREBSKI, J. Application of a bismuth film electrode to the voltammetric determination of trace iron using a Fe(III)–TEA–BrO₃⁻ catalytic system. **Anal Bioanal Chem**. 382: 1691-1697, 2005

BONIFÁCIO, V. G., MARCOLINO JR., L. H., TEIXEIRA, M. F. S., FATIBELLO-FILHO, O. Voltammetric determination of isoprenaline in pharmaceutical preparations using a copper (II) hexacyanoferrate (III) modified carbon paste electrode. **Microchem. J.**, v. 78, 55-59, 2004.

BOZZOLA, J. J., RUSSELL, L. D., **Electron Microscopy**. 2. ed. Jones and Bartlett Publishers, Boston – USA, 1992.

BRAGA, E. A. S., AQUINO, M. D., ROCHA, C. M. S.; LEITE, A. K. C. Influência da variação da razão molar metanol/óleo e do catalisador nas concentrações de amônia e fósforo das águas de lavagem obtidas na etapa de purificação do biodiesel. **Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales: investigación, desarrollo y práctica**, 5(2), 28-36, 2012.

BRASIL. Decreto Lei nº 13.263/2016. Altera a Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014, para dispor sobre os percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional. Diário Oficial da União. Brasília, 2016.

BUFFON, E.; VASCONCELLOS, M. L. S.; PROFETI, D.; PROFETI, L. P. R. Preparação e caracterização eletroquímica de um eletrodo modificado com hexacianoferrato de manganês. **Blucher Physics Proceedings**, 2(1), 97-101, 2015.

CAI, Chen-Xin; XUE, Kuan-Hong; XU, Shi-Min. Electrocatalytic activity of a cobalt hexacyanoferrate modified glassy carbon electrode toward ascorbic acid oxidation, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 486, 2, 29, 111-118, 2000.

CAMPOS, R. C.; CORREIA, C. L.T.; VIEIRA, F.; SAIN'T PIERRE, T. D.; OLIVEIRA, A. C.; GONÇALVES, R. Direct determination of P in biodiesel by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B** 66 (2011) 352–355.

CAO, L.; JIA, J.; WANG, Z. Sensitive determination of Cd and Pb by differential pulse stripping voltammetry with in situ bismuth modified zeolite doped carbon paste electrodes. **Electrochimica Acta**. 53: 2177-2182, 2008.

CAPESTRINI, I.; BRAGA, O. C. DE; VIEIRA, I. C.; ISPINELLI, A. Application of bismuth-film electrode for cathodic electroanalytical determination of sulfadiazine. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 17, 4970–4975, 2010.

CARMO, D. R. D.; SILVA, R. M. D.; STRADIOTTO, N. R. Electrocatalysis and determination of ascorbic acid through graphite paste electrode modified with iron nitroprusside. **Portugaliae Electrochimica Acta**, v. 22, n. 2, 71-79, 2004.

CARPENTER, N. G.; HODGSON, A. W.; PLETCHER, D. Microelectrode procedures for the determination of silicate and phosphate in waters—fundamental studies. **Electroanalysis**, 9, 17, 1311-1317, 1997.

CASTILHO, M. de S. **Desenvolvimento de metodologias eletroanalíticas para determinação de potássio e fósforo em biodiesel**. Tese de doutorado (Doutorado em Química) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 2009.

CASTRO, S. L. S.; MORTIMER, R. J.; OLIVEIRA, M. F.; STRADIOTTO, N.; R. Electrooxidation and determination of dopamine using a nafion-cobalt hexacyanoferrate film modifies electrode. **Sens.**, v. 8, 1950-1959, 2008.

CHANG, J. C. **Solubility product constants**. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 8-39, 1993.

CHAVES, E. S.; SANTOS, E. J.; ARAUJO, R. G.; OLIVEIRA, J. V.; FRESCURA, V. L. A.; CURTIUS, A. J. Metals and phosphorus determination in vegetable seeds used in the production of biodiesel by ICP OES and ICP-MS. **Microchemical Journal**, 96.1, 71-76, 2010.

CHEN, S.; PENG, K.; LIN, K. Preparation of thallium hexacyanoferrate film and mixedfilm modified electrodes with Cobalt(II) Hexacyanoferrate. **Electroanalysis**, v. 17, n. 4, 319-326, 2005.

CHEN, S-M. Preparation, characterization, and electrocatalytic oxidation properties of iron, cobalt, nickel, and indium hexacyanoferrate. **J. Electroanal. Chem.**, v. 521, n. 1-2, 29-52, 2002.

CHEN, S-M.; CHAN. C-M. Preparation, characterization, and electrocatalytic properties of copper hexacyanoferrate film and bilayer film modified electrodes. **J. Electroanal. Chem.**, v. 543, n. 2, 161-173, 2003.

CHEN, S-M.; LIAO, C-J. Preparation and characterization of osmium hexacyanoferrate films and their electrocatalytic properties. **Electrochim. Acta, Oxford**, v. 50, n. 1, 115-125, 2004.

CHEN, Z.; GRIERSON, P.; ADAMS, M. A. Direct determination of phosphate in soil extracts by potentiometric flow injection using a cobalt wire electrode. **Analytica chimica acta**, 363.2: 191-197, 1998.

CHU, H-W.; THANGAMUTHU, R.; CHEN, S-M. Zinc oxide/zinc hexacyanoferrate hybrid film-modified electrodes for guanine detection. **Electroanalysis**, Hoboken, v.19, n. 18, 1944-1951, 2007.

COSNIER, S.; GONDRAN, C.; WATELET, J. C.; DE GIOVANI, W.; FURRIEL, R. P.; LEONE, F. A. A bienzyme electrode (alkaline phosphatase-polyphenol oxidase) for the amperometric determination of phosphate. **Analytical Chemistry**, 70, 18, 3952-3956, 1998.

COSTA, W. M.; CARDOSO, W. S.; MARQUES, E. P.; BEZERRA, C. W. B.; FERREIRA, A. A. P.; SONG, C. J.; ZHANG, J. J.; MARQUES, A. L. B. Electrochemical Behavior of Ruthenium-Hexacyanoferrate Modified Glassy Carbon Electrode and Catalytic Activity towards Ethanol Electrooxidation. **J. Braz. Chem. Soc.**, 24, 651-656, 2013.

DE AMARANTE JUNIOR, O.P.; CALDAS, E. P. A.; BRITO, N. M.; DOS SANTOS, T. C. R.; VALE, M. L. B. F. Validação de Métodos Analíticos: uma breve revisão. **Cad. Pesq.**, São Luís, v. 12, n. 1/2, 116-131, 2001.

DE TACCONI, N. R.; RAJESHWAR, K.; LEZNA, R. O. Metal hexacyanoferrates: electrosynthesis, in situ characterization, and applications. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 16, 3046-3062, 2003.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores.** Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. Disponível em: <<http://www.pucrs.br/edipucrs/online/microscopia.pdf>>. Acesso em: 2 mar 2016.

DEL RIO, V.; LARRECHI, M. S.; CALLAO, M. P. Determination of sulphate in water and biodiesel samples by a sequential injection analysis—Multivariate curve resolution method. **Analytica chimica acta**, 676.1, 28-33, 2010.

DELATORRE, A. B. Produção de biodiesel: considerações sobre as diferentes matérias-primas e rotas tecnológicas de processos. **Biológicas & Saúde**, 1, 1, 2011.

DEMETRIADES, D.; ECONOMOU, A; VOULGAROPOULOS, A. A study of pencil-lead bismuth-film electrodes for the determination of trace metals by anodic stripping voltammetry. **Anal. Chim. Acta**. 519, 167-172, 2004.

DEMIRBAS, A. Biodiesel: a realistic fuel alternative for diesel engines. **London: Springer-Verlag**, 2008.

DEMIRBAS, A. **Biodiesel: a realistic fuel alternative for diesel engines**, 2008.

DEVARAMANI, S.; MALINGAPPA, P. Synthesis and characterization of cobalt nitroprusside nano particles: Application to sulfite sensing in food and water samples. **Electrochimica Acta**, 85, 579-587, 2012.

DIAS, D.; DO NASCIMENTO, P. C.; JOST, C. L.; BOHRER, D.; DE CARVALHO, L. M.; KOSCHINSKY, A. Voltammetric Determination of Low-Molecular-Weight Sulfur Compounds in Hydrothermal Vent Fluids—Studies with Hydrogen Sulfide, Methanethiol, Ethanethiol and Propanethiol. **Electroanalysis**, v. 22, n. 10, 1066-1071, 2010.

DONATI, G. L.; AMAIS, R. S.; NOBREGA, J. A. Interference standard and oxide ion detection as strategies to determine phosphorus and sulfur in fuel samples by inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 27, 1274-1279, 2012.

DONATI, G. L.; AMAIS, R. S.; NÓBREGA, J. A. Tungsten coil electrothermal matrix decomposition and sample vaporization to determine P and Si in biodiesel by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 28, 2, 280-287, 2013.

DOS SANTOS, E. J.; HERRMANN, A. B.; CHAVES, E. S.; VECHIATTO, W. W.; SCHOEMBERGER, A. C.; FRESCURA, V. L.; CURTIUS, A. J. Simultaneous determination of Ca, P, Mg, K and Na in biodiesel by axial view inductively coupled plasma optical emission spectrometry with internal standardization after multivariate optimization. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 22, n. 10, 1300-1303, 2007.

ECONOMOU, A. Bismuth-film electrodes: recent developments and potentialities for electroanalysis. **Trends in Analytical Chemistry**. 24: 4, 2005.

EFTEKHARI, A. Electrochemical behavior and electrocatalytic activity of a zinc hexacyanoferrate film directly modified electrode. **J. Electroanal. Chem.**, Amsterdam, v. 537, p. 59-66, Oct. 2002.

EFTEKHARI, A. Silver hexacyanoferrate film directly modified electrode as a potentiometric sensor for potassium ion. **Anal. Lett.**, New York, v. 36, n. 2, 263-276, 2003.

EFTEKHARI, A. Silver hexacyanoferrate(II) film direct modified electrode as amperometric sensor for the determination of silver. **Anal. Lett.**, New York, v. 34, n. 4, 541-551, 2001.

