

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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO E CHUMBO EM BIODIESEL POR  
VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL E DE REDISSOLUÇÃO ANÓDICA  
USANDO ELETRODO DE FILME DE BISMUTO EM MEIO ETANÓLICO**

MYRNA BARBOSA GUIMARÃES

São Luís

2011

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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO E CHUMBO EM BIODIESEL POR  
VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL E DE REDISSOLUÇÃO ANÓDICA  
USANDO ELETRODO DE FILME DE BISMUTO EM MEIO ETANÓLICO**

MYRNA BARBOSA GUIMARÃES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão, como requisito para obtenção do título de Mestre em Química Analítica.

São Luís

2011

Guimarães, Myrna Barbosa

Determinação de cádmio e chumbo em biodiesel por voltametria de pulso diferencial e de redissolução anódica usando eletrodo de filme de bismuto em meio etanólico / Myrna Barbosa Guimarães. – 2011.  
69 f.

Orientadora: Aldaléa L. Brandes Marques  
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão,  
Programa de Pós-Graduação em Química, 2011.

1. Biodiesel. 2. Eletrodos de filme de bismuto. 3. Elementos traço. 4. Determinação simultânea. 5. Voltametria de redissolução. I. Título

CDU 662.756.3

Dedico este trabalho aos meus pais, Alexandre Guimarães e Maria do Livramento: minha família amiga, protetora e incentivadora, que sempre me mostrou que o estudo é a chave para a Felicidade. E, ao grande amor da minha vida, Gabriel.

## AGRADECIMENTOS

Acima de tudo, agradeço a Deus, criador do céu e da terra, pela minha existência e pelas graças concedidas.

Aos meus maravilhosos pais, Alexandre Guimarães e Maria do Livramento, que apesar de todas as dificuldades nunca mediram esforços para a minha formação pessoal e profissional. Pelo total apoio, confiança, ensinamentos, amizade e amor. Por me ensinarem a caminhar sempre com honestidade, sinceridade e companheirismo com todos.

Ao Gabriel Nascimento, pelo seu amor e lealdade, por sempre me apoiar e me incentivar.

À minha orientadora Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Aldaléa Lopes Brandes Marques, pela sua orientação e incentivo, sempre com dignidade, sabedoria e confiança. E ao Prof. Dr. Edmar Pereira Marques pelos conhecimentos transmitidos.

A Capes pela bolsa concedida.

Aos professores da banca examinadora Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Isaíde Rodrigues e Prof. Dr. Ricardo Aucélio.

À grande amiga Paulina Carvalho, pelos anos de amizade e que continue a crescer com o tempo. À minha querida amiga Eva Michelly, pelos maravilhosos momentos de alegria e cumplicidades, pela luta contínua e ensinamentos passados. Aos amigos André e Sakae, que tornaram meus dias de trabalho bem mais agradáveis. À Joseany Almeida, pela ajuda no início do Mestrado e que nunca mediu contribuições prestadas sobre este trabalho.

A todos do LPQA – Débora, Nataliane, Verônica, Claudia, Mirela, Maria, Jethânia, Wendell, Elmo, Helmara, Madson, Fabiana, Nills, Edmilson, Rodrigo – grande família que sempre proporcionou momentos de descontração e companheirismo. A todos do LAPQAP, Marcelo, Raimunda, Glene Henrique, Conceição e Iolândia, pela experiência compartilhada.

A todos os professores do curso de Mestrado da UFMA.

A toda minha família, em especial ao meu padrinho Vavá e meu tio Luís, por sempre torcerem para que eu conquistasse os meus sonhos, às minhas tias

Marilene, Gardênia e Joana, pelas contribuições sempre pertinentes, oportunas e bem humoradas.

Aos meus primos Pollyanna Santos, por estar sempre pronta a ajudar e por ser essa pessoa maravilhosa e Denilson Sérgio pelo incentivo e por ser essa pessoa abençoada por Deus.

Aos laboratórios NuBio da UFMA e TECPAR pelas amostras concedidas.

A todos vocês, presentes ou não nestas linhas, mas que estiveram sempre do meu lado deixo meu carinho e a minha eterna gratidão.

*“O motor diesel pode ser alimentado com óleos vegetais e poderá ajudar consideravelmente o desenvolvimento da agricultura no país onde ele funcionar. Isto parece um sonho do futuro, mas eu posso prever com inteira convicção que esse modo de emprego do motor diesel pode, num tempo dado, adquirir uma grande importância.”*

Rudolph Diesel

## RESUMO

Este trabalho apresenta um procedimento simples baseado na técnica voltametria de redissolução anódica (ASV) para determinar  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  em Biodiesel (B100), sem pré tratamento da amostra, usando eletrodos de filme de bismuto (BiFE), preparado no modo *ex situ*. As amostras foram simplesmente diluídas em uma solução etanólica de tampão acetato,  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 4,5), sendo o pH aparente ( $\text{pH}^*$ ) ajustado com HCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$  antes das análises. Isto foi feito com a intenção de proporcionar a conversão dos analitos para suas formas inorgânicas. Depois da otimização das condições experimentais e voltamétricas, os valores ideais dos parâmetros para a determinação dos metais foram obtidos, e são os seguintes: potencial de deposição:  $-1,4 \text{ V}$ ; tempo de pré-concentração:  $180 \text{ s}$ ; velocidade de varredura:  $25 \text{ mV s}^{-1}$ ; amplitude de pulso:  $50 \text{ mV}$ ; pH aparente ( $\text{pH}^*$ )  $\sim 2,0$ . Os voltamogramas e suas curvas analíticas-padrão correspondentes indicaram que o BiFE associado com a técnica ASV no modo pulso diferencial (DPASV) proporciona um procedimento útil e sensível para a determinação de metais em B100 no nível de traços. Os resultados mostraram uma resposta linear entre a corrente de pico e a concentração dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ . Adequados limites de detecção ( $3s$ ,  $n = 5$ ) foram obtidos para  $\text{Cd}^{2+}$  ( $1,7 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ ) e  $\text{Pb}^{2+}$  ( $1,9 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ ) para a análise em B100. A exatidão foi avaliada por testes de recuperação (recuperações de 97 a 100 % para  $\text{Cd}^{2+}$  e 87 a 107 % para  $\text{Pb}^{2+}$ ). A precisão, expressa pelo coeficiente de variação foi menor que 10 % para  $\text{Cd}^{2+}$  e menor que 7 % para  $\text{Pb}^{2+}$ . O método foi aplicado com sucesso para quatro diferentes amostras de biodiesel analisadas em triplicata.  $\text{Pb}^{2+}$  foi quantificado em três enquanto que  $\text{Cd}^{2+}$  somente foi encontrado duas das quatro amostras analisadas. O procedimento apresentou-se adequado para um nível de confiança de 95%.

**Palavras-chave:** Biodiesel, eletrodo de filme de bismuto, elementos traço, determinação simultânea, voltametria de redissolução.

## ABSTRACT

This work presents a simple procedure based on technique anodic stripping voltammetry (ASV) to determine  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  in Biodiesel (B100), without prior sample treatment, using a bismuth film electrode (BiFE), prepared as *ex situ* mode. Samples were simply diluted into a  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  acetate buffer ethanolic (pH 4.5), being the pH apparent ( $\text{pH}^*$ ) adjusted with  $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$  before analysis. This intended to provide the conversion of the analytes to their inorganic forms. After optimization of the voltammetric and experimental conditions, the parameters ideal values for the determination of these metals were obtained as following: deposition potential:  $-1.4 \text{ V}$ ; deposition time:  $180 \text{ s}$ ; scan rate:  $25 \text{ mV s}^{-1}$ ; modulation amplitude:  $50 \text{ mV}$ ; pH apparent ( $\text{pH}^*$ )  $\sim 2.0$ . The voltammograms and their corresponding standard analytical curves indicated that BiFE associated with ASV in the differential pulse mode (DPASV) provide useful and sensitive procedure for determination of metal in B100 at trace level. The results showed a linear response between current and concentration of  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  ions. Adequates detection limits ( $3s$ ,  $n = 5$ ) were obtained for  $\text{Cd}^{2+}$  ( $1.71 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ ) and  $\text{Pb}^{2+}$  ( $1.92 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ ) for the analysis of B100. The accuracy was assessed by the recovery test (recoveries of 97 to 100 % for  $\text{Cd}^{2+}$  and 87 to 107 % for  $\text{Pb}^{2+}$ ). The precision expressed by coefficient of variation was less than 10 % for  $\text{Cd}^{2+}$  and less than 7 % for  $\text{Pb}^{2+}$ . The method was applied successfully to four different biodiesel samples analyzed in triplicate.  $\text{Pb}^{2+}$  was quantified in three samples while  $\text{Cd}^{2+}$  only was found in two of the four analysed samples. The procedure showed good analytical results for a 95% of confidence level.

**Key-words:** Biodiesel, bismuth film electrode, trace metals, simultaneous determination, stripping voltammetry.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Reação de transesterificação de trigliceróis (triglicerídeos), onde R representa a cadeia carbônica dos ácidos graxos. ....	18
<b>Figura 2:</b> Modelo de voltamograma característico. ....	21
<b>Figura 3:</b> Sinais de excitação para voltametria de pulso diferencial. ....	23
<b>Figura 4:</b> Célula eletroquímica convencional composta por um sistema de três eletrodos (trabalho, auxiliar e referência) utilizadas nos experimentos de voltametria. ....	32
<b>Figura 5:</b> Efeito do (a) concentração do $\text{Bi}^{3+}$ ; (b) potencial de deposição ( $E_{\text{dep}}$ ) e (c) tempo de pré-concentração ( $t_{\text{pré}}$ ) na intensidade de corrente ( $i_{\text{pa}}$ ) de uma solução de $\text{Bi}^{3+}$ $6 \text{ mg L}^{-1}$ em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,5) por DPASV. ....	40
<b>Figura 6:</b> Voltamograma da formação do BiFE em solução tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,5) contendo $\text{Bi}^{3+}$ $6 \text{ mg L}^{-1}$ por DPASV. ....	41
<b>Figura 7:</b> Estudo do potencial de deposição para a determinação de $\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$ por DPASV. Condições experimentais: Eletrólito suporte: $2,0 \text{ mL}$ tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,5) + $8,0 \text{ mL}$ álcool etílico; $E_{\text{dep}} = -1,4; -1,3; -1,2; -1,1; -1,0$ e $-0,9 \text{ V}$ ; $t_{\text{pré}} = 360 \text{ s}$ ; $\text{Amp} = 50 \text{ mV}$ ; $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ . ....	42
<b>Figura 8:</b> Estudo do tempo de pré-concentração para a de $\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$ por DPASV. Condições experimentais: Eletrólito suporte: $2,0 \text{ mL}$ tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,5) + $8,0 \text{ mL}$ álcool etílico; $t_{\text{pré}} = 60, 120, 180, 240, 300$ e $360 \text{ s}$ ; $E_{\text{dep}} = -1,4 \text{ V}$ ; $\text{Amp} = 50 \text{ mV}$ ; $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ . ....	43
<b>Figura 9:</b> Estudo da velocidade de varredura para a determinação de $\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$ por DPASV. Condições experimentais: Eletrólito suporte: $2,0 \text{ mL}$ tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,5) + $8,0 \text{ mL}$ álcool etílico; $\nu = 5, 10, 15, 20, 25$ e $30 \text{ mV s}^{-1}$ ; $E_{\text{dep}} = -1,4 \text{ V}$ ; $t_{\text{pré}} = 180 \text{ s}$ ; $\text{Amp} = 50 \text{ mV}$ , $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ . ....	44
<b>Figura 10:</b> Estudo da amplitude de pulso para a determinação de $\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$ por DPASV. Condições experimentais: Eletrólito suporte: $2,0 \text{ mL}$ tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,5) + $8,0 \text{ mL}$ álcool etílico; $\text{Amp} = 10, 25, 50, 100$ e $150 \text{ mV}$ ; $E_{\text{dep}} = -1,4 \text{ V}$ ; $t_{\text{pré}} = 180 \text{ s}$ ; $\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$ . ....	45
<b>Figura 11:</b> Estudo da amplitude de pulso para a determinação de $\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$ por DPASV. Sendo $\text{Amp}$ (a) $10 \text{ mV}$ ; (b) $25 \text{ mV}$ ; (c) $50 \text{ mV}$ ; (d) $100 \text{ mV}$ e (e) $150 \text{ mV}$ . ....	45
<b>Figura 12:</b> Estudo do $\text{pH}^*$ (pH aparente) da solução para a determinação de $\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$ , por DPASV. Condições experimentais: Eletrólito suporte: $2,0 \text{ mL}$ tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,5) + $8,0 \text{ mL}$	

álcool etílico; pH = 1,0; 2,0; 3,0 e 4,0; $E_{\text{dep}} = -1,4 \text{ V}$ ; $t_{\text{pré}} = 180 \text{ s}$ ; $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$ ; Amp = 50 mV.....	46
<b>Figura 13:</b> Resposta voltamétrica na determinação de $\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$ por DPASV em amostras de biodiesel de babaçu. Condições experimentais: Eletrólito suporte: 2,0 mL tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + 8,0 mL álcool etílico; pH = 2,0. [Metais]: (a) amostra; (b) $1,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Cd}^{2+}$ e $5,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Pb}^{2+}$ ; (c) $3,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Cd}^{2+}$ e $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Pb}^{2+}$ e (d) $4,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Cd}^{2+}$ e $1,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Pb}^{2+}$ . $E_{\text{dep}} = -1,4 \text{ V}$ ; $t_{\text{pré}} = 180 \text{ s}$ ; $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$ ; Amp = 50 mV.....	48
<b>Figura 14:</b> Curvas analíticas referentes ao metal (A) $\text{Cd}^{2+}$ e (B) $\text{Pb}^{2+}$ . Dados retirados da Figura 13.....	49
<b>Figura 15:</b> Resposta voltamétrica na determinação de $\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$ por DPASV em amostras de biodiesel interlaboratorial. Condições experimentais: Eletrólito suporte: 2,0 mL tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + 8,0 mL álcool etílico; pH = 2,0. [Metais]: (a) amostra; (b) $1,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Cd}^{2+}$ e $5,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Pb}^{2+}$ ; (c) $3,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Cd}^{2+}$ e $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Pb}^{2+}$ e (d) $4,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Cd}^{2+}$ e $1,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Pb}^{2+}$ . $E_{\text{dep}} = -1,4 \text{ V}$ ; $t_{\text{pré}} = 180 \text{ s}$ ; $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$ ; Amp = 50 mV.....	50
<b>Figura 16:</b> Curva analítica referente ao metal $\text{Pb}^{2+}$ . Dados retirados da Figura 15.....	50
<b>Figura 17:</b> Resposta voltamétrica na determinação de $\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$ por DPASV em amostras de biodiesel de óleo de fritura. Condições experimentais: Eletrólito suporte: 2,0 mL tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + 8,0 mL álcool etílico; pH = 2,0. [Metais]: (a) amostra; (b) $1,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Cd}^{2+}$ e $5,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Pb}^{2+}$ ; (c) $3,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Cd}^{2+}$ e $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Pb}^{2+}$ e (d) $4,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Cd}^{2+}$ e $1,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Pb}^{2+}$ . $E_{\text{dep}} = -1,4 \text{ V}$ ; $t_{\text{pré}} = 180 \text{ s}$ ; $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$ ; Amp = 50 mV.....	51
<b>Figura 18:</b> Curvas analíticas referentes ao metal (A) $\text{Cd}^{2+}$ e (B) $\text{Pb}^{2+}$ . Dados retirados da Figura 17.....	52

**LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 1:</b> Escolha da solução de eletrodeposição para a formação do BiFE. ....	39
<b>Tabela 2:</b> Parâmetros eletroquímicos para a formação do BiFE por DPASV. ....	41
<b>Tabela 3:</b> Condições experimentais para a determinação de $Cd^{2+}$ e $Pb^{2+}$ por DPASV. ....	47
<b>Tabela 4:</b> Concentração de $Cd^{2+}$ e $Pb^{2+}$ nas amostras de biodiesel por DPASV. ....	54
<b>Tabela 5:</b> Avaliação da repetitividade das medidas na determinação de $Cd^{2+}$ e $Pb^{2+}$ nas amostras de biodiesel por DPASV. ....	56
<b>Tabela 6:</b> Testes de recuperação para a determinação de $Cd^{2+}$ e $Pb^{2+}$ nas amostras de biodiesel por DPASV. ....	59
<b>Tabela 7:</b> Valores obtidos para $Cd^{2+}$ e $Pb^{2+}$ nas amostras de biodiesel por DPASV. ....	60

