

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE METAIS EM BIODIESEL (B100), POR
VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO ANÓDICA USANDO ELETRODO DE
FILME DE MERCÚRIO EM MEIO ALCÓOLICO

Mestranda: Érica Vanessa Pereira Frazão
Orientadora: Profa. Dra. Aldaléa Lopes Brandes Marques
Co-orientador: Prof. Dr. Edmar Pereira Marques

São Luís
2010

ÉRICA VANESSA PEREIRA FRAZÃO

DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE METAIS EM BIODIESEL (B100), POR
VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO ANÓDICA USANDO ELETRODO DE
FILME DE MERCÚRIO EM MEIO ALCÓOLICO

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-graduação em Química da
Universidade Federal do Maranhão, para
obtenção do Título de Mestre em Química
Analítica.

Orientadora: Profª. Dra. Aldaléa Lopes
Brandes Marques

Co-orientador: Prof. Dr. Edmar Pereira
Marques

São Luís
2010

Frazão, Érica Vanessa Pereira

Determinação simultânea de metais em biodiesel (B100), por voltametria de redissolução anódica usando eletrodo de filme de mercúrio em meio alcoólico / Érica Vanessa Pereira Frazão. – 2010.

73f.

Impresso por computador (Fotocópia).

Orientadora: Aldaléa Lopes Brandes Marques.

Co-orientador: Prof. Dr. Edmar Pereira Marques.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-Graduação em Química, 2010.

1. Biodiesel – Voltametria de redissolução 2. Metais-traço
3. Determinação simultânea I. Título

CDU 543.552:665.75

ÉRICA VANESSA PEREIRA FRAZÃO

SIMULTÂNEA DE METAIS EM BIODIESEL, POR VOLTAMETRIA DE
REDISSOLUÇÃO ANÓDICA USANDO ELETRODO DE FILME DE MERCÚRIO
EM MEIO ALCÓOLICO

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-graduação em Química da
Universidade Federal do Maranhão, para
obtenção do Título de Mestre em Química
Analítica.

Aprovada em: 27 / abril / 2010

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Aldaléa Lopes Brandes Marques (orientadora)
Departamento de Tecnologia Química – UFMA

Prof. Dr. Cicero Wellington Brito Bezerra
Departamento de Química – UFMA

Prof. Dr. Nelson Ramos Stradiotto
Instituto de Química - UNESP

“Agora permanecem estas três coisas: a fé, a esperança e o amor; mas a maior de todas é o amor.” I Co 1:13

Dedico à Deus que permitiu que eu continuasse a minha caminhada com fé e perseverança.

Aos meus pais Elzanir e Bartolomeu pela total doação, exemplos de superação e pela fortaleza em que me transformaram.

As minhas irmãs Éllen e Andrêssa pelo incentivo e a companhia de sempre.

Ao meu marido Valdenilson Frazão pela sua imensurável paciência, tolerância, incentivo, dedicação infinita, amor e presença constante.

AGRADECIMENTO ESPECIAL

À Profa. Dra. Aldaléa Lopes Brandes Marques meu especial agradecimento, pela grande preocupação com meu crescimento profissional e principalmente pela atenção e carinho.

"Nosso maior desejo na vida é encontrar alguém que nos faça fazer o melhor que pudermos." Ralph Waldo Emerson

AGRADECIMENTOS

À Deus que é incomparável e inconfundível, na sua infinita bondade, compreendeu os meus anseios, me fez forte para atingir os meus objetivos, e o que seria de mim sem a fé que eu tenho nele..

À minha querida mãe Elzanir Santos Pereira, por ter me conduzido e me ajudado nesta caminhada, a quem eu agradeço e declaro o meu amor puro e que, com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida.

A meu Pai, Bartolomeu Pinheiro Pereira, pela confiança, pela educação e apoio concedido. Te amo pai.

Às minhas irmãs Ellen Kíssina e Andressa Kelly, cada uma com sua contribuição especial, e ao meu cunhado Petson Tiller pelo apoio e atenção.

Ao meu marido Valdenilson Gomes Frazão, por seu amor declarado, dedicação, companheirismo e confiança, meu fiel agradecimento.

À Prof^ª. Dra. Aldaléa Lopes Brandes Marques, por seu apoio e inspiração no amadurecimento dos meus conhecimentos e conceitos que me levaram a execução e conclusão deste trabalho.

Ao prof. Dr. Edmar Pereira Marques pelo apoio.

Ao prof. Dr. Nelson Ramos Stradiotto pela ajuda e sugestões durante essa caminhada.

À minha amiga Lucy Rose pela admiração demonstrada e pela companhia nos momentos difíceis.

À Jethânia por suas orientações, companheirismo, compreensão e pelas palavras sábias de conforto.

À minha amiga Conceição pelo incentivo inicial e acompanhamento no decorrer desta caminhada.

Ao meu amigo Wendell pelas sugestões e acompanhamento durante este trabalho.

Meu especial agradecimento, a todos os companheiros do LPQA.

Às minhas amigas Ticiane, Joyse, Klemilda e Arine pelas palavras de incentivo.

À minha amiga e comadre Layza Michelle que tanto admiro e minha afilhada Sofia que amo.

À Luene e Iolândia por sempre estarem dispostas a ajudar.

Ao casal de amigos Ana Paula e Leonardo Paim pela ajuda e apoio durante essa jornada.

Aos Laboratórios LAPQAP pela amostra de biodiesel cedida.

Ao Laboratório NDCOM – Instituto de Química – Araraquara – SP, pelo suporte e por me receberem de braços abertos.

Ao CNPq pela bolsa.

A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho...

O meu sincero agradecimento e reconhecimento!!!

RESUMO

Voltametria de redissolução nos modos pulso diferencial e onda quadrada, usando eletrodos de filme de mercúrio, preparados no modo *ex-situ* e *in-situ*, mostraram um desempenho analítico adequado e foram empregadas para o desenvolvimento de um procedimento de análise de Biodiesel. As amostras foram simplesmente diluídas em uma solução de ácido acético em metanol para uma concentração final de $3,3 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ (v / v), a fim de transformar os analitos para sua forma inorgânica. O eletrólito suporte foi escolhido entre vários ($\text{LiCl } 1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ em meio etanólico e $\text{CH}_3\text{COONa } 1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{CH}_3\text{COOH } 2\%$ em meio metanólico), como eletrólito suporte, porque estas condições proporcionaram uma solubilidade adequada e melhor para o biodiesel. O eletrólito suporte foi preparado através do ajuste de pH de uma solução de ácido acético 2% em metanol com NaOH ($2,0 \text{ mol L}^{-1}$) para um valor final de 4,5. Após de vários experimentos voltamétricos, na ausência e presença de alíquotas crescentes de biodiesel e soluções padrões mistas dos íons metálicos, as condições ideais para a determinação simultânea de metais pelas técnicas voltamétricas foram as seguintes: E_{dep} : -1,0 V; t_{dep} : 160s; E_{final} : 0,1 V; amplitude de 75 mV, frequência: 20 Hz. Os voltamogramas e suas correspondentes curvas padrão indicaram que o procedimento para a determinação simultânea é viável. Os resultados obtidos indicam que a voltametria de redissolução anódica no modo de onda quadrada (SWV) apresentou resultados extremamente úteis e mais sensíveis do que os resultados obtidos no modo de pulso diferencial, para medidas simultâneas dos metais traço em B100, no nível nanomolar. A voltametria de redissolução no modo de varredura linear não apresentou sensibilidade suficiente nas condições estudadas. Os experimentos realizados pela adição sucessiva de alíquotas de uma solução padrão mista dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} ($1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), proporcionaram uma resposta linear da corrente de pico com a concentração dos metais (coeficiente de correlação para chumbo e cobre foram, respectivamente, 0,996 e 0,997 (EFM preparado *ex-situ*) e 0,996, 0,990 e 0,990 (EFM preparado *in-situ* para os metais chumbo, cobre e cádmio). Cada amostra de biodiesel foi analisada em triplicata. O novo método proposto mostrou resultados muito bons referente a avaliação estatística, no intervalo de confiança de 95%.

Palavras-chave: Biodiesel, Metais-traço, Determinação simultânea, Voltametria de redissolução.

ABSTRACT

Diferential pulse and square wave anodic stripping voltammetry at the mercury film electrode, prepared in the *ex-situ* and *in-situ* modes, showed an adequate analytical performance and were employed for the development of a procedure for analysis of Biodiesel. Samples were simply diluted into a methanol solution to a final concentration of 0.33 mol L⁻¹ (v/v) acetic acid in order to convert the analytes to their inorganic form. Supporting electrolyte was evaluated among several (1x10⁻² mol L⁻¹ LiCl, 5x10⁻² mol L⁻¹ H₂SO₄ in ethanol media and CH₃COONa 1x10⁻² mol L⁻¹ and CH₃COOH 2% in methanol media). 2% (3.3x10⁻¹ mol L⁻¹) acetic acid in methanol media was chosen, and the pH adjusted to a final value of 4.5 with NaOH (2.0 mol L⁻¹) due to its ability to provide adequate solubility for biodiesel. After several voltammetric experiments in the absence and presence of increasing aliquots of pure biodiesel and metal standard solution, the ideal set of voltammetric procedure for the simultaneous determination of metals was obtained as following: E_{dep}: -1.0 V; E_{final}: 0.1 V; t_{dep}: 160 s, amplitude: 75 mV, frequency: 20 Hz. Voltammograms and their corresponding standard curves indicated that the procedure for simultaneous determination is viable. The results obtained indicated that anodic stripping voltammetry in the square-wave mode (SVSW) shown extremely useful and more sensitive results than pulse diferential mode for simultaneous measurements of metal trace in B100 at nanomolar level. On the other hand linear sweep stripping voltammetry did not presented sensitivity enough in the studied conditions. The experiments carried out by adding successive aliquots of a standard mixed solution of Pb, Cu and Cd (1x10⁻⁵ mol L⁻¹), provided a linear response between current and concentration of metals (correlation coefficient for lead and copper were respectively 0.996 and 0.997 (EFM prepared *ex-situ*) and 0.996, 0.990 and 0.990 (EFM prepared *in-situ*) for lead, copper and cadmium metals). Each sample of biodiesel was analyzed in triplicate. *In-situ* and *ex-situ* mercury film electrodes were evaluated showing both appropriate analytical performance. The procedures showed very good results of statistical evaluation for a 95% of confidence level.

Keyword: Biodiesel, Trace metals, Simultaneous determination, Stripping voltammetry.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: Célula eletroquímica convencional composta por um sistema de três eletrodos (trabalho, auxiliar e referência) utilizada nos experimentos de voltametria.....30
- Figura 2: Voltamogramas de Redissolução Anódica, no modo diferencial de pulso com EFM ex-situ, para a determinação simultânea dos metais Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} em diferentes composições percentuais (meio reacional) de ácido acético em metanol (v/v): a) 1%; b) 2%; c) 3%; d) 4% e e) 5%. Condições experimentais: Eletrólito suporte: (pH*=4,5); [Metais] = 5×10^{-8} mol L⁻¹; $t_{pré}$ = 160 s; E_{dep} = -0,9V; v = 20 mV s⁻¹; A = 75 mV.....43
- Figura 3: Estudo do pH (Voltametria de Redissolução Anódica no modo Pulso diferencial) para a determinação simultânea dos metais Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} . Condições experimentais: Eletrólito suporte: [Metais] = 4×10^{-8} mol L⁻¹; $t_{pré}$ = 160 s; E_{dep} = -0,9V; v = 20 mV s⁻¹; A = 75 mV.....43
- Figura 4: Estudo do tempo de pré concentração (Voltametria de Redissolução Anódica no modo Diferencial de Pulso) para a determinação simultânea dos metais Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} . Condições experimentais: Eletrólito suporte: pH*=4,5; [Metais] = 4×10^{-8} mol L⁻¹; E_{dep} = -0,9V; v = 20 mV s⁻¹; A = 75 mV.....44
- Figura 5: Estudo da velocidade de varredura (Voltametria de Redissolução Anódica no modo Diferencial de Pulso) para a determinação simultânea dos metais Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} . Condições experimentais: Eletrólito suporte: pH*=4,5; [Metais] = 4×10^{-8} mol L⁻¹; E_{dep} = -0,9V; $T_{pré}$ = 160 s; A = 75 mV.....46
- Figura 6: Estudo da amplitude de pulso (Voltametria de Redissolução Anódica no modo Diferencial de Pulso) para a determinação simultânea dos metais Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} . Condições experimentais: Eletrólito suporte: pH*=4,5; [Metais] = 4×10^{-8} mol L⁻¹; E_{dep} = -0,9V; $T_{pré}$ = 160 s; v = 20 mV s⁻¹; A = 75 mV.....47
- Figura 7: Estudo da frequência (Voltametria de Redissolução Anódica no modo Onda Quadrada) para a determinação simultânea dos metais Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} . Condições experimentais: Eletrólito suporte: pH*=4,5; [Metais] = 4×10^{-8} mol L⁻¹; E_{dep} = -0,9 V; $T_{pré}$ = 160 s; v = 20 mV s⁻¹; A = 75mV s⁻¹.48
- Figura 8: Resposta voltamétrica (Voltametria de Redissolução Anódica no modo varredura linear) na determinação simultânea dos metais Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} . [Metais] (a) 0,0 (amostra); (b) 1×10^{-7} (c) 2×10^{-7} , (d) 3×10^{-7} e (e) 4×10^{-7} . Condições experimentais: Eletrólito suporte: pH*=4,5; E_{dep} = -0,9 V; $T_{pré}$ = 160 s; v = 20 mV s⁻¹; A = 75 mV.....51
- Figura 9: (A) Resposta voltamétrica (Voltametria de Redissolução Anódica no modo diferencial de pulso) na determinação simultânea dos metais Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} . Condições experimentais: pH*=4,5; [Metais]: (a) 0,0 (amostra); (b) 1×10^{-8} (c) 2×10^{-8} , (d) 3×10^{-8} , (e) 4×10^{-8} , (f) 5×10^{-8} . E_{dep} = -0,9 V; $T_{pré}$ = 160 s; v = 20 mV s⁻¹; A = 75 mV. (B) Curvas analíticas. Dados retirados de (A).....53

Figura 10: (A) Resposta voltamétrica (Voltametria de Redissolução Anódica no modo onda quadrada) na determinação simultânea dos metais Cd^{2+} , Pb^{+2} e Cu^{2+} . Condições experimentais: $\text{pH}^* = 4,5$ (eletrólito suporte); [Metais]: (a) 0,0 (amostra); (b) 1×10^{-8} (c) 2×10^{-8} , (d) 3×10^{-8} , (e) 4×10^{-8} , (f) 5×10^{-8} . $E_{\text{dep}} = -0,9 \text{ V}$; $T_{\text{pré}} = 160 \text{ s}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; $A = 75 \text{ mV}$; $F = 20 \text{ Hz}$. (B) Curvas analíticas. Dados retirados de (A).....54

Figura 11: Resposta voltamétrica (Voltametria de Redissolução Anódica no modo varredura linear) na determinação simultânea dos metais Cd^{2+} , Pb^{+2} e Cu^{2+} utilizando EFM preparado de forma *in-situ*. [Metais] (a) 0,0 (amostra); (b) 1×10^{-7} (c) 2×10^{-7} , (d) 3×10^{-7} e (e) 4×10^{-7} . Condições experimentais: $\text{pH}^* = 4,5$; $E_{\text{dep}} = -0,9 \text{ V}$; $T_{\text{pré}} = 160 \text{ s}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; $A = 75 \text{ mV}$57

Figura 12: (A) Resposta voltamétrica (Voltametria de Redissolução Anódica no modo pulso diferencial) na determinação simultânea dos metais Cd^{2+} , Pb^{+2} e Cu^{2+} . Condições experimentais: $\text{pH}^* = 4,5$ (eletrólito suporte); [Metais]: (a) 0,0 (amostra); (b) 1×10^{-8} (c) 2×10^{-8} , (d) 3×10^{-8} , (e) 4×10^{-8} , (f) 5×10^{-8} . $E_{\text{dep}} = -0,9 \text{ V}$; $T_{\text{pré}} = 160 \text{ s}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; $A = 75 \text{ mV}$. (B) Curvas analíticas. Dados retirados de (A).....58

Figura 13: (A) Resposta voltamétrica (Voltametria de Redissolução Anódica no modo onda quadrada) na determinação simultânea dos metais Cd^{2+} , Pb^{+2} e Cu^{2+} . Condições experimentais: $\text{pH}^* = 4,5$ (eletrólito suporte); [Metais]: (a) 0,0 (amostra); (b) 1×10^{-8} (c) 2×10^{-8} , (d) 3×10^{-8} , (e) 4×10^{-8} , (f) 5×10^{-8} . $E_{\text{dep}} = -0,9 \text{ V}$; $T_{\text{pré}} = 160 \text{ s}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; $A = 75 \text{ mV}$; $F = 20 \text{ Hz}$. (B) Curvas analíticas. Dados retirados de (A).....59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Condições experimentais definidas através da técnica ASV usando o EFM como eletrodo de trabalho.....	49
Tabela 2. Dados das concentrações de Pb^{2+} e Cu^{2+} em amostras de Biodiesel obtidos por Voltametria de Redissolução no modo diferencial de pulso e onda quadrada.....	56
Tabela 3. Dados das concentrações de Pb^{2+} e Cu^{2+} em amostras de Biodiesel obtidos por Voltametria de Redissolução no modo diferencial de pulso e onda quadrada.....	60
Tabela 4: Dados comparativos das análises voltamétricas, com EFM preparado <i>ex-situ</i> e <i>in-situ</i> , de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} por ASV obtidos no presente trabalho.....	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP – Agência Nacional do Petróleo