EFTEKHARI, A. Silver-selective electrode based on a direct modified electrode silver hexacyanoferrate(II) film. **Anal. Lett.**, New York, v. 33, n. 14, 2873- 2882, 2000.

EMMENEGGER, C.; WILLE, A.; STEINBACH, A. Sulfur and halide determination by combustion ion chromatography. **LC GC North America**, JUN, 40-43, 2010.

FENGA, P. G.; STRADIOTTO, N. G.; PIVIDORI, M. I. Silver Nanocomposite Electrode Modified with Hexacyanoferrate Preparation, Characterization and Electrochemical Behaviour Towards Substituted Anilines. **Electroanalysis**, v. 23, 1100 – 1106, 2011.

FENGA, P. G.; STRADIOTTO, N. R.; PIVIDORI, M. I. Preparation and Characterization of Graphite-Epoxy Composite Modified with Zinc Hexacyanoferrate and Their Electrochemical Behaviour in Presence of Substituted Anilines. **Electroanalysis**, 22(24), 2979-2984, 2010.

FERNANDES, D. R.; DE AGUIAR, P. F.; MIRANDA, J. L.; D'ELIA, E. Electrochemical determination of elemental sulfur in Brazilian naphtha: method and validation. **J Appl Electrochem**, 39, 1655–1663, 2009.

FOGG, A. G.; BSEBSU, N. K. Differential-pulse voltammetric determination of phosphate as molybdovanadophosphate at a glassy carbon electrode and assessment of eluents for the flow injection voltammetric determination of phosphate, silicate, arsenate and germanate. **Analyst**, 106, 1269, 1288-1295, 1981.

FREIRE, R. S.; PESSOA, C. A.; MELLO, L. D. KUBOTA, T. L. Direct electron transfer: an approach for electrochemical biosensors with higher selectivity and sensitivity. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 2, 230-243, 2003.

GHISI, M.; CHAVES, E. S.; QUADROS, D. P. C.; MARQUES, E. P.; CURTIUS, A. J.; MARQUES, A. L. B. Simple method for the determination of Cu and Fe by electrothermal atomic absorption spectrometry in biodiesel treated with tetramethylammonium hydroxide. **Microchemical Journal** 98: 62-65, 2011.

GROSSER, Z. A.; DAVIDOWSKI, L. J.; WEE, P. The analysis of biodiesel for inorganic contaminants, including sulfur, by ICP-OES. **PerkinElmer Inc.**, Shelton, 2009.

GUIMARÃES, M. B. **Determinação de Cádmio e Chumbo em Biodiesel por Voltametria de Pulso Diferencial e de Redissolução Anódica usando Eletrodo de Filme de Bismuto em Meio Etanólico**. Dissertação (Mestrado em Química Analítica)- Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2011.

HELI, H.; ESKANDARI, I.; SATTARAHMADY, N. A.A. Moosavi-Movahedi. Cobalt nanoflowers: Synthesis, characterization and derivatization to cobalt hexacyanoferrate—Electrocatalytic oxidation and determination of sulfite and nitrite. **Electrochimica Acta**, v. 77, 294-301, 2012.

HILLMAN, A. R.; SKAPEK, M. A.; GURMAN, S. J. EXAFS structural studies of electrodeposited Co and Ni hexacyanoferrate films. **J. Solid. State Electrochem.** v. 14, 1997–2010, 2010.

JANEGITZ, B. C.; JUNIOR, L. H. M.; FATIBELLO-FILHO, O. Determinação voltamétrica por redissolução anódica de Cu(II) em águas residuárias empregando um eletrodo de pasta de carbono modificado com quitosana. **Quim. Nova**, v. 30, n. 7, 1673-1676, 2007.

JESUS, A.; ZMOZINSKI, A. V.; BARBARÁ, J. A.; VALE, M. G. R.; SILVA, M. M. Determination of calcium and magnesium in biodiesel by flame atomic absorption spectrometry using microemulsions as sample preparation. **Energy Fuels** 24 ,3, 2109-2112, 2010.

JOÑCA, J.; FERNÁNDEZ, V. L.; THOURON, D.; PAULMIER, A.; GRACO, M.; GARÇON, V. Phosphate determination in seawater: Toward an autonomous electrochemical method. **Talanta**, 87, 161-167, 2011.

KEFALA, G.; ECONOMOU, A.; VOULGAROPOULOS, A.; SOFONIOU, M. A study of bismuth-film electrodes for the detection of trace metals by anodic stripping voltammetry and their application to the determination of Pb and Zn in tapwater and human hair. **Talanta**, v. 61, n. 5, 603- 610, 2003.

KISSINGER, P. T; HEINEMAN, W. R. Cyclic Voltammetry. **J. Chem. Educ.** 60,702-706, 1983.

KNOTHE, G. Analyzing biodiesel: Standards and other methods. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 83, 10, 823-833, 2006.

KORN, M. G. A.; SANTOS, D. C.; GUIDA, M. A. B.; BARBOSA, I. S.; PASSOS, M. L.; SARAIVA, M. L. M.; LIMA, J. L. F. Evaluation of digestion procedures for simultaneous determination of Ca, P, Mg, K and Na in biodiesel by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 21(12), 2278-2284, 2010.

KOWALEWSKA, Z.; LASKOWSKA, H. Comparison and critical evaluation of analytical performance of wavelength dispersive X-ray fluorescence and ultraviolet fluorescence for sulfur determination in modern automotive fuels, biofuels, and biocomponents. **Energy & Fuels**, 26, 11, 6843-6853, 2012.

KRÓLICKA, A.; BOBROWSKI, A. Bismuth film electrode for adsorptive stripping voltammetry – electrochemical and microscopic study. **Electrochemistry Communications**, 6, 99-104, 2004.

LAMERS, P.; McCORMICK, K.; HILBERT, J. A. The emerging liquid biofuel market in Argentina: Implications for domestic demand and international trade. **Energy Policy** 36, 1479–1490, 2008.

LEE, W. H.; SEO, Y.; BISHOP, P. L. Characteristics of a cobalt-based phosphate microelectrode for in situ monitoring of phosphate and its biological application. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 137, 1, 121-128, 2009.

LI, H.; GAO Q.; CHEN, L.; HAO, W.; Photocurrent determination ascorbic acid using an n-silicon electrode modified by platinum and cobalt hexacyanoferrate films, **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 173, 540-546, 2012.

LI, T.; YANG, M.; LI, H. Label-free electrochemical detection of cancer marker based on graphene–cobalt hexacyanoferrate nanocomposite, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 655, 1, 50-55, 2011.

LIMA, M. B.; BARRETO, I. S.; ANDRADE, S. I. E.; NETA, M. S.; ALMEIDA, L. F.; ARAÚJO, M. C. Photometric determination of phosphorus in mineralized biodiesel using a micro-flow-batch analyzer with solenoid micro-pumps. **Talanta** 2012, 98, 118-122.

LIRA, L. F. B; DOS SANTOS, D. C.; GUIDA, M. A.; STRAGEVITCH, L.; KORN, MARIA DAS GRAÇAS, A. K.; PIMENTEL, M. F.; PAIM, A. P. S. Determination of phosphorus in biodiesel using FIA with spectrophotometric detection. **Fuel** 90, 3254-3258, 2011.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Quím. Nova** 32 ,6, 1596-1608, 2009.

LONG, G. L.; WINEFORDNER, J. D. Limit of detection. A closer look at the IUPAC definition. **Analytical Chemistry**, 55, 7, 712A-724A, 1983.

LOWINSOHN, D; BERTOTTI, M. Sensores eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos. **Química Nova**, v. 29, n. 6, 1318-1325, 2006.

LUO, X.; PAN, J.; PAN, K.; YU, Y.; ZHONG, A.; WEI, S.; LI, J.; SHI, J.; LI, X. An electrochemical sensor for hydrazine and nitrite based on graphene–cobalt hexacyanoferrate nanocomposite: Toward environment and food detection. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 745, 80-87, 2015.

LYRA, F. H.; CARNEIRO, M. T. W. D.; BRANDÃO, G. P.; PESSOA, H. M.; DE CASTRO, E. V. R. Direct determination of phosphorus in biodiesel samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry using a solid sampling accessory. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 2009, 24.9: 1262-1266.

MACHADO, G. E. R.; OLIVEIRA, L.; LOPES, J.; MOREIRA, R. D. S. A perspectiva do biodiesel a partir do cultivo da mamona no Brasil. **ENEGETP**, Fortaleza, 2006.

MANNY, A. The determination of phosphorus sulfur, sodium, potassium, calcium, and magnesium in biodiesel. **Spectroscopy**, v. 23, 10, 47-50, 2008.

MARQUES, G. G.; JOSEPH JR, H. Biodiesel: visão da indústria automobilística. **O futuro da indústria: biodiesel: coletânea de artigos/coordenadores José Rincon Ferreira, Carlos Manuel Pedroso Neves Cristo.**—Brasília: MDIC-STI/IEL, 2006.

MARQUES, M. V.; SILVA, C.F.G.; NACIUK, F. F.; FONTOURA, L.A.M. A Química, os processos de obtenção e as especificações do biodiesel. **Revista Analytica**, n. 33, 72-87, 2008.

MARTINS, P.; POZEBON, D.; DRESSLER, V.L.; KEMIECIKI, G.A. Determination of trace elements in biological materials using tetramethylammonium hydroxide for sample preparation. **Anal. Chim. Acta** 470, 195–204, 2002.

MATTOS, I. L.; GORTON, L. Filmes de metal-hexacianoferrato: uma ferramenta em química analítica. **Química Nova**, 24 (2), 200-205, 2001.

MEIRELLES, F. S. **Biodiesel**. Federação de Agricultura do Estado de São Paulo. Brasília. 2003.

MIGUEL, E. M.; CUNHA, A. L. M. C.; PACHECO, W. F.; FARIAS, P. A. M.; AUCÉLIO, R. W. Bismuth film anodic stripping voltammetry for the determination of lead in kerosene: a metrological study. **Electroanalysis**, 22, 13, 2010.

MORAIS, M. M.; PINTO, L. A. D. A.; ORTIZ, S. C.; CREXI, V. T.; SILVA, R. D. L. D.; SILVA, J. D. D. Estudo do processo de refino do óleo de pescado. **Rev Inst Adolfo Lutz**, 60(1), 23-33, 2001.