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AAS – espectrometria de absorção atômica (*atomic absorption spectrometry*)
- ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
- BiFE – eletrodo de filme de bismuto (*bismuth film electrode*)
- CV – coeficiente de variação
- DMG – dimetilglioxima
- DPASV – voltametria de pulso diferencial e de redissolução anódica (*differential pulse anodic stripping voltammetry*)
- DPR – desvio padrão relativo
- ECS – eletrodo de calomelano saturado
- F AAS – espectrometria de absorção atômica com chama (*flame atomic absorption spectrometry*)
- FEG-SEM – microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (*field emission gun scanning electron microscopy*)
- GCE – eletrodo de carbono vítreo
- GF AAS – espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (*graphite furnace atomic absorption spectrometry*)
- HMDE – eletrodo de gota pendente de mercúrio (*hanging mercury drop electrode*)
- ICP-MS – espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (*inductively plasma mass spectrometry*)
- LD – Limite de detecção
- LQ – Limite de quantificação
- MFE – eletrodo de filme de mercúrio (*mercury film electrode*)
- s – desvio padrão
- SEM-EDX – microscopia eletrônica de varredura com análise de energia dispersiva (*scanning electron microscopy with energy dispersive x-ray analysis*)
- TEA – trietaloamina
- TMAH – tetrametilamônio
- VC – voltametria cíclica

## SUMÁRIO

	RESUMO .....	vii
	ABSTRACT .....	viii
	LISTA DE FIGURAS .....	ix
	LISTA DE TABELAS .....	xi
	LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....	xii
1	INTRODUÇÃO.....	15
2	REVISÃO DA LITERATURA .....	18
2.1	Biodiesel .....	18
2.2	Metais Traço Presentes no Biodiesel .....	19
2.3	Técnicas de Análise .....	20
2.3.1	<i>Voltametria</i> .....	21
2.3.1.1	<i>Voltametria de pulso diferencial (DP)</i> .....	21
2.3.1.2	<i>Voltametria de redissolução anódica (ASV)</i> .....	21
2.3.1.3	<i>Eletrodo de filme de bismuto (BiFE)</i> .....	21
3	OBJETIVOS .....	31
3.1	Geral .....	31
3.2	Específicos .....	31
4	PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS .....	32
4.1	Equipamentos e Materiais .....	32
4.1.1	<i>Sistema Eletroquímico</i> .....	32
4.1.1.1	<i>Célula eletroquímica e eletrodos</i> .....	21
4.1.2	<i>Equipamentos Auxiliares</i> .....	33
4.2	Reagentes .....	33
4.3	Soluções .....	34
4.4	Procedimentos e Medidas Experimentais.....	35
4.4.1	<i>Limpeza dos materiais</i> .....	35
4.4.2	<i>Pré-tratamento da superfície do eletrodo de carbono vítreo</i> .....	35
4.4.3	<i>Preparação do BiFE ex situ</i> .....	35
4.4.4	<i>Preparação das amostras de biodiesel</i> .....	36
4.4.5	<i>Otimização das condições experimentais</i> .....	36

4.4.6	<i>Determinação de Cd<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> em biodiesel</i> .....	37
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	38
5.1	<b>Formação do Filme de Bismuto</b> .....	38
5.2	<b>Otimização para a determinação de Cd<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup></b> .....	42
5.3	<b>Determinação de Cd<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> nas Amostras de Biodiesel</b> .....	47
5.3.1	<i>Amostra de Biodiesel de Babaçu</i> .....	48
5.3.2	<i>Amostra de Biodiesel proveniente do Programa Interlaboratorial</i> .....	49
5.3.3	<i>Amostra de Biodiesel de Óleo de fritura</i> .....	51
5.4	<b>Parâmetros de mérito dos métodos eletroanalíticos para a determinação de Cd<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> nas amostras de Biodiesel</b> .....	52
5.4.1	<i>Faixa da resposta linear e Sensibilidade da curva de adição</i> .....	53
5.4.2	<i>Precisão</i> .....	54
5.4.2.1	<i>Repetitividade</i> .....	56
5.4.3	<b>Capacidade de Detecção</b> .....	56
5.4.3.1	<i>Limite de detecção (LD)</i> .....	56
5.4.3.2	<i>Limite de quantificação (LQ)</i> .....	56
5.4.4	<i>Exatidão (recuperação)</i> .....	58
6	<b>CONCLUSÃO</b> .....	61
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	63

## 1 INTRODUÇÃO

O modelo de desenvolvimento econômico e estilo de vida adotado por sociedades atuais é baseado principalmente no uso de diferentes recursos energéticos, especialmente petróleo e seus subprodutos (OLIVEIRA *et al.*, 2002). Como resultado, as últimas décadas têm sido marcadas por um crescimento considerável do consumo dos derivados do petróleo, acarretando em um aumento do seu preço e pela degradação ambiental, como o efeito estufa, chuva ácida, aumento do buraco da camada de ozônio, alterações climáticas, etc. Os combustíveis derivados do petróleo, tais como a gasolina e o diesel, são as maiores fontes de emissão de gases responsáveis pelo efeito estufa (CHAVES, 2008), que provoca o aumento da temperatura média do planeta. Com isso, a busca por combustíveis alternativos, que prometem uma relação harmoniosa com o desenvolvimento sustentável, conservação de energia, eficiência e preservação ambiental, tornou-se muito acentuada no contexto atual (AGARWAL, 2007).

Esta procura resultou em vários biocombustíveis produzidos a partir de fontes renováveis de energia (MURPHY e McCARTHY, 2005) com o biodiesel se revelando como uma fonte promissora (FUKUDA *et al.*, 2001; JANAUN e ELLIS, 2010). O seu uso, como combustível alternativo apresenta muitos benefícios: tem eficiência energética, substitui o diesel (KNOTHE, 2010), reduz as emissões de gases do efeito estufa, entre outras vantagens ecológicas (TYSON, 2005), isto porque o CO<sub>2</sub> (gás responsável pelo agravamento do efeito estufa) liberado na queima do biodiesel será absorvido pelas oleaginosas utilizadas como matéria-prima para a produção desse combustível, criando um ciclo fechado de carbono, o que não ocorre com os derivados do petróleo (DEMIRBAS, 2007).

Apesar das vantagens do uso do biodiesel, o seu uso em larga escala como combustível alternativo acarretará em plantações em grandes áreas agrícolas. Em países que não fiscalizam adequadamente seus recursos florestais, isto pode levar a um alto grau de desmatamento de florestas para dar espaço para plantações de grãos. Ou seja, diminuição das reservas florestais do nosso planeta. Além disso, é necessário avaliar possíveis interferentes na produção desse biocombustível que podem afetar os veículos automotores, além de resíduos oriundos da produção,

como é o caso da grande quantidade de glicerina, obtida como subproduto (KNOTHE *et al.*, 2007)

O Brasil, acompanhando o movimento mundial de iniciativas favoráveis ao combate aos gases causadores do efeito estufa, lançou em dezembro de 2004 o Programa de Produção e Uso do Biodiesel e introduziu, a partir de janeiro de 2005, o biodiesel na matriz energética nacional, estabelecendo percentuais mínimos de mistura de biodiesel ao diesel comercializado (MOURA, 2008), induzindo ao diesel de petróleo uma melhoria das suas características quanto às emissões para a atmosfera dos gases resultantes da combustão (COSTA NETO, 1993). O nível da mistura é referido como BXX, onde XX é a percentagem em volume do biodiesel à mistura. Por exemplo, o B2 é um combustível constituído de 2% de biodiesel e 98% de diesel e B100 é o biodiesel puro. Caberá a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP) monitorá-las através das análises laboratoriais, evitando que o produto seja adulterado (Resolução ANP n° 15).

A garantia da qualidade do biodiesel, antes de ser adicionado ao diesel, é um dos assuntos mais relevantes e recentes. Por ser uma matriz complexa, o biodiesel tem recebido muita atenção quanto ao desenvolvimento de estudos de caracterização e de novos procedimentos analíticos para avaliar a qualidade e o desempenho deste novo combustível (MONTEIRO *et al.*, 2008). Logo, o principal foco do Programa de Biodiesel no Brasil envolve entre outros aspectos, a qualidade do produto.

A presença de metais (tais como Cu, Pb, Cd, Zn, Ni, entre outros) podem afetar a qualidade do biodiesel promovendo, principalmente, sua oxidação (MONTEIRO *et al.*, 2008), corrosão e entupimento em motores, além de causar riscos à saúde humana e ao meio ambiente (ALVES *et al.*, 2004). Assim, a determinação de elementos metálicos é muito importante no controle da qualidade do biodiesel. Deve-se fixar valores limites dos contaminantes inorgânicos que não venham prejudicar a qualidade das emissões da queima do biodiesel, bem como a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio.

Apesar de que biodiesel de diferentes origens esteja sendo utilizado como combustível, e de serem encontrados na literatura diversos artigos publicados, ainda não há na legislação vigente uma normatização adequada para o controle da sua qualidade, em relação a metais. Além disso, devido à complexidade da amostra, em

decorrência da sua alta viscosidade, várias estratégias também devem ser avaliadas quanto ao melhor e o mais adequado meio para realizar as medições. Desta forma, é importante o desenvolvimento de procedimentos de pré-tratamento da amostra, tais como digestão por via úmida ou micro-ondas, entretanto, esses métodos podem acarretar na contaminação da amostra, possíveis perdas do analito e aumento do tempo de análise, logo, o uso de procedimentos mais simples e que alterem menos as características da amostra são essenciais, como é o caso da diluição em um eletrólito adequado ou o uso de microemulsões envolvendo a própria amostra (AUCÉLIO *et al.*, 2004; FRAZÃO, 2010; LOBO, 2009).

Portanto, é primordial o desenvolvimento de uma metodologia para determinar metais em amostras de biodiesel para que futuramente possa ser utilizado.

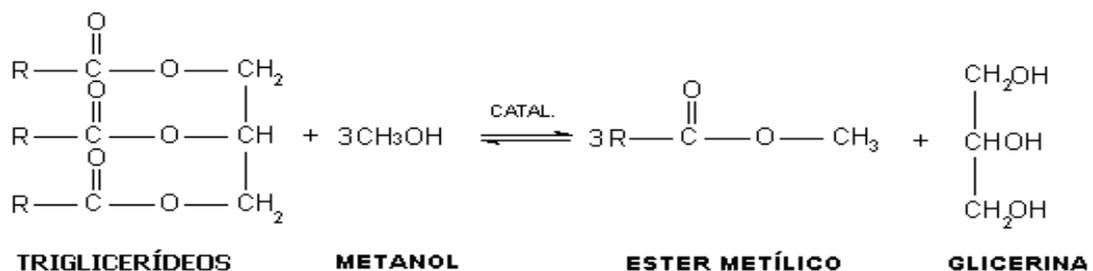
## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Biodiesel

A definição de biodiesel, segundo a Resolução nº 7, de 19/03/2008 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP) é: “Biodiesel é um combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil” (ANP, 2008).

O biodiesel, também conhecido como diesel vegetal é um combustível produzido por intermédio de processos químicos como esterificação, craqueamento térmico ou transesterificação (AGARWAL *et al.*, 2007; CARNAKCI *et al.*, 1999), sendo que este último processo é o mais utilizado atualmente.

Na Figura 1 é apresentado o processo de obtenção do biodiesel por meio da transesterificação de óleos vegetais, gorduras animais ou óleos residuais de frituras, que são constituídos basicamente de moléculas de triacilglicerídeos (SOLOMONS e FRYHLE, 2006), na presença de um catalisador em meio alcoólico, originando alquil ésteres de ácidos graxos e a glicerina como subproduto (AGARWAL *et al.*, 2007; CARNAKCI *et al.*, 1999; LÔBO e FERREIRA, 2009; RAMOS *et al.*, 2009; FELIZARDO *et al.*, 2006).



**Figura 1:** Reação de transesterificação de trigliceróis (triglicerídeos), onde R representa a cadeia carbônica dos ácidos graxos.

## 2.2 Metais Traço Presentes no Biodiesel

Muitos metais, como Cd, Pb, Cu, Zn, Ni, Fe, Co, entre outros, podem estar presentes em várias matrizes, inclusive os biocombustíveis. A determinação desses elementos é de elevada importância, pois em grandes concentrações, podem afetar a qualidade do biodiesel, promovendo sua oxidação, acarretando a decomposição do combustível, corrosão e entupimento em motores (*apud* MARTINIANO, 2009). Além disso, as emissões veiculares são amplamente conhecidas como uma das principais fontes de contaminantes inorgânicos no ambiente.

Estes elementos metálicos podem estar presentes em amostras de biodiesel devido à absorção de metais do solo pela própria planta (matéria-prima) (LOBO *et al.*, 2009), processo conhecido como fitorremediação (BAIRD, 2002). Muitos metais, como é o caso do Cd, apresenta alta mobilidade nos solos (COSTA, *et al.*, 2007; OLIVEIRA, *et al.*, 2001). Outro fator, é que este metal tem sido usado na forma de CdCl<sub>2</sub> como fungicida, e pode ser considerado uma fonte de contaminação do solo (HERNÁNDEZ-CARABALLO *et al.*, 2004; CAMPOS, *et al.*, 2005). O Pb é outro metal que pode ser encontrado em biodiesel, ele ocorre naturalmente nas plantas e resulta também da aplicação direta de agentes químicos na agricultura e a contaminação de fertilizantes (PAOLIELLO e CHASIN, 2001).

Os metais presentes nas plantas podem ser transferidos para os óleos vegetais e para o biodiesel durante o processamento das sementes (SNAPE e NAKAJIMA, 1996). Também podem ser incorporados durante o processo de produção, estocagem ou armazenamento, a partir dos materiais dos tanques e containers (LOBO *et al.*, 2009). Alguns, porém, podem ser adicionados para melhorar as características dos biocombustíveis (KNOTHE, 2005).

A ANP especifica parâmetros de qualidade para biodiesel, mas ainda não estabelece um valor limite de concentração de Cd e Pb, vale ressaltar, que esses metais possuem efeitos extremamente tóxicos e nenhuma função fisiológica identificada no organismo (MOREIRA *et al.*, 2002).

O chumbo (Pb) afeta praticamente todos os órgãos do corpo humano, causando danos crônicos, tais como hematológicos e neurológicos (TSALEV *et al.*,

1985). É um metal acumulativo e a sua rota de entrada pode ser por inalação ou ingestão (ATSDR, 1999).

O cádmio (Cd) 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).

Neste trabalho, serão estudados os metais Cd e Pb, utilizando procedimentos eletroanalíticos para suas determinações, em nível de traços em biodiesel.

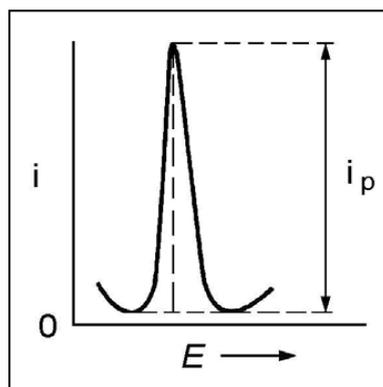
### **2.3 Técnicas de Análise**

A comunidade científica tem proposto diversos métodos para a determinação de metais em amostras de biodiesel. Espectrometria de Absorção Atômica (AAS) (LOBO *et al.*, 2009; GHISI *et al.*, 2011) e a Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) (CHAVES, 2008; AMAIS *et al.*, 2010; SANTOS *et al.*, 2007; SOUZA *et al.*, 2006; MURILLO *et al.*, 1999) têm sido comumente utilizadas. Porém, essas técnicas possuem desvantagens, como o alto custo de equipamentos e manutenção, quando comparadas com as técnicas voltamétricas, que utiliza instrumentação simples e de custo relativamente baixo, além disso, uma das principais vantagens das técnicas eletroanalíticas 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), ao contrário das técnicas espectrométricas.

### 2.3.1 Voltametria

A voltametria é uma técnica eletroquímica onde as informações qualitativas e quantitativas de uma espécie química são obtidas a partir do registro de curvas corrente-potencial, feitas durante a eletrólise dessa espécie em uma célula eletroquímica constituída de três eletrodos imersos em uma solução contendo o analito e também um excesso de eletrólito não reativo chamado de eletrólito suporte. Um dos três eletrodos é o eletrodo de trabalho, cujo potencial é aplicado em relação a um eletrodo de referência em forma de varredura, isto é, variando-o a uma velocidade constante em função do tempo. O potencial e a corrente resultante são registrados simultaneamente. A curva corrente vs. potencial obtida é chamada de *voltamograma*. O terceiro eletrodo é o auxiliar, que frequentemente é um fio de platina. Na célula, a corrente flui entre o eletrodo de trabalho e o auxiliar (SKOOG *et al.*, 2006).

Na Figura 2 é apresentado um modelo de voltamograma, o potencial correspondente ao ponto máximo do pico é chamado de potencial de pico,  $E_{dep}$ , e serve para identificar a espécie eletroativa. O valor da corrente correspondente ao  $E_{dep}$  é chamado de corrente de pico,  $i_p$ , ela é proporcional à concentração da espécie de interesse, permitindo a sua determinação quantitativa. Para medir a altura do pico e determinar  $i_p$  traça-se uma reta tangenciando a base do pico (ALEIXO, 2003).



**Figura 2:** Modelo de voltamograma característico.

Fonte: ALEIXO, L. M.; Chemkeys, Campinas, SP, 2003.