ASV – Voltametria de Redissolução Anódica

AAS – Espectrofotometria de Absorção Atômica

ASVd - Voltametria de Redissolução Adsorbtiva

CV – Coeficiente de Variação

DPR – Desvio Padrão Relativo

DPV – Voltametria por Diferencial de Pulso

EFM – Eletrodo de Filme de Mercúrio

FAAS – Espectrometria de Absorção Atômica em Chama

GFAAS – Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite

GHAAS – Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidretos

LAPQAP – Laboratório de Pesquisa em Química Analítica de Petróleo e Biocombustíveis

LD – Limite de detecção

LQ – Limite de quantificação

LSV - Voltametria por Varredura Linear

S – Desvio Padrão

SWV - Voltametria por Onda Quadrada

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 Metais.....	16
1.1.1 Cádmio.....	17
1.1.2 Chumbo.....	17
1.1.3 Cobre.....	18
1.2 Biodiesel	18
1.3 Metais em Biodiesel	20
1.4 Metodologia para Metais em Biodiesel.....	21
1.4.1 Métodos voltamétricos.....	21
1.4.2. Eletrodo de filme de mercúrio (EFM)	21
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	23
2.1 Metodologia para Determinação de Metais em Combustível.....	23
3 OBJETIVOS	28
3.1 Geral	28
3.2 Específicos	28
4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	29
4.1 Equipamentos, Materiais e Acessórios	29
4.1.1 Sistema eletroquímico	29
4.1.2 pH-metro	29
4.1.3 Célula eletroquímica e eletrodos	29
4.1.3.1 Eletrodo de trabalho	30
4.1.4 Banho de ultrassom	31
4.2 Reagentes e Soluções	31
4.2.1 Solução de eletrólito suporte	32
4.2.2 Solução padrão de metais	32
4.2.3 Solução padrão de mercúrio	32
4.2.4 Solução de cloreto de lítio	32
4.2.5 Gás nitrogênio	33
4.3 Procedimentos e Medidas Experimentais	33
4.3.1 Limpeza dos materiais	33
4.3.2 Aquisição e armazenamento das amostras de biodiesel	33
4.3.3 Pré-tratamento da superfície do eletrodo de carbono vítreo	34

4.3.4	Preparação do EFM	34
	a) <i>Ex-situ</i>	34
	b) <i>In-situ</i>	35
4.3.5	Composição do meio reacional	35
4.3.6	Otimização das condições experimentais	35
4.3.7	Determinação simultânea dos metais Cd ²⁺ , Pb ²⁺ e Cu ²⁺ em amostras de biodiesel utilizando ASV pelos modos Varredura Linear, Diferencial de Pulso e Onda Quadrada.....	37
4.3.7.1	Validação dos métodos eletroanalíticos.....	38
	a) Linearidade.....	38
	b) Sensibilidade	38
	c) Precisão	39
	d) Repetitividade	40
	e) Reprodutibilidade	40
	f) Limite de detecção	41
	g) Limite de quantificação	41
	h) Exatidão (recuperação)	42
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1	Determinação da concentração de Cd²⁺, Pb²⁺ e Cu²⁺ em amostras de biodiesel (B100)	49
5.1.1	Curvas Analíticas obtidas com EFM preparado no modo <i>ex-situ</i>	50
5.1.1.1	Voltametria de Varredura Linear	51
5.1.1.2	Voltametria de Diferencial de Pulso	52
5.1.1.3	Voltametria de Onda Quadrada	53
5.1.1.4	Avaliação estatística dos resultados	55
5.1.2	Respostas obtidas com EFM <i>in-situ</i>	56
5.1.3	Avaliação estatística dos resultados	56
6	CONCLUSÃO	62
7	TRABALHOS FUTUROS	63
8	REFERÊNCIAS.....	64

1 INTRODUÇÃO

Com o crescente esgotamento das fontes de petróleo, o uso de fontes alternativas de energia torna-se essencial e o biodiesel tem revelado ser uma fonte promissora de energia renovável [FUKUDA *et al*, 2001; JANAUN e ELLIS, 2010], porque o seu uso como combustível alternativo apresenta muitas vantagens: é uma fonte renovável de energia, tem eficiência energética, substitui o diesel [KNOTHE, 2010] como combustível derivado de petróleo, reduz as emissões de gases do aquecimento global, entre outras vantagens ecológicas [TYSON, 2005]. Em países tropicais, com grandes áreas territoriais como o Brasil, o cultivo das fontes de óleo vegetal para produzir biodiesel também pode contribuir efetivamente para o crescimento da economia, além de impedir o êxodo rural [PINTO *et al*, 2005].

Apesar do crescente e significativo avanço tecnológico desde que o Programa Brasileiro de Biodiesel foi lançado, está claro que muito ainda precisa ser feito para transformar o biodiesel em um produto realmente sustentável [DABDOUB *et al*, 2009].

A garantia da qualidade do Biodiesel, antes de ser adicionado ao Diesel, é um dos assuntos mais relevantes e recentes. E o principal foco do Programa de Biodiesel no Brasil envolve entre outros aspectos, a qualidade do produto. Inicialmente, as características e propriedades que determinavam os padrões de qualidade do Biodiesel envolviam parâmetros, baseados apenas em normas da Alemanha (DIN) e dos Estados Unidos (ASTM). O uso destas especificações estrangeiras distintas mostrou dificuldades para a definição de padrão de qualidade brasileiro.

Por ser uma matriz considerada complexa, o biodiesel tem recebido muita atenção quanto ao desenvolvimento de estudos de caracterização e de novos procedimentos analíticos para avaliar a qualidade e a performance deste novo combustível [MONTEIRO *et al*, 2008]. Apesar dos esforços da ANP, por diversas razões, a nova Portaria em vigência [ANP, 2003] ainda não contempla todos os parâmetros que envolvem a qualidade do Biodiesel.

A presença de luz, alta temperatura, metais, material de containers e outros materiais estranhos podem também afetar a qualidade do biodiesel promovendo, principalmente, sua oxidação [MONTEIRO *et al*, 2008]. Oxidação do biodiesel leva a uma variedade de espécies, incluindo ácidos graxos e aldeídos de cadeias menores, assim como outras espécies de alto peso molecular através da polimerização oxidativa. Os níveis das várias espécies de metais presentes no Biodiesel são responsáveis pela sua qualidade, sendo o

interesse crescente dos pesquisadores pelo desenvolvimento de metodologias e estudos envolvendo a especificação do Biodiesel, um assunto considerado muito relevante, atualmente.

A composição química dos diferentes tipos de óleos tem sido objeto de revisões na literatura [MA e HANNA, 1999; DABDOUB, 2009; HASS *et al*, 2006] podendo servir de base para uma análise preliminar sobre a viabilidade ou não do seu uso como matéria-prima para a produção de um biodiesel que atenda completamente as especificações de qualidade [ASTM D6751, 2002; ASTM PS 121, 1999; EN 14214, 2003; DIN V51606, 1994; ANP, 2008].

Devido à complexidade das matrizes, várias estratégias também devem ser avaliadas quanto ao melhor e mais adequado meio para realizar as medidas. Nos estudos envolvendo procedimentos analíticos, tratamento das amostras muitas vezes pode ser necessário, antes das análises químicas, entretanto, o uso de procedimentos mais simples e que alterem menos as características da amostra são muito importantes, como é o caso da diluição da amostra em um eletrólito adequado ou o uso de microemulsões envolvendo a própria amostra [AUCÉLIO *et al*, 2004].

A determinação de metais em biodiesel passou a ter maior importância, principalmente, em países tropicais onde a umidade pode influenciar na sua oxidação. A introdução de metais pode ocorrer também a partir do material dos tanques e containers durante o período de armazenamento. Metais de transição têm habilidade de catalisar a oxidação do biodiesel e a análise destes elementos é, portanto, um aspecto relevante nos estudos sobre a estabilidade do biodiesel.

1.1 Metais

A expressão “metais pesados”, mesmo sendo comumente usada, não é muito bem definida. Devido a concentração, outras denominações têm sido consideradas como mais adequadas, tais como, “metais-traço, elementos-traço, microelementos”, entre outros. Metal pesado tem sido conceituado como o grupo de elementos que ocorre em sistemas naturais em pequenas concentrações e apresentam densidade igual ou acima de 5g/cm^3 [ADRIANO, 1986].

Neste trabalho, três metais (cádmio, chumbo e cobre) são estudados, utilizando procedimentos eletroanalíticos para suas determinações, em nível de traços em biodiesel.

1.1.1 Cádmio

Dentre os metais de maior preocupação ambiental, o cádmio (Cd^{2+}) destaca-se pela sua alta toxicidade e uso tecnológico crescente. Pode ser absorvido por via respiratória e intestinal. Este metal apresenta também dificuldades de eliminação sendo ainda assim excretado pelos rins onde pode ser acumulado. Toxicidade ao nível dos rins, neurológico e gastrointestinal são os principais sintomas associados à exposição excessiva a este metal pesado. O alto grau de toxicidade pode causar náuseas, vômitos, diarreia, anemia, enfisema pulmonar e câncer [FERREIRA *et al*, 2005].

1.1.2 Chumbo

Dentre os metais, o chumbo (Pb^{2+}) é um dos contaminantes ambientais mais comuns, possuindo efeitos extremamente tóxicos e nenhuma função fisiológica já identificada no organismo [MOREIRA *et al*, 2002]. Este metal afeta praticamente todos os órgãos e sistemas do corpo humano, causando danos crônicos, tais como hematológicos e neurológicos, em níveis antes considerados seguros [TSALEV *et al*, 1985]. O chumbo é um metal acumulativo e uma de suas principais vias de absorção é o trato gastrointestinal, onde é absorvido, em média, 10 % do chumbo ingerido [ATSDR, 1999]. A absorção do chumbo é influenciada pelas variações individuais fisiológicas e patológicas, entre outras. A deficiência de nutrientes como cálcio, ferro, fósforo e proteínas aumentam a absorção do chumbo [GOYER, 1991].

1.1.3 Cobre

O cobre (Cu^{2+}) é um elemento essencial, mas é também tóxico em concentrações elevadas, entretanto a intoxicação por Cu é muito rara. Estudos comprovaram que consumir cobre em uma quantidade adequada durante a gravidez é importante para o bom desenvolvimento cerebral do bebê [PORTAMAN, 1970]. A ingestão de altas doses pode acarretar, no homem, irritação e corrosão da mucosa, problemas hepáticos, renais, irritação do sistema nervoso e depressão, além da chamada “doença de Wilson” que é causada pelo acúmulo de Cu^{+2} nos tecidos [SKURIKIN, 1989].

1.2 Biodiesel

O termo "biodiesel" define um combustível composto de mono alquil-ésteres de ácidos graxos de cadeia longa derivados de óleos vegetais ou gorduras animais [KNOTHE, 2010] conforme especificação da ANP (Art. 2º da Resolução 07/2008) e normas ASTM D6751 e EN 14214 [ALMEIDA, 2004] para Biodiesel.

Para o Biodiesel presente no diesel, a Resolução brasileira (ANP 07/2008) considera a mistura óleo diesel/biodiesel como BX (combustível comercial composto de (100-X)% em volume de óleo diesel) onde X é o percentual (%) em volume do biodiesel. Por outro lado, a ANP recentemente (17/12/09) publicou a nova resolução Nº 42/2009 que apresenta as novas especificações para o óleo diesel. Entre as mudanças, destaca-se a nomenclatura de "óleo diesel A" para óleo diesel puro sem adição de biodiesel e óleo diesel B para óleo diesel com adição de biodiesel, no teor especificado pela legislação vigente para Biodiesel.

Este combustível é obtido a partir de um óleo ou gordura por uma reação de transesterificação com glicerol como co-produto. Quando o biodiesel é produzido com metanol como componente álcool, os átomos de carbono no biodiesel são a cerca de 95%. A razão é que o metanol, embora possa ser obtido a partir de recursos renováveis, é mais comumente derivado de gás natural não-renovável. No caso dos ésteres etílicos, o biodiesel (B100) é completamente considerado biocombustível porque o etanol é proveniente de recursos renováveis tais como: cana de açúcar e milho.

Biodiesel pode ser empregado na substituição total ou parcial do diesel de petróleo em motores de ignição por compressão interna (motores de ciclo de diesel), é simples

de ser usado, é biodegradável, não tóxico e essencialmente livre de compostos sulfurados e aromáticos [PARENTE, 2003; MOURA, 2008]. Além disso, o biodiesel é um ótimo lubrificante e pode aumentar a vida útil do motor. Devido ao seu baixo risco de explosão, é facilmente transportado e armazenado. Por estas razões o biodiesel é usado com êxito em países como Alemanha, França, Itália, Malásia, Argentina e Estados Unidos [SALVADOR *et al*, 2009] e, atualmente, é um dos principais programas de combustíveis alternativos no Brasil.

Em termos ambientais o biodiesel é altamente competitivo frente a alternativas para redução de poluição, pois não gera aumento nas emissões, visto que as oleaginosas absorvem o CO₂ enquanto crescem. Como vantagens econômicas têm-se o surgimento de um novo mercado, a possibilidade da redução das importações de petróleo e diesel refinado, maior base tributária, agregação de valores as matérias primas (oleaginosas, cana de açúcar), entre outros.

O aproveitamento energético de óleos vegetais e a produção de biodiesel são também benéficos para a sociedade, pois gera postos de trabalho, especialmente no setor primário. Como desvantagens, podemos mencionar problemas na injeção do combustível ocasionada pela maior viscosidade do biodiesel em relação ao diesel mineral e também uma das maiores dificuldades para sua implementação é o preço do óleo diesel mineral, que apresenta um valor muito baixo em relação aos outros derivados do petróleo [SALVADOR *et al*, 2009]. Muito se tem falado a respeito do biodiesel como fonte renovável de energia. No Brasil, essa realidade só é possível graças às suas vantagens agrícolas, o que inclui, temperaturas agradáveis, bons índices de chuva, alta disponibilidade hídrica, e etc. Isso facilita a plantação de espécies oleaginosas utilizadas no processo de fabricação do biodiesel, como babaçu do norte, a soja, o girassol, a mamona, o amendoim, e tantas outras. Entretanto, a implantação do bicomcombustível no mercado brasileiro pode acarretar uma série de problemas. A agricultura passará a valorizar ainda mais esses produtos, deixando de lado plantas essenciais para a produção de alimentos. Além disso, há um grande risco do desmatamento tomar uma proporção ainda maior, já que para a plantação de plantas bioenergéticas, o agricultor necessita de uma maior disponibilidade de terras. Se o consumo mundial for em larga escala, serão necessárias plantações em grandes áreas agrícolas. Em países que não fiscalizam adequadamente seus recursos florestais, poderemos ter um alto grau de desmatamento de florestas para dar espaço para a plantação de grãos.

A estabilidade oxidativa, parâmetro para avaliação da qualidade de óleos, gorduras e biodiesel, não depende apenas da composição química, mas também da qualidade da matéria-prima, as condições a que foi submetido o produto durante o processamento e das

condições de estocagem. No caso do biodiesel, o grau de oxidação que é originado pelas condições de armazenamento, irá influenciar na potencialidade do combustível que por sua vez não terá homogeneidade na queima que está relacionada com o atraso de ignição para os motores de ignição por compressão [VASCONCELOS *et al*, 2007].

1.3 Metais em Biodiesel

Muitos metais, como cádmio, chumbo, cobre, vanádio, níquel, alumínio, ferro, cobalto, entre outros, podem estar presentes em várias matrizes, inclusive da indústria de combustíveis e biocombustíveis. Em grandes concentrações, estes metais podem afetar o processo e o sistema econômico dos combustíveis.

Metais de transição podem ocorrer no Biodiesel, principalmente, a partir dos materiais dos tanques e containers durante o transporte e armazenamento, os quais podem catalizar a oxidação do biodiesel. A análise destes elementos é, portanto, um aspecto relevante nos estudos sobre a estabilidade do biodiesel. [SARIN *et al*, 2009; DUNN, 2005; XIN *et al*, 2008; KNOTHE, 2007; BOUAID *et al*, 2009; McCORMICK *et al*, 2007; HASEEB *et al*, 2010; JANAUN e ELLIS, 2010].

A determinação desses elementos é, portanto, um assunto de grande interesse, tanto pela relevância ambiental por considerar as emissões veiculares, como também por ser uma das fontes mais comuns de metais traços no ambiente. Por outro lado, a reatividade desses elementos está também ligada à qualidade dos combustíveis. Adicionalmente, a presença de metais traços em combustíveis é normalmente indesejável, pelo fato deles estarem, provavelmente, relacionados com a decomposição e o pouco desempenho do combustível, levando à corrosão do motor e formação de precipitados [SILVA, 2004].