MOURA, B. R.; ESTEVES, N. M.; TEIXEIRA, V. M.; ARANTES, T. M.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G.; D'ELIA, E. Eletrodo de Diamante Dopado com Boro como um Novo Sensor de Enxofre Elementar. **Revista Virtual de Química**, 7, 5, 1795-1809, 2015.

NAKASHIMA, N.; TOKUNAGA, T.; OWAKI, H.; MURAKAMI, H.; SAGARA, T. Catalytic reduction of organohalides at hemin and hemin–imidazole polymer films on pyrolytic graphite electrodes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 169, n. 1, 163-170, 2000.

NARAYANAN, S. S.; SCHOLZ, F. A comparative study of the electrocatalytic activities of some metal hexacyanoferrates for the oxidation of hydrazine. **Electroanalysis**, v. 11, 465 - 469, 1999.

NEFF, V. D.; MOON, S. B.; XIDIS, A. Kinetics of Electrolysis of Transition-Metal Hexacyanide Films and Reduction of Silver Ferricyanide. **J. Phys. Chem.**, v. 97, 1634-1638, 1993.

NOGUEIRA, T.; DO LAGO, C. L. Determination of Ca, K, Mg, Na, sulfate, phosphate, formate, acetate, propionate, and glycerol in biodiesel by capillary electrophoresis with capacitively coupled contactless conductivity detection. **Microchemical Journal**, 99, 2, 267-272, 2011.

NUNES, E. DE S.; JUSTO, W. R.; RODRIGUES, R. E. DE A. Efeito da produção de biodiesel na economia e no emprego formal na agricultura. **Revista de Política Agrícola** 2014, 23.2: 51-68.

NUNES, L. M. S. **Desenvolvimento de eletrodo de filme de bismuto depositado sobre cobre para aplicações eletroanalíticas**. 74 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.

OLIVEIRA, A. P.; GOMES NETO J. A.; MORAES M.; LIMA E. C. Simultaneous determination of Al, As, Cu, Fe, Mn and Ni in fuel ethanol by GFAAS. **Atomic Spectroscopy** 23, 39-43, 2002.

OLIVEIRA, L. S. D. A. F.; OLIVEIRA, C. S.; MACHADO, A. P. L.; ROSA, F. P. Biomateriais com aplicação na regeneração óssea—método de análise e perspectivas futuras. **Revista de ciências médicas e biológicas**, 9, 1, 37-44, 2010.

OROZCO, F. D. A.; KOVACHEV, N.; PASTOR, M. Á. A.; DOMINI, C. E.; BAND, B. S. F.; HERNÁNDEZ, A. C. Analysis of metals and phosphorus in biodiesel B100 from different feedstock using a Flow Blurring® multinebulizer in inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. **Anal. Chim. Acta** 827, 15-21, 2014.

PACHECO, W. F. **Novas abordagens analíticas para a determinação de ciclofenil por fluorimetria após derivação fotoquímica e para as determinações voltamétricas de estrobilurinas utilizando o eletrodo de mercúrio e de Cd (II), Cu (II) e Pb (II) utilizando o eletrodo de filme de bismuto**. 145 f. Tese (Doutorado em Química) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G. K.; RITTA, A. G. S. L.; AUCÉLIO, R. Q. Voltamétricas: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. **Rev. Virtual Quim.** 2013.

PARDO, R.; BARRADO, E.; CASTRILLEJO, Y.; BATANERO, P. S. Polarographic determination of phosphorus. **Talanta**, 30(9), 655-658, 1983.

PARENTE, E. J. de S. **Processo de produção de combustíveis a partir de frutos ou sementes oleaginosas**. (PI – 8007957, 1983).

PARENTE, E. J. S. Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. Fortaleza: **Tecbio**, 68 p, 2003.

PETERSON, C. L.; HUSTRULID, T. Carbon cycle for rapeseed oil biodiesel fuels. **Biomass and Bioenergy**, 14, 91-101, 1998.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P. de; ANDRADE, J. B. Biodiesel: An Overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 16, 1313-1330, 2005.

POURNAGHI-AZAR, M. H.; SABZI, R. E. Electrochemical characteristics of a cobalt pentacyanonitrosylferrate film on a modified glassy carbon electrode and its catalytic effect on the electrooxidation of hydrazine. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 543, n. 2, 115-125, 2003.

POURNAGHI-AZAR, M. H.; SABZI, R. E. Electrocatalytic oxidation of sulfite on a cobalt pentacyanonitrosylferrate film modified glassy carbon electrode. **Electroanalysis**, v. 16, n. 10, 860-865, May 2004.

POURNAGHI-AZAR, M. H.; NAHALPARVARI, H. Zinc hexacyanoferrate film as an effective protecting layer in two-step and one-step electropolymerization of pyrrole on zinc substrate. **Electrochim. Acta**, Oxford, v. 50, n. 10, 2107-2115, 2005.

PRABAKAR, S. J. R.; SRIMAN, S.; NARAYANAN, S. S. Amperometric determination of hydrazine using a surface modified nickel hexacyanoferrate graphite electrode fabricated following a new approach. **J. Electroanal. Chem.**, Amsterdam, v. 617, n. 2, 111-120, 2008.

QUESSADA, T. P.; GUEDES, C. L. B.; BORSATO, D.; GAZZONI, B. F.; GALÃO, O. F. Obtenção de biodiesel a partir de óleo de soja e milho utilizando catalisadores básicos e catalisador ácido. **Enciclopédia Biosfera** 611, 1-25, 2010.

QUINTINO, M. D. S. M. (2003). **Desenvolvimento de sensores eletroquímicos associados a batch injection analysis (BIA) para aplicações analíticas**. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 2003.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Quím. Nova** 27, 5, 771-780, 2004.

RODRIGUES, J.L.; TORRES, D.P.; SOUZA, V.C.O.; BATISTA, B.L.; SOUZA, S.S.; CURTIUS, A.J.; BARBOSA Jr, F. Determination of total and inorganic mercury in whole blood by cold vapor inductively coupled plasma mass spectrometry (CV ICP-MS) with alkaline sample preparation. **J. Anal. At. Spectrom.** 24, 1414–1420, 2009.

ROSSEINSKY, D. R.; MORTIMER, R. J. Iron Hexacyanoferrate Films: Spectroelectrochemical Distinct ion and Electrodeposition Sequence of 'Soluble' (K⁺-containing) and 'Insoluble' (K⁺-free) Prussian Blue, and Composition Changes in Polyelectrochromic Switching. **J. Chem. Soc. Dalton Trans.**, 2059-2061, 1984.

SABZI, R. E. Electrocatalytic oxidation of thiosulfate at glassy carbon electrode chemically modified with cobalt pentacyanonitrosylferrate. **J. Braz. Chem. Soc.** São Paulo, v. 16, n. 6a, 1262-1268, 2005.

SABZI, R. E.; POURNAGHI-AZAR, M. H. Electrocatalytic determination of ascorbic acid on a glassy carbon electrode chemically modified with cobalt pentacyanonitrosylferrate. **Analytical Sciences**, v. 21, n. 6, 689-692, June 2005.

SANTOS, E. J.; HERRMANN, A. B., CHAVES, E. S., VECHIATTO, W. W. D., SCHOEMBERGER, A. C., FRESCURA, V. L. A., CURTIUS, A. J. Simultaneous determination of Ca, P, Mg, K and Na in biodiesel by axial view inductively coupled plasma optical emission spectrometry with internal standardization after multivariate optimization. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry** 22, 10, 1300-1303, 2007.

SANTTARAHMADY, N.; HELI, H. An electrocatalytic transducer for Lcysteine detection based on cobalt hexacyanoferrate nanoparticles with a core-shell structure. **Anal. Biochem.**, v. 409, 74–80, 2011.

SARTORI, M. C. **Determinação de fósforo em biodiesel utilizando eletrodo quimicamente modificado com nanopartículas de ferro.** Trabalho de conclusão de curso (bacharelado - Química), Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química de Araraquara, 2011.

SARTORI, M. C.; ZEZZA, T. R.; PAIM, L. L.; STRADIOTTO, N. R. Potentiometric determination of phosphorus in biodiesel using chemically modified electrode with cobalt film. **Fuel**, 117, 564-567, 2014.

SATTARAHMADY, N.; HELI, H. An electrocatalytic transducer for L-cysteine detection based on cobalt hexacyanoferrate nanoparticles with a core-shell structure. **Analytical Biochemistry**, v.409, 1, 74-80, 2011.

SATTARAHMADY, N.; HELI, H.; MORADI, S.E. Cobalt hexacyanoferrate/graphene nanocomposite – Application for the electrocatalytic oxidation and amperometric determination of captopril. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 177, 1098-1106, 2013.

SERAFIM, D. M.; STRADIOTTO, N. R. Determination of sulfur compounds in gasoline using mercury film electrode by square wave voltammetry. **Fuel** 87, nº 7, 1007–1013, 2008.

SETTI, G. D. O. **Estudo estrutural e das mudanças configuracionais em compostos moleculares tipo hexacianometálicos por meio de técnicas eletroquímicas e eletrogravimétricas.** Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual Paulista de Araraquara, São Paulo, 2009.

SILITONGA, A.S.; MASJUKI, H. H.; MAHLIA, T. M. I.; ONG, H. C.; ATABANI, A. E.; CHONG, W. T. A global comparative review of biodiesel production from *Jatropha Curcas* using different homogeneous acid and alkaline catalysts: study of physical and chemical properties. **Renewable Sustainable Energy Rev.** 2013, 24, 514-533.

SILVA, J. S. A.; CHAVES, E. S.; SANTOS, E. J.; PIERRE, T. D. S; FRESCURA, V. L. A.; CURTIUS, A. J. Calibration techniques and modifiers for the determination of Cd, Pb and Tl in biodiesel as microemulsion by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 21, 620-626, 2010.

SILVA, J.B.B.; BORGES, D.L.G.; VEIGA, M.A.M.S.; CURTIUS, A.J.; WELZ, B. Determination of cadmium in biological samples solubilized with tetramethylammonium hydroxide by electrothermal atomic absorption spectrometry, using ruthenium as permanent modifier. **Talanta** 60, 977–982, 2003.