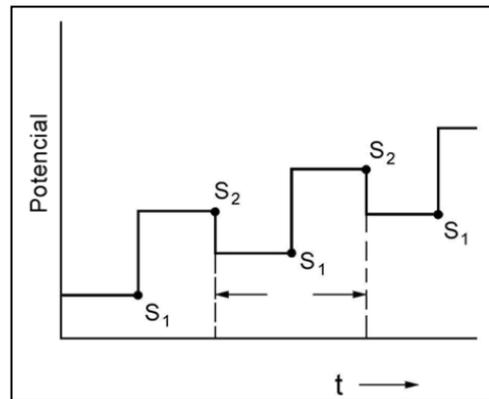
A corrente de interesse analítico na voltametria é a corrente faradaica, que surge devido à oxidação ou redução do analito no eletrodo de trabalho. Outra corrente, chamada de capacitiva, interfere em cada medição que é feita (HARRIS, 2001). A corrente capacitiva tem origem no processo de transferência de elétrons do potenciostato para o eletrodo de trabalho, fazendo com que o potencial deste eletrodo fique mais negativo. Em resposta, os cátions presentes na solução se deslocam na direção do eletrodo e os ânions se afastam. Esta corrente deve ser minimizada, pois ela modifica o valor da leitura da corrente faradaica, sendo considerado um ruído limitante da sensibilidade da detecção da corrente da espécie de interesse (ALEIXO, 2003).

Após ter sido considerada popular, a partir do ano de 1960, a voltametria deixou de ser uma ferramenta analítica na maioria dos laboratórios. A razão para esse declínio no uso dessa técnica ocorreu não apenas em decorrência do aparecimento de vários outros métodos espectroscópicos mais convenientes, mas também em consequência das desvantagens inerentes ao método, incluindo a lentidão, a inconveniência dos instrumentos e, particularmente, aos limites de detecção pobres, devido à corrente capacitiva. Essas limitações foram compensadas pelos métodos de pulso (HARRIS, 2001).

#### 2.3.1.1 *Voltametria de pulso diferencial (DP)*

Uma melhoria instrumental considerável na discriminação da corrente faradaica da capacitiva viria a ser conquistada com o desenvolvimento das técnicas de pulso, principalmente a de pulso diferencial (do inglês *differential pulse*, DP).

Nesta técnica, a corrente é medida duas vezes, uma antes da aplicação do pulso ( $S_1$ ) e outra no final do pulso ( $S_2$ ). A primeira corrente é instrumentalmente subtraída da segunda (Figura 3), e as diferenças nos valores das correntes são colocadas em um gráfico vs. o potencial aplicado, o voltamograma resultante consiste de picos de corrente de forma gaussiana, cuja área é diretamente proporcional à concentração do analito (*apud* PACHECO, 2008).



**Figura 3:** Sinais de excitação para voltametria de pulso diferencial.

Fonte: ALEIXO, L. M.; Chemkeys, Campinas, SP, 2003.

Dessa maneira, a corrente capacitiva é compensada, pois os seus valores nos dois pontos onde a corrente é amostrada são muito próximos. Em razão da corrente capacitiva ser compensada ao registrar-se as diferenças de corrente, há uma melhoria da sensibilidade e da resolução dos picos com a técnica de pulso diferencial (DP).

### 2.3.1.2 Voltametria de redissolução anódica (ASV)

O desenvolvimento das técnicas voltamétricas de pulso permitiram chegar a determinações analíticas da ordem de  $10^{-7}$  a  $10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup>. Entretanto, na moderna análise de traços é necessário chegar-se a limites abaixo de  $10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup>. Isso acontece, porque a técnica de pulso de fato não zera a corrente capacitiva, apenas a minimiza. Assim, quando a concentração atinge valores da ordem de  $10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup>, a corrente faradaica torna-se muito baixa e fica encoberta pela corrente capacitiva, chegando-se ao limite da técnica (ALEIXO, 2003).

Uma possibilidade para resolver esse problema é a utilização de processos de pré-concentração do analito a ser determinado, de maneira que a corrente faradaica possa aumentar, suplantando a capacitiva, e chegar-se a limites de detecção inferiores a  $10^{-7}$  -  $10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup> (ALEIXO, 2003).

Uma das técnicas que se utiliza de processos de pré-concentração é a voltametria de redissolução anódica (do inglês, *anodic stripping voltammetry*, ASV), muito empregada para análise de traços. Primeiramente, o analito é depositado

sobre o eletrodo de trabalho, pela aplicação de um potencial de deposição ( $E_{\text{dep}}$ ) durante um tempo de pré-concentração estabelecido ( $t_{\text{pré}}$ ) e com agitação da solução (Equação 1).



Após completar-se a deposição do analito, a agitação cessa e durante alguns segundos deixa-se a solução em repouso, para que a concentração do metal depositado fique homogênea, entrando em equilíbrio na superfície do eletrodo. O tempo correspondente a esta etapa é chamado de tempo de equilíbrio (ALEIXO, 2003).

Posteriormente, o metal é analisado por oxidação a partir de um filme fino de Hg, Bi ou de outro material que constitua o eletrodo de trabalho, após a aplicação do potencial de varredura de oxidação, obtendo-se uma corrente anódica resultante da dependência linear com a concentração do(s) metal(is) (Equação 2), obtendo a redissolução do metal depositado (SKOOG *et al.*, 2006).



Apesar da importância dos métodos eletroanalíticos para determinação quantitativa de metais, existe ainda um número relativamente pequeno de trabalhos sobre quantificação de metais em biocombustíveis (TRINDADE, 2009; GONÇALVES, 2008; OLIVEIRA *et al.*, 2002). Entretanto, algumas pesquisas envolvendo essas técnicas e a determinação de metais em biodiesel, foram encontradas e são apresentadas a seguir.

FRENA *et al.* (2011), demonstraram a aplicabilidade do eletrodo de filme de bismuto (BiFE) pelo método *in situ* na determinação eletroanalítica de Sn na ausência e presença do ácido caféico como agente complexante em amostras de biodiesel por voltametria de redissolução utilizando o modo onda quadrada (SWASV). Os valores para as concentrações de Sn em três amostras de biodiesel comercial foram obtidos na faixa de 152 a 321  $\mu\text{g g}^{-1}$  e o CV encontrado foi de 1,02 a 1,74%. Para validação foi utilizado a técnica de espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HC-CS AAS).

FRAZÃO *et al.* (2010), mostraram um desenvolvimento analítico para a determinação de Cd, Pb e Cu em amostras de biodiesel (B100), sem digestão prévia,

por voltametria de redissolução anódica nos modos pulso diferencial (DPASV) e onda quadrada (SWASV), empregando um eletrodo de filme de mercúrio (MFE), preparados nos modos *ex situ* e *in situ*. As amostras foram 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). Os resultados obtidos indicaram que a SWASV apresentou resultados mais sensíveis (concentração de metais no nível de  $10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ ) do que os resultados obtidos por DPASV (concentração de metais no nível de  $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ ). Os limites de detecção (LDs) obtidos foram na ordem de  $10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$  nas análises em DPASV e de  $10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$  para SWASV. O metal Cd não foi possível ser quantificado nas amostras analisadas. A exatidão do método proposto foi avaliada por testes de recuperação.

MARTINIANO *et al.* (2009), sugeriram um método para a determinação de metais em amostras de combustíveis sem tratamento prévio por DPASV, utilizando eletrodo de carbono vítreo modificado com MFE na forma *ex situ* para a determinação de Pb em microemulsão de gasolina e *in situ* para a determinação simultânea de Pb e Cu em microemulsão de gasolina e biodiesel. As microemulsões das amostras foram preparadas pela mistura de propan-1-ol, ácido nítrico concentrado e água ultrapurificada. Foi possível determinar concentrações de Pb na faixa de  $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  quando se utilizou o MFE *ex situ* em microemulsões de gasolina. E concentrações de Pb e Cu na faixa de  $10^{-7}$  e  $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente, quando se utilizou o eletrodo de MFE *in situ* em microemulsões de gasolina e biodiesel.

Na literatura há outros métodos para análise de elementos traço em biodiesel envolvendo diferentes técnicas analíticas, como por exemplo, potenciometria e espectrometria. CASTILHO e STRADIOTTO (2008) sugeriram uma metodologia para a determinação de íons K em biodiesel utilizando eletrodo modificado com hexacianoferrato de Ni por potenciometria. O eletrodo modificado exibiu uma resposta linear para o K, na faixa de concentração de  $4,0 \times 10^{-5}$  a  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  e LD de  $1,9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . O método desenvolvido foi comparado com a fotometria de chama e a concentração de K encontrada no biodiesel mostrou que os métodos apresentaram resultados semelhantes.

GHISI *et al.* (2011) propuseram um método simples para a determinação de Cu e Fe por espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS) em

amostras de biodiesel tratadas hidróxido de tetrametilamônio (TMAH). Através desse estudo, os autores mostraram a eficiência do tratamento da amostra, evitando assim a sua contaminação e possíveis perdas do analito, pois a digestão ácida não foi necessária. A exatidão foi avaliada através do teste de recuperação, obtendo os valores entre 105 e 120%. A precisão, expressa pelo desvio padrão relativo (DPR) foi inferior a 3% para Cu e menor do que 7% para Fe.

SILVA *et al.* (2010) testaram diferentes calibrações e modificadores para a determinação de Cd, Pb e Tl em microemulsões de biodiesel por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS). As microemulsões foram preparadas pela mistura de 2 g de biodiesel, 1 mL de solução aquosa de ácido nítrico 10% (v/v) e *n*-propanol para um volume final de 10 mL. Pd foi utilizado como modificador permanente para Cd e Tl; e Ru como modificador permanente para Pb. A calibração aquosa não corrigiu as interferências não-espectrais, mas a calibração com simulação de matriz produziu resultados exatos com recuperações entre 80 e 116%. Os LDs obtidos foram de 0,5; 6 e 1 ng g<sup>-1</sup> para Cd, Pb e Tl, respectivamente. Os resultados encontrados usando-se calibração por adição de analito e por simulação de matriz foram concordantes, confirmando a exatidão do procedimento proposto e padrões organometálicos não foram necessários.

AMAS *et al.* (2010) desenvolveram um procedimento analítico para a determinação de Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Ti e Zn em diferentes amostras de biodiesel por espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) usando microemulsão da amostra. A microemulsão foi preparada utilizando 0,25 mL de Triton X-100, 0,25 mL 20% v/v de HNO<sub>3</sub>, 0,50 mL de biodiesel e 4,0 mL de *n*-propanol (volume final de 5 mL). Uma mistura de Ar e O<sub>2</sub> foi adicionada no plasma como gás auxiliar para corrigir efeitos de matriz causados pelo alto conteúdo de carbono devido às microemulsões. Os LDs encontrados foram na faixa de µg L<sup>-1</sup> para todos os analitos. A exatidão foi avaliada pelo teste de recuperação.

LOBO *et al.* (2011) propuseram um método simples e rápido para determinar Ni e Cd em diferentes amostras de biodiesel por GF AAS. W foi usado como modificador químico permanente e as amostras foram preparadas na forma de microemulsão pela mistura de 0,5 g de biodiesel com 5,0 g de surfactante (Triton X-100) e completando o volume com HNO<sub>3</sub> 1% (v/v). Os LDs obtidos para Ni e Cd

foram de  $\leq 0,9$  e  $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. A exatidão foi confirmada por testes de recuperação, que rendeu índices de 93% a 108% para Ni e de 98% a 116% para Cd. Como vantagens desse método, podem ser citadas a rápida e fácil preparação das amostras e o uso de padrões inorgânicos para a calibração.

Em outro trabalho, LOBO *et al.* (2009), desenvolveram uma metodologia analítica para a determinação de Cu, Pb, Ni e Cd em biodiesel por GF AAS. Foram avaliados por comparação, os métodos univariados e multivariados na otimização das condições experimentais, usando dois diferentes procedimentos de preparo das amostras: amostras microemulsionadas e digeridas. No método de microemulsão, as amostras foram preparadas pela mistura de biodiesel com o surfactante (Triton X-100) e o volume foi completado com  $\text{HNO}_3$  1% (v/v). O procedimento de digestão em micro-ondas foi feito com  $\text{HNO}_3$  concentrado,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$  como catalisador. Diferentes modificadores químicos foram testados, como Pd+Mg e W. Dentre os modificadores testados, optou-se por trabalhar com W, pois permitiu que melhores LD fossem alcançados, fornecendo valores de recuperação adequados e baixos DPRs para todos os analitos avaliados nas amostras de biodiesel.

CHAVES *et al.* (2008) desenvolveram um método para a determinação de Na e K em biodiesel por F AES, após a formação de microemulsão das amostras e uso de padrões inorgânicos para a calibração. As microemulsões foram preparadas com propan-1-ol e solução ácida aquosa, sem surfactante. Nesse caso, *n*-propanol foi utilizado como cossolvente, sendo este o responsável pela homogeneidade do sistema. Foram comparadas a introdução discreta e aspiração contínua da amostra, apresentando LDs semelhantes, na ordem de  $0,1 \mu\text{g g}^{-1}$  para ambos analitos. A exatidão do método foi avaliada por testes de recuperação e os resultados obtidos foram comparados por espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

### 2.3.1.3 Eletrodo de filme de bismuto (BiFE)

Ao longo das duas últimas décadas, os eletrodos de filme de mercúrio (MFE), preparados pelo revestimento de um substrato apropriado com um fino “filme” de mercúrio metálico tem sido extensivamente utilizados devido as suas excelentes propriedades analíticas, que promovem um ótimo desempenho em análises

eletroquímicas, porém, a sua maior desvantagem, que está se tornando cada vez mais significativa em nosso mundo ambientalmente consciente, é a extrema toxicidade do mercúrio e dos seus sais empregados (ECONOMOU, 2005).

Como alternativa, em 2000, WANG propôs um novo tipo de eletrodo formado por um filme de bismuto (BiFE), que possui a vantagem de ser ecologicamente correto, uma vez que a toxicidade do bismuto e dos seus sais é desprezível, além de possuir propriedades analíticas comparáveis aos do MFE em análise voltamétrica. O Bi forma ligas com metais pesados, que são análogas às amálgamas que o mercúrio (Hg) forma, além disso, o BiFE possui alta capacidade de pré-concentração e janela de operação similar ao do Hg (WANG *et al.*, 2000; CAO *et al.*, 2008).

O BiFE é preparado pela eletrodeposição de uma fina camada de bismuto (Bi) sobre a superfície de um eletrodo sólido convencional, como ouro, platina ou carbono vítreo. O eletrodo de carbono vítreo (GCE) é o substrato mais utilizado, devido a sua inércia química, baixa corrente de fundo e pouca porosidade, pois sua função é fornecer sítios para a formação do filme (NUNES *et al.*, 2007; DEMETRIADES *et al.*, 2004). Uma grande desvantagem desse tipo de eletrodo é que a distribuição do Bi na superfície do GCE não é uniforme, pois não podem ser precisamente controlada, acarretando, desta forma, em problemas com a reprodutibilidade da formação do filme.

O BiFE pode ser preparado pelo método *in situ* e *ex situ*. No processo *in situ*, os íons  $\text{Bi}^{3+}$  são adicionados na célula eletroquímica contendo a solução da amostra, sendo formado como a primeira etapa do processo de determinação. No processo *ex situ*, o filme é formado separadamente em outra célula eletroquímica para que depois, o BiFE seja usado em uma célula de trabalho contendo o analito (ECONOMOU, 2005).

Dentre os vários trabalhos que utilizaram BiFE para a determinação de metais pode-se citar:

WANG e LU (2000) em estudos posteriores, realizaram a determinação de Ni na presença de dimetilglioxima (DMG) como agente complexante, pela comparação das respostas obtidas pela voltametria adsortiva por redissolução (AdSV) utilizando como eletrodos de trabalho: eletrodo de mercúrio com gota

pendente (HMDE), MFE e BiFE. O BiFE apresentou melhor resposta analítica, cuja precisão foi de 1,8% e um LD de  $0,8 \mu\text{g L}^{-1}$ .

BIANCHIN *et al.* (2010) sugeriram um método para a determinação de Se em complexo vitamínico por SWASV. O BiFE foi depositado sobre o eletrodo de Cu, o qual foi usado como eletrodo de trabalho. A amostra de complexo vitamínico analisada apresentou concentração de Se de  $24 \mu\text{g/comprimido}$ . O LD foi de  $26,4 \mu\text{g L}^{-1}$  e o valor da recuperação foi de 92%, o que é bastante aceitável levando em consideração a complexidade da amostra.

LEAL *et al.* (2009) propuseram duas metodologias voltamétricas (em *batch* e em fluxo), que se baseiam na realização de SWASV com um GCE revestido com BiFE, aplicadas à determinação de Cd e Pb em amostras biológicas. Foi avaliado a preparação do BiFE no modo *ex situ* em uma solução de tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 4,5) e em uma solução de tampão fosfato  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,4), utilizando Bi  $5 \text{ mg L}^{-1}$ . Porém, foi observado que a intensidade de corrente para o Bi diminuiu, ocorrendo um deslocamento do pico no tampão fosfato.