O estudo de determinação de metais em biodiesel passa a ter maior importância, principalmente, em países tropicais onde a umidade é alta.

1.4. Metodologia para Metais em Biodiesel

1.4.1 Métodos Voltamétricos

A Voltametria, principalmente, a Voltametria de Redissolução [BENTO, 2004; RODRIGUES, 1998; TONIETTO, 2006] nos seus diversos modos, é uma das técnicas eletroanalíticas mais aplicadas a diversos tipos de matrizes. Atualmente, diferentes tipos de eletrodos e estratégias são aplicados com sucesso, fazendo as técnicas muito competitivas, destacando-se a rapidez, simplicidade, detectibilidade e bons resultados de exatidão e precisão [RODRIGUES e FRAGA, 2001]. Uma das principais vantagens das técnicas eletroanalíticas, de um modo geral, é o fato das mesmas não necessitarem, muitas vezes, de pré-tratamento na maioria das matrizes analisadas [OLIVEIRA *et al*, 2002; FREITAS *et al*, 2009].

Apesar da importância dos métodos eletroanalíticos para determinação quantitativa de metais, principalmente utilizando técnicas de redissolução anódica, existe ainda um número relativamente pequeno de trabalhos sobre quantificação dos metais Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} em combustíveis [TRINDADE, 2009; GONÇALVES, 2008], principalmente, biocombustíveis [OLIVEIRA *et al*, 2008].

1.4.2 Eletrodo de filme de mercúrio (EFM)

O eletrodo de filme de mercúrio consiste em uma fina camada de mercúrio eletrodepositada em um eletrodo sólido convencional, como ouro, platina ou carbono vítreo. Este tipo de eletrodo oferece algumas vantagens, como uma elevada relação área superficial/volume, propiciando uma maior concentração de amálgama durante a etapa de deposição, apresentando elevada sensibilidade [MARTINIANO, 2009].

A modificação da superfície eletródica por inserção mecânica ou eletroquímica de substâncias químicas tem possibilitado uma maior eficiência nas etapas de pré-concentração de metais nos estudos de determinação destes por técnicas eletroanalíticas apresentando vantagens como a seletividade entre as espécies metálicas, diminuição de limites de detecção

e a possibilidade de análises *in-situ*. Assim, a modificação química nos eletrodos pode habilitá-los à determinação simultânea de várias espécies metálicas [FURTADO, 2007].

Eletrodos sólidos com a superfície modificada com filme de mercúrio são preparados pela deposição de mercúrio sobre carbono. Uma grande desvantagem desse tipo de eletrodo é que a distribuição do mercúrio na superfície do eletrodo de carbono vítreo não é uniforme, acarretando, desta forma, problemas com a reprodutibilidade da formação do filme [SILVA, 2004].

A aplicação de EFM produzidos na superfície do carbono vítreo para quantificar traços de metais pesados utilizando ASV é bastante difundida, seja para análise de solo, água e combustíveis [OTHMAN, 2003; MONTERROSO *et al*, 2004; SHERIGARA *et al*, 2007; DINÇKAYA *et al*, 2007].

O procedimento usual para a preparação do EFM ocorre através da redução da espécie Hg^{2+} para Hg^0 em um substrato condutor. No presente trabalho foi utilizado o eletrodo de carbono vítreo como substrato, cuja grande preferência deste suporte tem sido devido a sua inércia química e baixa porosidade.

Os EFMs são geralmente usados para ASV, pois potenciais mais positivos promovem a dissolução do filme, sendo esses tipos de eletrodos úteis quando uma detectibilidade maior é desejada, proporcionando baixos limites de detecção. A alta detectibilidade é atribuída ao fato de que apenas uma quantidade de mercúrio extremamente pequena é incorporada ao filme, resultando na formação de um amálgama muito concentrado em metais durante a etapa de deposição [RAMOS, 2002].

Este procedimento é aplicado para métodos onde os metais Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} são determinados simultaneamente em derivados de petróleo, álcool combustível e biodiesel e enxofre em gasolina.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Determinação de Metais em Biocombustíveis e Derivados de Petróleo

A literatura disponibiliza atualmente numerosos estudos sobre produção, análise e caracterização do Biodiesel [ENWEREMADU e MBARAWA, 2009; BASHA *et al*, 2009;

MA e HANNA, 1999; SHARMA *et al*, 2008; MEHER *et al*, 2006], porém, em relação a metodologias eletroanalíticas para determinação de metais, principalmente, metais de transição envolvendo essa matriz, existem poucos trabalhos. Entretanto, alguns trabalhos envolvendo técnicas eletroanalíticas e a determinação de metais em derivados de petróleo e combustíveis em geral, foram encontrados e são apresentados a seguir.

TAKEUCHI *et al*, em 2009, realizaram a determinação de cobre em amostras de álcool combustível por voltametria de redissolução anódica com um microeletrodo de ouro. Notou-se que o microeletrodo de Au poderia ser utilizado após a otimização das condições experimentais. As análises estatísticas mostraram uma linearidade de 0,05 a 1,0 mM e um limite de detecção de 22nM. O tempo de depósito e a etapa de detecção foi feita diretamente na amostra sem eletrólito suporte ou pré-tratamento. A técnica foi comparada com os obtidos por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS) havendo concordância entre os resultados na maioria das amostras.

FERREIRA e BARBEIRA, em 2009, propuseram um método para a determinação Voltamétrica de zinco em óleo lubrificante utilizando-se um eletrodo de gota pendente de mercúrio. O procedimento teve boa repetibilidade e erros relativamente pequenos, com um limite de detecção de 6 mg kg^{-1} , por apenas 30 s de tempo de deposição e os resultados foram comparados com o método ASTM D4951. Além disso, o método dispensa o uso de solventes tóxicos, reagentes de alta pureza, ou um aparelho sofisticado e é adequado para análises de rotina dos aditivos, bem como para óleos lubrificantes (sintético ou mineral), usados ou não.

MARTINIANO, em 2009, propuseram a validação de um método para determinação de metais em microemulsões de combustíveis por voltametria de redissolução. Este notou que mesmo com a baixa estabilidade do filme de mercúrio na superfície do eletrodo de carbono vítreo, apresentou boa resposta analítica para a determinação dos metais usando uma mistura de propanol, ácido nítrico concentrado e água ultrapurificada como eletrólito suporte e foram obtidos bons resultados estatísticos. As análises foram realizadas com e sem tratamento prévio das amostras (microemulsão) e com filme de mercúrio preparados na superfície do eletrodo nas formas *in-situ* e *ex-situ*. A melhor estabilidade foi observada para a forma *in-situ*, apresentando boa resposta analítica para a determinação simultânea de Pb^{2+} e Cu^{2+} .

TRINDADE *et al*, em 2009, propuseram a determinação de Arsênio em gasolina comum por espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (GHAAS). Cinco fatores (incluindo o fluxo de agente de redução, o fluxo de ácido, o fluxo da amostra, a

concentração redutora e concentração de ácido), em dois níveis (alto e baixo) foram utilizados na otimização. Os resultados foram comparados com aqueles determinados por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS) e foi obtido um intervalo de confiança de 95% (método de regressão). A GHAAS e GFAAS apresentaram sensibilidades em determinados níveis de arsênio de $0,02 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,08 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

CHAVES, em 2008, propuseram a determinação de elementos traço em emulsão de diesel e biodiesel por espectrometria de emissão atômica em chama e por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com introdução da amostra por vaporização eletrotérmica. Entretanto, a metodologia para determinação de Na e K com amostragem sob forma de microemulsões por FAAS mostrou ser simples, prática e sensível para as determinações em biodiesel, mas com relação à detectibilidade, a comparação direta entre os dois sistemas de introdução de amostras avaliados não foi possível, já que os sistemas de aquisição dos dados para aspiração contínua (AC) e aspiração discreta (AD) são diferentes.

CASTILHO e STRADIOTTO, em 2008, propuseram a determinação de íons potássio em biodiesel utilizando eletrodo modificado com hexacianoferrato de níquel por potenciometria. O eletrodo modificado exibiu uma resposta linear para aos íons de potássio na faixa de concentração de $4,0 \times 10^{-5}$ a $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, com um limite de detecção de $1,9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e uma inclinação de 53-55 mV. O método foi comparado com a fotometria de chama mostrando resultados semelhantes.

MATTOS *et al*, em 2008, propuseram uma metodologia para determinação de ferro em álcool combustível utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado com 1,10 fenantrolina / Nafion. Foi utilizada a voltamétrica de onda quadrada onde o tempo de acumulação foi de 5 minutos, a amplitude de pulso (E) igual a 100 mV e frequência (f) de 25 Hz. O eletrodo modificado de pasta de carbono apresentou dependência linear do sinal amperométrico com a concentração de ferro em uma faixa de trabalho de $6,0 \times 10^{-6}$ até $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, apresentando um coeficiente de correlação linear de 0,9884, limite de detecção de $2,4 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ($n = 3$) e sensibilidade de $4,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Foi utilizada a espectroscopia de absorção atômica chama como técnica comparativa.

OLIVEIRA, *et al* em 2008, realizaram a determinação de metais pesados em Biodiesel utilizando eletrodo de Au com eletrodeposição de filme de Bi. A amostra foi tratada com solução extratora de HCl/H₂O₂. Logo, concluíram que o emprego da voltametria de redissolução anódica através da formação de filmes de Bi sobre eletrodos semi-descartáveis, como os de Au feitos a partir de CD-R seriam muito sensível à identificação de metais, como Cd²⁺ e Pb²⁺ em baixas concentrações e a alta detectibilidade e seletividade proporcionada pela

técnica associada com processos de extração por ultrassom, possibilitam a determinação destes metais em amostras de biodiesel com baixos tempos de análise.

CARDOSO *et al*, em 2007, propuseram um método voltamétrico para a determinação de Cu^{2+} e Pb^{2+} em gasolina, usando uma solução de três componentes (gasolina: 1-propanol : água, 25:60:15 v/v/v). HNO_3 foi adicionado à solução para atuar como eletrólito suporte e permitir o uso de padrões inorgânicos para calibração, já que normalmente, nessa matriz, as espécies desses analitos estão presentes na forma metalo-orgânica. Uma varredura anódica foi utilizada para a determinação seqüencial de Cu^{2+} e Pb^{2+} . Na primeira varredura, a corrente relativa ao Cu^{2+} foi medida a +104 mV usando eletrodo de carbono vítreo (GCE) e, em uma segunda corrida, medindo o Pb^{2+} em -470 mV usando um filme de bismuto depositado na superfície do GCE. O método permitiu um limite de quantificação de $1,7 \times 10^{-9}$ mol L^{-1} de Cu e $1,4 \times 10^{-1}$ mol L^{-1} de Pb^{2+} que emprega um tempo de acumulação de 1500s.

TAKEUCHI *et al*, em 2007, propuseram o uso de eletrodo de pasta de carbono sólido à base de parafina modificado com sílica 2-aminotiazol organofuncionalizada para a determinação de cobre em álcool combustível por análise adsortiva de pulso diferencial. O método foi aplicado em amostras sem tratamento prévio e combina a alta capacidade de adsorção de Níquel apresentado pela sílica organofuncionalizada com 2-aminotiazol, com as propriedades eletroquímicas do complexo Ni-(DMG). Os parâmetros utilizados foram: tempo de pré-concentração de 20 min, intervalos de $7,5 \times 10^{-9}$ a $1,0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} com limite de detecção de $2,0 \times 10^{-9}$ mol L^{-1} . Os valores de recuperação obtidos foram entre 96,5 e 102,4% de níquel. Os resultados obtidos foram comparados com análises por espectroscopia de absorção atômica em forno de grafite, confirmando que não existem diferenças significativas entre os resultados obtidos pelos dois métodos. Estes resultados indicam que o eletrodo pode ser usado para a determinação de níquel em amostras comerciais de etanol combustível comercial.

BERGAMINI *et al*, em 2006, propuseram a determinação de chumbo em álcool combustível por voltametria de redissolução anódica utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado com resina de troca iônica Amberlite. O procedimento foi baseado em um pico de oxidação do analito observado em -0,53V (VS. Ag/AgCl) em solução de HCl. As melhores condições experimentais foram: 5% (m/m) de Amberlite IR 120 para a construção do eletrodo, solução de HCl 0,1 mol L^{-1} , velocidade de varredura de 10 mVs^{-1} , tempo de pré-concentração de 15 min e amplitude de pulso de 100mV. A resposta linear obtida e a concentração dos íons Pb^{2+} para o intervalo entre $9,9 \times 10^{-9}$ e $1,2 \times 10^{-6}$ mol L^{-1} e um limite de detecção de $7,2 \times 10^{-9}$ mol L^{-1} . Os valores de recuperação foram entre 96% e 102% foram obtidas em amostras enriquecidas com Pb^{2+} em níveis de 10^{-7} mol L^{-1} .

MUNÕZ, em 2006, propuseram o desenvolvimento de métodos eletroanalíticos (redissolução potenciométrica e voltamétrica) para a determinação de metais (mercúrio, cobre, chumbo e zinco) em combustíveis e derivados de Petróleo. Foi utilizado forno de microondas para a digestão das amostras e eletrodos de Au confeccionados a partir de CDs graváveis. As determinações dos metais mercúrio e cobre por redissolução potenciométrica apresentaram melhores limites de detecção que a voltametria de redissolução de onda quadrada. Para a determinação de chumbo e zinco os melhores resultados foram por voltametria de redissolução potenciométrica com EFM. Foi observado que durante as digestões houve perdas de mercúrio por volatilização, mas para os demais metais o uso da digestão foi vantajosa proporcionando melhores limites de detecção. Utilizou-se com sucesso um banho ultrassônico para a extração de cobre e chumbo. Os limites de detecção para cobre e chumbo, respectivamente foram de 23 e 67 ng g⁻¹ de óleo, com tempo de deposição de 15 minutos. O uso da ASV com eletrodo de Au possibilitou a determinação de cobre e chumbo em amostras álcool sem pré-tratamento. Os limites de detecção de 120 e 235 ng L⁻¹ para cobre e chumbo respectivamente com tempo de deposição de 15 minutos.

ALVES, *et al* em 2004, estudaram a determinação de sódio, potássio, cálcio, e magnésio em Biodiesel Etílico de Babaçu por Espectrofotometria de Absorção Atômica. As amostras foram digeridas com ácido nítrico e peróxido de hidrogênio assistida por radiação microondas em sistema fechado. Estes estudos mostraram a eficiência da abertura das amostras de biodiesel por digestão com ácido nítrico e peróxido de hidrogênio assistidas por radiação de microondas em sistema fechado e que a espectrofotometria de absorção atômica e Espectrofotometria de Absorção Atômica (AAS) seriam adequadas para a quantificação da concentração de metais em amostra de biodiesel.

OLIVEIRA, *et al* em 2004, propuseram a determinação simultânea dos metais Zn²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺ e Pb²⁺ em etanol combustível. Neste estudo um versátil e simples procedimento voltamétrico é proposto, sendo a amostra de combustível simplesmente diluída em água. Uma otimização da composição do meio e do eletrólito suporte, bem como as condições voltamétricas indicaram excelentes resultados que foram validados pela técnica espectrometria de absorção atômica. Entre as condições ótimas estão o pH (2,9 a 4,7) e a faixa de concentração (10⁻⁹–10⁻⁸ mol L⁻¹) para os metais em estudo.

SOUSA *et al*, em 2004, propuseram a aplicação do planejamento experimental para determinação de cobre em amostras de combustível por GFAAS. Primeiramente foi realizada a otimização do método (tempo e temperatura de pirólise, a temperatura de atomização e volume da amostra) utilizando um design fatorial (24). A melhor temperatura de

pirólise foi 800° C, volume de 30 mL e uma temperatura de 2500° C. A quantidade de cobre nas amostras de gasolina variou de 3,65 a 16,21 $\mu\text{g L}^{-1}$, com limite de detecção e quantificação de 0,65 e 1,9 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. A exatidão foi avaliada através de um processo comparativo e os resultados comprovaram a viabilidade da determinação direta de cobre em amostras de combustível.

LUZ *et al*, em 2003, determinaram vanádio em amostras de óleo diesel utilizando a GFAAS e a validação deste procedimento foi feita usando Voltametria de Redissolução. Neste estudo a exatidão do método foi determinada por Voltametria de Redissolução Adsorviva (ASVd) usando o procedimento de regressão. Os valores mostraram-se concordantes num intervalo de confiança de 95% (Procedimento de Regressão Linear). O limite de detecção e quantificação para as medidas voltamétricas foram de 0,1 e $3,33 \times 10^{-2} \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

OLIVEIRA *et al*, em 2002, propuseram a determinação de zinco em álcool combustível por voltametria de redissolução anódica. A determinação eletroquímica para o zinco em meio aquoso utilizando-se a modalidade de varredura linear mostrou uma corrente de pico anódica em um potencial de -1,12 V vs. ECS, apresentando uma dependência linear em relação à concentração de zinco no intervalo de $5,0 \times 10^{-7}$ a $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ com uma sensibilidade amperométrica de $1,2 \times 10^{-6} \mu\text{A mol}^{-1} \text{ L}$ e um limite de detecção de $2,6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. A análise de íons zinco em amostra comercial de álcool combustível foi determinada pela adição de 200 μL de amostra em um volume final de 20 mL de eletrólito-suporte, sendo obtida a concentração de zinco na amostra pelo método de adição de padrão com um valor correspondente a $5,7 \pm 0,19 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em zinco.