SILVA, T. G.; SALLES, M. O.; PAIXÃO, T. R. Investigação do uso de eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato ruthenium para a detecção de procaína. **Química Nova**, 38, 1, 85-90, 2015.

SILVEIRA, E. L. C.; CALAND, L. B.; TUBINO, M. Development of a Simple method for the determination of phosphorus in biodiesel. **Journal of Biotechnology** 150, 164, 2010.

SILVEIRA, E. L. C.; DE CALAND, L. B.; TUBINO, M. Molecular absorption spectrophotometric method for the determination of phosphorus in biodiesel. **Fuel** 90(11), 3485-3488, 2011.

SILVEIRA, E. L. C.; DE CALAND, L. B.; TUBINO, M. Simultaneous quantitative analysis of the acetate, formate, chloride, phosphate and sulfate anions in biodiesel by ion chromatography. **Fuel**, 124, 97-101, 2014.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. 8 ed. São Paulo: Ed. Pioneira Thomson Learning, 2006.

SOUSA, R.A., RIBEIRO, C. Avaliação de Metodologia eletroquímica no monitoramento da conversão de óleo de girassol em Biodiesel. **Quim. Nova**, v. 35, No. 1, 51-54, 2012.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. 70º Aniversário do Biodiesel em 2007: Evolução Histórica e Situação Atual no Brasil. **Quim. Nova**, 30, No. 8, 2068-2071, 2007.

TANAKA, T.; MIURA, M.; ISHIYAMA, T. Adsorptive voltammetric determination of orthophosphate at a glassy carbon electrode. **Journal of trace and microprobe techniques**, 19(4), 591-599, 2001.

TANG, W.; BIN, J.; FAN, W.; ZHANG, Z.; YUN, Y.; LIANG, Y. Simultaneous determination of lead and tin at the bismuth film electrode by square wave stripping voltammetry and chemometric methods. **Analytical Methods**, v. 8, n. 27, 5475-5486, 2016.

TAPANES, N. C. O. Tese de Doutorado- Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, 2008.

TAPANES, N. D. L. C. O.; ARANDA, D. A. G.; PEREZ, R. S.; CRUZ, Y. R. Biodiesel no Brasil: Matérias primas e tecnologias de produção. **Acta Scientiae e Technicae**. V. 1, n 1. Fevereiro, 2013.

TORRES, D.P.; FRESCURA, V.L.A.; CURTIUS, A.J. Simple mercury fractionation in biological samples by CV AAS following microwave-assisted acid digestion or TMAH pretreatment. **Microchem. J.** 93, 206–210, 2009.

TORREZANI, L.; SACZK, A. A.; FIRMINO DE OLIVEIRA, M.; STRADIOTTO, N. R.; OKUMURA, L. L. Voltammetric Determination of Phosphate in Brazilian Biodiesel Using Two Different Electrodes. **Electroanalysis**, 23, 10, 2456-2461, 2011.

TURDEAN, G. L.; POPESCU, I. C.; CURULLI, A.; PALLESCHI, G. Iron (III) protoporphyrin IX—single-wall carbon nanotubes modified electrodes for hydrogen peroxide and nitrite detection. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 28, 6435-6441, 2006.

VAKH, C. S.; BULATOV, A. V.; SHISHOV, A. Y.; ZABRODIN, A. V.; MOSKVIN, L. N. Determination of silicon, phosphorus, iron and aluminum in biodiesel by multicommutated stepwise injection analysis with classical least squares method. **Fuel** 135, 198-204, 2014.

VIEIRA, M. A.; OLIVEIRA, L. C. C.; GONÇALVES, R. A.; SOUZA, V.; CAMPOS, R. C. Determination of As in vegetable oil and biodiesel by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Energy Fuels** 23: 5942–5946, 2009.

VIEIRA, M.A.; RIBEIRO, A.S.; CURTIUS, A.J.; STURGEON, R.E., Determination of total mercury and methylmercury in biological samples by photochemical vapor generation. **Anal. Bioanal. Chem.** 388, 837–847, 2007.

- WANG, J. **Analytical Electrochemistry**, 2a.ed., Wiley-VCH: New Jersey, 2000.
- WANG, J.; LU, J. Bismuth film electrodes for adsorptive stripping voltammetry of trace nickel. **Electrochemistry Communications**, 2: 390-393, 2000.
- WU, M. X.; WANG, J.; XUAN, H Spectrophotometric Determination of 1Vhcroamounts of Phosphorus in Biodiesel Fuels by Phospho-Molybdenumblue. **Journal of Jiangsu Polytechnic University**, (2), 23-25, 2004.
- XUN, Z.; CAI, C.; XING, W.; LU, T. Electrocatalytic oxidation of dopamine at a cobalt hexacyanoferrate modified glassy carbon electrode prepared by a new method. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.545, 19-27, 2003.
- YOUNG, C. G., AMAIS, R. S., SCHIAVO, D., GARCIA, E. E., NÓBREGA, J. A., JONES, B. T. Determination of sulfur in biodiesel microemulsions using the summation of the intensities of multiple emission lines. **Talanta**, 84, 995-999, 2011.
- ZAMPONI, S.; BERRETTONI, M.; KULESZA, P. J.; MIECZNIKOWSKI, K.; MALIK, M. A.; MAKOWSKI, O.; MARASSI, R. Influence of experimental conditions on electrochemical behavior of Prussian blue type nickel hexacyanoferrate film. **Electrochim. Acta**, v. 48, 4261-4269, 2003.
- ZAMPONI, S.; MALIK, M. A.; KULESZA, P. J.; MARASSI, R.; NOBILI, F.; MIECZNIKOWSKI, K. Counteraction intercalation and kinetics of charge transport during redox reactions of nickel hexacyanoferrate. **Electrochim. Acta**, v. 49, 4253–4258, 2004.
- ZEZZA, T. R. C.; DE SOUZA CASTILHO, M.; STRADIOTTO, N. R. Determination of phosphorus in biodiesel using 1:12 phosphomolybdic modified electrode by cyclic voltammetry. **Fuel**, 95, 15-18, 2012.
- ZHANG, Y.; THEPSITHAR, P.; JIANG, X.; TAY, J. H. Simultaneous Determination of Seven Anions of Interest in Raw Jatropha curcas Oil by Ion Chromatography. **Energy & Fuels**, 28, 4, 2581-2588, 2014.

ANEXOS



Natal, 26 a 29 de maio de 2014

ATESTADO

Atestamos que o trabalho "Método eletroanalítico para determinação de metanol", autoria de Granja, D. S. S.; Santos, M. J. C.; Costa, H. D.; Marques, A. L. B.; Rodrigues, I. A. foi apresentado na forma de pôster durante a 37ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.

Natal, 29 de maio de 2014.

Vitor F. Ferreira
 Presidente da SBQ
 37ª Reunião Anual da SBQ

Aldo J. G. Zarbin
 Presidente da Comissão Organizadora
 37ª Reunião Anual da SBQ

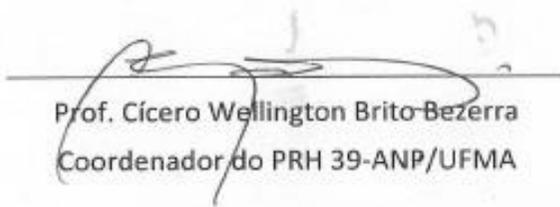


III WORKSHOP INTERNO DO PRH39

Programa Multidisciplinar de Formação de Recursos Humanos em Biocombustíveis e Energia - PRH-ANP/UFMA

CERTIFICADO

Certificamos que **Helmara Diniz Costa** apresentou de forma oral o trabalho intitulado “**Determinação de enxofre e fósforo em biodiesel**” de autoria de COSTA, H. C. & MARQUES, E. P. no III WORKSHOP INTERNO DO PROGRAMA MULTIDISCIPLINAR DE FORMAÇÃO DE RECURSOS HUMANOS EM BIOCMBUSTÍVEIS E ENERGIA – PRH 39-ANP/UFMA realizado nos dias 20 e 27 de junho e 04 de Julho na Universidade Federal do Maranhão, São Luis-MA.


Prof. Cícero Wellington Brito-Bezerra
Coordenador do PRH 39-ANP/UFMA



Estudos em Biotecnologia e Inovação Tecnológica

O livro apresenta conceitos e estudos de caso esclarecedores no âmbito da biotecnologia, mostrando a aplicação de forma interdisciplinar no desenvolvimento científico e tecnológico. Como resultado do aperfeiçoamento dos conhecimentos nas áreas da Biodiversidade e Biotecnologia, os autores desenvolveram em cada capítulo uma reflexão sobre a situação atual da pesquisa, inovação e ligação da humanidade com os processos biotecnológicos, além da aplicação para o melhoramento do bem estar e atividades populacionais.



Luana Fontoura Gostinski

A Organizadora desta obra é bióloga formada pela Universidade Ceuma (2007), especialista em Gestão Ambiental e Responsabilidade Social - ENE (2011) e Mestre em Biodiversidade e Conservação pela Universidade Federal do Maranhão (2011). Atualmente é doutoranda pela Rede de Biodiversidade e Biotecnologia da Amazônia Legal - BIONORTE/UFMA.



978-3-639-68093-5

Biotecnologia e Inovação Tecnológica

Fontoura Gostinski



Luana Fontoura Gostinski

Estudos em Biotecnologia e Inovação Tecnológica

subsídios para o desenvolvimento sustentável

 **Novas Edições Acadêmicas**

Capítulo 2

BIORREMEDIAÇÃO DE SOLOS: UMA PERSPECTIVA ATUALIZADA NA BIOTECNOLOGIA

Helmara Diniz Costa

Hermínio Benítez Rabello Mendes

Lucy Rose de Maria Oliveira Moreira

ABSTRACT: Process originated from the need to decontaminate soils by petroleum products. The bioremediation process uses microorganisms to degrade via biochemical processes of long chain hydrocarbons released into environments. This process can be divided into processes in situ and ex situ and involves technological approaches such as natural attenuation, landfarming, bioventing among others. Another embodiment widespread phytoremediation involves the use of higher plants, directly or indirectly, by removing or degrading organic pollutants. The bioreactor technology allows the assessment needed to be adjusted for bioremediation studies of large amounts of soil, avoiding the volatilization of toxic substances parameters. Thus bioremediation presents itself as an innovative approach that employs diverse techniques to solve environmental problems arising from the handling and transportation of oil.