PACHECO *et al.* (2008) desenvolveram um método para a determinação de Cu, Cd e Pb em amostras de cachaça por SWASV com o BiFE. Para realizarem a determinação de Cu, fez-se necessário resolver a interferência por sobreposição entre os picos Cu e Bi, através da adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pois esta adição promove o deslocamento do pico do Cu para regiões mais anódicas, propiciando a sua determinação. Os LDs obtidos foram de  $7,02 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $1,11 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  e  $2,85 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  e as recuperações foram de 97%, 105% e 109%, para as determinações de Cd, Pb e Cu, respectivamente. Para comparação foi utilizada a GF AAS para a determinação de Cu em amostras de cachaça.

NUNES *et al.* (2007) realizaram um estudo da eletrodeposição de BiFE sobre eletrodo de Cu para a análise de metais pesados. Os BiFEs foram caracterizados por meio das técnicas de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FEG-SEM), microscopia eletrônica de varredura com análise de energia dispersiva (MEV-EDX) e difração de raio-X.

BOBROWSKI *et al.* (2005) descreveram pela primeira vez o uso do BiFE para a determinação de Fe em amostras certificadas de água de rio, após complexação do Fe com trietaloamina (TEA), usando a DPASV. Os autores observaram que o desempenho catódico do sensor de Bi é melhor do que os

resultados obtidos com os eletrodos de Hg, apresentando curvas bem definidas, alta sensibilidade e baixo LD para a determinação de Fe.

KRÓLICKA e BOBROWSKI (2004) observaram o processo de formação do BiFE, como o tamanho e distribuição dos cristais, por meio das técnicas eletroquímicas e microscópicas, e posterior determinação de Co pela AdSV. Neste trabalho, foi constatado que a solução de eletrodeposição afeta significativamente a qualidade do filme obtido, sendo sugerido o uso de meio ácido (HCl, HNO<sub>3</sub>, tampão acetato) devido ao risco de hidrólise do Bi. Para a melhoria do processo de formação do BiFE, foi utilizado íons brometo na solução de eletrodeposição, devido a formação de um complexo estável com o Bi.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 Geral

Propor um procedimento voltamétrico para a determinação simultânea e direta de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  em Biodiesel (B100) por voltametria de pulso diferencial e de redissolução anódica (DPASV), usando o eletrodo de filme de bismuto (BiFE).

#### 3.2 Específicos

Para se atingir o objetivo geral proposto, os seguintes objetivos específicos foram estabelecidos:

a) Otimizar um procedimento onde a amostra não sofra nenhum pré-tratamento (amostra *in natura*).

b) Otimizar parâmetros e procedimentos experimentais, eletroanalíticos, para a determinação de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  em biodiesel por DPASV.

c) Obter os parâmetros de mérito do método.

d) Quantificar os analitos em estudo nas amostras de biodiesel (B100).

e) Realizar a avaliação estatística dos resultados.

## 4 PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

### 4.1 Equipamentos e Materiais

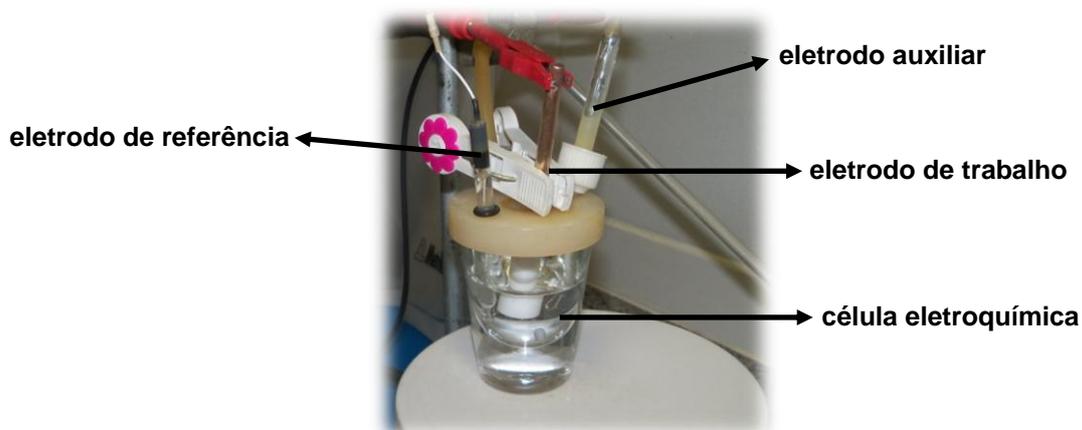
#### 4.1.1 Sistema Eletroquímico

As medições voltamétricas foram realizadas em um analisador voltamétrico Autolab (Metrohm) modelo PGSTAT 302 acoplado a um computador Celeron D Intel, para registro dos dados.

A técnica utilizada para a determinação dos metais  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  foi a voltametria de pulso diferencial e de redissolução anódica – DPASV.

##### 4.1.1.1 Célula eletroquímica e eletrodos

As medições voltamétricas foram realizadas em células de vidro Pyrex<sup>®</sup>, com capacidade de 10 mL, contendo um eletrodo de filme de bismuto – BiFE (eletrodo de trabalho) depositado na superfície do carbono vítreo, um eletrodo de  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  ( $3 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$ ) e um fio de platina foram usados respectivamente como eletrodo de referência e auxiliar. O esquema de montagem dos eletrodos na célula eletroquímica é mostrado na Figura 4.



**Figura 4:** Célula eletroquímica convencional composta por um sistema de três eletrodos (trabalho, auxiliar e referência), utilizada nos experimentos de voltametria.

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

#### **4.1.2 Equipamentos Auxiliares**

Um agitador magnético (Fisatom, São Paulo, Brasil) com velocidade aproximadamente 400 rpm foi utilizado para a solubilização da amostra de biodiesel e para a realização da análise voltamétrica. Um banho ultrassom Quimis, modelo Q335D, com frequência de 40 kHz, foi adotado para a remoção das impurezas no eletrodo de trabalho. Uma micropipeta “Digipet” automática regulável entre 10 e 100  $\mu\text{L}$  foi usada para a preparação da amostra e para adição de padrão na célula eletroquímica. As medidas de pH das soluções de trabalho foram realizadas em um pH-metro digital Metrohm, com eletrodo combinado de vidro à uma temperatura de 25°C.

#### **4.2 Reagentes**

Todos os reagentes empregados foram de grau analítico. A água utilizada foi destilada e posteriormente deionizada a uma resistividade de 18,2  $\text{M}\Omega \text{ cm}^{-1}$  em um sistema Nanopure Thermo Scientific, modelo D11901 (Barnstead, NH, EUA). Soluções estoque contendo 1000  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  foram preparadas pela diluição de ampolas Titrisol de procedência Merck (Darmstadt, Alemanha). Nitrato de bismuto ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  de 1000  $\text{mg L}^{-1}$ ), ácido clorídrico, ácido nítrico, álcool etílico, ácido acético, acetato de sódio, brometo de sódio, iodeto de potássio (Merck) foram utilizados para as medições.

A desaeração (retirada de oxigênio) das soluções a serem analisadas por voltametria foi realizada com a passagem de gás nitrogênio super seco (WHITE MARTINS com pureza 4,6 FID), durante 20 min, na solução.

Quatro amostras de biodiesel obtidas de fontes distintas foram utilizadas, sendo estas: óleo de fritura, gentilmente fornecida pelo Instituto de Tecnologia do Paraná (TECPAR); babaçu, soja, disponibilizada pelo Núcleo de Biodiesel (NuBio) da Universidade Federal do Maranhão (UFMA). Essas amostras foram procedentes de processos catalíticos utilizando catálise alcalina. Uma das amostras foi originada do Programa Interlaboratorial de Biodiesel, coordenado pela ANP, fornecida pelo Laboratório de Análises e Pesquisa em Química Analítica de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (LAPQAP) da Universidade Federal do Maranhão (UFMA).

### **4.3 Soluções**

A solução de tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 4,5) foi utilizada como eletrólito suporte para o preparo do BiFE depositado na superfície do eletrodo de carbono vítreo, contendo  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de acetato de sódio e  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido acético glacial, para um volume de 1 L. A solução de eletrodeposição utilizada para a determinação dos metais em biodiesel foi preparada diluindo-se 2 mL de tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em 8,0 mL de álcool etílico. Para o ajuste do pH destas soluções, foi utilizado ácido clorídrico  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . As soluções estoque foram armazenadas sob refrigeração.

No preparo do BiFE foi utilizado uma solução padrão de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ . As soluções analíticas dos metais foram preparadas a partir das soluções estoque  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , na concentração de  $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  para  $\text{Cd}^{2+}$  e  $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  para  $\text{Pb}^{2+}$ , ambas em meio etanólico.

## **4.4 Procedimentos e Medidas Experimentais**

### **4.4.1 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 h em uma solução 10% de ácido nítrico e, lavados com água deionizada antes do uso.

### **4.4.2 Pré-tratamento da superfície do eletrodo de carbono vítreo**

Para obtenção da superfície limpa, o eletrodo de carbono vítreo (GCE) utilizado para o preparo do BiFE, foi previamente tratado através de polimento manual com alumina de granulação 0,3  $\mu\text{m}$ , em seguida, o eletrodo foi lavado com água deionizada e, submetido a um banho de ultrassom por 10 min, para a remoção de possíveis partículas de alumina na superfície do eletrodo.

### **4.4.3 Preparação do BiFE *ex situ***

O eletrodo de filme de bismuto (BiFE) foi preparado no modo *ex situ*, ou seja, realizado fora da célula que contém a amostra. A deposição eletroquímica do BiFE foi feita adicionando 60  $\mu\text{L}$  de solução padrão de  $\text{Bi}^{3+}$  (1000  $\text{mg L}^{-1}$ ) diluída a um volume final de 10,0 mL de solução de tampão acetato 0,1  $\text{mol L}^{-1}$  (pH 4,5), obtendo assim uma concentração de 6  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{Bi}^{3+}$  na célula eletroquímica. Após esta etapa, a solução foi desaerada com nitrogênio durante 20 min para a remoção do oxigênio dissolvido. A seguir, um potencial de deposição de -1,2 V foi aplicado, utilizando agitação mecânica.

#### **4.4.4 Preparação das amostras de biodiesel**

Para a realização das medições voltamétricas foi utilizado uma composição álcool/tampão de 80 / 20%, preparada pela mistura de tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 4,5) e álcool etílico e adição de  $60 \mu\text{L}$  de biodiesel, após a agitação, obteve-se uma solução clara e transparente. As proporções 50 / 50%, 60 / 40%, 70 / 30% álcool/tampão também foram testadas, mas observou-se que estas soluções apresentaram um aspecto turvo, indicando que não houve a solubilização do biodiesel.

O pH aparente ( $\text{pH}^*$ ), pois não utilizamos soluções aquosa, foi ajustado para 2,0, utilizando ácido clorídrico  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ .

#### **4.4.5 Otimização das condições experimentais**

Antes de se proceder a determinação dos íons metálicos  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , foi necessário um estudo exploratório, para aperfeiçoar as melhores condições experimentais e parâmetros operacionais do equipamento. Para isto, cada parâmetro foi variado, um por vez, enquanto os demais eram mantidos constantes (otimização univariada) até a obtenção do melhor conjunto de dados.

Alguns fatores são considerados de maior importância na influência do sinal analítico, por isso, os seguintes parâmetros foram escolhidos e otimizados: potencial de deposição ( $E_{\text{dep}}$ ), tempo de pré-concentração do analito ( $t_{\text{pré}}$ ), velocidade de varredura do potencial ( $v$ ), amplitude de pulso (Amp) e pH aparente ( $\text{pH}^*$ ) da solução.

Para avaliar os melhores parâmetros foi necessário estudar a influência do potencial de deposição na faixa de -1,4 a -0,3 V, avaliando-se as correntes de pico anódica para os analitos.

Para a realização da otimização, utilizou-se o seguinte procedimento: em uma célula eletroquímica foram adicionados 10,0 mL do eletrólito suporte (8,0 mL álcool etílico + 2,0 mL tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 4,5)) e  $1,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  da solução de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $5 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  da solução de  $\text{Pb}^{2+}$ . Essa mistura foi desaerada

com nitrogênio durante 20 min, e em seguida, as medições eletroquímicas foram realizadas.

#### **4.4.6 Determinação de $Cd^{2+}$ e $Pb^{2+}$ em biodiesel**

Após a etapa de otimização, as amostras sem nenhum tipo de pré-tratamento (atendendo aos objetivos deste trabalho), foram analisadas, conforme procedimento descrito a seguir:

a) Em uma célula eletroquímica, adicionou-se 10,0 mL da solução aquosa de tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 4,5) com  $6 \text{ mg L}^{-1}$  de  $Bi^{3+}$  para a formação do BiFE. Após o preparo do filme, o eletrodo foi transferido do local onde foi preparado, para a célula contendo a mistura eletrolítica, onde a amostra seria analisada. Este procedimento é descrito como modo *ex situ*.

b) Na outra célula eletroquímica, contendo a mistura eletrolítica (8,0 mL álcool etílico + 2,0 mL tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 4,5)), foi adicionada uma alíquota de 60  $\mu\text{L}$  da amostra de biodiesel, sendo o pH aparente (pH\*) da mistura ajustado para aproximadamente 2,0 utilizando HCl  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . A solução foi, então, desaerada por 20 min. Depois, um adequado potencial foi aplicado (-1,4 V) ao BiFE sob agitação mecânica convencional durante 180 s para que os íons  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  pudessem ser pré-concentrados. Em seguida, a amostra ficou em repouso por 15 s e foi realizada a etapa de varredura no sentido anódico (positivo), para a obtenção dos voltamogramas.

c) Para obtenção das curvas analíticas, foram feitas as seguintes adições-padrão dos metais: 15, 30 e 45  $\mu\text{L}$  da solução padrão de  $Cd^{2+}$  ( $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) e 50, 100 e 150  $\mu\text{L}$  da solução padrão de  $Pb^{2+}$  ( $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ). As concentrações dos íons metálicos na célula foram na ordem de  $10^{-7}$  e  $10^{-8}$ . Após cada adição-padrão dos metais em estudo, o ciclo pré-concentração–redissolução foi então repetido.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Dentre as técnicas eletroquímicas, a voltametria de redissolução anódica (ASV) é uma das mais usadas para análise de traços de metais com relativa facilidade e grande sucesso, em várias aplicações analíticas. Essa técnica tem sido utilizada na análise de amostras de combustíveis e biocombustíveis (OLIVEIRA *et al.*, 2004), devido a sua alta sensibilidade, capacidade para determinação simultânea, especificação, baixo custo, entre outros aspectos (OTHMAN, 2003). Recentemente, algumas estratégias analíticas têm mostrado procedimentos simples que permitem a análise de matrizes de combustíveis e biocombustíveis sem pré-tratamento algum.

### 5.1 Formação do Filme de Bismuto

Antes de se aplicar um procedimento de preparo do BiFE, como descrito na literatura, foi realizado o estudo da solução de eletrólito suporte para a deposição do  $\text{Bi}^{3+}$  na superfície do eletrodo de carbono vítreo (GCE).

O eletrólito suporte é uma solução contendo grande quantidade de íons que podem ser provenientes de um ácido forte, de uma base forte, de um sal ou um sistema tampão. Tem como características desejáveis: ser eletroinativo na faixa de potencial na qual se deseja trabalhar; não reagir com o analito ou nenhum de seus subprodutos; possuir alta condutividade iônica garantindo assim baixa resistência elétrica para a célula eletroquímica e diminuição do transporte de massa proveniente da migração do analito.

Esta etapa da otimização consistiu em se tentar obter o melhor sinal analítico do BiFE em soluções contendo diferentes eletrólitos. Para isto, foi utilizada a técnica voltametria cíclica (VC) para observar o processo de redução e oxidação do bismuto sobre o GCE. As diferentes concentrações utilizadas foram baseadas em um levantamento bibliográfico, descrito na Tabela 1:

**Tabela 1:** Escolha da solução de eletrodeposição para a formação do BiFE.

Substrato	Eletrólito suporte (mol L <sup>-1</sup> )	Concentração de aditivos (mol L <sup>-1</sup> )	Referência
Carbono vítreo (GCE)	Tampão acetato 0,1	-	WANG e LU (2000)
	HCl 0,5	-	YANG <i>et al.</i> (2006)
	HCl 1,0	0,5 NaBr	BOBROWSKI <i>et al.</i> (2005)
	HCl 0,2	0,1 KI	BIANCHIN <i>et al.</i> (2010)

A cada um destes eletrólitos apresentados na Tabela 1, foi adicionado uma alíquota de solução padrão de Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> de 10 mg L<sup>-1</sup>. Para esta avaliação foram utilizados os seguintes parâmetros: tempo de equilíbrio de 1 s; velocidade de varredura ( $v$ ) de 50 mV s<sup>-1</sup> e, o intervalo de potencial variou de -1,0 a 0,8 V (BERNARDELLI *et al.*, 2009).