3 OBJETIVOS

3.1 Geral

Propor um procedimento voltamétrico com base em condições experimentais adequadas para a determinação simultânea dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} em biodiesel (B100) por Voltametria de Redissolução, usando o eletrodo de Filme de Mercúrio.

3.2 Específicos

- a) Otimizar um procedimento analítico para determinação simultânea de metais-traço, tais como Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} , em biodiesel por ASV;
- b) Utilizar um procedimento onde a amostra não sofra nenhum pré-tratamento.
- c) Quantificar as principais espécies metálicas nas amostras de biodiesel (B100);
- d) Realizar a avaliação estatística dos resultados.

4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1 Equipamentos e Materiais

4.1.1 Sistema eletroquímico

As medidas voltamétricas foram feitas em um analisador voltamétrico Autolab PGSTAT 12/30/320 acoplado a um computador Celeron D Intel.

4.1.2 pH-metro

As medidas de pH foram realizadas em um pHmetro digital Quimis modelo Q400A, com eletrodo combinado de vidro à uma temperatura de 25°C.

4.1.3 Célula eletroquímica e eletrodos

As medidas voltamétricas foram realizadas em células de vidro pirex, com capacidade de 10 mL, contendo um EFM (eletrodo de trabalho), um fio de platina (eletrodo auxiliar) e um eletrodo de Ag/AgCl (eletrodo de referência) como mostra a Figura 1.

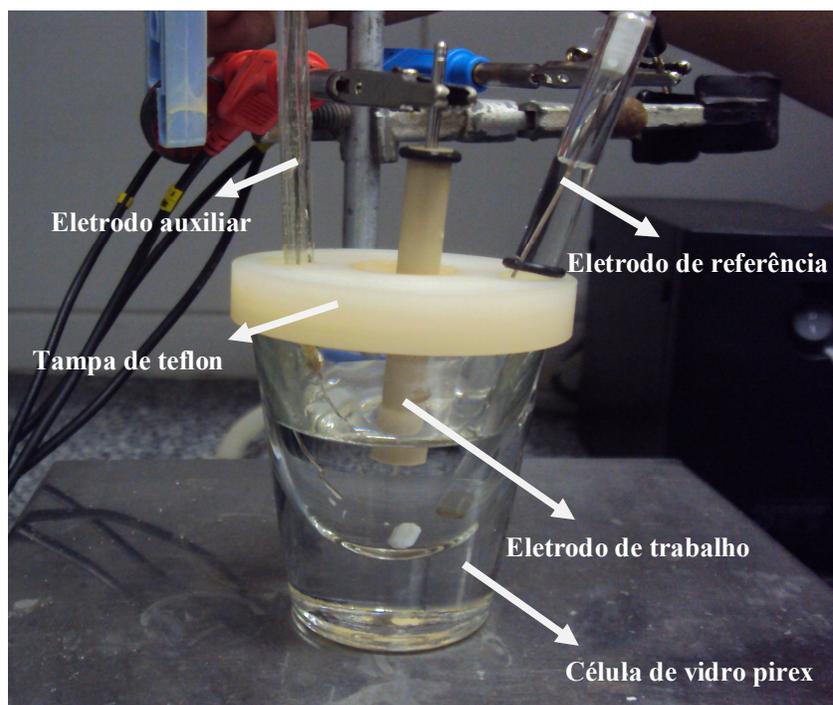


Figura 1: Célula eletroquímica convencional composta por um sistema de três eletrodos (trabalho, auxiliar e referência) utilizada nos experimentos de voltametria.

4.1.3.1 Eletrodo de trabalho

O eletrodo de carbono vítreo apresenta propriedades de adsorver compostos orgânicos em sua superfície, além de ser um substrato inerte, possibilitando o estudo de processos eletródicos isolados do composto orgânico adsorvido, permitindo também a aplicação analítica, como eletrodo quimicamente modificado.

A modificação da superfície do eletrodo foi realizada de acordo com os procedimentos descritos posteriormente, apresentando uma boa adsorção do filme de mercúrio na sua superfície.

4.1.4 Banho Ultrassom

Foi utilizado para a remoção das impurezas no eletrodo de trabalho, um banho ultrassom Ultra Cleaner 750 Unique com frequência de 25 Hz.

4.2 Reagentes e Soluções

Todos os reagentes e padrões de metais utilizados para o preparo das soluções foram de pureza analítica e de procedência MERCK. As soluções foram preparadas em água deionizada e purificada em um sistema NANOPURE Thermo Scientific, modelo D11901.

Os seguintes reagentes e soluções foram usados no presente trabalho:

- ✓ Ácido Acético P.A.
- ✓ Metanol P.A.
- ✓ Etanol P.A.
- ✓ Ácido Sulfúrico P.A.
- ✓ Acetato de Sódio P.A.
- ✓ Solução de Ácido Nítrico (10%)
- ✓ Solução de Hidróxido de Sódio ($2,00 \text{ mol L}^{-1}$)
- ✓ Solução de Cloreto de Lítio ($1,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)
- ✓ Solução padrão de Cádmiu (tritol) 1000 ppm ($1,00 \times 10^{-5}$ e $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$)
- ✓ Solução padrão de Chumbo (tritol) 1000 ppm ($1,00 \times 10^{-5}$ e $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$)
- ✓ Solução padrão de Cobre (tritol) 1000 ppm ($1,00 \times 10^{-5}$ e $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$)
- ✓ Solução padrão de Mercúrio (tritol) 1000 ppm ($4,98 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$)

4.2.1 Solução de eletrólito suporte

A solução de eletrólito suporte foi preparada diluindo-se 2 mL de ácido acético em metanol para um volume de 100 mL e, ajustando-se o pH aparente (pH*) [CHERKAOUI e VEUTHEY, 1999; SPITZER *et al*, 2009] para um valor desejado com NaOH 2 mol L⁻¹ (preparado em metanol).

4.2.2 Solução padrão de metais

Utilizando-se soluções padrões concentradas dos metais Cd²⁺, Pb²⁺ e Cu²⁺, foram preparadas duas soluções padrões mista destes metais; uma com concentração 1x10⁻⁵ mol L⁻¹ e a outra 1x10⁻⁴ mol L⁻¹, ambas em meio metanólico.

As alíquotas necessárias dos metais para o preparo dessas soluções foram medidas com micropipetas “Digiped” com capacidades nas faixas de 10 a 100µL e 100 a 1000µL.

4.2.3 Solução padrão de mercúrio

No preparo do EFM foi utilizada como solução estoque, uma solução padrão de Hg(NO₃)₂ com concentração em íons mercúrio de 4,98 x 10⁻³ mol L⁻¹. A partir desta solução foi feita a diluição no eletrólito suporte para o preparo do EFM.

4.2.4 Solução de cloreto de lítio

A solução de Cloreto de Lítio foi utilizada como eletrólito na preparação do filme de mercúrio na superfície do eletrodo. Esta foi preparada dissolvendo-se 0,4 g de cloreto de lítio em água deionizada para um volume de 1L.

4.2.5 Gás nitrogênio

A desaeração (retirada de oxigênio) das soluções nas medidas voltamétricas foi realizada empregando-se o gás nitrogênio super seco de procedência WHITE MARTINS com pureza 4,6 FID, durante 20 minutos.

4.3 Procedimentos e Medidas Experimentais

4.3.1 Limpeza dos materiais

Todos os materiais utilizados nos experimentos, como por exemplo, célula eletroquímica, ponteiras, barras magnéticas, balões volumétricos, béckeres e pipetas volumétricas, foram deixados por 24 horas em uma solução 10% de ácido nítrico e lavados com água desionizada antes do uso.

4.3.2 Aquisição e armazenamento das amostras de biodiesel

A amostra de Biodiesel (B100) foi fornecida pelo Laboratório de Análises e Pesquisa em Química Analítica de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (LAPQAP) da Universidade Federal do Maranhão (UFMA). Esta amostra é originada do Programa Interlaboratorial de Biodiesel, coordenado pela ANP.

4.3.3 Pré-tratamento da superfície do eletrodo de carbono vítreo

Para obtenção da superfície limpa, o eletrodo de carbono vítreo foi submetido a um polimento manual, em suspensão de alumina de 0,3 μm . Em seguida o eletrodo foi lavado com água purificada e, logo após, submetido ao banho ultra-som durante 10 minutos, para remoção de possíveis partículas de alumina da superfície do eletrodo.

4.3.4 Preparação do EFM

No preparo do EFM foram utilizados dois procedimentos descritos na literatura [OLIVEIRA *et al*, 2004], vistos a seguir:

a) *Ex-situ*

A preparação do EFM no modo *ex-situ* é realizada fora da célula que contem a amostra. A deposição eletroquímica do filme de mercúrio foi realizada adicionando 120 μ L de solução padrão de Hg(II) $4,98 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ diluída a um volume final de 10 mL de solução de LiCl $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Após esta etapa a solução foi desaerada com nitrogênio durante 20 minutos para remoção do oxigênio molecular e um potencial de deposição de -900 mV foi aplicado, utilizando agitação mecânica. Após formação do filme, o eletrodo foi lavado com água deionizada e deixado em solução do eletrólito suporte até a realização das medidas eletroquímicas.

b) *In-situ*

A preparação do EFM no modo *in-situ* é realizada dentro da mesma célula onde se realiza as análises da amostra. Para a deposição eletroquímica do filme de mercúrio adicionou-se 120 μ L de solução padrão de Hg (II) $4,98 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a um volume final de 10 mL de eletrólito suporte (ácido acético $3,3 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ em metanol, pH* ajustado com NaOH 2 mol L^{-1}). Após esta etapa a solução foi desaerada com nitrogênio durante 20 minutos para remoção do oxigênio molecular e em seguida um potencial de deposição de -900 mV foi aplicado ao sistema por 20 minutos, utilizando agitação mecânica. Após formação do filme, prosseguiu-se com a realização das análises na mesma célula.

4.3.5 Composição do meio reacional

Para a realização das medidas voltamétricas foi realizado um estudo de solubilidade das amostras e a resposta voltamétrica (forma e definição dos picos) nos meios reacionais buscando uma resposta adequada para a presença de cada metal. Durante esses estudos, foram realizados experimentos com os seguintes eletrólitos suporte: (1) em meio etanólico foram estudados LiCl ($1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) e H_2SO_4 ($1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$); (2) em meio metanólico foram estudados CH_3COOH ($3,3 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$) e CH_3COONa ($1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$). Para os dois solventes (metanol e etanol) o pH* foi ajustado para 4,5 com solução de NaOH 2 mol L^{-1} (pH aparente) [CHERKAOUI e VEUTHEY, 1999; SPITZER *et al*, 2009].

4.3.6 Otimização das condições experimentais

Atendendo aos objetivos do trabalho, foram analisadas amostras sem nenhum tipo de pré-tratamento. Para a otimização das condições experimentais, em cada análise voltamétrica, colocou-se na célula eletroquímica contendo o eletrólito suporte, uma alíquota de $40 \mu\text{L}$ da amostra, além de uma alíquota da solução padrão mista dos metais na concentração de $4 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. A escolha do eletrólito suporte em meio metanólico (pH* da solução de eletrólito suporte, foi ajustado para 4,5 com solução de NaOH 2 mol L^{-1}), foi definida com base na solubilidade do biodiesel, após a realização de testes com vários tipos de eletrólitos suporte e do pH* da solução. O objetivo era o de obter uma melhor definição dos picos voltamétricos dos metais presentes nas amostras.

Antes da determinação dos metais nas amostras de biodiesel, foi necessário um estudo exploratório, para aperfeiçoar as melhores condições experimentais do equipamento.

Na otimização das condições operacionais, cada parâmetro foi variado no equipamento, um por vez, enquanto os demais eram mantidos constantes (otimização univariada) até a obtenção do melhor conjunto de resultados.

As condições da solução também são de fundamental importância para a obtenção de uma resposta analítica ideal. Alguns fatores são considerados de maior importância na influência do sinal analítico. Com isso, as condições experimentais otimizadas foram as seguintes: composição do meio reacional, solubilidade da amostra, pH* da solução, tempo de

pré-concentração dos analitos ($t_{\text{pré}}$), velocidade de varredura do potencial, amplitude de pulso (Amp.) e frequência.

Para avaliar os melhores parâmetros foi necessário estudar a influência do potencial de deposição na faixa de -1,0 a 0,1 mV, avaliando-se as correntes de pico anódica para o analito.

Para a realização da otimização, utilizou-se o seguinte procedimento: em uma célula eletroquímica foram adicionados 10,0 mL do eletrólito suporte e $4 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ da solução padrão. Esta mistura foi desaerada com nitrogênio durante 20 minutos e em seguida as medidas eletroquímicas foram realizadas. A esse eletrólito suporte, denominou-se de solução simulada, pois a mesma contém todos os metais estudados, menos a amostra.

4.3.7 Determinação simultânea dos metais Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} em amostras de biodiesel utilizando ASV nos seguintes diferentes modos: Varredura Linear, Diferencial de Pulso e Onda Quadrada.

Após a otimização das condições experimentais e parâmetros operacionais do equipamento, as amostras foram submetidas às medidas voltamétricas, conforme procedimento apresentado abaixo:

Primeiro, o EFM foi preparado através dos seguintes procedimentos:

- 1- No modo *ex-situ*, o eletrodo foi transferido da célula onde foi preparado, para a célula contendo o eletrólito suporte, na presença ou ausência de amostra de B100 e/ou padrões.
- 2- No modo *in-situ* o eletrodo foi preparado dentro da mesma célula onde foram realizadas as medidas voltamétricas. Após o preparo do eletrodo, as medidas voltamétricas foram realizadas sem retirada do eletrodo, antes e depois da adição da amostra e/ou das alíquotas dos padrões dos metais.

Antes das medidas voltamétricas, a solução foi desaerada por 20 minutos. Em seguida, um adequado potencial foi aplicado (-0,9mV), e a etapa de pré-concentração foi realizada, procurando-se as melhores condições para a deposição simultânea dos metais. Depois, a amostra ficou em repouso por 30 segundos e foi realizada a etapa de varredura no sentido anódico (positivo), para obtenção dos voltamogramas.

Foram feitas as seguintes adições padrão dos metais: 10, 20, 30, 40 e 50 μL de solução estoque dos metais. Nas análises por varredura linear e diferencial de pulso utilizou-

se solução estoque de concentração igual a $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e para análises por onda quadrada, solução estoque de concentração igual a $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. As concentrações dos íons metálicos na célula foram na ordem de 10^{-7} e $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. Após cada adição padrão dos metais em estudo, o ciclo pré-concentração-redissolução foi então repetido a cada adição padrão do metal.

4.3.7.1 Validação dos métodos eletroanalíticos

A validação dos procedimentos analíticos propostos foi feita com base nos seguintes parâmetros estatísticos: linearidade, sensibilidade, precisão, repetitividade, reprodutibilidade, limite de detecção, limite de quantificação e exatidão (recuperação).

Os parâmetros utilizados para a validação foram selecionados a partir do objetivo do método proposto e das características dos procedimentos envolvidos. Diversos critérios de validação de um método são discutidos na literatura, [RIBANI *et al*, 2004; LEITE, 1996; VOGEL *et al*, 2000; SKOOG *et al*, 2002; MILLER e MILER, 1993] dentre os quais, destacam-se alguns, conforme apresentados a seguir.

a) Linearidade

É a capacidade de uma metodologia analítica demonstrar que os resultados obtidos são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra, dentro de um determinado intervalo. É recomendado que a linearidade seja determinada pela análise de, no mínimo, cinco concentrações diferentes [RIBANI *et al*, 2004].

b) Sensibilidade

A sensibilidade de um método indica sua capacidade de discriminar, com uma fidelidade estabelecida, concentrações próximas de um analito. Essa grandeza pode ser

determinada por intermédio da inclinação do gráfico de calibração. No caso de uma reta, quanto maior o ângulo de inclinação da reta, mais sensível será o método [LEITE, 1996].

c) Precisão

A precisão de um método analítico representa a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, sob condições definidas [VOGEL *et al*, 2000].

A precisão é avaliada pelo desvio padrão (S) que utiliza um número significativo de medições. Entretanto, na validação de métodos, o número de determinações é geralmente pequeno e o que se calcula é a estimativa do desvio padrão (S)

$$S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{N - 1}} \quad (\text{Equação 2})$$

onde \bar{X} é a média aritmética de um pequeno número de medições (média das determinações), X_i é o valor individual de uma medição e N é o número de medições.

Outra expressão da precisão é através da estimativa do desvio padrão relativo (RSD) também conhecido como coeficiente de variação (CV) em termos percentuais.

$$CV = S \cdot \frac{100}{\bar{X}} \quad (\text{Equação 3})$$

Normalmente, métodos que quantificam compostos em macro quantidades requerem um RSD de 1 a 2%. Em métodos de análise de metais-traço ou impurezas, são aceitos RSD de até 25%, dependendo da complexidade da amostra. Uma maneira simples de melhorar a precisão é aumentar o número de replicatas [VOGEL, 2000].