RESUMO: Processo originado a partir da necessidade de se descontaminar solos por derivados de petróleo. O processo de biorremediação utiliza microrganismos para degradar através de processos bioquímicos hidrocarbonetos de cadeia longa lançados em ambientes. Este processo pode ser dividido em processos in situ e ex situ e envolve abordagens tecnológicas como: atenuação natural, landfarming, bioventing entre outros. Outra modalidade bastante difundida a fitorremediação envolve a utilização de plantas superiores, diretamente ou indiretamente, removendo ou degradando poluentes orgânicos. A tecnologia de biorreatores possibilita avaliar parâmetros necessários para serem ajustados em estudos de biorremediação de grandes quantidades de solo, evitando a volatilização de substâncias tóxicas. Desta forma a biorremediação se apresenta como uma abordagem inovadora que emprega técnicas diversificadas para solucionar problemas ambientais originados da manipulação e transporte de derivados de petróleo.

KEYWORDS: Bioremediation, microorganisms, contaminants, technology.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento econômico experimentado pelo Brasil nas últimas décadas do século XX fomentou a construção de uma grande cadeia produtiva de derivados de petróleo a partir das novas descobertas de campos e aumento de redes de distribuição.



VII ENCONTRO ACADÊMICO DE PROPRIEDADE INDUSTRIAL, INOVAÇÃO E DESENVOLVIMENTO
 IV CONGRESSO BRASILEIRO DE PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA
 II WORKSHOP DE PROPRIEDADE INTELECTUAL
 I ENCONTRO DAS PÓS-GRADUAÇÕES EM PROPRIEDADE INTELECTUAL E TRANSFERÊNCIA DE TECNOLOGIA

CERTIFICAMOS QUE

Helmara Diniz Costa

PARTICIPOU COMO

aluno(a) do(a) 25ª Oficina/ Treinamento Mão-na-Massa
 Prospecção Tecnológica e Patentes para Profissionais da
 Informação com carga horária de 24 horas

durante o evento conjunto VII ENAPID 2014, IV ProspeCT&I 2014, II WPI 2014 e I Encontro dos Programas de Pós-Graduação em Propriedade Intelectual e Transferência de Tecnologia (PI&TT) para a Inovação e o Desenvolvimento, realizado de 8 a 12 de setembro de 2014, no Fiesta Bahia Hotel, Salvador, Bahia, Brasil.

SALVADOR, 12 DE SETEMBRO DE 2014.

COMISSÃO ORGANIZADORA

Rita P. Machado
 RITA P. MACHADO
 ACADEMIA/INPI

Cristina M. Quintella
 CRISTINA M. QUINTELLA
 REDE NIT-NE

Suzana Russo
 SUZANA RUSSO
 PPGP/UFES

Coordenação:

NIT

Realização:



Apoio:

FINEP CAPES CNPq MCTI

Patrocínio:





VII ENCONTRO ACADÊMICO DE PROPRIEDADE INDUSTRIAL, INOVAÇÃO E DESENVOLVIMENTO
 IV CONGRESSO BRASILEIRO DE PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA
 II WORKSHOP DE PROPRIEDADE INTELECTUAL
 I ENCONTRO DAS PÓS-GRADUAÇÕES EM PROPRIEDADE INTELECTUAL E TRANSFERÊNCIA DE TECNOLOGIA

CERTIFICAMOS QUE

HELMARA DINIZ

PARTICIPOU COMO
 apresentou oralmente o trabalho

"Prospecção para avaliação de superfícies alternativas para a produção e purificação a seco do biodiesel"

de autoria de Lucy de Maria Oliveira; Leila Maria dos Santos Silva; Helmara Diniz Costa; Gilvanda Nunes; Maria da Glória Almeida Bandeira; Cicero Wellington Brito Bezerra,

durante o evento conjunto VII ENAPID 2014, IV ProspecT&I 2014, II WPI 2014 e I Encontro dos Programas de Pós-Graduação em Propriedade Intelectual e Transferência de Tecnologia (PI&TT) para a Inovação e o Desenvolvimento, realizado de 8 a 12 de setembro de 2014, no Fiesta Bahia Hotel, Salvador, Bahia, Brasil.

SALVADOR, 12 DE SETEMBRO DE 2014.

COMISSÃO ORGANIZADORA


 RITA P. MACHADO
 ACADENIA/INPI


 CRISTINA M. QUINTELLA
 REDE NIT-NE


 SUZANA RUSSO
 PPGPI/UFS





VII ENCONTRO ACADÊMICO DE PROPRIEDADE INDUSTRIAL, INOVAÇÃO E DESENVOLVIMENTO
 IV CONGRESSO BRASILEIRO DE PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA
 II WORKSHOP DE PROPRIEDADE INTELECTUAL
 I ENCONTRO DAS PÓS-GRADUAÇÕES EM PROPRIEDADE INTELECTUAL E TRANSFERÊNCIA DE TECNOLOGIA

CERTIFICAMOS QUE

HELMARA DINIZ

PARTICIPOU COMO
 apresentou oralmente o trabalho

“Prospecção tecnológica: o uso de dispositivos de georreferenciamento para análise da distribuição e comportamento de abelhas sociais”

de autoria de Luana Fontoura Gostinski; Helmara diniz Costa; Wellyson da Cunha Araújo Firmo; Herminio Benítez Rabello Mendes; Gustavo Barbosa Vieira Cruz; Patrícia Maia Correia de Albuquerque

durante o evento conjunto VII ENAPID 2014, IV ProspeCT&I 2014, II WPI 2014 e I Encontro dos Programas de Pós-Graduação em Propriedade Intelectual e Transferência de Tecnologia (PI&TT) para a Inovação e o Desenvolvimento, realizado de 8 a 12 de setembro de 2014, no Fiesta Bahia Hotel, Salvador, Bahia, Brasil.

SALVADOR, 12 DE SETEMBRO DE 2014.

COMISSÃO ORGANIZADORA

RITA P. MACHADO
 ACADEMIA/INPI

CRISTINA M. QUINTELLA
 REDE NIT-NE

SUZANA RUSSO
 PPGPI/UFES

Coordenação:

NIT



Apoio:

FINEP CAPES CNPq MCTI



Patrocínio:





VII ENCONTRO ACADÊMICO DE PROPRIEDADE INDUSTRIAL, INOVAÇÃO E DESENVOLVIMENTO
 IV CONGRESSO BRASILEIRO DE PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA
 II WORKSHOP DE PROPRIEDADE INTELECTUAL
 I ENCONTRO DAS PÓS-GRADUAÇÕES EM PROPRIEDADE INTELECTUAL E TRANSFERÊNCIA DE TECNOLOGIA

CERTIFICAMOS QUE

Helmara Diniz Costa

PARTICIPOU COMO

apresentou oralmente o trabalho

"Metodologia analítica para determinação de enxofre em biodiesel: uma prospecção tecnológica"

de autoria de Helmara Diniz Costa; Wellyson da Cunha A. Firmo; Luana Fontoura Gostinski; Lucy Rose de Maria Oliveira Moreira; Hermínio Benítez Rabelo Mendes; Edmar Pereira Marques; Aldaléa Lopes Brandes Marques; Maria de Glória Almeida durante o evento conjunto VII ENAPID 2014, IV ProspeCT&I 2014, II WPI 2014 e I Encontro dos Programas de Pós-Graduação em Propriedade Intelectual e Transferência de Tecnologia (PI&TT) para a Inovação e o Desenvolvimento, realizado de 8 a 12 de setembro de 2014, no Fiesta Bahia Hotel, Salvador, Bahia, Brasil.

SALVADOR, 12 DE SETEMBRO DE 2014.

COMISSÃO ORGANIZADORA

Rita P. Machado

RITA P. MACHADO
ACADEMIA/INPI

Cristina M. Quintella

CRISTINA M. QUINTELLA
REDE NIT-NE

Suzana Russo

SUZANA RUSSO
PPGPI/UFS

Coordenação:



Realização:



Apoio:

FINEP CAPES CNPq MCTI



Patrocínio:





Reunião Anual
de Avaliação
dos Programas de
Recursos Humanos da ANP



MÉTODO ALTERNATIVO PARA DETERMINAÇÃO DE FOSFORO E ENXOFRE EM BIODIESEL

Helmara Diniz Costa¹, Edmar Pereira Marques², Aldaléa Lopes Brandes Marques³

Bolsista PRH-ANP 39, helmaradiniz@hotmail.com, ¹UFMA, PPG-BIONORTE, ²UFMA, DEQUI, ³UFMA, DETQUI

Motivação: A importância do controle de qualidade do biodiesel tem motivado o desenvolvimento de métodos alternativos, especialmente os de baixo custo operacional que são de grande importância de forma a auxiliar no estrito controle de qualidade desses biocombustíveis no que se refere aos parâmetros analíticos oficiais. Embora presentes em baixas concentrações, o fósforo afeta a conversão catalítica no sistema de escape de motores a diesel e aumenta a geração de gases poluentes. Assim como o fósforo, o enxofre também é um típico veneno de catalisadores e, portanto, afeta os conversores catalíticos, é um elemento indesejável em qualquer combustível devido à ação corrosiva de seus compostos e a formação de gases tóxicos que ocorre durante a combustão do produto.

Objetivo: Desenvolver, otimizar e aplicar procedimentos para desenvolvimento de métodos alternativos para determinação de enxofre e fósforo presentes em biodiesel

Aplicação na Indústria do Petróleo: A produção de biodiesel envolve uma grande variedade de técnicas e grande diversidade de oleaginosas, tornando o processo uma prática com muitas variáveis e interferentes. Dessa forma, a complexidade destas variáveis fornece um biodiesel com diferentes características, fazendo com que a determinação de parâmetros e normas que definam padrões de qualidade seja de fundamental importância. Os analitos a serem estudados (enxofre e fósforo) são de interesse industrial por estarem presentes no biodiesel ou em suas misturas com o diesel, ou ainda nos óleos vegetais usados para produção dos ésteres.