Os sais NaBr e KI foram avaliados como aditivos, ambas em meio ácido (HCl), com o objetivo de tentar melhorar a aderência do filme sobre o eletrodo. De acordo com KRÓLICKA e BOBROWSKI (2004), o aditivo é utilizado para promover a formação de complexos estáveis [BiBr<sub>n</sub>]<sup>3-n</sup> ou [BiI<sub>n</sub>]<sup>3-n</sup>, com o objetivo de formar um BiFE que permita um melhor desempenho analítico. Porém, as soluções contendo HCl como eletrólito suporte na ausência e presença de aditivos mostraram instabilidade, sendo o BiFE transferido para a solução.

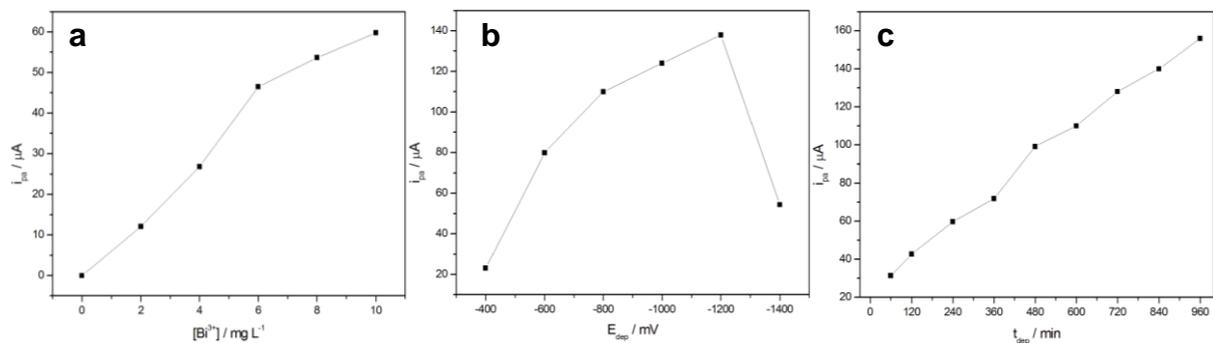
Por outro lado, quando a solução de eletrodeposição adotada foi Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> em 0,1 mol L<sup>-1</sup> de tampão acetato (pH 4,5), o BiFE depositado permaneceu aderido ao substrato por mais tempo, sendo utilizado em um número maior de análises voltamétricas. Por esta razão, este meio foi escolhido e usado em todos os experimentos subsequentes.

Após a escolha da solução de eletrodeposição, procedeu-se, numa segunda fase, com o estudo de otimização das melhores condições para a formação do BiFE no GCE. Vários parâmetros foram testados, tais como concentração do bismuto, potencial de deposição ( $E_{\text{dep}}$ ) e tempo de pré-concentração ( $t_{\text{pré}}$ ).

Para a escolha da concentração ideal de  $\text{Bi}^{3+}$  ( $1000 \text{ mg L}^{-1}$ ) que será adicionada à célula eletroquímica contendo a solução tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 4,5) como eletrólito suporte (WANG e LU, 2009; RODRÍGUEZ, 2007), concentrações de 2, 4, 6, 8 e  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Bi}^{3+}$  foram testadas. Os resultados estão apresentados na Figura 5a, a concentração escolhida foi  $6 \text{ mg L}^{-1}$  ( $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ).

Em seguida, foram realizados testes para determinar em qual potencial de deposição ( $E_{\text{dep}}$ ) ocorria melhor deposição do BiFE sobre o GCE, isto é, em qual potencial há maior crescimento do filme. Foram realizadas deposições nos potenciais entre -1,4 a -0,4 V. Na Figura 5b observou-se que quando se fez varrimento anódico para o  $\text{Bi}^{3+}$ , ocorreu um aumento de corrente até o potencial de -1,2 V e acima desse potencial houve a diminuição da corrente de pico.

O tempo de pré-concentração ( $t_{\text{pré}}$ ) foi estudado na faixa de 60 a 960 s. A variação do  $t_{\text{pré}}$  é mostrada na Figura 5c, onde verificou-se que a intensidade de corrente aumentou linearmente, apresentando uma melhor sensibilidade no  $t_{\text{pré}}$  de 480 s.



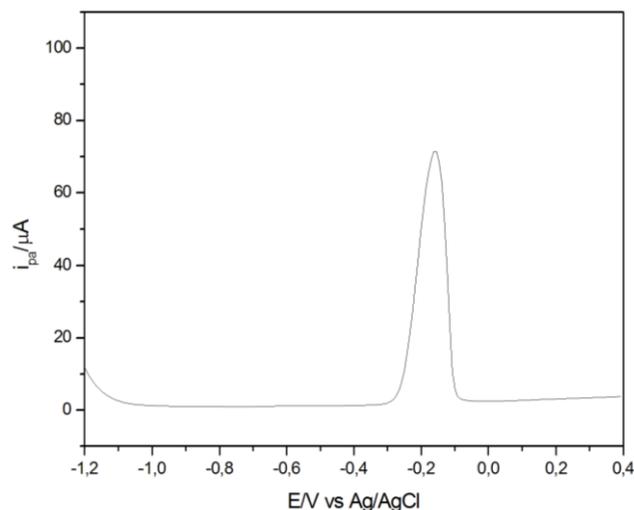
**Figura 5:** Efeito do (a) concentração do  $\text{Bi}^{3+}$ ; (b) potencial de deposição ( $E_{\text{dep}}$ ) e (c) tempo de pré-concentração ( $t_{\text{pré}}$ ) na intensidade de corrente ( $i_{pa}$ ) de uma solução de  $\text{Bi}^{3+}$   $6 \text{ mg L}^{-1}$  em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 4,5) por DPASV.

Com os parâmetros otimizados, obteve-se as melhores condições para a formação do BiFE por DPASV, de acordo com os dados mostrados na Tabela 2.

**Tabela 2:** Parâmetros eletroquímicos para a formação do BiFE por DPASV.

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

Na Figura 6 é apresentado o voltamograma referente à formação do BiFE depositado na superfície do GCE utilizando como eletrólito suporte a solução tampão acetato 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 4,5), através da DPASV. Onde observou-se que o pico característico do Bi aparece por volta de -0,2 V, apresentando uma resposta voltamétrica adequada (o intervalo de potencial mostrado na Figura abaixo foi alterado apenas por uma questão de melhor resolução do pico). Estes resultados são bastante concordantes com os encontrados na literatura (LEAL *et al.*, 2009; CAO *et al.*, 2008; XU *et al.*, 2009; HOČEVAR *et al.*, 2005).

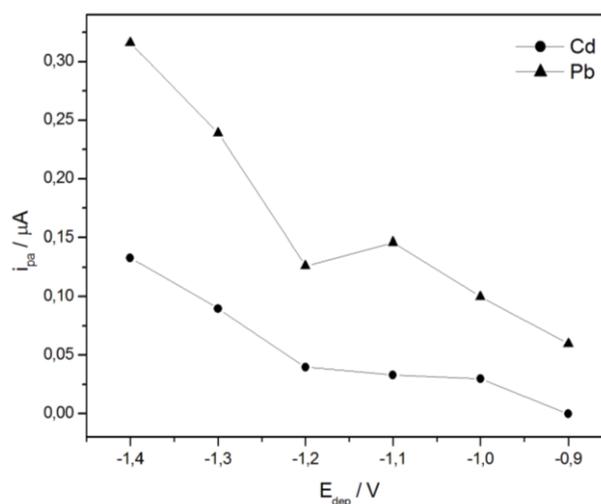
**Figura 6:** Voltamograma da formação do BiFE em solução tampão acetato 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 4,5) contendo Bi<sup>3+</sup> 6 mg L<sup>-1</sup> por DPASV.

## 5.2 Otimização para a determinação de $\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$

Sabe-se que vários parâmetros afetam o desempenho do eletrodo. No presente trabalho foram estudados aqueles considerados os mais importantes, visando obter as melhores condições para a determinação de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  na mistura eletrolítica (8,0 mL de álcool etílico e 2,0 mL de tampão acetato (pH 4,5)) de forma a obter limites de detecção mais baixos. Este estudo foi realizado com uma concentração de  $1,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $5,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Pb}^{2+}$ . Os resultados da otimização das condições experimentais, são apresentados nas Figuras 7 a 12.

Para a determinação destes metais, os íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  são reduzidos na superfície do eletrodo de trabalho através da aplicação de um potencial de redução durante um tempo de pré-concentração estabelecido, através do qual obtém-se uma corrente de pico anódica, linearmente dependente da concentração dos metais em solução (OLIVEIRA *et al.*, 2004).

Como o  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  apresentam potenciais diferentes, foi necessário avaliar o melhor potencial de deposição para determinação simultânea dos dois metais. Desta forma, foi estudado o  $E_{\text{dep}}$  na faixa de -1,4 a -0,9 V, avaliando-se as correntes de pico anódica para os analitos. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 7.

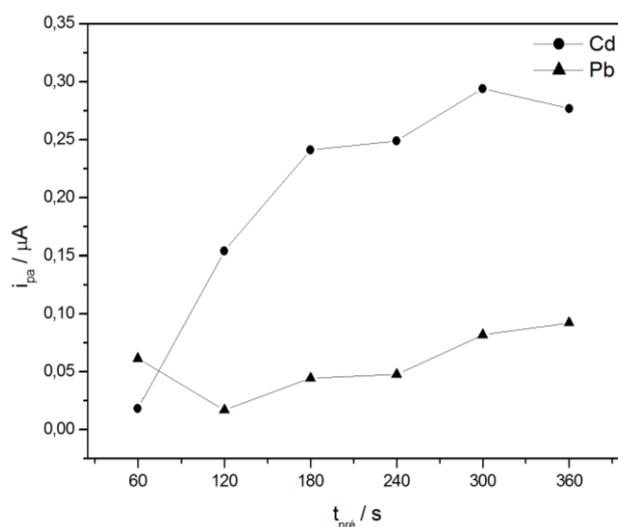


**Figura 7:** Estudo do potencial de deposição para a determinação de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  por DPASV. Condições experimentais: Eletrólito suporte: 2,0 mL tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 4,5) + 8,0 mL álcool etílico;  $E_{\text{dep}} = -1,4; -1,3; -1,2; -1,1; -1,0$  e  $-0,9 \text{ V}$ ;  $t_{\text{pré}} = 360 \text{ s}$ ; Amp =  $50 \text{ mV}$ ;  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

O potencial de deposição igual a  $-1,4$  V apresentou um maior valor da corrente anódica, ou seja, permitiria uma maior sensibilidade para a curva de adição. Valores mais catódicos do que  $-1,4$  V não foram avaliados, porque o valor escolhido é considerado catódico o suficiente para a deposição dos analitos e atingiu-se uma sensibilidade adequada para o propósito do estudo. Desta forma, este valor foi escolhido como melhor potencial de deposição para determinação dos dois metais.

Para complementar a etapa de acumulação dos analitos na superfície do eletrodo de trabalho, deve-se otimizar o tempo de pré-concentração. Este é um dos parâmetros mais importantes quando se trabalha com análise de traços de metais, utilizando a técnica de voltametria de redissolução, pois o tempo está diretamente relacionado com a sensibilidade do sensor (FRAZÃO, 2010).

Na Figura 8 é mostrada a influência do tempo de pré-concentração sobre a corrente de pico.

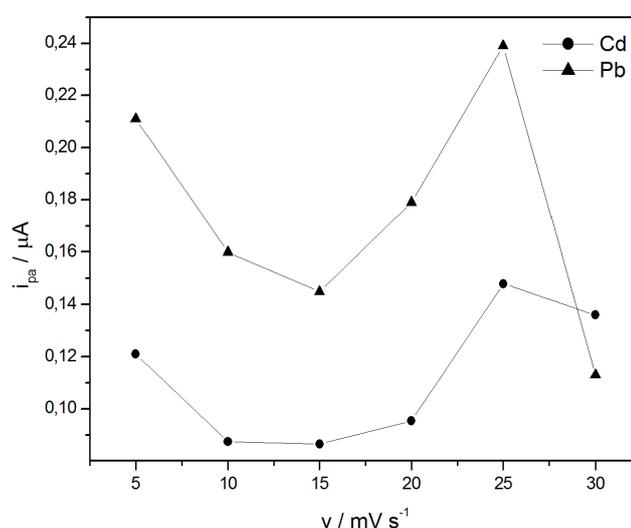


**Figura 8:** Estudo do tempo de pré-concentração para a de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  por DPASV. Condições experimentais: Eletrólito suporte: 2,0 mL tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 4,5) + 8,0 mL álcool etílico;  $t_{\text{pré}} = 60, 120, 180, 240, 300$  e  $360$  s;  $E_{\text{dep}} = -1,4$  V; Amp = 50 mV;  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

De acordo com a Figura 8, pode-se inferir que há um comportamento semelhante para os íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ . Observa-se um aumento da corrente no tempo de pré-concentração de 300 s, depois da formação do pico, o valor de corrente cai, conforme esperado para processos de pré-concentração na superfície do eletrodo. Porém, apesar da maior sensibilidade, este tempo proporciona a saturação do BiFE,

ocasionando, após sucessivas análises, perda do sinal voltamétrico. Baseado nisso, o tempo de 180 s foi escolhido, por apresentar também, uma boa sensibilidade.

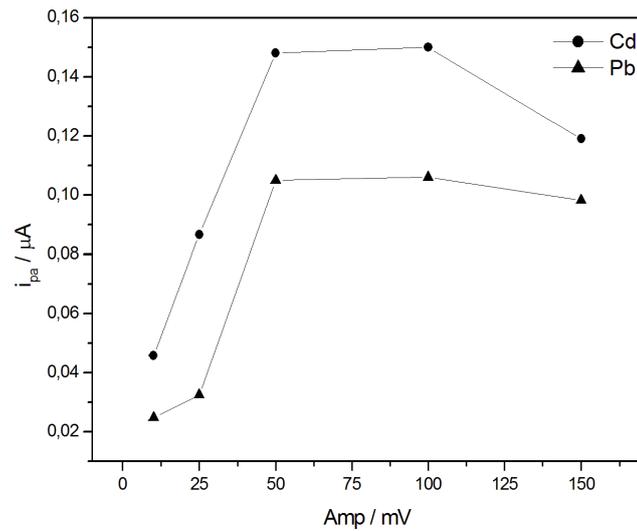
A velocidade de varredura e a amplitude de pulso são dois parâmetros também importantes na otimização dos dados, em um procedimento eletroanalítico. Ambos podem influenciar na detectibilidade e na resolução dos picos voltamétricos. Para as técnicas de pulso, as velocidades de varredura máximas são de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , devido a isto foram avaliados os seguintes valores: 5, 10, 15, 20, 25 e  $30 \text{ mV s}^{-1}$ . Os resultados encontrados são apresentados na Figura 9.



**Figura 9:** Estudo da velocidade de varredura para a determinação de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  por DPASV. Condições experimentais: Eletrólito suporte: 2,0 mL tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 4,5) + 8,0 mL álcool etílico;  $v = 5, 10, 15, 20, 25$  e  $30 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $E_{\text{dep}} = -1,4 \text{ V}$ ;  $t_{\text{pré}} = 180 \text{ s}$ ; Amp =  $50 \text{ mV}$ ,  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

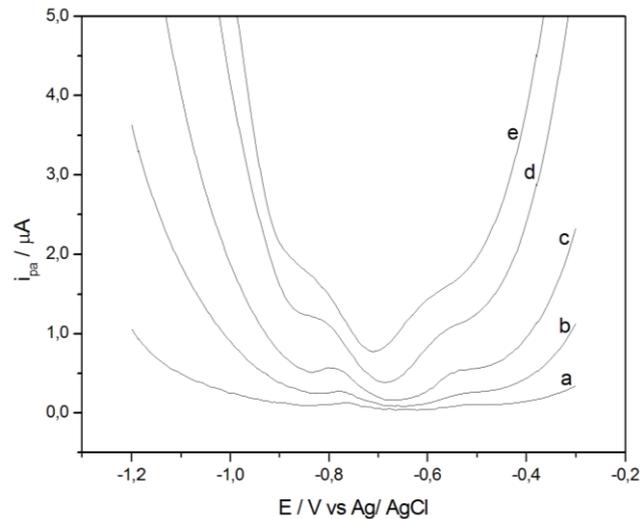
De acordo com o apresentado na Figura 9, pode-se destacar que a velocidade de varredura igual a  $25 \text{ mV s}^{-1}$  foi mais apropriada por ser mais rápida, melhorando o tempo requerido para a análise. Este valor foi escolhido e usado nos demais experimentos.

Um dos parâmetros utilizados para se aumentar a sensibilidade do meio é a amplitude. Para este estudo foi levado também em consideração a resolução dos voltamogramas. Foram analisados os seguintes valores de amplitude de pulso: 10, 25, 50, 100 e 150 mV. Na Figura 10 os resultados da influência da amplitude de pulso em relação à corrente de pico anódica são apresentados.