A precisão é a expressão da concordância entre resultados analíticos de ensaios independentes obtidos para uma mesma amostra [BACCAN *et al*, 2001]. É geralmente medida através do desvio padrão, desvio padrão relativo ou coeficiente de variação.

A precisão das medidas foi avaliada pelo teste da repetitividade das leituras voltamétricas e reprodutibilidade (em dias diferentes).

Para os testes de precisão foram realizados novos experimentos, onde a cada análise era preparado um novo filme de mercúrio e em seguida, realizadas as leituras voltamétricas com as suas respectivas curvas analíticas.

Com base nos experimentos foram realizados os cálculos estatísticos para a precisão das análises das medidas voltamétricas realizadas em amostra de biodiesel analisadas em dias diferentes e com filmes de mercúrio preparados também em dias diferentes.

d) Repetitividade

A repetitividade representa a concordância entre os resultados de medições sucessivas de um mesmo método, efetuadas sob as mesmas condições de medição, chamadas condições de repetitividade. São elas: mesmo procedimento; mesmo analista; mesmo instrumento usado sob as condições; mesmo local; repetições em um curto intervalo de tempo.

Neste trabalho o estudo de repetitividade foi realizado pela leitura voltamétrica em triplicata de amostra de biodiesel com metais (Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+}) de concentrações conhecidas.

O teste da repetitividade das leituras voltamétricas foi realizado com base em uma varredura voltamétrica de uma amostra com sucessivas adições do Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} , sendo cada leitura realizada em triplicata, para obtenção da média.

e) Reprodutibilidade

A reprodutibilidade é o grau de concordância entre os resultados das medições de uma mesma amostra, efetuada sob condições variadas (mudança de operador, laboratório, equipamentos, temperatura, dias diferentes, etc).

O estudo de reprodutibilidade foi realizado pela leitura voltamétrica em triplicata de amostra de biodiesel com metais (Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+}) de concentrações conhecidas variando-se somente os dias de análises.

f) Limite de Detecção

O limite de detecção (LD) corresponde à menor quantidade de um analito detectada. Na prática, é determinado como a menor concentração do analito a qual pode ser diferenciada do ruído do sistema, com segurança.

Para determinação do limite de detecção utilizou-se o desvio padrão da média aritmética das concentrações obtidas de três voltamogramas de brancos, para um tempo de pré-concentração de 160 segundos, e a relação [SKOOG *et al*, 2002].

$$\text{LD} = \frac{3 \times S}{b} \quad (\text{Equação 4})$$

Onde S é o desvio padrão das concentrações obtidas dos brancos e b o valor do coeficiente angular da curva analítica.

g) Limite de Quantificação

O limite de quantificação (LQ) corresponde à menor quantidade de um analito que pode ser quantificada com exatidão e com confiabilidade determinada [MILLER e MILER, 1993].

O limite de quantificação também foi determinado pelas curvas analíticas do branco de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} , obtido através da equação abaixo:

$$\text{LQ} = \frac{10 \times S}{b} \quad (\text{Equação 5})$$

Onde S é o desvio padrão das concentrações obtidas dos brancos e b o valor do coeficiente angular da curva analítica.

h) Exatidão (recuperação)

A exatidão de um método analítico é a proximidade dos resultados obtidos pelo método em estudo em relação ao valor verdadeiro. A exatidão pode ser calculada como porcentagem de recuperação de uma quantidade conhecida do analito adicionado à amostra, ou como a diferença percentual entre as médias e o valor verdadeiro aceito [LEITE, 1996].

A exatidão do método deve ser determinada após o estabelecimento da linearidade e da seletividade do mesmo, sendo verificada a partir de no mínimo nove determinações contemplando o intervalo linear do procedimento, ou seja, três concentrações, baixa, média e alta, com três réplicas cada. A exatidão que é expressa pelos ensaios de recuperação é a relação entre a concentração média determinada experimentalmente e a concentração teórica experimental correspondente, conforme a Equação 6:

$$\text{Exatidão} = \frac{C_{ME} \times 100}{C_T} \quad (\text{Equação 6})$$

Para o estudo de recuperação dos metais da amostra de biodiesel, a mesma foi fortificada com diferentes quantidades de concentrações dos metais, ao nível de 10^{-8} e 10^{-7} mol L⁻¹.

A exatidão pode ser calculada como porcentagem de recuperação de uma quantidade conhecida do analito adicionado à amostra, ou como a diferença percentual entre as médias e o valor verdadeiro aceito [BACCAN *et al*, 2001].

O processo de detecção foi examinado para avaliar a recuperação de Cd²⁺, Pb²⁺ e Cu²⁺, em amostras de biodiesel. Para o estudo de recuperação dos metais na amostra a mesma foi fortificada com diferentes quantidades de concentrações dos metais, no nível de 10^{-8} mol L⁻¹, durante as análises da técnica de voltametria de redissolução anódica. Neste estudo, quantidades dos metais foram adicionadas em uma amostra de biodiesel, cuja concentração original, foi previamente determinada.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Sabe-se que vários parâmetros afetam o desempenho do eletrodo. No presente trabalho foram estudados aqueles considerados como mais importantes. Para tanto, foi realizado um estudo de otimização visando obter as melhores condições para a determinação simultânea dos íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} , de forma a obter limites de detecção mais baixos.

Os resultados da otimização das condições experimentais, no presente estudo, são apresentados nas Figuras de 2 a 7.

Para melhorar o limite de detecção na determinação simultânea dos metais pela técnica ASV foi necessário estudar, além dos vários parâmetros experimentais, a composição do meio reacional. Foram escolhidas várias proporções de ácido acético em metanol e avaliada sua influência sobre a corrente de pico dos íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} . Para isto a concentração de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} foi fixada em $5 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. Os resultados são mostrados na Figura 2.

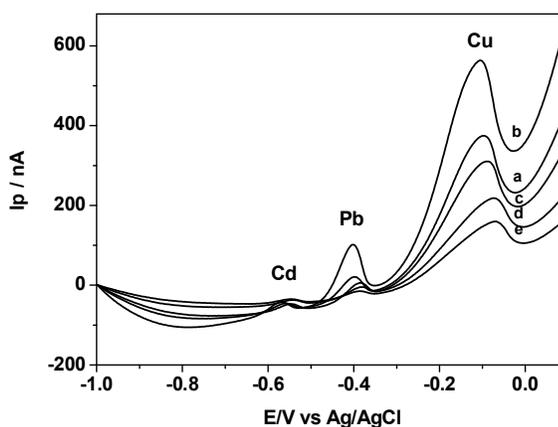


Figura 2: Voltamogramas de Redissolução Anódica, no modo diferencial de pulso com EFM *ex-situ*, para a determinação simultânea dos metais Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} em diferentes composições percentuais (meio reacional) de ácido acético em metanol (v/v): a) 1%; b) 2%; c) 3%; d) 4% e e) 5%. Condições experimentais: Eletrólito suporte: ácido acético $3,3 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ em metanol, $\text{pH}^* = 4,5$, ajustado com $\text{NaOH } 2 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Metais}] = 5 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$; $t_{\text{pré}} = 160 \text{ s}$; $E_{\text{dep}} = -0,9\text{V}$; $v = 20 \text{ mV/s}$; $A = 75 \text{ mV}$.

A Figura 2 mostra a resposta voltamétrica na determinação dos metais, em diferentes composições de ácido acético em metanol. Observa-se que a melhor resposta corresponde à proporção de 2% ($\sim 3,3 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$) de Ácido Acético em Metanol, quando se obtém uma maior intensidade de corrente de pico para os metais estudados. As análises realizadas em meio etanólico não apresentaram bons resultados. Acima desta porcentagem observa-se uma queda no limite de detecção para as correntes dos picos dos metais, isso ocorre por que quanto maior a diluição do meio reacional maior a sua dissociação.

A partir dos resultados obtidos, escolheu-se a concentração de ácido acético correspondente a $3,3 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, que corresponde a uma concentração de 2% (Figura 2) em meio metanólico, para os demais estudos posteriores.

A Figura 3 mostra o gráfico de otimização do melhor valor de pH* do eletrólito suporte para a realização da análise. Os valores de pH* analisados foram: 3, 4, 5, 6 e 7.

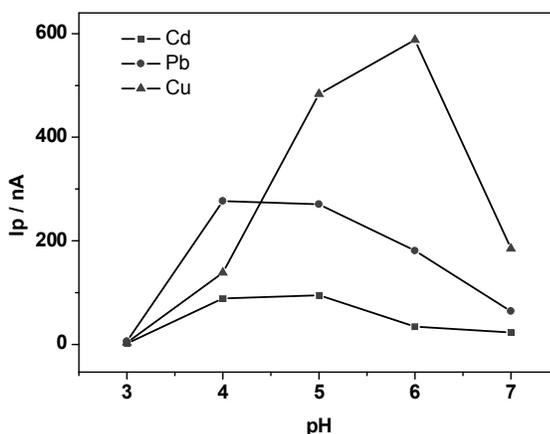


Figura 3: Estudo do pH* (Voltametria de Redissolução Anódica no modo Pulso diferencial) para a determinação simultânea dos metais Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} . Condições experimentais: Eletrólito suporte: ácido acético $3,3 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ em metanol, $\text{pH}^* = 4,5$; $[\text{Metais}] = 4 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$; $t_{\text{pré}} = 160 \text{ s}$; $E_{\text{dep}} = -0,9\text{V}$; $v = 20 \text{ mV/s}$; $A = 75 \text{ mV}$.

As análises da otimização do pH* mostraram que o íon Cu^{2+} apresentou um melhor limite de detecção, diferente dos outros dois íons Cd^{2+} e Pb^{2+} . Para estes últimos os melhores valores de pH* observados para as análises das amostras estão na faixa de 4 a 5. No caso do Cu^{2+} a melhor faixa ficou entre 5 e 6, sendo que o valor 6, que é o de maior limite de detecção, é muito inviável para os outros dois metais. Portanto, considerando-se a determinação simultânea dos três metais e a importância do meio ácido para evitar possível

precipitação (solvólise) dos metais a faixa escolhida para a determinação simultânea foi a de 4 e 5, sendo o valor de 4,5 escolhido para as medidas subsequentes.

Um dos objetivos da Química Analítica está relacionado à rapidez nas análises químicas. O tempo de pré-concentração é um dos parâmetros mais importantes quando se trabalha com análise de traços de metais, utilizando a técnica Voltametria de Redissolução, pois o tempo está diretamente relacionado com a sensibilidade do sensor. É interessante utilizar um tempo de pré-concentração que promova uma acumulação do metal na superfície do eletrodo de modo a favorecer bons limites de detecção para os metais quando estão presentes em baixas concentrações.

A Figura 4 mostra a influência do tempo de pré-concentração sobre a corrente de pico, para uma concentração de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} de $4 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. Observa-se um comportamento semelhante para os 3 metais. Primeiro, há um aumento da corrente até um máximo. Depois da formação do pico, o valor da corrente cai, conforme esperado para processos de pré-concentração em superfície de eletrodo. Isto é devido à saturação do filme de mercúrio. Outra observação é que a saturação (corrente máxima) ocorre no mesmo tempo, para os três metais.

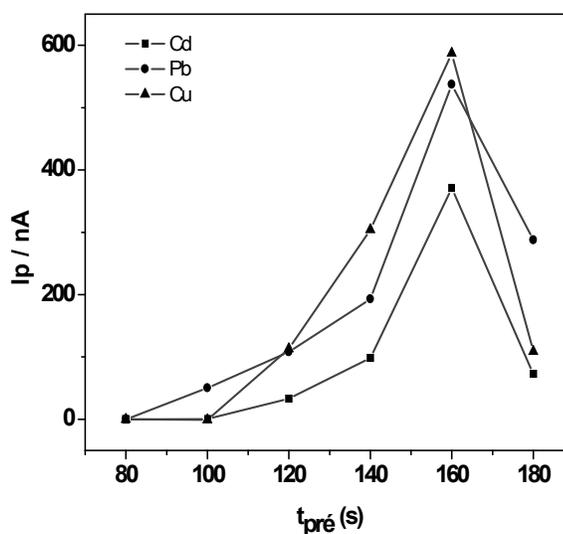


Figura 4: Estudo do tempo de pré concentração (Voltametria de Redissolução Anódica no modo Diferencial de Pulso) para a determinação simultânea dos metais Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} . Condições experimentais: Eletrólito suporte: ácido acético $3,3 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ em metanol, $\text{pH}^* = 4,5$; $[\text{Metais}] = 4 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$; $E_{\text{dep}} = -0,9\text{V}$; $v = 20 \text{ mV/s}$; $A = 75 \text{ mV}$.

Como é mostrado nesta Figura 4, este tempo de corrente máxima (maior limite de detecção) corresponde ao tempo de 160 segundos, o qual foi escolhido para os demais experimentos, nas condições estudadas. Sabe-se, entretanto, que a escolha do tempo e a saturação do amálgama no eletrodo são também, função da concentração dos metais e, portanto, para outras condições de solução, este parâmetro deve ser novamente reavaliado.

A velocidade de varredura e a amplitude de pulso são dois parâmetros também importantes na otimização dos parâmetros experimentais, em um procedimento eletroanalítico. Ambos podem influenciar, sobremaneira, na detectibilidade e na resolução dos picos voltamétricos. A influência da velocidade de varredura e da amplitude de pulso na corrente de pico foram avaliadas a partir de uma concentração de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} igual a $4 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ em eletrólito suporte. Para a avaliação do estudo da velocidade de varredura foram usados os seguintes valores: 5, 10, 15, 20 e 25 mVs^{-1} . Os resultados encontrados são apresentados na Figura 5.

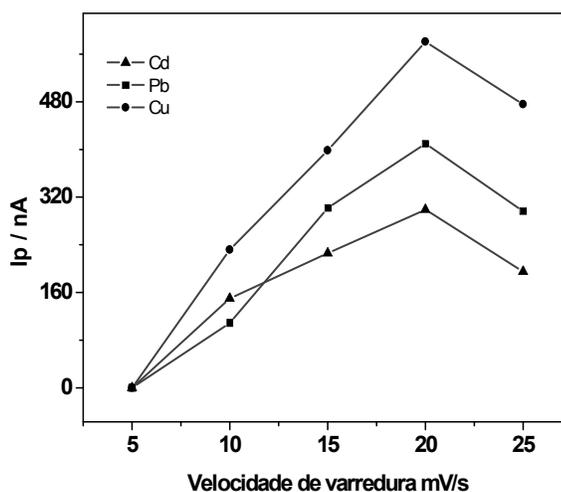


Figura 5: Estudo da velocidade de varredura (Voltametria de Redissolução Anódica no modo Diferencial de Pulso) para a determinação simultânea dos metais Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} . Condições experimentais: Eletrólito suporte: ácido acético $3,3 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ em metanol, $\text{pH}^* = 4,5$; $[\text{Metais}] = 4 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$; $E_{\text{dep}} = -0,9\text{V}$; $T_{\text{pré}} = 160 \text{ s}$; $A = 75 \text{ mV}$.

De acordo com a Figura 5, pode-se destacar que a velocidade de varredura igual a 20 mVs^{-1} mostrou maior detectibilidade para todos os metais, sendo, portanto, mais apropriada. Este valor foi, portanto escolhido e usado nos demais experimentos.

Para o estudo do efeito da amplitude no sinal analítico foi também levado em conta a resolução dos voltamogramas. Foram analisados os seguintes valores de amplitude de pulso: 25, 50, 75, 100 e 125 mV. A Figura 6 apresenta os resultados da influência da amplitude de pulso em relação à corrente de pico anódica.

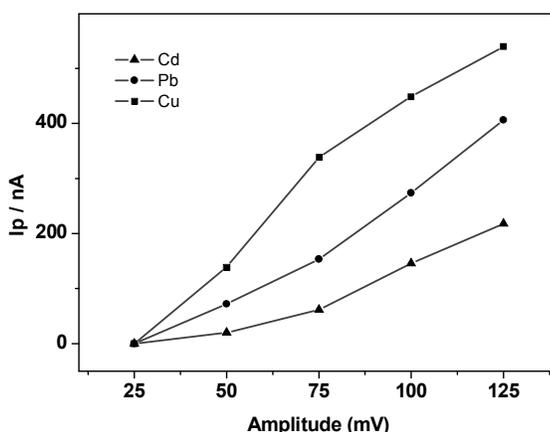


Figura 6: Estudo da amplitude de pulso (Voltametria de Redissolução Anódica no modo Diferencial de Pulso) para a determinação simultânea dos metais Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} . Condições experimentais: Eletrólito suporte: ácido acético $3,3 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ em metanol, $\text{pH}^* = 4,5$; $[\text{Metais}] = 4 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$; $E_{\text{dep}} = -0,9\text{V}$; $T_{\text{pré}} = 160 \text{ s}$; $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$; $A = 75 \text{ mV}$.

Observa-se que quando a amplitude de pulso é aumentada, ocorre um aumento da corrente de pico. No entanto, um aumento de amplitude de pulso muitas vezes produz uma diminuição na resolução dos picos. Com base nos resultados, mesmo não sendo a mais sensível foi escolhida uma amplitude de pulso de 75 mVs^{-1} devido a melhor resolução dos picos que é muito importante para a determinação simultânea. Este valor foi usado nos experimentos subsequentes.