Resultados Obtidos: Em estudos realizados, anteriormente, ao desenvolvimento deste trabalho foi realizada a comparação de sensores eletroquímicos na determinação de enxofre, onde dois destes sensores (filme de mercúrio e filme de bismuto) já foram aplicados na amostra de biodiesel utilizando a voltametria de redissolução catódica no modo onda quadrada com bons limites de detecção e quantificação. Em estudos preliminares para determinação de fósforo está sendo utilizado eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de pentacianonitrosilferrato de cobalto (Co[Fe(CN)₅NO]) utilizando a voltametria cíclica, tem mostrado resultados satisfatórios.



01/12/2014



CERTIFICADO



Governo do Estado do Maranhão
Secretaria de Ciência e Tecnologia

A Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão (FAPEMA) concede este certificado à:

Leal, KL; Costa, HD; Costa, WM; Marques, EP; Marques, ALB

participantes do(a) SEMANA NACIONAL DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA 2014 / V MOSTRA CIENTÍFICA DO MARANHÃO, realizado no dia 16/10/2014, como autor(a) na apresentação do pôster **Estudo voltamétrico de fósforo utilizando nanopartículas de cobalto**

Orientador: Aldaléa Lopes Brandes Marques



Rosane Nassar Meireles Guerra
Diretora - Presidente

São Luís, 01 de Dezembro de 2014

Autenticação: 120791027
Este número pode ser confirmado no site da FAPEMA

www.fapema.br





SIBAE - Chile 2014
La Serena



CERTIFICADO

Trabajo

DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE EM BIODIESEL UTILIZANDO FILME DE BISMUTO

Helmara Diniz Costa;
Joseany M. S. Almeida; Deracilde S. da S. Granja; Dáffyne K. S. COSTA; Luciana S.
Carvalho; Edmar P. Marque; Aldaléa L. B. Marques

Fue presentado en modalidad

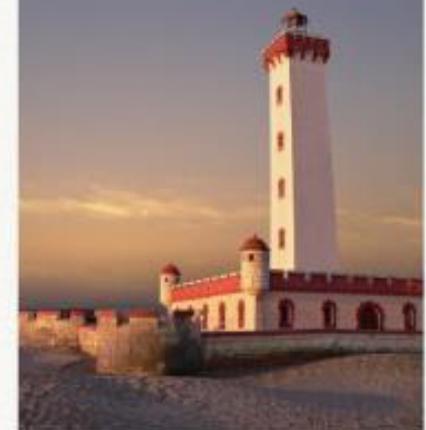
POSTER

La Serena, 11 de abril 2014


Dra. Soledad Bollo Dragnic
Presidente Comité Organizador
SIBAE 2014

XXI Congreso
de la Sociedad
Iberoamericana
de Electroquímica

XXI Congresso
da Sociedade
Iberoamericana
de Eletroquímica





SIBAE - Chile 2014
La Serena



SIBAE
Sociedad Iberoamericana
de Electroquímica

CERTIFICADO

Trabajo

NANOMATERIAIS APLICADOS COMO ELETROCATALISADORES NA REAÇÃO DE
OXIDAÇÃO DE ETANOL

Isaide de Araujo Rodrigues;
Deracilde Santana da S. Granja, Helmara Diniz Costa

Fue presentado en modalidad

POSTER

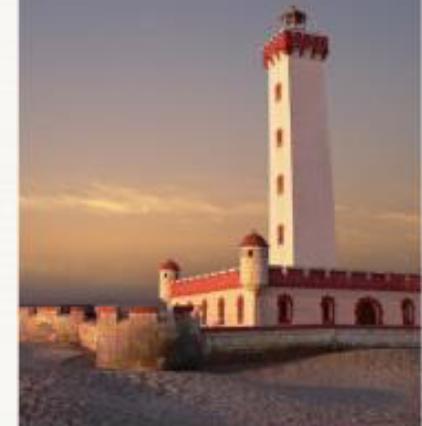
diploma_base_.jpg

La Serena, 11 de abril 2014


Dra. Soledad Bollo Dragnic
Presidente Comité Organizador
SIBAE 2014

XXI Congreso
de la Sociedad
Iberoamericana
de Electroquímica

XXI Congresso
da Sociedade
Iberoamericana
de Eletroquímica





ATIVIDADE ANTIBACTERIANA DE PLANTAS MEDICINAIS: UMA PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA

ANTIBACTERIAL ACTIVITY OF MEDICINAL PLANTS: AN EXPLORATION TECHNOLOGY

Wellyson da Cunha Araújo Firmo^{1,2*}, Helmara Diniz Costa¹, Herminio Benitez Rabello Mendes¹,
Luana Fontoura Gostinski¹, Isabel Cristina Lopes Dias¹, Priscila Soares Sabbadini³,
Gilvanda Silva Nunes⁴

¹Doutorando (a) em Biodiversidade e Biotecnologia da Amazônia Legal-Rede BIONORTE, Universidade Federal do Maranhão (UFMA), São Luís-MA, Brasil

² Docente da Faculdade de Educação de Bacabal (FEBAC), Bacabal-MA, Brasil

³ Docente do Programa Rede BIONORTE, Universidade Ceuma (UniCeuma), São Luís-MA, Brasil

⁴ Docente do Programa Rede BIONORTE, Universidade Federal do Maranhão (UFMA), São Luís-MA, Brasil

*well_firmo@hotmail.com

Resumo

Os produtos naturais são utilizados pela humanidade desde tempos imemoriais, entre estes estão às plantas medicinais. A busca por alívio e cura de doenças pela ingestão de ervas e folhas talvez tenham sido uma das primeiras formas de utilização dos produtos naturais. O presente trabalho teve como objetivo a realização de uma prospecção tecnológica sobre plantas medicinais com atividade antibacteriana. Foram utilizadas as bases de artigos científicos Science Direct, Web of Science e SCOPUS. Para teses e dissertações, o banco de Teses da CAPES, e para patentes, as bases do INPI, WIPO e EPO. A pesquisa foi realizada em julho de 2014, caracterizando um estudo documental. Foi possível observar um quantitativo superior de artigos científicos em relação as patentes sobre o tema abordado. Na base da WIPO, os descritores que mais almejavam o objetivo da pesquisa, foram encontrados 38 patentes, o país com maior número de depósito de patentes foi República da Coreia com 27, onde 32 estão classificadas na Seção A (necessidades humanas) e o ano que ocorreu mais depósito foi 2005, com 7 patentes. Há necessidade de mais investimentos em pesquisas e incentivos na elaboração de produtos terapêuticos.

Palavras-chave: antibacteriano, plantas medicinais, prospecção tecnológica.

Abstract

Natural products are used by humans since ancient times, among these are the medicinal plants. The search for relief and cure of diseases by eating grass and leaves may have been one of the first



PROSPECÇÃO PARA AVALIAÇÃO DE SUPERFÍCIES ALTERNATIVAS PARA A PRODUÇÃO E PURIFICAÇÃO A SECO DO BIODIESEL

Lucy Rose de Maria Oliveira Moreira¹; Leila Maria Santos da Silva; Helmara Diniz Costa; Maria Glória Almeida Bandeira; Gilvanda Silva Nunes; Cicero Wellington Brito Bezerra

*Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Biotecnologia da Amazônia Legal – REDE BIONORTE, Universidade Federal do Maranhão, São Luís -MA, Brasil, CEP 65080-805.
(*lucyroze@ig.com.br)*

RESUMO

A produção de biodiesel é baseada comumente na transesterificação catalítica de óleos vegetais ou de gorduras. Os catalisadores heterogêneos usuais conduzem a um rendimento reacional inferior ao dos homogêneos, porém, evitam problemas de corrosão. Este trabalho versa sobre o desenvolvimento de novos sistemas catalíticos baseados em óxidos estruturados para produção de biodiesel em processo contínuo, em substituição à catálise alcalina. Dados apurados no decorrer deste ensaio demonstra de forma objetiva o crescente avanço nas pesquisas, bem como, de muitas patentes sobre este tema, embora o número de patentes relacionadas com a produção de biodiesel em sua maioria encontra-se vinculo a China, Estados Unidos, o Brasil ocupa quatro lugar no ranking mundial. Evidencia-se, ainda, o aumento nos últimos anos no desenvolvimento de produção científica e patentes relacionados com o biodiesel, sendo uma alternativa real, no entanto outras rotas vêm sendo propostas, como a catálise heterogênea. Dentro de aspecto bio sustentável de âmbito mundial.

Palavras-chave: Biodiesel; óxidos; catálise heterogênea

ABSTRACT

The production of biodiesel is typically based on the catalytic transesterification of vegetable oils or fats. Despite leading to a lower reaction yield, the heterogeneous catalysts avoid a series of future problems such as corrosion, glycerin quality and generated waste. This paper discusses the development of new oxide-based catalyst systems structured to produce biodiesel in a continuous process, replacing the alkaline catalysis. Gathered data objectively show the increasingly advance in researches and in the amount of patents related to biodiesel production; even though the leading countries regarding this matter are China and the U.S.A., Brazil occupies the fifth world position. Moreover, it is shown that heterogeneous catalysis is an valuable alternative route regarding biodiesel production, considering the world's bio sustainable paradigm.

Keywords: Biodiesel; oxides; heterogeneous catalysis

Área tecnológica: Química

CERTIFICADO

XX SIBEE
UBERLÂNDIA – MG

Certificamos que HELMARA DINIZ COSTA VIÉGAS participou do XX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (XX SIBEE), realizado de 17 a 21 de agosto de 2015, no Center Convention em Uberlândia-MG, totalizando 30 horas.

Uberlândia, 21 de agosto de 2015.



Prof. João Marcos Madurro
Presidente da Comissão Organizadora



Prof. Artur de Jesus Motheo
Coordenador da Comissão Científica

CERTIFICADO

XX SIBEE
UBERLÂNDIA – MG

Certificamos que o trabalho “**ELA069 - Determinação eletroquímica de glicerol em Biodiesel após simples procedimento de extração líquido-líquido**” de autoria de *LEILA MARIA SANTOS DA SILVA, HELMARA DINIZ COSTA VIÉGAS, DERACILDE SANTANA DA SILVA GRANJA, RITA DE CÁSSIA SILVA LUZ, EDMAR PEREIRA MARQUES, ALDALEA LOPES BRANDES MARQUES* foi apresentado na modalidade de **POSTER** durante o **XX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (XX SIBEE)**, realizado de 17 a 21 de agosto de 2015, no *Center Convention* em Uberlândia-MG.