**Figura 10:** Estudo da amplitude de pulso para a determinação de  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  por DPASV. Condições experimentais: Eletrólito suporte: 2,0 mL tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 4,5) + 8,0 mL álcool etílico; Amp = 10, 25, 50, 100 e 150 mV;  $E_{dep} = -1,4 \text{ V}$ ;  $t_{pré} = 180 \text{ s}$ ;  $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$ .

Observa-se que quando utiliza-se valores maiores de amplitude de pulso, ocorre um aumento da corrente de pico, no entanto, isto gera um acréscimo na sensibilidade da técnica, porém, em detrimento da seletividade (PACHECO, 2008), produzindo uma diminuição na resolução dos picos, conforme observado na Figura 11.

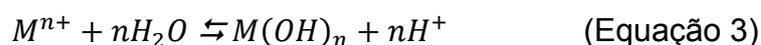


**Figura 11:** Estudo da amplitude de pulso para a determinação de  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  por DPASV. Sendo Amp (a) 10 mV; (b) 25 mV; (c) 50 mV; (d) 100 mV e (e) 150 mV.

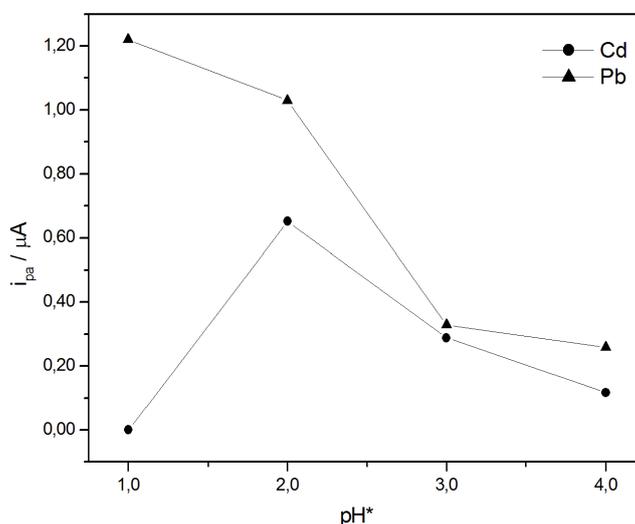
Com base nos resultados, a amplitude de pulso de 50 mV foi escolhida, por apresentar uma sensibilidade satisfatória e uma melhor resolução dos picos, que

é muito importante para a determinação simultânea. Este valor foi utilizado nos experimentos subsequentes.

Na etapa de pré-concentração, para a determinação dos metais  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , são necessários que estes íons estejam livres em solução e apenas solvatados por moléculas de água. Portanto, o pH aparente ( $\text{pH}^*$ ) da mistura eletrolítica deve ser ácido o bastante para evitar que os íons metálicos sofram hidrólise, e também, o aumento do  $\text{pH}^*$  pode acarretar a precipitação do hidróxido metálico (Equação 3).



Portanto, a influência do  $\text{pH}^*$  sobre a corrente de pico anódica para os metais  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  foi estudada na faixa de 1 a 4. A variação da corrente de pico com o  $\text{pH}^*$  da solução é mostrada na Figura 12. Como pode-se observar, a corrente de pico diminui com o aumento do  $\text{pH}^*$  do meio, isto ocorre devido o acréscimo da quantidade de íons hidroxila em solução. É notável que a máxima corrente seja obtida quando o  $\text{pH}^*$  do meio é 2,0. O  $\text{pH}^*$  foi ajustado com adição de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido clorídrico.



**Figura 12:** Estudo do  $\text{pH}^*$  (pH aparente) da solução para a determinação de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  por DPASV. Condições experimentais: Eletrólito suporte: 2,0 mL tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 4,5) + 8,0 mL álcool etílico; pH = 1,0; 2,0; 3,0 e 4,0;  $E_{\text{dep}} = -1,4 \text{ V}$ ;  $t_{\text{pré}} = 180 \text{ s}$ ;  $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$ ; Amp = 50 mV.

O estudo do  $\text{pH}^*$  mostrou que é favorável a determinação de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  em pH próximo de 2, pois com o aumento do  $\text{pH}^*$  para valores próximos a 7 ocorre a

formação do  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  e  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , cujo  $K_{\text{ps}}$  é da ordem de  $10^{-15}$  para  $\text{Cd}^{2+}$  e  $10^{-16}$  para  $\text{Pb}^{2+}$ , o que acarreta um desaparecimento do sinal das espécies de interesse.

Na Tabela 3 são apresentadas as melhores condições obtidas após otimização das principais condições experimentais e operacionais. Essas condições foram usadas para determinar  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  usando o BiFE por DPASV.

**Tabela 3:** Condições experimentais para a determinação de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  por DPASV.

Parâmetros	Especificações
pH* aparente	~2,0
Sensibilidade do equipamento	10 $\mu\text{A}$
Tempo de pré-concentração	180 s
Tempo de equilíbrio	15 s
Potencial inicial	-1,4 V
Potencial final	-0,2 V
Potencial de deposição	-1,4 V
Velocidade de varredura	25 $\text{mV s}^{-1}$
Amplitude de pulso	50 mV
Direção da Varredura	Anódica
Modo de Varredura	Pulso Diferencial

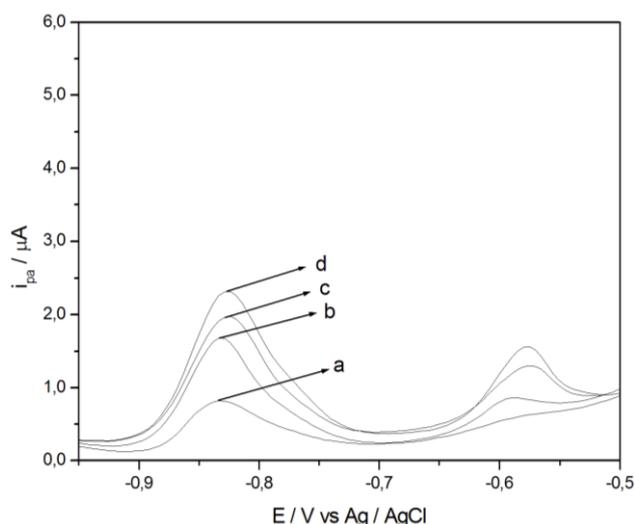
### 5.3 Determinação de $\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$ nas Amostras de Biodiesel

Para a determinação de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  nas amostras de biodiesel, foram realizadas medidas voltamétricas em triplicatas, onde eram efetuadas as médias e graficadas nas curvas de adição. Para certificar que os picos encontrados na leitura voltamétrica das amostras eram dos metais adicionou-se sucessivas alíquotas de 15, 30 e 45  $\mu\text{L}$  da solução padrão de  $\text{Cd}^{2+}$  ( $1,0 \times 10^{-4}$  mol  $\text{L}^{-1}$ ) e de 50, 100 e 150  $\mu\text{L}$  da solução padrão de  $\text{Pb}^{2+}$  ( $1,0 \times 10^{-5}$  mol  $\text{L}^{-1}$ ), proporcionando um aumento da corrente do pico em função da concentração de cada analito. As amostras analisadas foram: biodiesel de babaçu, interlaboratorial (amostra proveniente do Programa coordenado

pela ANP), óleo de fritura e soja. Os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras 13 a 18.

### 5.3.1 Amostra de Biodiesel de Babaçu

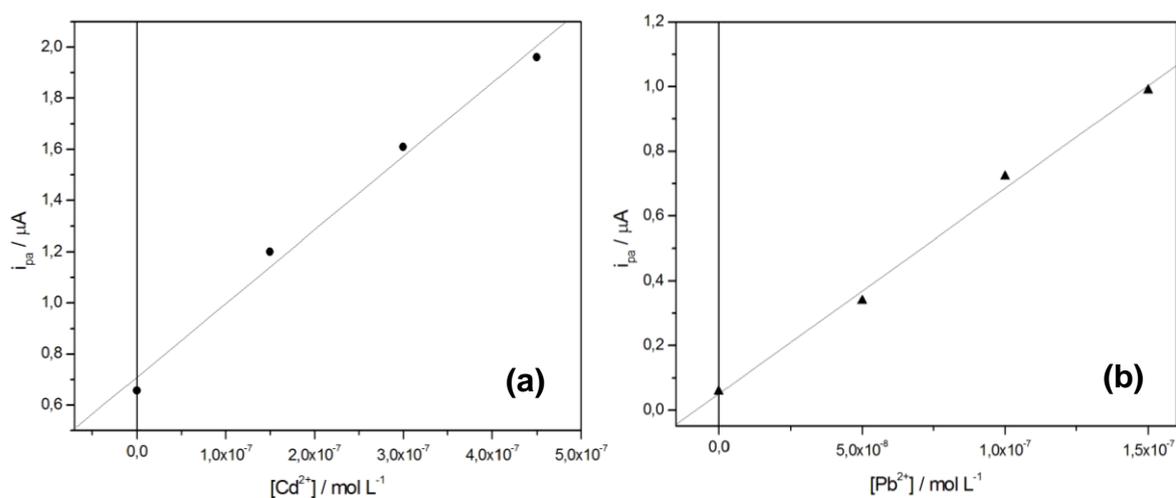
A resposta voltamétrica para a determinação dos metais por DPASV, referente à amostra de biodiesel obtida a partir do babaçu é mostrada na Figura 13.



**Figura 13:** Resposta voltamétrica na determinação de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  por DPASV em amostras de biodiesel de babaçu. Condições experimentais: Eletrólito suporte: 2,0 mL tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  + 8,0 mL álcool etílico; pH = 2,0. [Metais]: (a) amostra; (b)  $1,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $5,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Pb}^{2+}$ ; (c)  $3,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Pb}^{2+}$  e (d)  $4,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $1,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Pb}^{2+}$ .  $E_{\text{dep}} = -1,4 \text{ V}$ ;  $t_{\text{pré}} = 180 \text{ s}$ ;  $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$ ; Amp = 50 mV.

Observa-se nesta Figura dois picos que caracterizam os metais  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  de corrente próximos aos potenciais de -0,83 e -0,58 V nesta amostra, correspondendo aos picos dos respectivos metais. À medida que se adicionava alíquotas de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  o pico aumentava, obtendo assim as curvas analíticas correspondentes.

Através das curvas analíticas de adição padrão mostradas na Figura 14 (a e b) pode-se dizer que a resposta analítica é bastante satisfatória para os metais, principalmente considerando-se a resposta linear observada entre a corrente de pico e a concentração de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , na faixa de concentração estudada.

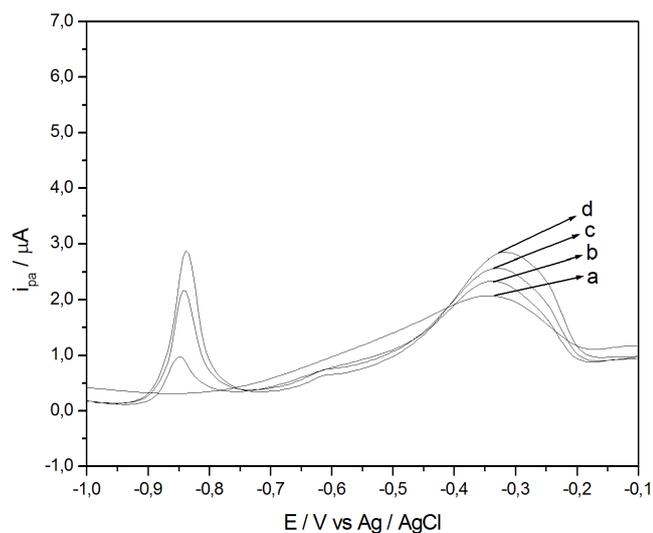


**Figura 14:** Curvas analíticas referentes ao metal (a)  $\text{Cd}^{2+}$  e (b)  $\text{Pb}^{2+}$ . Dados retirados da Figura 13.

### 5.3.2 Amostra de Biodiesel proveniente do Programa Interlaboratorial

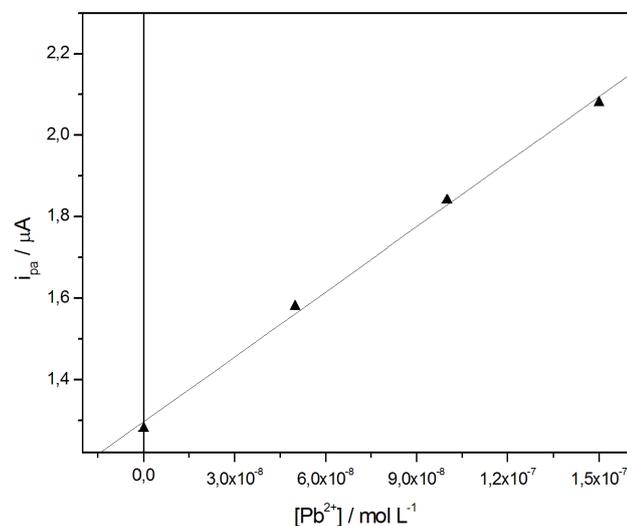
Também foi realizada a determinação dos metais de interesse pelo método proposto na amostra de biodiesel obtida a partir do programa Interlaboratorial, coordenado pela ANP, conforme pode ser observado no voltamograma apresentado na Figura 15. Porém, apenas o íon  $\text{Pb}^{2+}$  apresentou resposta, enquanto não se observou nenhum sinal de corrente para  $\text{Cd}^{2+}$ , indicando que este íon está abaixo do LQ do método proposto.

Após a adição de alíquotas sucessivas de  $\text{Cd}^{2+}$  ( $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) e de  $\text{Pb}^{2+}$  ( $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ), o pico correspondente ao íon  $\text{Cd}^{2+}$  apresentou um aumento linear da corrente de pico, a exemplo do outro íon. Isto indica que, em condições mais adequadas de sensibilidade, os dois metais podem ser determinados simultaneamente.



**Figura 15:** Resposta voltamétrica na determinação de  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  por DPASV em amostras de biodiesel interlaboratorial. Condições experimentais: Eletrólito suporte: 2,0 mL tampão acetato 0,1 mol  $L^{-1}$  + 8,0 mL álcool etílico; pH = 2,0. [Metais]: (a) amostra; (b)  $1,5 \times 10^{-7}$  mol  $L^{-1}$  de  $Cd^{2+}$  e  $5,0 \times 10^{-8}$  mol  $L^{-1}$  de  $Pb^{2+}$ ; (c)  $3,0 \times 10^{-7}$  mol  $L^{-1}$  de  $Cd^{2+}$  e  $1,0 \times 10^{-7}$  mol  $L^{-1}$  de  $Pb^{2+}$  e (d)  $4,5 \times 10^{-7}$  mol  $L^{-1}$  de  $Cd^{2+}$  e  $1,5 \times 10^{-7}$  mol  $L^{-1}$  de  $Pb^{2+}$ .  $E_{dep} = -1,4$  V;  $t_{pré} = 180$  s;  $v = 25$  mV  $s^{-1}$ ; Amp = 50 mV.

Na Figura 16 é apresentada a curva analítica de adição de padrão, resultantes dos voltamogramas mostrados na Figura 15, para o metal  $Pb^{2+}$ .

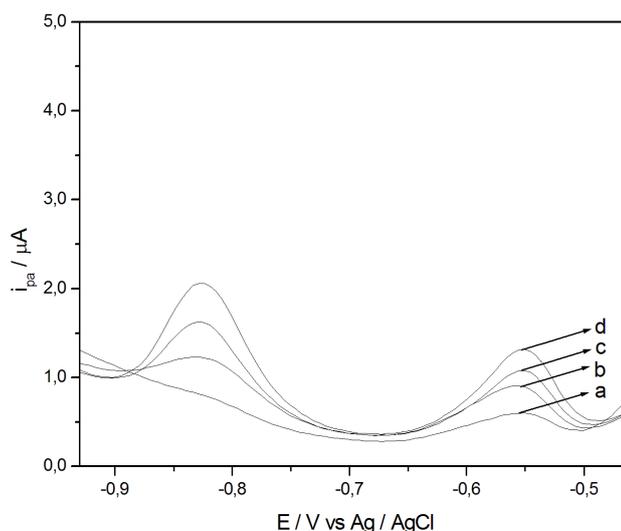


**Figura 16:** Curva analítica referente ao metal  $Pb^{2+}$ . Dados retirados da Figura 15.

Estes resultados foram considerados satisfatórios do ponto de vista analítico, principalmente, considerando-se a boa relação linear entre a corrente de pico e a concentração do metal detectado.