Um outro parâmetro analisado foi a frequência para os experimentos usando o modo Onda Quadrada. Foram analisados os seguintes valores: 10, 20, 30, 40 e 50 Hz. A Figura 7 apresenta os resultados da influência da frequência em relação à corrente de pico anódica.

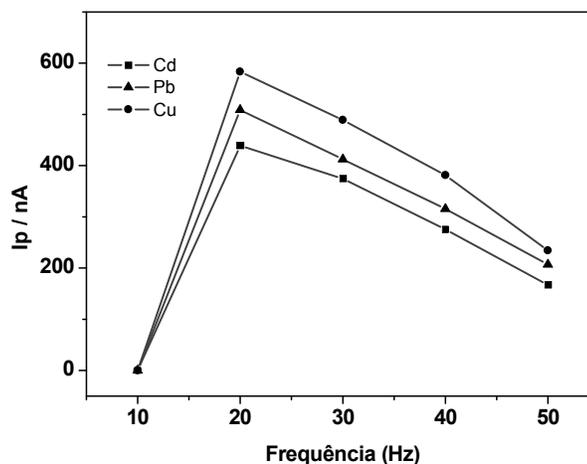


Figura 7: Estudo da frequência (Voltametria de Redissolução Anódica no modo Onda Quadrada) para a determinação simultânea dos metais Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} . Condições experimentais: Eletrólito suporte: ácido acético $3,3 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ em metanol, $\text{pH}^* = 4,5$; $[\text{Metais}] = 4 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$; $E_{\text{dep}} = -0,9 \text{ V}$; $T_{\text{pré}} = 160 \text{ s}$; $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$.

O estudo da frequência nos mostra que o melhor valor para a determinação simultânea dos metais nas amostras foi o de 20 Hz, pois este apresentou a maior detectibilidade (melhor corrente de pico). Com este valor de frequência foram obtidos picos bem definidos para os três metais, simultaneamente, de forma adequada e satisfatória. Os experimentos neste modo de varredura, também proporcionaram melhores resultados de limite de detecção, quando comparados com o modo Diferencial de Pulso.

A Tabela 1 apresenta os melhores resultados de otimização dos principais parâmetros operacionais do equipamento. Estes resultados foram realizados com o EFM preparado no modo *ex-situ*, mas também foram usados quando o EFM foi preparado no modo *in-situ*.

Não foram realizadas otimização dos parâmetros no modo Varredura Linear devido a impossibilidade da leitura das correntes dos picos que são muito baixa, isso é devido à baixa sensibilidade da técnica.

Estes resultados preliminares definiram as seguintes condições ideais do procedimento voltamétrico (nos três modos de varredura: linear, diferencial de pulso e onda quadrada) para a determinação simultânea dos metais: $E_i: -1,0\text{V}$; $E_f: 0,1\text{V}$; $t_{\text{pré}}: 160 \text{ s}$; $v = 20\text{mVs}^{-1}$; amplitude: 75mV ; frequência: 20Hz .

Os dados da Tabela 1, mostram as melhores condições para a determinação simultânea dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} em solução eletrolítica (branco) pela técnica ASV.

Tabela 1: Condições experimentais definidas através da técnica ASV usando o EFM como eletrodo de trabalho.

Modo de varredura →	Diferencial de Pulso	Onda Quadrada
pH* aparente	4 - 5	4 - 5
Sensibilidade do equipamento	10 μA	10 μA
Tempo de pré-concentração	160 s	160 s
Potencial inicial	-1,0 V	-1,0 V
Potencial final	0,1 V	0,1 V
Potencial de depósito	-1,0 V	-1,0 V
Tempo de equilíbrio	30 s	30 s
Velocidade de varredura	20 mVs^{-1}	20 mVs^{-1}
Direção da varredura	Anódica	Anódica
Amplitude de pulso	75 mV	75 mV
Frequência	-	20 Hz
Tempo de desaeração	20 min	20 min

5.1 Determinação da concentração de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} em amostras de biodiesel (B100)

A obtenção das curvas analíticas dos metais depende da otimização dos parâmetros anteriormente estudados e discutidos. Após a otimização das condições voltamétricas, as mesmas foram aplicadas em solução eletrolítica (ácido acético em metanol e biodiesel).

Após a varredura, observou-se dois picos que caracterizam os metais Pb^{2+} e Cu^{2+} de corrente próximos aos potenciais -0,4 e -0,2 mV na amostra, correspondendo aos picos dos respectivos metais.

Para se certificar que os picos encontrados na leitura voltamétrica da amostra eram dos metais Pb^{2+} e Cu^{2+} e que seria possível encontrar o metal Cd^{2+} , adicionou-se sucessivas alíquotas de 10 em 10 μL de solução padrão de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} proporcionando um aumento linear da altura da corrente de pico. Todas as leituras voltamétricas foram realizadas em triplicata, onde eram efetuadas as médias e plotadas nas curvas de calibração.

5.1.1 Curvas Analíticas obtidas com EFM preparado no modo *ex-situ*

Inicialmente, como estratégia para se avaliar a viabilidade das condições do meio (eletrólitos estudados) e das técnicas voltamétricas, na análise de B100, vários experimentos voltamétricos foram realizados, na ausência e presença de crescentes alíquotas de biodiesel, adicionadas a cada eletrólito. Nestes estudos, a presença de cada metal era confirmada pela adição de alíquotas de padrão metálico, observando a posição e o aumento da corrente do pico. Os estudos foram também realizados na solução.

Uma avaliação analítica (curvas analíticas) dos diferentes modos de voltametria usada é apresentada em seguida. Nesses estudos, avaliou-se, a quantidade de amostra de Biodiesel ideal para a determinação dos metais. Uma alíquota de amostra de 40 μL foi considerada ideal porque acima deste valor (por exemplo, um valor de 50 μL) observou-se uma alta corrente para o pico do Cu^{2+} , não sendo possível a determinação simultânea dos metais, devido à saturação do eletrodo. Todos os experimentos foram em uma solução de eletrólito suporte, contendo uma alíquota de B100 e sucessivas adições de alíquotas da solução padrão mista contendo os metais em estudo (Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+}). Todos os experimentos, com solução padrão ou amostra de biodiesel, foram realizados em triplicata.

5.1.1.1 Voltametria de Varredura Linear

A resposta voltamétrica observada usando o modo de varredura linear não apresentou resultados satisfatórios. Conforme pode ser observado na Figura 8, além da baixa sensibilidade (pequena corrente dos picos) há também uma deformação na corrente

background, a qual foi indicada como responsável pela baixa reprodutibilidade do sinal analítico.

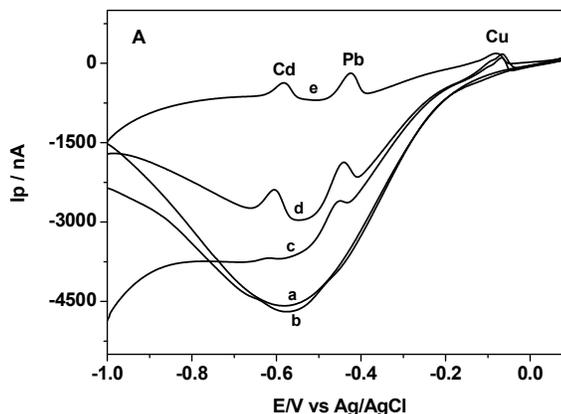


Figura 8: Resposta voltamétrica (Voltametria de Redissolução Anódica no modo varredura linear) na determinação simultânea dos metais Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} . [Metais] (a) branco; (b) amostra (c) 1×10^{-7} (d) 2×10^{-7} e (e) $3 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. Condições experimentais: Eletrólito suporte: ácido acético $3,3 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ em metanol, $\text{pH}^* = 4,5$; $E_{\text{dep}} = -0,9 \text{ V}$ $t_{\text{pré}} = 160 \text{ s}$; $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$; $A = 75 \text{ mV}$.

A aplicação da técnica Voltametria de Varredura Linear nos mostra que a mesma não é viável para a determinação de metais com concentrações abaixo $4 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. Este resultado é devido o meio não ser muito condutor, a baixa sensibilidade da técnica e o limite de detecção é menor, pois tem baixa corrente capacitiva e a partir dessa concentração há uma saturação da superfície do eletrodo e conseqüentemente uma queda nas correntes dos picos.

5.1.1.2 Voltametria de Diferencial de Pulso

A Figura 9 (A) mostra a resposta voltamétrica para a determinação simultânea dos metais pela técnica Voltametria de Redissolução no modo Diferencial de Pulso. Observa-se nesta figura, que o comportamento é muito diferente e mais adequado para a determinação dos metais, quando comparado com os resultados anteriores (Figura 8), obtidos pela técnica

de varredura linear. Além da forma dos picos voltamétricos, há detectibilidade e resolução dos picos suficiente para a determinação simultânea dos metais. Nas condições de sensibilidade usadas, observa-se no voltamograma (a) resposta apenas para os íons Cu^{2+} e Pb^{2+} . Entretanto, com as sucessivas adições padrão dos metais (b – f) observa-se os três picos bem definidos. Isto indica, que em condições mais adequadas de sensibilidade, a solução contendo apenas o B100 poderá apresentar os três íons.

Na Figura 9 (B) pode-se ver também que há um comportamento linear adequado para a determinação simultânea dos três metais (Tabela 2).

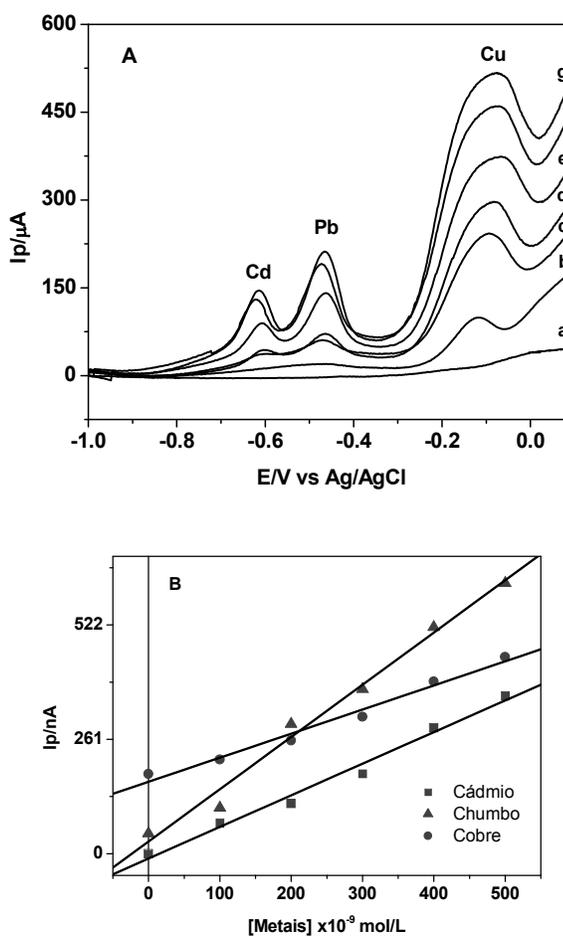


Figura 9: (A) Resposta voltamétrica (Voltametria de Redissolução Anódica no modo diferencial de pulso) na determinação simultânea dos metais Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} . Condições experimentais: Eletrólito suporte: ácido acético $3,3 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ em metanol, $\text{pH}^* = 4,5$; [Metais]: (a) branco (b) amostra; (c) 1×10^{-8} (d) 2×10^{-8} , (e) 3×10^{-8} , (f) 4×10^{-8} e (g) $5 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. $E_{\text{dep}} = -0,9 \text{ V}$; $t_{\text{pré}} = 160 \text{ s}$; $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$; $A = 75 \text{ mV}$. (B) Curvas analíticas. Dados retirados de (A).

5.1.1.3 Voltametria de Onda Quadrada

Os voltamogramas obtidos no modo de voltametria de redissolução de onda quadrada também se mostraram muito adequados, conforme apresentado na Figura 10. Observa-se, a exemplo dos resultados anteriores, obtidos no modo diferencial de pulso, bom limite de detecção e uma resolução muito boa dos picos.

Esta foi a técnica, entre as três estudadas, que apresentou melhores resultados, principalmente, de limite de detecção.

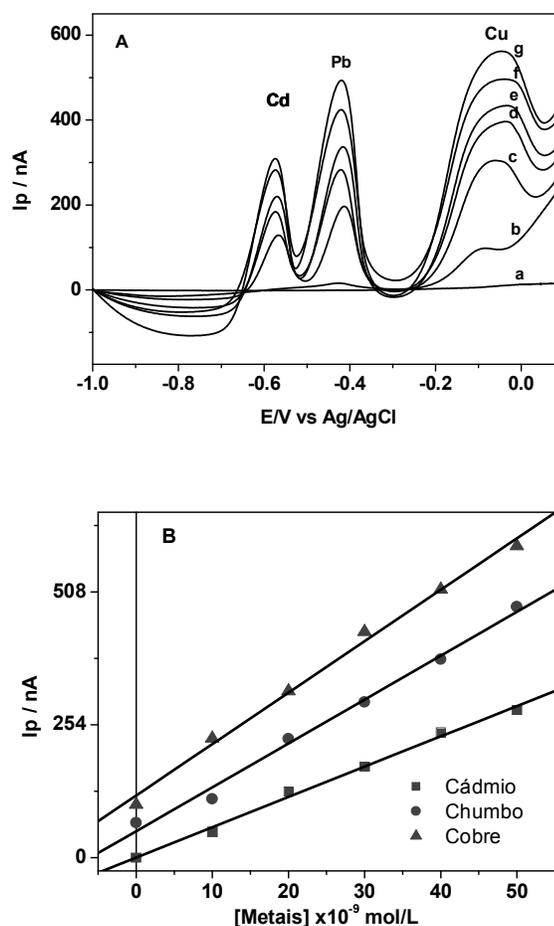


Figura 10: (A) Resposta voltamétrica (Voltametria de Redissolução Anódica no modo onda quadrada) na determinação simultânea dos metais. Condições experimentais: Eletrólito suporte: ácido acético $3,3 \times 10^{-1}$ mol L⁻¹ em metanol, pH* = 4,5; [Metais]: (a) branco (b) amostra; (c) 1×10^{-8} (d) 2×10^{-8} , (e) 3×10^{-8} , (f) 4×10^{-8} e (g) 5×10^{-8} molL⁻¹. $E_{dep} = -0,9$ V; $t_{pré} = 160$ s; $v = 20$ mVs⁻¹; $A = 75$ mV; $F = 20$ Hz. (B) Curvas analíticas. Dados retirados de (A).

5.1.1.4 Avaliação estatística dos resultados

Como não existem padrões e amostras certificadas de Biodiesel e, por outro lado, as técnicas espectrométricas determinam o teor total (atomização da amostra em altas temperaturas), então não foi possível avaliar a exatidão do novo método por comparação entre as médias de concentração obtidas para os metais.

Portanto, a avaliação estatística foi feita, apenas através da recuperação de quantidades conhecidas, adicionadas, de cada analito (íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+}) à solução contendo as amostras.

A validação do procedimento foi realizada, portanto, através da determinação dos seguintes parâmetros: precisão (desvio padrão relativo), exatidão (recuperação), limite de detecção, limite de quantificação, sensibilidade e linearidade. A Tabela 2 apresenta os parâmetros avaliados, estatisticamente, com base nos experimentos realizados para determinação de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} em amostras de Biodiesel obtidos por Voltametria de Redissolução nos modos diferencial de pulso e onda quadrada.

Tabela 2. Dados das concentrações de Pb^{2+} e Cu^{2+} em amostras de Biodiesel obtidos por Voltametria de Redissolução no modo diferencial de pulso e onda quadrada.

Amostra de Biodiesel	DPV		SWV	
	$[Pb^{2+}]$ (mol L ⁻¹)	$[Cu^{2+}]$ (mol L ⁻¹)	$[Pb^{2+}]$ (mol L ⁻¹)	$[Cu^{2+}]$ (mol L ⁻¹)
Equação da reta	$Y = 2,14 \times 10^{-8} + 0,91X$	$Y = -8,34 \times 10^{-9} + 0,55X$	$Y = 1,99 \times 10^{-9} + 33,01X$	$Y = 4,67 \times 10^{-9} + 38,72X$
Análise 1	$1,5 \times 10^{-8}$	$3,2 \times 10^{-8}$	$1,9 \times 10^{-9}$	$1,2 \times 10^{-9}$
Análise 2	$2,7 \times 10^{-8}$	$3,1 \times 10^{-8}$	$1,2 \times 10^{-9}$	$1,4 \times 10^{-9}$
Análise 3	$2,8 \times 10^{-8}$	$3,1 \times 10^{-8}$	$1,5 \times 10^{-9}$	$1,6 \times 10^{-9}$
X, média	$2,3 \times 10^{-8}$	$3,1 \times 10^{-8}$	$1,53 \times 10^{-9}$	$1,4 \times 10^{-9}$
SD	$7,2 \times 10^{-9}$	$5,8 \times 10^{-10}$	$3,5 \times 10^{-10}$	2×10^{-10}
DPR (%)	25%	1,8%	23%	14,3%
Limite de detecção	3×10^{-8}	$3,8 \times 10^{-9}$	$1,3 \times 10^{-10}$	$2,1 \times 10^{-10}$
Limite de quantificação	1×10^{-8}	$1,2 \times 10^{-8}$	$4,2 \times 10^{-10}$	$7,1 \times 10^{-10}$
Sensibilidade (nA/mol L ⁻¹)	0.91	0.55	33.01	38.72
Coefficiente de correlação	0.99	0.99	0.99	0.99
μ	$2,3 \times 10^{-8} \pm 1,8 \times 10^{-8}$	$3,1 \times 10^{-8} \pm 1,0 \times 10^{-9}$	$1,5 \times 10^{-9} \pm 9,0 \times 10^{-10}$	$1,4 \times 10^{-9} \pm 5,0 \times 10^{-10}$
Exatidão (recuperação)	91%	90%	93%	89%

Conforme apresentado na Figuras 9, 10 e 11, bem como na Tabela 2, os procedimentos voltamétricos nos modos diferencial de pulso e onda quadrada, com o uso do EFM preparado *ex-situ*, apresentou resultados bastante satisfatórios do ponto de vista analítico, pois os parâmetros usados para validação dos resultados obtidos foram considerados muito bons, principalmente, em termos de exatidão (recuperação de 89% e 93%, respectivamente) e precisão (DRP de 25 e 23%, respectivamente), para um nível de confiança de 95%. O metal Cd^{2+} não foi detectado nas amostras analisadas.