Uberlândia, 21 de agosto de 2015.


Prof. João Marcos Madurro
Presidente da Comissão Organizadora


Prof. Artur de Jesus Motheo
Coordenador da Comissão Científica

DOI: 10.1002/elan.201500619

Electrode Based on Nickel-containing SBA-15 for the Determination of Copper in Ethanol Biofuel

Sakae Y. Neto,^[a] Helmara D. C. Viégas,^[b] Joseany M. S. Almeida,^[a] Eder T. G. Cavalheiro,^[c] Antonio S. Araújo,^[d] Edmar P. Marques,^[b] and Aldaléa L. B. Marques*^[a]

Abstract: A sensor based in a graphite–polyurethane composite electrode modified with the mesoporous nanostructured silica with hexagonal array of pores called Santa Barbara Amorphous type material (SBA-15) containing nickel was built. The presence of Ni, incorporated during the synthesis of SBA-15, resulted in an increase in sensitivity when compared to the other electrodes based

on the unmodified SBA-15. A procedure was proposed for the determination of Cu^{2+} in ethanol biofuel by square wave stripping voltammetry with linear response in concentration levels of 1.0×10^{-8} and $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, resulting in a limit of detection of $1.83 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ and precision (RSD) of 2.09 %.

Keywords: fuel ethanol • voltammetry • copper • NiSBA-15

1 Introduction

Among the inorganic contaminants present in the ethanol biofuel, one can highlight the metal ions. The main source of contamination of ethanol biofuel by metallic species are due to corrosive process taking place in the distillation columns, storage tanks and fuel stations [1]. The presence of these species, even at low concentrations, can negatively affect engine performance and intensify the corrosive properties of ethanol biofuel [2] and biodiesel [3,4].

The maximum contents of all of these contaminants are regulated by official standards. One of the critical parameters indicated for quality control for the commercialization of ethanol [5] is the presence of metals.

The quantification of metals in biofuels is usually based on atomic absorption techniques [6], with direct sample analysis [7,8], or in conjunction with pre-concentration techniques, in which the sample passes through a column packed with a complexing agent [9,10] and is subsequently eluted for analysis. On the other hand electrochemical techniques have also been successfully applied in the determination of metal trace in petroleum fuels [11,12], and biofuels [13,14].

Copper and iron determinations, according to the official procedures recommended by Brazilian (ABNT NBR 11331-07), American (ASTM D1688-07) and European (BS EN 15488) norms, should be performed by atomic absorption spectrometry (AAS) [15–17]. However, low metal concentrations in organic matrixes require special analysis conditions [18].

According to the current Brazilian specification [19] (ABNT NBR 11331-07), the copper present in anhydrous ethanol fuel (density of 0.81 kg L^{-1}) should not exceed to 0.07 mg kg^{-1} . This value corresponds to the molar concentration of $8.88 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, which is the limit, set by the regulatory organ of fuel quality in Brazil (ANP).

The literature presents recent reviews on analytical methods concerning the determination of metal ions in ethanol biofuel [20–23] including copper. Spectroscopic techniques such as atomic absorption spectrometry (AAS) [24–31], atomic emission spectroscopy with inductively coupled plasma (AES-ICP) [32], mass spectrometry with inductively coupled plasma (MS-ICP) [33–34], ultraviolet-visible spectrophotometry (UV-Vis) [35] and energy dispersive X-ray fluorescence (ED-XRF) [36] are among the used methods. Besides, other more recent developments point the electrochemical techniques, including potentiometry [37] and stripping voltammetry [38–43] as potential alternative methods to determine metals in ethanol fuel.

Takeuchi and co-authors [44] determined copper in ethanol biofuel using a solid paraffin-based carbon paste electrode modified with 2-aminothiazole organofunctionalized silica by anodic stripping voltammetry, after 20 min of pre-concentration with limit of detection (LOD) of $2.0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ in the linear concentration range of 7.5×10^{-9} to $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. The same group demonstrated that a gold microelectrode can be successfully em-

[a] S. Y. Neto, J. M. S. Almeida, A. L. B. Marques

Department of Chemical Technology, NEPE: LPQA/LAPQAP-Federal University of Maranhão (UFMA), São Luis, MA, Brazil
*e-mail: aldalea.ufma@hotmail.com

[b] H. D. C. Viégas, E. P. Marques

Department of Chemistry, NEPE: LPQA/LAPQAP-Federal University of Maranhão (UFMA), São Luis, MA, Brazil

[c] E. T. G. Cavalheiro

São Carlos Institute of Chemistry, University of São Paulo, São Carlos/SP, Brazil

[d] A. S. Araújo

Department of Analytical Chemistry, Federal University of Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, Brazil.



METODOLOGIA ANALÍTICA PARA DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE EM BIODIESEL: UMA PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA

ANALYTICAL METHODOLOGY FOR DETERMINATION OF SULPHUR IN BIODIESEL: AN EXPLORATION TECHNOLOGY

Helmara Dimiz C. Viégas^{1*}; Leila Maria S. da Silva¹; Wellyson da Cunha Araújo Firmo¹; Luana Fontoura Gostinski¹; Lucy Rose de M^o O. Moreira¹; Hermínio Benitez Rabello Mendes¹; Aldaléa L. Brandes Marques²; Edmar Pereira Marques²

¹Doutorando (a) em Biodiversidade e Biotecnologia da Amazônia Legal-Rede BIONORTE, Universidade Federal do Maranhão (UFMA), São Luís - MA, Brasil

²Docente do Programa Rede BIONORTE, Universidade Federal do Maranhão (UFMA), São Luís - MA, Brasil

*helmaradiniz@hotmail.com

Resumo

A presença de enxofre em biodiesel causa problemas ao meio ambiente, ao motor e seus pertences. É importante para assegurar o desempenho e qualidade adequada aos combustíveis. Este trabalho teve como objetivo a realização de uma prospecção tecnológica, visando um mapeamento de patentes e artigos científicos sobre metodologia analítica para determinação/quantificação de enxofre em biodiesel e apresenta uma visão do estado atual de P&D de tecnologias nesta área de estudo. Uma pesquisa documental, exploratória de abordagem quantitativa realizando uma prospecção tecnológica de conteúdo de patentes e artigos consultados nos bancos de dados utilizando termos relacionados ao tema. Verificaram-se poucos trabalhos sobre o estudo realizado e que não possui nenhuma detenção dessa tecnologia, necessitando a realização de pesquisa nesse assunto e desenvolvimento de tecnologias mais baratas e eficientes.

Palavras-chave: metodologia; enxofre; biodiesel.

Abstract

The presence of sulfur in biodiesel causes problems to the environment, the engine and its belongings. It is important to ensure the performance and quality suitable for fuel. This study aimed to carry out a technological prospecting, targeting a patent mapping and scientific articles on analytical methodology for determination / quantification of sulfur in biodiesel and presents an overview of the current state of R & D of technologies in this field of study. Documentary research, exploratory quantitative approach making a technological prospecting patent content and articles

Re: Situação do artigo ID 978

Revista Geintec

sáb 15/07/2017 14:50

Para: Helmara Diniz <helmaradiniz@hotmail.com>;

Encontra-se com os revisores.
para
Equipe Geintec

Revista GEINTEC - Gestão, Inovação e Tecnologias

www.revistageintec.net

Associação Acadêmica de Propriedade Intelectual

www.ani.org.br

Em 14 de julho de 2017 14:43, Helmara Diniz <helmaradiniz@hotmail.com> escreveu:

Prezado editor,

Gostaria de saber sobre o andamento do artigo ID 978, METODOLOGIA ANALÍTICA PARA DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE EM BIODIESEL: UMA PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA.

Atenciosamente,

Helmara Diniz

Doutoranda em Biotecnologia

Universidade Federal do Maranhão - UFMA

Laboratório de Pesquisa em Química Analítica - LPQA

Fone: [+55 98 32728681](tel:+559832728681)



PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA: MONITORAMENTO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO ATRAVÉS DE MÉTODOS ELETROQUÍMICOS

TECHNOLOGICAL PROSPECT: MONITORING REACTION TRANSESTERIFICATION THROUGH ELECTROCHEMICAL METHODS

Leila Maria S. da Silva¹; Helmara Diniz C. Viégas²; Deracilde S. da Silva Granja³; Maria da Glória A. Bandeira⁴; Edmar Pereira Marques⁵; Aldaléa L. Brandes Marques⁶

¹ Doutoranda em Biodiversidade e Biotecnologia da Amazônia Legal-Rede BIONORTE, Universidade Federal do Maranhão (UFMA), São Luís-MA, Brasil

lleilamary@hotmail.com

² Doutoranda em Biodiversidade e Biotecnologia da Amazônia Legal-Rede BIONORTE, Universidade Federal do Maranhão (UFMA), São Luís-MA, Brasil

helmaradiniz@hotmail.com

³ Doutoranda em Biodiversidade e Biotecnologia da Amazônia Legal-Rede BIONORTE, Universidade Federal do Maranhão (UFMA), São Luís-MA, Brasil

cindy.g.f@hotmail.com

⁴ Departamento de Tecnologia Química-Universidade Federal do Maranhão – UFMA – São Luís-MA, Brasil

mgbani0@yahoo.com

⁵ Departamento de Química-Universidade Federal do Maranhão – UFMA – São Luís-MA, Brasil