### 5.3.3 Amostra de Biodiesel de Óleo de fritura

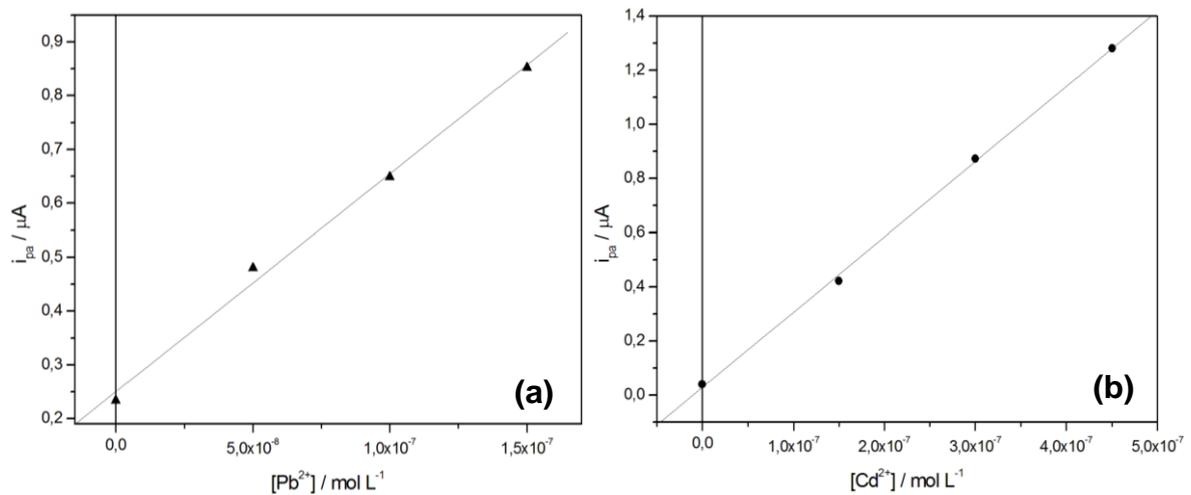
Os voltamogramas obtidos para a amostra de biodiesel de óleo de fritura também mostraram-se muito adequados, conforme apresentado na Figura 17. Além da forma dos picos voltamétricos, há detectibilidade e resolução dos picos suficientes para a determinação de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  nessa amostra.



**Figura 17:** Resposta voltamétrica na determinação de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  por DPASV em amostras de biodiesel de óleo de fritura. Condições experimentais: Eletrólito suporte: 2,0 mL tampão acetato 0,1 mol L<sup>-1</sup> + 8,0 mL álcool etílico; pH = 2,0. [Metais]: (a) amostra; (b)  $1,5 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $5,0 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup> de  $\text{Pb}^{2+}$ ; (c)  $3,0 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $1,0 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> de  $\text{Pb}^{2+}$  e (d)  $4,5 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $1,5 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> de  $\text{Pb}^{2+}$ .  $E_{\text{dep}} = -1,4$  V;  $t_{\text{pré}} = 180$  s;  $v = 25$  mV s<sup>-1</sup>; Amp = 50 mV.

Observa-se nesta Figura dois picos que caracterizam os metais  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  de corrente próximos aos potenciais de -0,80 e -0,55 V nesta amostra, correspondendo aos picos dos respectivos metais. À medida que se adicionava alíquotas de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  o pico aumentava, obtendo assim as curvas analíticas correspondentes.

Na Figura 18 (a e b) pode-se observar também que há um comportamento linear adequado (Tabela 4).



**Figura 18:** Curvas analíticas referentes ao metal (a) Cd<sup>2+</sup> e (b) Pb<sup>2+</sup>. Dados retirados da Figura 17.

O intervalo de potencial mostrado nas Figuras 13, 15 e 17 foram alterados apenas por uma questão de melhor visualização do pico.

#### 5.4 Parâmetros de mérito dos métodos eletroanalíticos para a determinação de Cd<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> nas amostras de Biodiesel

O processo de validação garante que um método analítico produza informações confiáveis e claras a partir de resultados experimentais. De acordo com EURACHEM (2002), validação é o processo de definir uma exigência analítica e de confirmar que o método sob investigação tem capacidade de desempenho consistente com o que tal aplicação requer. A primeira etapa da validação é a obtenção de parâmetros de mérito do método.

Os parâmetros de mérito avaliados foram: faixa de resposta linear e sensibilidade, capacidade de detecção (limite de detecção e quantificação), precisão (repetitividade) e exatidão (teste de recuperação).

#### 5.4.1 Faixa da resposta linear e Sensibilidade da curva de adição

A faixa de resposta linear é a capacidade de uma metodologia analítica demonstrar que os resultados obtidos são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra, dentro de uma determinada faixa de aplicação (SWARTZ e KRULL, 1998). A faixa de trabalho pode ser obtida por processo de calibração externa com padrões (curva analítica) ou por adição sequencial de padrões na matriz em estudo (curva de adição de analito) (*apud* MIGUEL, 2008).

Neste trabalho, buscou-se o modelo linear de resposta analítica descrito pela equação da reta. A equação da reta envolve duas variáveis que são a resposta medida ( $y$ ), no caso a corrente faradaica de oxidação do analito, e a quantidade do analito na amostra ( $x$ ), no caso a concentração do analito. Os parâmetros importantes do modelo são inclinação ou sensibilidade da curva de calibração (representado pelo coeficiente angular  $m$ ), a interseção da curva com o eixo  $y$  quando  $x$  é igual a zero (representado pelo coeficiente linear  $b$ ) e um coeficiente de correlação entre os pontos da curva. A equação completa é indicada na Equação 4.

$$y = mx + b \quad (\text{Equação 4})$$

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 (*apud* MIGUEL, 2008).

A partir dos valores obtidos de coeficiente linear ( $b$ ) e coeficiente angular ( $m$ ) na curva analítica, calculou-se a concentração média dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  nas amostras de biodiesel com um nível de confiança de 95% ( $n = 3$ ). Os parâmetros avaliados, estatisticamente, com base nos experimentos realizados para a determinação de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  nas amostras de biodiesel por DPASV, são apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4:** Concentração de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  nas amostras de biodiesel por DPASV.

Parâmetros	Metais	Babaçu	Interlaboratorial	Óleo de fritura
<b>Eq. da reta</b>		$7,1 \times 10^{-7} + 2,9x$		$2,9 \times 10^{-8} + 2,8x$
<b>Análise 1</b>		$2,5 \times 10^{-7}$		$1,0 \times 10^{-8}$
<b>Análise 2</b>		$2,2 \times 10^{-7}$		$1,1 \times 10^{-8}$
<b>Análise 3</b>	<b><math>\text{Cd}^{2+}</math></b>	$2,2 \times 10^{-7}$	-	$9,1 \times 10^{-9}$
$\bar{X}$		$2,3 \times 10^{-7}$		$1,0 \times 10^{-8}$
R		0,9949		0,9996
<b>Sensibilidade (<math>\mu\text{A/mol L}^{-1}</math>)</b>		2,9		2,8
<b>Eq. da reta</b>		$5,1 \times 10^{-8} + 6,4x$	$1,3 \times 10^{-6} + 5,3x$	$2,5 \times 10^{-7} + 4,0x$
<b>Análise 1</b>		$7,9 \times 10^{-9}$	$2,4 \times 10^{-7}$	$6,3 \times 10^{-8}$
<b>Análise 2</b>		$8,1 \times 10^{-9}$	$2,7 \times 10^{-7}$	$6,5 \times 10^{-8}$
<b>Análise 3</b>	<b><math>\text{Pb}^{2+}</math></b>	$8,0 \times 10^{-9}$	$2,7 \times 10^{-7}$	$6,1 \times 10^{-8}$
$\bar{X}$		$8,0 \times 10^{-9}$	$2,6 \times 10^{-7}$	$6,3 \times 10^{-8}$
R		0,9976	0,9987	0,9974
<b>Sensibilidade (<math>\mu\text{A/mol L}^{-1}</math>)</b>		6,4	5,3	4,0

Conforme foi comprovado na Tabela 4, a concentração de metais pode variar de amostra para amostra. A faixa de concentração obtida para  $\text{Cd}^{2+}$  foi de  $1 \times 10^{-8} - 2,3 \times 10^{-7}$  e para  $\text{Pb}^{2+}$  foi de  $8,0 \times 10^{-9} - 2,6 \times 10^{-7}$ .

#### 5.4.2 Precisão

A precisão de um método analítico representa a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, em condições definidas (MENDHAM, 2002).

A precisão é avaliada pelo desvio padrão (s) que utiliza um número significativo de medições.

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (\text{Equação 5})$$

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 (DPR), que consiste na divisão do desvio padrão pela média.

$$DPR = \frac{s}{\bar{x}} \quad (\text{Equação 6})$$

E através do coeficiente de variação (CV) em termos percentuais, representado pela Equação 7.

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad (\text{Equação 7})$$

Normalmente, métodos que quantificam analitos em macro quantidades requerem um CV de 1 a 2%. Em métodos de análise de metais-traço ou impurezas, são aceitos CV de até 25%, dependendo da complexidade da amostra. Uma maneira simples de melhorar a precisão é aumentar o número de replicatas (MENDHAM, 2002).

As três formas mais comuns de expressar a precisão são por meio da repetitividade, precisão intermediária e reprodutibilidade.

#### 5.4.2.1 Repetitividade

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

Neste trabalho, foi adotado apenas o estudo de repetitividade (Tabela 5). Este foi realizado pela leitura voltamétrica em triplicata das amostras de biodiesel com metais ( $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ ) de concentrações conhecidas, para obtenção da média.

**Tabela 5:** Avaliação da repetitividade das medidas na determinação de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  nas amostras de biodiesel por DPASV.

Parâmetros	Metais	Babaçu	Interlaboratorial	Óleo de fritura
$\bar{X}$		$2,3 \times 10^{-7}$		$1,0 \times 10^{-8}$
SD		$1,7 \times 10^{-8}$		$9,5 \times 10^{-10}$
CV (%)	$\text{Cd}^{2+}$	7,4	-	9,5
$\bar{X} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$ (95%)		$\bar{X} \pm 4,2 \times 10^{-8}$		$\bar{X} \pm 2,4 \times 10^{-9}$
$\bar{X}$		$8,0 \times 10^{-9}$	$2,6 \times 10^{-7}$	$6,3 \times 10^{-8}$
SD		$1,0 \times 10^{-10}$	$1,7 \times 10^{-8}$	$2,0 \times 10^{-9}$
CV (%)	$\text{Pb}^{2+}$	1,3	6,5	3,2
$\bar{X} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$ (95%)		$\bar{X} \pm 2,5 \times 10^{-10}$	$\bar{X} \pm 4,2 \times 10^{-8}$	$\bar{X} \pm 5,0 \times 10^{-9}$

Os resultados obtidos foram considerados satisfatórios do ponto de vista analítico, pois a precisão avaliada entre os resultados apresentou um CV de 7,4 – 9,5 % para  $\text{Cd}^{2+}$  e 1,3 – 6,5 % para  $\text{Pb}^{2+}$  nas amostras analisadas.

#### 5.4.3 Capacidade de Detecção

Os parâmetros que tratam da capacidade de detecção estão relacionados com o potencial do método em medir as menores quantidades do analito ou em discriminar o sinal dos analitos em uma amostra. Estes parâmetros, em geral, dependem da sensibilidade da curva analítica (indicada pelo coeficiente angular) e de fatores estatísticos pré-estabelecidos. Na voltametria de redissolução, o tempo de pré-concentração também influencia significativamente. Neste trabalho avaliou-se a capacidade de detecção pelo limite de detecção (LD) e pelo limite de quantificação

(LQ), para um determinado tempo de pré-concentração escolhido, conforme estudo apresentado a seguir.

#### 5.4.3.1 Limite de detecção (LD)

O limite de detecção (LD) corresponde à menor quantidade de um analito presente em uma amostra e que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada sob as condições experimentais estabelecidas. Pode-se calcular o LD de três formas distintas: método visual, método relação sinal-ruído e método baseado em parâmetros da curva analítica (adotado neste trabalho) (*apud* MIGUEL, 2008). No método adotado, o LD pode ser expresso como:

$$LD = \frac{3 \times s_b}{m} \quad (\text{Equação 8})$$

onde  $s_b$  é a estimativa do desvio padrão de cinco replicatas do ensaio com o branco e “ $m$ ” é o valor do coeficiente angular da curva analítica.

#### 5.4.3.2 Limite de quantificação

O limite de quantificação (LQ) corresponde à menor quantidade de um analito que pode ser quantificada com um nível aceitável de exatidão e precisão (MILLER e MILLER, 1993).

O limite de quantificação também foi determinado pela curva analítica do branco de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , obtido através da equação abaixo:

$$LQ = \frac{10 \times s_b}{m} \quad (\text{Equação 9})$$

onde  $s_b$  é o desvio padrão das concentrações obtidas dos brancos e “ $m$ ” o valor do coeficiente angular da curva analítica.

Os valores obtidos para o limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) para o tempo de deposição escolhido (180 s) foram calculados considerando-se o desvio padrão e o coeficiente angular da curva analítica, considerando cinco repetições do branco. Foram encontrados para  $\text{Cd}^{2+}$  valores de LD iguais a  $1,7 \times 10^{-8}$  e LQ iguais a  $5,7 \times 10^{-8}$  e para  $\text{Pb}^{2+}$  valores de LD iguais a

$1,9 \times 10^{-9}$  mol L<sup>-1</sup> e de LQ iguais a  $6,4 \times 10^{-9}$  mol L<sup>-1</sup>, o que indica uma sensibilidade adequada do procedimento proposto.

#### **5.4.4 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 (*apud* MIGUEL, 2008).

Como não existem padrões e amostras certificadas de Biodiesel, além disso, não foi possível comparar os resultados obtidos pela técnica voltamétrica proposta com outro método descrito na literatura, pois são utilizadas amostras sem nenhum pré-tratamento, e quando se trabalha com técnicas voltamétricas, se determina somente os íons em solução, ao contrário das técnicas espectrométricas que quantificam a concentração do metal total devido a atomização durante a análise. Devido a isto, a exatidão do método foi avaliada utilizando-se o teste de recuperação, ou seja, foi feita a análise da amostra de biodiesel fortificada com quantidades conhecidas, adicionadas, de cada analito (íons Cd<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup>).

Neste caso, 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 10:

$$Exatidão = \frac{C \times 100}{C_T} \quad (\text{Equação 10})$$

Para o estudo de recuperação dos metais na amostra de biodiesel, a mesma foi fortificada com diferentes quantidades de concentrações dos metais no nível de  $10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>, durante as análises da técnica DPASV.

Na Tabela 6 é mostrada a concentração adicionada e a obtida ( $\text{mol L}^{-1}$ ) para  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  no teste de recuperação. A porcentagem de recuperação também é dada na Tabela abaixo.

**Tabela 6:** Testes de recuperação para a determinação de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  nas amostras de biodiesel por DPASV.

Parâmetros	Metais	Babaçu	Interlaboratorial	Óleo de fritura
<b>Valor adicionado</b> ( $\text{mol L}^{-1}$ )		$2,8 \times 10^{-7}$		$6,7 \times 10^{-8}$
<b>Valor encontrado</b> ( $\text{mol L}^{-1}$ )	<b><math>\text{Cd}^{2+}</math></b>	$2,8 \times 10^{-7}$	-	$6,5 \times 10^{-8}$
<b>Recuperação (%)</b>		100		97
<b>Valor adicionado</b> ( $\text{mol L}^{-1}$ )		$1,6 \times 10^{-7}$	$4,2 \times 10^{-7}$	$2,2 \times 10^{-7}$
<b>Valor encontrado</b> ( $\text{mol L}^{-1}$ )	<b><math>\text{Pb}^{2+}</math></b>	$1,4 \times 10^{-7}$	$4,5 \times 10^{-7}$	$2,1 \times 10^{-7}$
<b>Recuperação (%)</b>		87	107	105

Os resultados obtidos de recuperação para as amostras de biodiesel demonstram uma recuperação considerada satisfatória, obtendo uma porcentagem de recuperação na faixa de 97 – 100 % para  $\text{Cd}^{2+}$  e 87 – 107 % para  $\text{Pb}^{2+}$ .

Os valores dos parâmetros de mérito obtidos para os metais e as recuperações na determinação de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  nas amostras de biodiesel de babaçu, interlaboratorial e óleo de fritura foram considerados satisfatórios do ponto de vista analítico por se tratar de análise de traços, utilizando um nível de confiança de 95 %.

A amostra de biodiesel de soja analisada apresentou valores abaixo do LQ do método proposto, não sendo possível quantificá-la, conforme pode ser observado na Tabela 7.

**Tabela 7:** Valores obtidos para  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  nas amostras de biodiesel por DPASV.

AMOSTRAS	DPASV	
	$\text{Cd}^{2+}$ (mol L <sup>-1</sup> )	$\text{Pb}^{2+}$ (mol L <sup>-1</sup> )
Babaçu	$2,3 \times 10^{-7} \pm 4,2 \times 10^{-8}$	$8,0 \times 10^{-9} \pm 2,5 \times 10^{-10}$
Interlaboratorial	$< 5,7 \times 10^{-8}$	$2,6 \times 10^{-7} \pm 4,2 \times 10^{-8}$
Óleo de fritura	$1,0 \times 10^{-8} \pm 2,4 \times 10^{-9}$	$6,3 \times 10^{-8} \pm 5,0 \times 10^{-9}$
Soja	$< 5,7 \times 10^{-8}$	$< 6,4 \times 10^{-9}$

## 6 CONCLUSÃO

As seguintes conclusões são apresentadas, com base nos estudos realizados, referentes à otimização dos parâmetros experimentais, bem como validação do procedimento para determinação direta e simultânea dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  em amostras de biodiesel (B100):

Os resultados obtidos confirmam que o BiFE apresenta potencial para a determinação simultânea dos íons metálicos  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  em amostras de biodiesel (B100) em meio etanólico, preparado no modo *ex situ*.