5.1.2 Respostas obtidas com EFM *in-situ*

Os resultados obtidos com o EFM preparado *in-situ* apresentaram, regra geral, resultados semelhantes aos obtidos com o eletrodo preparado *ex-situ*, sendo que estes resultados (*in-situ*) foram considerados ainda melhores, principalmente, em termos de

resolução dos picos voltamétricos que é um aspecto relevante, principalmente, em se tratando de medidas que envolvem amostras complexas e análises de traços (baixas concentrações de metais).

As Figuras 11 (Voltametria de varredura linear), 12 (Voltametria no modo diferencial de pulso) e 13 (Voltametria de onda quadrada) a seguir, apresentam estes resultados.

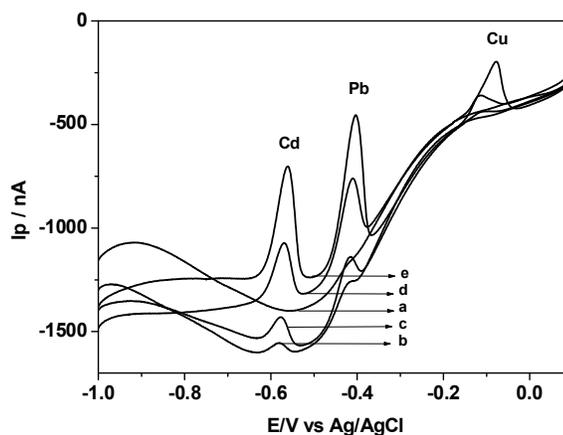


Figura 11: Resposta voltamétrica (Voltametria de Redissolução Anódica no modo varredura linear) na determinação simultânea dos metais Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} utilizando EFM preparado de forma *in-situ*. [Metais] (a) branco (b) amostra; (c) 1×10^{-7} (d) 2×10^{-7} e (e) 3×10^{-7} molL^{-1} . Condições experimentais: Eletrólito suporte: ácido acético $3,3 \times 10^{-1}$ mol L^{-1} em metanol, $\text{pH}^* = 4,5$; $E_{\text{dep}} = -0,9$ V; $t_{\text{pré}} = 160$ s; $v = 20$ mVs^{-1} ; $A = 75$ mV .

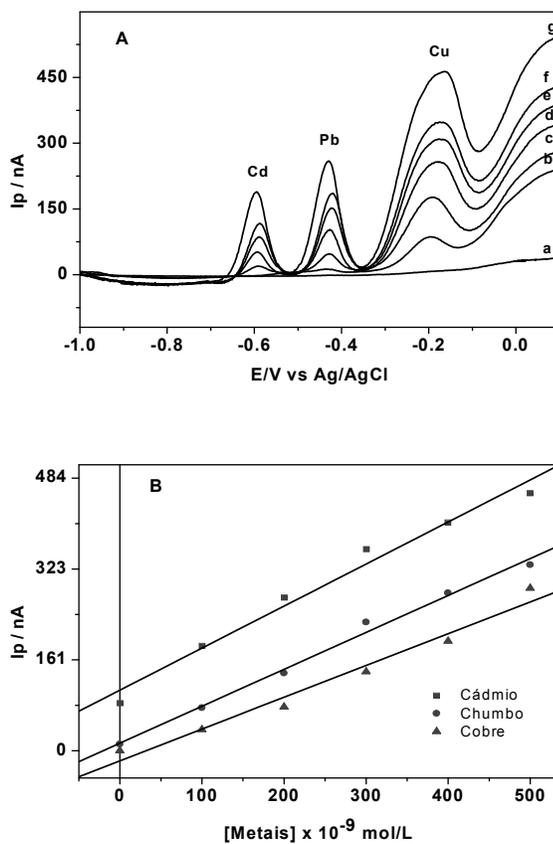


Figura 12: (A) Resposta voltamétrica (Voltametria de Redissolução Anódica no modo pulso diferencial) na determinação simultânea dos metais Cd²⁺, Pb²⁺ e Cu²⁺. Condições experimentais: Eletrólito suporte: ácido acético 3,3x10⁻¹ mol L⁻¹ em metanol, pH* = 4,5;; [Metals]: (a) branco (b) amostra; (c) 1x10⁻⁸ (d) 2x10⁻⁸, (e) 3x10⁻⁸, (f) 4x10⁻⁸ e (g) 5x10⁻⁸ molL⁻¹. E_{dep} = -0,9 V; t_{pré} = 160 s; v = 20 mVs⁻¹; A = 75 mV. (B) Curvas analíticas. Dados retirados de (A).

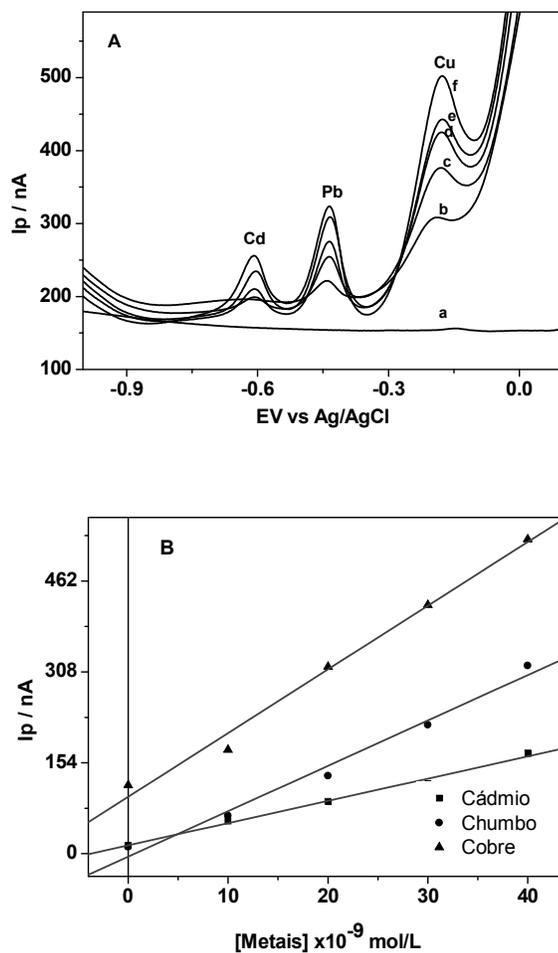


Figura 13: (A) Resposta voltamétrica (Voltametria de Redissolução Anódica no modo onda quadrada) na determinação simultânea dos metais Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} . Condições experimentais: Eletrólito suporte: ácido acético $3,3 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ em metanol, $pH^* = 4,5$; [Metais]: (a) branco (b) amostra; (c) 1×10^{-8} (d) 2×10^{-8} , (e) 3×10^{-8} , (f) 4×10^{-8} e (g) $5 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. $E_{dep} = -0,9 \text{ V}$; $t_{pré} = 160 \text{ s}$; $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$; $A = 75 \text{ mV}$; $F = 20 \text{ Hz}$. (B) Curvas analíticas. Dados retirados de (A).

5.1.3 Avaliação estatística dos resultados

A Tabela 3 apresenta a avaliação estatística dos resultados, obtidos para o EFM preparado *in-situ*, aplicados a amostras reais de B100.

Tabela 3. Dados de validação dos procedimentos para determinação de Pb^{2+} e Cu^{2+} em amostras de Biodiesel por Voltametria de Redissolução no modos diferencial de pulso e onda quadrada.

Amostra de Biodiesel	DPV		SWV	
	$[Pb^{2+}]$ (mol L ⁻¹)	$[Cu^{2+}]$ (mol L ⁻¹)	$[Pb^{2+}]$ (mol L ⁻¹)	$[Cu^{2+}]$ (mol L ⁻¹)
Equação da reta	$Y=1.8 \times 10^{-8} + 1.4X$	$Y=-1.7 \times 10^{-8} + 1.0X$	$Y=2.8 \times 10^{-8} + 1.4X$	$Y=-3.7 \times 10^{-8} + 1.2X$
Análise 1	$1,0 \times 10^{-8}$	$1,2 \times 10^{-7}$	$1,0 \times 10^{-8}$	$1,3 \times 10^{-9}$
Análise 2	$8,4 \times 10^{-9}$	$1,4 \times 10^{-7}$	$1,3 \times 10^{-8}$	$1,0 \times 10^{-9}$
Análise 3	$8,2 \times 10^{-9}$	$1,3 \times 10^{-7}$	$9,8 \times 10^{-9}$	$1,8 \times 10^{-9}$
X, média	$8,8 \times 10^{-9}$	$1,3 \times 10^{-7}$	$1,0 \times 10^{-8}$	$1,4 \times 10^{-9}$
SD	$1,0 \times 10^{-9}$	$1,0 \times 10^{-8}$	$1,8 \times 10^{-9}$	$4,0 \times 10^{-10}$
DPR (%)	11%	8%	16%	25%
Limite de detecção	$1,7 \times 10^{-9}$	$1,7 \times 10^{-8}$	$2,0 \times 10^{-10}$	$2,2 \times 10^{-10}$
Limite de quantificação	$5,6 \times 10^{-9}$	$5,7 \times 10^{-8}$	$6,7 \times 10^{-10}$	$1,4 \times 10^{-10}$
Sensibilidade (nA/mol L ⁻¹)	1,43	1,02	1,36	1,17
Coefficiente de correlação	0,99	0,99	0,99	0,99
μ	$8,9 \times 10^{-8} \pm 2,5 \times 10^{-9}$	$1,3 \times 10^{-7} \pm 2,5 \times 10^{-8}$	$1,0 \times 10^{-8} \pm 4,0 \times 10^{-9}$	$1,3 \times 10^{-9} \pm 1,0 \times 10^{-9}$
Exatidão (recuperação)	90%	89%	91%	85%

Uma comparação entre as Figuras 8 e 11, 9 e 12 e 10 e 13, mostram, respectivamente, as respostas do EFM *ex-situ* e *in-situ*, das medidas voltamétricas nos modos de varredura linear, diferencial de pulso e onda quadrada. Observando-se os resultados mostrados na Tabela 3 nota-se que o eletrodo *in-situ* apresenta melhores resultados que o eletrodo preparado *ex-situ*, pois é mais rápida e apresentou melhor limite de detecção.

Considerando-se, a natureza complexa das amostras e o fato das mesmas não terem sido pré-tratadas por processos de digestão antes das medidas, considera-se que os resultados tenham sido satisfatórios.

Conforme se pode ver na Tabela 3, os resultados obtidos para a precisão (entre 8% e 25%) e exatidão (85 - 91%), para um nível de confiança de 95%, podem ser considerados bons, em se tratando de análise de traços.

A Tabela 4 mostra alguns dados comparativos, entre o EFM preparado no modo *ex-situ* e *in-situ*, obtidos no presente estudo. Como pode ser visto, os resultados indicam que as condições experimentais avaliadas são bastante adequadas, analiticamente, e o novo procedimento é sensível para a determinação simultânea dos íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} em biodiesel .

Tabela 4: Dados comparativos das análises voltamétricas, com EFM preparado *ex-situ* e *in-situ*, de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} por ASV obtidos no presente trabalho.

Tipo de eletrodo		EFM (<i>EX-SITU</i>)			EFM (<i>IN-SITU</i>)		
Metal		Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}
Concentração (mol L ⁻¹)	DPV	-	$2,3 \times 10^{-8}$	$3,1 \times 10^{-8}$	-	$8,8 \times 10^{-9}$	$1,3 \times 10^{-7}$
	SWV	-	$1,53 \times 10^{-9}$	$1,4 \times 10^{-9}$	-	$1,0 \times 10^{-8}$	$1,4 \times 10^{-9}$
Coef. Correlação (r)	DPV	-	0.99	0.99	-	0.99	0.99
	SWV	-	0.99	0.99	-	0.99	0.99
SD	DPV	-	$7,2 \times 10^{-9}$	$5,8 \times 10^{-10}$	-	$1,0 \times 10^{-9}$	$1,0 \times 10^{-8}$
	SWV	-	$3,5 \times 10^{-10}$	$2,0 \times 10^{-10}$	-	$1,8 \times 10^{-9}$	$4,0 \times 10^{-10}$
LD	DPV	-	$3,0 \times 10^{-8}$	$3,8 \times 10^{-9}$	-	$1,7 \times 10^{-9}$	$1,7 \times 10^{-8}$
	SWV	-	$1,3 \times 10^{-10}$	$2,1 \times 10^{-10}$	-	$2,0 \times 10^{-10}$	$2,2 \times 10^{-10}$

Com base nos dados mostrados na Tabela 4, observa-se que aplicando a metodologia desenvolvida neste trabalho é possível obter limites de detecção bem mais baixos para os íons metálicos em estudo quando se utiliza o eletrólito suporte (pH* aparente 4,5) em Metanol como eletrólito suporte e um tempo de pré-concentração das espécies metálicas de apenas 160 segundos.

6 CONCLUSÃO

O presente estudo teve como objetivo o desenvolvimento de novo procedimento para determinação simultânea de metais em B100, sem digestão prévia da amostra, por técnicas voltamétricas.

Com base nos estudos realizados, referentes a otimização de parâmetros experimentais, bem como validação do procedimento e aplicação em amostras reais, as conclusões são apresentadas a seguir:

1. Os resultados obtidos confirmam que o EFM apresenta grande potencialidade para a determinação simultânea dos íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} em amostras de biodiesel (B100) em meio alcoólico, preparado, tanto no modo *ex-situ*, como *in-situ*;
2. O melhor sinal analítico para a determinação simultânea dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} foi encontrado utilizando-se os seguintes parâmetros experimentais, otimizados: eletrólito suporte: ácido acético em metanol = $3,3 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$; pH aparente (pH*) da solução = 4,5; $E_{\text{dep}} = -1 \text{ V}$; $t_{\text{pré}} = 160$ segundos; velocidade de varredura = 20 mV s^{-1} , amplitude de pulso = 75 mV ;
3. Os resultados obtidos mostram que o procedimento de Voltametria nos modos diferencial de pulso e onda quadrada são bastante adequados, nas condições estudadas, em termos de resolução e detectibilidade, para a determinação simultânea dos íons Pb^{2+} e Cu^{2+} ;
4. Um dos aspectos considerados mais relevantes do presente estudo foi a obtenção de resultados eletroanalíticos bastante adequados para a determinação de metais em B100, em amostras apenas diluída no eletrólito suporte escolhido (acético acético $3,3 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, pH* de 4,5);
5. Nas condições estudadas não foi possível a obtenção de resposta voltamétrica adequada, em termos de resolução e detectibilidade (concentração de metais abaixo de $5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$) no modo de varredura linear;
6. Os resultados indicam que o procedimento voltamétrico no modo onda quadrada apresenta melhor detectibilidade (concentração de metais no nível de $10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$) e adequado (forma e resolução dos picos) que o de pulso diferencial (concentração de metais no nível de $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$);
7. A variação dos resultados obtidos indica que o procedimento é muito bom: as análises por Voltametria no modo Diferencial de Pulso apresentaram precisão de 1,8 a 25,0% e

8,0 a 11,0% e recuperação de 91% e 90%, respectivamente, com EFM preparados *ex-situ* e *in-situ*, respectivamente. Para as análises por Voltametria de Onda Quadrada a precisão obtida foi de 14,3 a 23,0% e 16,0 a 25,0% e recuperação de 93% e 91%, com EFM preparados *ex-situ* e *in-situ*, respectivamente.