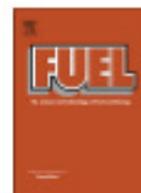
edmarmarques@superig.com.br

⁶ Departamento de Química-Universidade Federal do Maranhão – UFMA – São Luís-MA, Brasil

aldaleabrandes@hotmail.com

Resumo

O biodiesel é um recurso renovável que necessita de um eficiente controle de qualidade da matéria-prima e do produto para sua comercialização. Neste contexto, o monitoramento das etapas de transesterificação é uma questão importante para o controle de qualidade do biodiesel, uma vez que alguns contaminantes surgem a partir desta reação, dentre os contaminantes que podem afetar a qualidade do biodiesel, destaca-se o glicerol, pois sua presença pode trazer diversos inconvenientes, principalmente o aumento nas emissões de acroleína, que é uma substância altamente tóxica para saúde e o meio ambiente. Este trabalho tem como objetivo a busca de anterioridade do monitoramento da reação de transesterificação através de métodos eletroquímicos por estimativa do glicerol. A pesquisa foi desenvolvida através do mapeamento de patentes em diferentes bases de dados: INPI (Instituto Nacional de Propriedade Industrial), DERWENT (Derwent Innovations Index, EPO (European Patent Office) e WIPO (World Intellectual Property Organization). Observou-se que há poucos números de patentes nas bases



Full Length Article

A rapid and sensitive voltammetric determination of sulphur in biodiesel in samples no treated and treated with TMAH



H.D.C. Viégas^{a,*}, J.M.S. Almeida^a, C.A. Lacerda^a, J.B. Silva^b, A.L.B. Marques^c, E.P. Marques^{a,*}

^aDepartment of Chemical (LAPQ/NEPE), Federal University of Maranhão, Brazil

^bParnaíba Campus, Federal Institute of Piauí (IFPI), Brazil

^cDepartment of Chemical Technology (LAPQ/NEPE), Federal University of Maranhão, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 January 2017

Received in revised form 9 April 2017

Accepted 11 April 2017

Keywords:

SW-AdCSV

Glassy carbon

Mercury-film

TMAH

Biodiesel

ABSTRACT

The control of environmental pollution has demanded increasingly determination of sulphur in a variety of matrices. Different analytical methods have been developed for the determination of this analyte in biodiesel fuel using various analytical techniques, including spectroanalytic and chromatographic methods. In this work a square-wave cathodic adsorptive stripping voltammetric (SW-AdCSV) procedure is proposed for the determination of sulphur in biodiesel, using a glassy carbon electrode modified with mercury-film (MFE). A buffer solution containing sodium acetate 1.4 mol L^{-1} and acetic acid 2% was used as supporting electrolyte in two different media (methanol and propanol). The voltammetric measurements were performed adding 70 μL of biodiesel sample previously treated with tetramethylammonium hydroxide (TMAH) to the supporting electrolyte. The method showed good linearity ($r = 0.998$) in the determination of sulphur in biodiesel (medium-concentration of $2.68 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ ($1.07 \times 10^{-2} \text{ mg kg}^{-1}$) for a confidential level of 95%. Low values of limit of detection-LOD ($3.29 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ ($1.32 \times 10^{-5} \text{ mg kg}^{-1}$) and limit of quantification-LOQ ($1.10 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ ($4.40 \times 10^{-5} \text{ mg kg}^{-1}$) indicate a good sensitivity of the method. A validation of the procedure was carried out by comparing this procedure with the results obtained by an official method, using the same sample, through Teste-t of Student (confidence level of 95%). These results indicated that both methods are statistically equivalent, thus demonstrating the feasibility of the new method.

© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Biodiesel has appeared as a promising alternative renewable energy [1] due to its advantages over the diesel oil as it is not toxic and is obtained from renewable sources, as well as better quality of emissions during the combustion process. Biodiesel is one example of alternative fuel which can be used in diesel engines in a 20% mix without any modification [2].

It provides greater lubricity than mineral diesel fuel, so it has been observed reduction in wear of the engine moving parts. It has higher burning efficiency, significantly reducing the deposition of residue on internal engine parts [3]. The emissions become lower, besides the biofuel improving the lubricity lost in removing sulphur to comply with new diesel fuel regulations [4]. Sulphur limits in conventional diesel fuel have been lowered from

500 ppm to less than 15 ppm in the U.S. and less than 10 ppm in Germany and other EU countries. Measurements of sulphur and other metals in biodiesel are important to ensure adequate performance of the fuel [5].

Although biodiesel has several environmental and safety advantages, biodiesel produced from soybeans and other oil seeds is less resistant to oxidation than a typical diesel oil, unless it is treated with additives. Biodiesel quality control is very important for commercialization and market acceptance, since the contaminants can lead to operational or environmental problems. Biodiesel is regarded as a clean fuel, while diesel due to sulphur content can cause damage to flora, fauna, human beings and the operation of the engines [6].

Besides being a typical catalyst poison and therefore affecting catalytic converters, sulphur is an undesired element in any fuel due to the corrosive action of its compounds and the formation of toxic gases occurring during combustion product [7].

Sulphur is present in biodiesel at very low amounts [3]. The maximum limit permitted of sulphur in biodiesel is 10 mg kg^{-1} (10 ppm) according to the specification contained in the Technical

* Corresponding authors at: Av. dos Portugueses, 1966, Bacanga, CEP 65080-805 São Luís, MA, Brazil

E-mail addresses: helmaradiniz@hotmail.com (H.D.C. Viégas), edpemarques@ig-mail.com (E.P. Marques).



CERTIFICADO

Certificamos que **Helmara Diniz Costa Viégas** participou do **XXI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica**, realizado nos dias 17/04/2017 a 21/04/2017, no Hotel Holiday Inn, em Natal, RN.

Natal (RN), 17 de Abril de 2017.

Dr. Carlos Alberto Martinez-Muñiz
Presidente, Comitê Organizador
XXI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica

Dr. Lauro Tatsuo Kubota
Presidente, Comissão Científica
XXI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica

Patrocinadores





CERTIFICADO

Certificamos que **H. D. C. Viégas, I. A. R. B. Dias, P. Cervini, L. M. S. Silva, E. T. Cavalheiro, A. L. B. Marques e E. P. Marques**, apresentou(aram) o trabalho "Aplicação Eletroanalítica de hexacianoferrato de Cobalto para determinação de fósforo em Biodiesel" na modalidade PÔSTER no **XXI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica**, realizado de 17/04/2017 a 21/04/2017, no Hotel Holiday Inn, em Natal, RN.

Natal (RN), 17 de Abril de 2017.


 Dr. Carlos Alberto Martinez-Huitle
 Presidente, Comitê Organizador
 XXI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica


 Dr. Lauro Tatsuo Kybota
 Presidente, Comissão Científica
 XXI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica

Patrocinado





CERTIFICADO

Certificamos que **J. R. N. Santos, D. S. S. Viégas, H. D. C. Viégas, A. L. B. Marques e E. P. Marques**, apresentou(aram) o trabalho "Complexo Níquel(II)-Fenantrolina Suportado em Óxido de Grafeno Reduzido para a Eletro-oxidação de Etanol" na modalidade PÔSTER no **XXI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica**, realizado de 17/04/2017 a 21/04/2017, no Hotel Holiday Inn, em Natal, RN.

Natal (RN), 17 de Abril de 2017.



 Dr. Carlos Alberto Martinez-Flustre
 Presidente, Comitê Organizador
 XXI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica



 Dr. Lauro Tatsuo Kubota
 Presidente, Comissão Científica
 XXI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica

Patrocinado por:





Artigo

DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO EM BIODIESEL: Uma prospecção tecnológica

Viégas, H. D. C.*; da Silva, L. M. S.; Firmo, W. da C. A.; de Menezes, L. C.; Marques, A. L. B.; Marques, E. P.

DETERMINATION OF PHOSPHORUS IN BIODIESEL: A technological prospect**Abstract**

The presence of phosphorus in biodiesel can potentiate the development of soaps and fatty acids, clogging the filters and forming deposits in the injectors of the engines. It is carried out by methodologies capable of measuring the lows of the species of interest, that is, analytical methods of high sensitivity. Thus, this prospection had as objective to seek a priority and present a vision on the scientific and technological development related to the electroanalytic methodology for the determination / quantification of phosphorus in biodiesel. A research was developed through the mapping of patents in different databases, as well as scientific authors. It was observed that there are few patent numbers in the databases researched and publications of scientific articles directed to the proposed theme, which shows a promising for applications in research, development and appropriation of technology.

Keywords: electroanalytical methodology; phosphor(us); biodiesel.

Resumo

A presença de fósforo em biodiesel pode potencializar o desenvolvimento de sabões e ácidos graxos, entupindo os filtros e formando depósitos nos injetores dos motores. Faz-se necessária a busca por metodologias capazes de medir níveis baixos das espécies de interesse, ou seja, métodos analíticos de alta sensibilidade. Assim, esta prospecção teve como objetivo buscar a anterioridade e apresentar uma visão sobre o desenvolvimento científico e tecnológico relacionado à metodologia eletroanalítica para a determinação/quantificação de fósforo em biodiesel. A pesquisa foi desenvolvida por meio do mapeamento de patentes em diferentes bases de dados, bem como artigos científicos. Observou-se que há poucos números de patentes nas bases pesquisadas e de publicações de artigos científicos direcionados ao tema proposto, o que mostra ser um assunto promissor para investimentos em pesquisa, desenvolvimento e apropriação de tecnologia.

Palavras-chave: biodiesel; fósforo; metodologia eletroanalítica.

*Universidade Federal do Maranhão, Laboratório de Pesquisa em Química Analítica, Av. dos Portugueses nº 1966, Bacanga - CEP 65080-805, São Luis - MA, Brasil.

*helmaradiniz@hotmail.com

[RVq] Agradecimento pela Submissão

Editoria da RVq <rvq@sbq.org.br>

quem 14/09/2017 17:04

Para:Sra Helmara Diniz Costa Viégas <helmaradiniz@hotmail.com>;

Sra Helmara Diniz Costa Viégas,

Agradecemos a submissão do seu manuscrito "DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO EM BIODIESEL: Uma prospecção tecnológica" para Revista Virtual de Química. Através da interface de administração do sistema, utilizado para a submissão, será possível acompanhar o progresso do documento dentro do processo editorial, bastando logar no sistema localizado em:

URL do Manuscrito:

<http://rvq-sub.s bq.org.br/index.php/rvq/author/submission/2355>

Login: helmaradiniz

Em caso de dúvidas, envie suas questões para este email. Agradecemos mais uma vez considerar nossa revista como meio de transmitir ao público seu trabalho.

Editoria da RVq

Revista Virtual de Química

Editoria RVq

Revista Virtual de Química

<http://rvq.s bq.org.br>