8. Nas análises no modo Diferencial de Pulso foram obtidos limites de detecção para o Pb^{2+} e Cu^{2+} de $3,0 \times 10^{-8}$ e $3,8 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹ com EFM *ex-situ* e $1,7 \times 10^{-9}$ e $1,7 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ com EFM *in-situ*; para o modo Onda Quadrada foram obtidos limites de $1,3 \times 10^{-10}$ e $2,1 \times 10^{-10}$ mol L⁻¹ com EFM *ex-situ* e 2×10^{-10} e $2,2 \times 10^{-10}$ mol L⁻¹ com EFM *in-situ* para Pb^{2+} e Cu^{2+} , respectivamente.
9. Com os resultados obtidos no presente trabalho, confirma-se a importância das técnicas eletroanalíticas, especialmente, a Voltametria de Redissolução nos seus diferentes modos. Trata-se de uma alternativa viável, barata, eficaz e sensível, para determinação de metais em amostras complexas, como os biocombustíveis, quando comparada a outras técnicas analíticas.

7 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

- 1- Levando-se em conta que no estudo atual foi realizado usando apenas um tipo de matriz de biodiesel, recomenda-se que os estudos futuros levem em conta a diversidade de matrizes (diferentes oleaginosas) e os efeitos do armazenamento na concentração dos metais.
- 2- Realizar a determinação simultânea de outros metais como, níquel e cobalto em Biodiesel.
- 3- Utilizar o mesmo procedimento para a determinação simultânea em Diesel comercial.
- 4- Comparação com outras tecnologias analíticas.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADRIANO, D. C. Trace elements in the terrestrial environment. Spring-Verlag, New York, 553p, 1986.

ALMEIDA, A. F. Avaliação da oxidação do biodiesel etílico de milho por meio de técnicas espectroscópicas. Dissertação de Mestrado, UFPB – Paraíba, 2004.

ALVES, A. C. CARVALHO, L. S.; TRINDADE, J. M.; CARDIAS, H. T. C.; Determinação de Na, K, Ca e Mg em Biodiesel Etílico de Babaçu por Espectrofotometria de Absorção Atômica. 2004. Disponível em:

www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/caracterizacao/22. Acesso em: 14 mar. 2010.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Portaria Nº 255, de 15 de Setembro de 2003. Especificação preliminar do Biodiesel B100.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Resolução 07/2008 (Art. 2º). Especificação do Biodiesel. 19.3.2008 - DOU 20.3.2008.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Resolução Nº 42/2009 (Art. 2º). Especificação do Biodiesel. 16.12.2009.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry; Toxicological Profile for Lead. US Department of Health and Human Services – Public Health Service: Georgia, USA, 1999.

AUCÉLIO, R. Q.; DOYLE, A.; PIZZORNO, B. S.; TRISTÃO, M. L. B.; CAMPOS, R. C. Electrothermal atomic absorption spectrometric method for the determination of vanadium in diesel and asphaltene prepared as detergentless microemulsions. Microchemical Journal, 78, 21-26, 2004.

BACCAN, N.; GODINHO, O. E. E.; ANDRADE, J. C. de; BARONE, J. S. Química Analítica Quantitativa Elementar. 3ª ed, Campinas -SP, 2001.

BASHA, S. A.; GOPAL, K. R.; JEBARAJ, S. A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13 (7), p. 1628-1634, 2009.

BENTO, F. R. Utilização de Técnicas Eletroanalíticas para a determinação de Cu, Cr e As em madeira de eucalipto preservada com produtos hidrossolúveis. Universidade Federal do Paraná, Dissertação de Mestrado, 2004.

BERGAMINI, M.F. ; VITAL, S. ; SANTOS, A. L. ; STRADIOTTO, N. R. . Determinação de chumbo em álcool combustível por voltametria de redissolução anódica utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado com resina de troca iônica Amberlite IR 120. *Eclética Química (Araraquara)*, 31, 45-52, 2006.

BIODIESEL STANDARD; ASTM D6751-02. Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels. USA, 2002.

BIODIESEL STANDARD; ASTM PS 121-99, Provisional Specification for Biodiesel Fuel (B100) Blend Stock for Distillate Fuels. USA, 1999.

BIODIESEL STANDARD; DIN V51606-94, Germany, 1994.

BIODIESEL STANDARD; EN 14214-03, European Standard Organization, 2003.

BIODIESEL STANDARD: Resolução ANP, N° 7, Diário Oficial da União, Brasil, 2008, 20/3/2008.

BOUAID, A.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Production of biodiesel from bioethanol and Brassica carinata oil: Oxidation stability study *Bioresource Technology*, 100 (7), 2234-2239, 2009.

CANACKI, M. *Bioresour. Technology*, 98, 183, 2007.

CARDOSO, C. E., PACHECO, W. F., SARUBI, R., RIBEIRO, M. L. N., FARIAS, P. A. M., AUCÉLIO, R. Q. Voltammetric Determination of Copper and Lead in Gasoline Using Sample Preparation as Microemulsions, *ANALYTICAL SCIENCES*, 23, 1065, 2007.

CASTILHO, M. S. ; STRADIOTTO, N. R. Determination of potassium ions in biodiesel using a nickel (II) hexacyanoferrate-modified electrode. *Talanta (Oxford)*, 74, 1630-1634, 2008.

CHAVES, E. S. Determinação de elementos traço em diesel e biodiesel por espectrometria de emissão atômica em chama e por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com introdução da amostra por vaporização eletrotérmica. Universidade Federal de Santa Catarina, Dissertação de Mestrado, 2008.

CHERKAOUI, S. E.; VEUTHEY, J.L. Separation of selected anesthetic drugs by nonaqueous capillary electrophoresis. *Analisis*, 27, 765-771, 1999.

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAMPIN, M. A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. *Química Nova*, 32 (3), 776-792, 2009.

DINÇKAYA, E.; SEZGINTÜRK, M. K.; AKYILMAZ, E.; ERTAS, F. N. Sulfite determination using sulfite oxidase biosensor based glassy carbon electrode coated with thin mercury film. *Food Chemistry*, 101, 1540-1544, 2007.

DUNN, R. O.; Effect of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel) *Fuel Processing Technology*, 86 (10), 1071-1085, 2005.

ENWEREMADU, C. C.; MBARAWA, M. M. Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil. A review *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13 (9), 2205-2224, 2009.

FERREIRA, H. B. P.; BARBEIRA, P. J. S. Voltammetric Determination of Zinc in Lubricating Oils. *Belo Horizonte/MG. Energy & Fuels*, 23 (6), pp 3048–3053, 2009.

FERREIRA, J. M.; MELO, J. C. S.; CONRADO, L. S.; VILAR, E. O.; CAVALCANTI, E. B.; ALSINA; O. L. S.; SILVA, F. L. H. Estudo da Remoção do Cádmio em Efluentes de Indústrias Petroquímicas utilizando a *Saccharomyces Cerevisiae*. Universidade Federal de Campina Grande. 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2005.

FREITAS, L.; SOUZA, D. L. T. RUFINO, M. P.; BALLOTTIN, D. P. M., STRADIOTTO, N. R.; Desenvolvimento de sensor eletroanalítico para determinação de Cu^{2+} em álcool combustível utilizando eletrodo compósito a base de poliuretana-grafite. Instituto de Química. UNESP – Araraquara, 2009.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. *J. Biosci. Bioeng.* 92, 405-416, 2001.

FURTADO, J. G. C. Estudo de impactos ambientais causados por metais pesados em água do mar na baía de São Marcos: Correlações e Níveis Background. Dissertação de Mestrado, UFPB – Paraíba, 2007.

GONÇALVES, V. R. A. Determinação simultânea de metais em álcool combustível utilizando Voltametria de Redissolução Anódica em meio ácido. Dissertação de Mestrado, UFMA – São Luís, 2008.

GOYER, R.A. Toxic Effects of Metals in: toxicology the basic science of poison, Macmillan Publishing Company, New York, 1991.

HASEEB, A.S.M.A.; MASJUKI, H.H.; ANN, L.J.; FAZAL, M. A. Corrosion characteristics of copper and leaded bronze in palm biodiesel Fuel Processing Technology, 91 (3), 329-334, 2010.

HASS, M. J.; MC. ALOON, A. J.; YEE, W. J.; FOGLIA, T. A. *Bioresour. Technology*, 97, 671, 2006.

JANAUN, J.; ELLIS, N. Perspectives on biodiesel as a sustainable fuel *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14 (4), 1312-1320, 2010.

KNOTHE, G. Biodiesel and renewable diesel: A comparison Progress in Energy and Combustion Science. 36 (3), 364-373, 2010.

KNOTHE, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability Fuel Processing Technology, 88 (7), 669-677, 2007.

LEITE, F. Validação em análise química. Campinas: Átomo, 1996.

LUZ, R.S.C.; SILVA, L.M.S.; LOPES, G.S.; MARQUES, A.L.B. e MARQUES, E.P. Detetrminação de Vanádio em Óleo Diesel por Espectrometria de Absorção Atômica em forno de grafite (GFAAS). Revista Analytica, 07, 48-56, 2003.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. Bioresource Technology, 70, (1), 1-15, 1999.

MARTINIANO, L. C. Validação de um método para determinação de metais em microemulsões de combustíveis por Voltametria de Redissolução. Tese de Doutorado, UFPB – Paraíba, 2009.

MATTOS, C. S.; CARMO, D. R.; OLIVEIRA, M. F.; STRADIOTTO, N. R. Voltammetric determination of total iron in fuel ethanol using a 1,10 phenantroline/nafion carbon paste-modified electrode. International Journal of Electrochemical Science, 3, 338-345, 2008.

McCORMICK, R.L.; RATCLIFF, M.; MOENS, L.; LAWRENCE, R. Several factors affecting the stability of biodiesel in standard accelerated tests. Fuel Processing Technology, 88(7) 651-657, 2007.

MEHER, L.C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 10 (3), 248-268, 2006.

MILLER, J. C; MILER J. N. Estatística para química analítica – 2 ed Addison – Wesley Ibero-americano, 1993.

MONTEIRO, M. R.; AMBROZIN, A. R. P.; LIÃO, L. M.; FERREIRA, A. G. Critical review on analytical methods for biodiesel characterization. *Talanta*, 77 (2), 593-605, 2008.

MONTERROSO, S. C. C.; CARAPUÇA, H. M.; SIMÃO, J. E.J.; DUARTE, A. C. Optimisation of mercury film deposition on glassy carbon electrodes: evaluation of the combined effects of pH, thiocyanate ion and deposition potential. *Anal. Chim. Acta*, 503, 203-212, 2004.

MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C.; PIVETTA, F.; COUTADA, L. Influencia da geometria da plataforma na determinação de chumbo em zidovudina (AZT) por ET AAS. *Química Nova*, 25 N° 3, 379-383, 2002.

MOURA, K. R. M. Otimização do processo de produção de biodiesel metílico do sebo bovino aplicando um delineamento composto central rotacional (DCCR) e a avaliação da estabilidade térmica. Tese de Doutorado, UFPB – Paraíba, 2008.

MUÑOZ, R. A. A.; Desenvolvimento de Métodos Eletroanalíticos (Análise por Redissolução e Eletroforese capilar) para a Determinação de Metais e Ânions em combustíveis e derivados de Petróleo. Tese de doutorado, Universidades de São Paulo, 2006.

OLIVEIRA, F. C. M.; NOGUEIRA, T. N.; MARTINS, J. V.; FONSECA, D. S.; LAGO, C. L.; GUTZ, I. G. R.; ANGNES, L. Determinação de Metais Pesados em Biodiesel utilizando eletrodo de Au com eletrodeposição de filme de Bi. Universidade de São Paulo. 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008.

OLIVEIRA, M. F. ; SACZK, A. A. ; OKUMURA, L. L. ; FERNANDES, A. P. ; MORAES, M. ; STRADIOTTO, N. R. . Simultaneous determination of zinc, copper, lead and cadmium in fuel ethanol by anodic stripping voltammetry using a glass carbon-mercury-film electrode. *Anal. Bioanal. Chem.*, 22, 71-79, 2004.

OLIVEIRA, M. F.; SACZK, A. A.; OKUMURA, L. L.; STRADIOTTO, N. R.. Determinação de zinco em álcool combustível por voltametria de redissolução anódica. *Eclética Química (Araraquara)*, São Paulo, 27, 153-160, 2002.

OTHMAN, A. F. Direct and simultaneous voltammetric analysis of heavy metals in tap water samples at Assiut city: an approach to improve the analysis time for nickel and cobalt determination at mercury film electrode. *Microchem. J.*, 75, 119-131, 2003.

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

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. Biodiesel: an overview. *J. Braz. Chem. Soc.*, 16 (6b), 1313-1330, 2005.

PORTAMAN, J. E. Possible dangers of marine pollutions as a result of mining operation for metal ores Rome. FAO Technical conference on Marine pollution and its effects on living resources and fishing, 8p, 1970.

RAMOS, C. Construção, otimização e aplicação analítica de ultramicroeletrodos de platina e de fibra de carbono modificados com filme de mercúrio. Dissertação de Mestrado em Química, Universidade Federal do Paraná, 2002.

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

RODRIGUES, E. M. S; FRAGA, I. C. S. Implementação de métodos para a determinação e metais por Voltametria e sua aplicação em efluentes líquidos, Série Anais IX JIC, 2001.

RODRIGUES, L. N. C. Análise de Cefaclor em formulações farmacêuticas e urina humana através de Polarografia de Pulso Diferencial e Voltametria de Redissolução Catódica. Dissertação – Instituto de Química de Araraquara – Universidade Estadual Paulista. Araraquara, 1998.

SALVADOR, A. A.; RIBAS, C.; MASO, L.; PALHAREZ, S.; Biodiesel: aspectos gerais e produção enzimática. UFSC – Florianópolis, 2009.

SARIN, A.; ARORA, R.; SINGH, N. P.; SHARMA, M.; MALHOTRA, R. K. Influence of metal contaminants on oxidation stability of Jatropha biodiesel Energy, 34 (9), 1271-1275, 2009.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S. N. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. Fuel, 87 (12), 2355-2373, 2008.

SHERIGARA, B. S.; SHIVARAJ, Y.; MASCARENHAS, R. J.; SATPATI, A. K. Simultaneous determination of lead, copper and cadmium onto mercury film supported on wax impregnated carbon paste electrode Assessment of quantification procedures by anodic stripping voltammetry. Electrochim. Acta, 52, 3137-3142, 2007.

SILVA, L. M. S. Avaliação de Procedimentos Analíticos com Vistas a Determinação Eletroanalítica de Metais em Gasolina. Dissertação de Mestrado, UFMA, São Luis, MA, 2004.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J. NIEMAN, T. A.; Princípios de Análise Instrumental, 5a ed, Porto Alegre, Bookman, 2002.

SKURIKIN, I. M. Methods of Analysis for Elements in Food Products 1. Mineralization Methods to Determine Heavy Metal and Arsenic According to the URSS Standart. Journal Association off Analytical Chemistry, 72, 294, 1989.

SOUZA, A. G. Estudo de parâmetros indicativos da oxidação de Biodiesel de Mamona armazenado. UFMA - São Luís, 2007.

SOUSA, J. K. C.; MARQUES, A. L. B. ; LOPES, G. S. . The application of experimental design for copper determination in fuel samples by GFAAS. In: 8th Rio Symposium on Atomic Spectrometry, Paraty. Book of Abstracts, 1, 52-52, 2004.

SPITZER, P.; FISICARO, P.; SEITZ, S. e CHAMPION, P. pH and electrolytic conductivity as parameters to characterize bioethanol. Accred Qual Assur, 14:671–676, 2009.

TAKEUCHI, R. M. ; SANTOS, A. L. ; MEDEIROS, M. J. ; STRADIOTTO, N. R. . Copper determination in ethanol fuel samples by anodic stripping voltammetry at a gold microelectrode. *Microchimica Acta (Online)*, 164, 101-106, 2009.

TAKEUCHI, R. M.; SANTOS, A. L.; PADILHA, P. M. ; STRADIOTTO, N. R. . Copper determination in ethanol fuel by differential pulse adsorptive stripping analysis at a solid paraffin-based carbon paste electrode modified with 2-aminothiazole organofunctionalized silica. *Talanta (Oxford)*, 71, 771-777, 2007.

TONIETTO, A. E. Especificação química de cobre e zinco nas águas do reservatório do Irai, efeitos da Matéria Orgânica e interação com Microalgas. Tese de mestrado. Universidade Federal do Paraná, 2006.

TRINDADE, J. M. Otimização de um procedimento eletroanalítico usando planejamento experimental para determinação de metais em gasolina comum. Tese de Doutorado, UFPB – Paraíba, 2009.

TSALEV, D. L. ZAPRIANOV, Z. K. *Em Atomic Spectrometry in Occupational and Environmental Health Practice*; 2 ed. USA: CRC Press., 1, 1985.

TYSON, K.S. *Biodiesel: Handling and Use Guideline*, US Department of Energy, 2005.

VASCONCELOS, A. F. F.; DANTAS, M. B.; GONDIM, A. D.; BEZERRA, L. E.; BEZERRA, A. F.; CONCEIÇÃO, M. M.; SILVA, F.; SANTOS, M. C. D.; IEDA, M. G.; SOUZA, A. G. Estudo de parâmetros indicativos da oxidação de Biodiesel de Mamona armazenado. UFMA - São Luís, 2007.

VOGEL, A. I.; *Análise Química Quantitativa*.. 6ª ed. LTC, Londres, 2000.

XIN, J.; IMAHARA, H.; SAKA, S. Oxidation stability of biodiesel fuel as prepared by supercritical methanol. *Fuel*, 87 (10-11), 1807-1813, 2008.