O preparo da amostra por meio da diluição em um eletrólito mostrou-se eficiente devido à solubilização da amostra sem que esta passasse por outro tratamento longo, como a digestão, evitando maior contaminação, aumento do tempo de análise e perdas do analito.

A melhor sensibilidade para a determinação dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  foi encontrada utilizando-se os seguintes parâmetros experimentais otimizados: eletrólito suporte = 2,0 mL tampão acetato 0,1 mol L<sup>-1</sup> + 8,0 mL álcool etílico; pH\* ~ 2,0; potencial de deposição = -1,4 V; tempo de pré-concentração = 180 s; velocidade de varredura = 25 mV s<sup>-1</sup>; amplitude de pulso = 50 mV.

O método foi aplicado em quatro diferentes amostras de biodiesel.  $\text{Pb}^{2+}$  foi quantificado em três e  $\text{Cd}^{2+}$  somente foi encontrado em duas das quatro amostras analisadas.

Os resultados obtidos comprovam que a metodologia utilizada é adequada para a determinação dos metais a níveis de traço em amostras de biodiesel, confirmado pelos valores de limites de detecção e quantificação (3s, n=5) obtidos para  $\text{Cd}^{2+}$  (LD =  $1,7 \times 10^{-8}$  e LQ =  $5,7 \times 10^{-8}$ ) e para  $\text{Pb}^{2+}$  (LD =  $1,9 \times 10^{-9}$  e LQ =  $6,4 \times 10^{-9}$  para  $\text{Pb}^{2+}$ ).

Foi comprovado através das análises que a concentração dos metais pode variar de amostra para a amostra, em decorrência da matéria-prima utilizada, do processo adotado para a obtenção do biodiesel e, possíveis contaminações em

decorrência dos reagentes utilizados e/ou armazenamento da amostra. A faixa de concentração obtida nas amostras foi de  $1 \times 10^{-8}$  –  $2,3 \times 10^{-7}$  para  $\text{Cd}^{2+}$  e foi de  $8,0 \times 10^{-9}$  –  $2,6 \times 10^{-7}$  para  $\text{Pb}^{2+}$ .

Com relação a precisão avaliada entre os resultados, os dados obtidos foram considerados satisfatórios do ponto de vista analítico, apresentando um CV de 7,4 – 9,5 % para  $\text{Cd}^{2+}$  e 1,3 – 6,5 % para  $\text{Pb}^{2+}$  nas amostras analisadas a um nível de confiança de 95%. Seria desejável a obtenção de valores mais baixos, mas em se tratando de análises de traços, estes resultados foram considerados aceitáveis, uma vez que estão abaixo de 25 % (LOCATELLI e TORSI, 2000; MENDHAM, 2002). Estes valores conferem que a metodologia proposta é adequada, sensível e precisa.

A exatidão foi avaliada através de testes de recuperação, os resultados obtidos para as amostras de biodiesel demonstram uma recuperação considerada satisfatória (97 – 100 % para  $\text{Cd}^{2+}$  e 87 – 107 % para  $\text{Pb}^{2+}$ ), levando em conta que a maioria dos procedimentos analíticos de validação adota como aceitável a faixa entre 80 a 120 % de recuperação.

Certamente, outros analitos podem ser determinados em biodiesel por DPASV usando o procedimento de tratamento da amostra proposto.

Com os resultados obtidos no presente trabalho, confirma-se a importância das técnicas eletroanalíticas, especialmente, a DPASV na análise de amostras complexas. Trata-se de uma alternativa viável, barata, eficaz e sensível, para determinação de metais em amostras de biocombustíveis.

## REFERÊNCIAS

- AGARWAL, A. K. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. *Progress in Energy and Combustion Science*. **33**: 233-271, 2007.
- ALEIXO, L. M. Voltametria: Conceitos e Técnicas. *Chemkeys*. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. Campinas, 2003.
- ALVES, A. C.; CARVALHO, L. S.; TRINDADE, J. M.; CARDIAS, H. T. C.; *Determinação de Na, K, Ca e Mg em Biodiesel Etilico de Babaçu por Espectrofotometria de Absorção Atômica*. São Luís, 2004. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/caracterizacao/22>>. Acesso em: 12 out. 2010.
- AMAI, R. S.; GARCIA, E. E.; MONTEIRO, M. R.; NOGUEIRA, A. R. A.; NÓBREGA, J. A. Direct analysis of biodiesel microemulsions using an inductively coupled plasma mass spectrometry. *Microchem. J.* **96**: 146-150, 2010.
- ANP - Agência Nacional do Petróleo, Resolução nº 7 de 19.03.2008. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel.asp>>. Acesso em 12 dez. 2010.
- 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. *Microchem. J.* **78**: 21-26, 2004.
- BAIRD, C. *Química Ambiental*. 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- BERNARDELLI, J. K. B. *Preparo e caracterização de eletrodos compósitos a base de carbono, bismuto e poliuretano para determinação de metais*. 108 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2009.
- BIANCHIN, J. N.; DOS SANTOS, M. S.; SPINELLI, A. Aplicação do eletrodo de filme de bismuto para a determinação de selênio em complexo vitamínico por voltametria de onda quadrada. *Periódico Tchê Química*. **7**: 13, 2010.
- BOBROWSKI, A; NOWAK, K.; ZAREBSKI, J. Application of a bismuth film electrode to the voltammetric determination of trace iron using a Fe(III)–TEA–BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> catalytic system. *Anal. Bioanal. Chem.* **382**: 1691-1697, 2005.

- CAMPOS, M. L.; SILVA, F. N.; FURTINI NETO, A. E. F.; GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; ANTUNES, A. S. Determinação de cádmio, cobre, cromo, níquel, chumbo e zinco em fosfatos de rocha. *Pesq. Agropec. Bras.* **40**: 361-367, 2005.
- CANAKCI, M.; MONYEM, A.; VAN GERPEN, J. Accelerated oxidation processes in biodiesel. *Trans ASAE.* **42**: 1565-72, 1999.
- CAO, L.; JIA, J.; WANG, Z. Sensitive determination of Cd and Pb by differential pulse stripping voltammetry with in situ bismuth modified zeolite doped carbon paste electrodes. *Electrochimica Acta.* **53**: 2177-2182, 2008.
- CASTILHO, M. S.; STRADIOTTO, N. R. Determination of potassium ions in biodiesel using a nickel (II) hexacyanoferrate-modified electrode. *Talanta.* **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.* 145 f. Tese (Doutorado em Química) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
- CHAVES, E. S.; SAINT' PIERRE, T. D.; SANTOS, E. J.; TORMEN, L.; BASCUÑANA, V. L. A. F.; CURTIUS, A. J. Determination of Na and K in Biodiesel by Flame Atomic Emission Spectrometry and Microemulsion Sample Preparation. *J. Braz. Chem. Soc.* **5**: 856-861, 2008.
- COSTA NETO, P. R. *Estudos preliminares sobre alterações e purificação de óleo de soja usado em frituras múltiplas.* 114 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1993.
- COSTA, C. N.; MEURER, E. J.; BISSANI, C. A.; TEDESCO, M. J. Fracionamento sequencial de cádmio e chumbo em solos. *Ciência Rural.* **37**: 1323-1328, 2007.
- DEMETRIADES, D.; ECONOMOU, A; VOULGAROPOULOS, A. A study of pencil-lead bismuth-film electrodes for the determination of trace metals by anodic stripping voltammetry. *Anal. Chim. Acta.* **519**: 167-172, 2004.
- DEMIRBAS, A. Importance of biodiesel as transportation fuel. *Energy Policy.* **35**: 4661-4670, 2007.
- ECONOMOU, A. Bismuth-film electrodes: recent developments and potentialities for electroanalysis. *Trends in Analytical Chemistry.* **24**: 4, 2005.
- ELISSON, S. L. R.; ROSSLEIN, M.; WILLIAMS, A. *Guia EURACHEM/CITAC, Determinando a incerteza na medição analítica.* 1 ed. 2002.
- FELIZARDO, P.; CORREIA, M. J. N.; RAPOSO, I.; MENDES, J. F.; BERKEMEIER, R.; BORDADO, J. M. Production of biodiesel from waste frying oils. *Waste Management.* **26**: 487-494, 2006.

- 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*. In: 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Salvador: UNIFACS, 2005.
- FRAZÃO, E. V. P. *Determinação simultânea de metais em biodiesel (B100), por voltametria de redissolução anódica usando eletrodo de filme de mercúrio em meio alcoólico*. 73 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2010.
- 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.
- FRENA, M.; CAMPESTRINI, I.; BRAGA, O. C.; SPINELLI, A. In situ bismuth-film electrode for square-wave anodic stripping voltammetric determination of tin in biodiesel. *Electrochimica Acta*. **56**: 4678-4684, 2011.
- FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. *J. Biosci. Bioeng.* **92**: 405-416, 2001.
- GHISI, M.; CHAVES, E. S.; QUADROS, D. P. C.; MARQUES, E. P.; CURTIUS, A. J.; MARQUES, A. L. B. Simple method for the determination of Cu and Fe by electrothermal atomic absorption spectrometry in biodiesel treated with tetramethylammonium hydroxide. *Microchem. J.* **98**: 62-65, 2011.
- GONÇALVES, V. R. A. *Determinação simultânea de metais em álcool combustível utilizando Voltametria de Redissolução Anódica em meio ácido*. 53 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2008.
- HARRIS, D. C. *Análise química quantitativa*. 5 ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, 2001.
- HERNANDEZ-CARABALLO, E. A.; BURGUERA, M.; BURGUERA, J. L. Determination of cadmium in urine specimens by graphite furnace atomic absorption spectrometry using a fast atomization program. *Talanta*. **63**: 419-424, 2004.
- HOČEVAR, S. B.; ŠVANCARA, I.; KAREL, V.; BOŽIDAR, O. Novel electrode for electrochemical stripping analysis based on carbon paste modified with bismuth powder. *Electrochimica Acta*. **51**: 706-710, 2005.
- JANAUN, J.; ELLIS, N. Perspectives on biodiesel as a sustainable fuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **14**: 1312-1320, 2010.
- KNOTHE, G. Biodiesel and renewable diesel: A comparison Progress in Energy and Combustion. *Science*. **36**: 364-373, 2010.

- KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel Processing Technology*. **86**: 1059-1070, 2005.
- KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J. RAMOS, L. P. *Manual do Biodiesel*. São Paulo: Edgard Blücher, 2007.
- KRÓLICKA, A.; BOBROWSKI, A. Bismuth film electrode for adsorptive stripping voltammetry – electrochemical and microscopic study. *Electrochemistry Communications*. **6**: 99-104, 2004.
- LEAL, F.; CATARINO, R.; PIMENTA, A.; SOUTO, R. Importância da especiação de metais na avaliação do seu impacto na saúde humana – desenvolvimento de metodologias voltamétricas com eléctrodos de filme de bismuto. *Revista da Faculdade de Ciências da Saúde*. Porto: Edições Universidade Fernando Pessoa. **6**: 220-230, 2009.
- LOBO, F. A.; GOVEIA, D.; OLIVEIRA, A. P.; PEREIRA FILHO, E. R.; FRACETO, L. F.; DIAS FILHO, N. L.; ROSA, A. H. Comparison of the univariate and multivariate methods in the optimization of experimental conditions for determining Cu, Pb, Ni and Cd in biodiesel by GFAAS. *Fuel*. **88**: 1907–1914, 2009.
- LOBO, F. A.; GOVEIA, D.; OLIVEIRA, A. P.; ROMÃO, L. P. C.; FRACETO, L. F.; DIAS, N. L. F.; ROSA, A. H. Development of a method to determine Ni and Cd in biodiesel by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Fuel*. **90**: 142-146, 2011.
- LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C. Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos. *Química Nova*. **32**: 1596-1608, 2009.
- LOCATELLI, C.; TORSI, G. Determination of Se, As, Cu, Pb, Cd, Zn and Mn by anodic and cathodic stripping voltammetry in marine environmental matrices in the presence of reciprocal interference. Proposal of a new analytical procedure. *Microchem. J*. **65**: 293-303, 2000.
- MARTINIANO, L. C. *Validação de um método para determinação de metais em microemulsões de combustíveis por voltametria de redissolução*. 105 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.
- MENDHAM, J. *VOGEL: Análise Química Quantitativa*. 6 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- MIGUEL, E. M. *Determinação de chumbo em querosene e óleo lubrificante por voltametria de redissolução anódica usando eletrodo de filme de bismuto e amostra preparada em meio microemulsionado*. 132 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
- 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**: 593–605, 2008.
- MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C.; PIVETTA, F.; COUTADA, L. Influência da geometria da plataforma na determinação de chumbo em zidovudina (AZT) por ET AAS. *Química Nova*. **25**: 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*. 126 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.
- MURILLO, M.; BENZO, Z.; MARCANO, E.; GOMEZ, C.; GARABOTO, A.; MARIN, C. Determination for copper, iron and nickel in edible oils using emulsified solutions by ICP-AES. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **14**: 815-820, 1999.
- MURPHY, J. D.; McCARTHY, K. The optimal production of biogas for use as a transport fuel in Ireland. *Renew Energy*. **30**: 2111-2127, 2005.
- NUNES, L. M. S. *Desenvolvimento de eletrodo de filme de bismuto depositado sobre cobre para aplicações eletroanalíticas*. 74 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.
- OLIVEIRA, A. P.; GOMES NETO J. A.; MORAES M.; LIMA E. C. Simultaneous determination of Al, As, Cu, Fe, Mn and Ni in fuel ethanol by GFAAS. *At Spectrosc.* **23**: 39-43, 2002.
- OLIVEIRA, J. A.; CAMBRAIA, J.; CANO, M. A. O.; JORDAO, C. P. Absorção e acúmulo de cádmio e seus efeitos sobre o crescimento relativo de plantas de aguapé e de salvinia. *R. Bras. Fisiol. Veg.* **13**: 329-341, 2001.
- 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 glassy carbon-mercury-film electrode. *Anal. Bional. Chem.* **380**: 135-140, 2004.
- 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.
- PACHECO, W. F. *Novas abordagens analíticas para a determinação de ciclofenil por fluorimetria após derivação fotoquímica e para as determinações voltamétricas de estrobilurinas utilizando o eletrodo de mercúrio e de Cd (II), Cu (II) e Pb (II) utilizando o eletrodo de filme de bismuto*. 145 f. Tese (Doutorado em Química) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
- PAOLIELLO, M. M. B.; CHASIN, A. A. M. *Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos*. Salvador: CRA – Cadernos de referência ambiental, 2001.

- RAMOS, M. J.; FERNÁNDEZ, C. M.; CASAS, A.; RODRÍGUEZ, L.; PÉREZ, Á. Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. *Bioresource Technology*. **100**: 261-268, 2009.
- RODRÍGUEZ, J. A.; BARRADO, E.; CASTRILLEJO, Y.; SANTOS, J. R.; LIMA, J. L. F. G. Validation of a tubular bismuth film amperometric detector. Determination of diclofenac by multisyringe flow injection analysis. *J. Pharm. Biomed.* **45**: 47-53, 2007.
- SANTOS, E. J.; HERRMANN, A. B.; CHAVES, E. S.; VECHIATTO, W. W. D.; SCHOEMBERGER, A. C.; FRESCURA, V. L. A.; CURTIUS, A. J. Simultaneous determination of Ca, P, Mg, K and Na in biodiesel by axial view inductively coupled plasma optical emission spectrometry with internal standardization after multivariate optimization. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **22**: 1300-1303, 2007.
- SHARMA, Y. C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S. N. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. *Fuel*. **87**: 2355-2373, 2008.
- SILVA, J. S. A.; CHAVES, E. S.; SANTOS, E. J.; PIERRE, T. D. S.; FRESCURA, V. L. A.; CURTIUS, A. J. Calibration techniques and modifiers for the determination of Cd, Pb and Tl in biodiesel as microemulsion by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. **21**: 620-626, 2010.
- SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*. 8 ed. São Paulo: Ed. Pioneira Thomson Learning, 2006.
- SNAPE, J. B.; NAKAJIMA, M. Processing of agricultural fats and oils using membrane technology. *Journal of Food Engineering*. **30**: 1-41, 1996.
- SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. *Química orgânica*. 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- SOUZA, R. M.; MELIANDE, A. L. S.; SILVEIRA, C. L. P.; AUCÉLIO, R. Q. Determination of Mo, Zn, Cd, Ti, Ni, V, Fe, Mn, Cr and Co in crude oil using inductively coupled plasma optical emission spectrometry and sample introduction as detergentless microemulsions. *Microchem. J.* **82**: 82, 137-141, 2006.
- SWARTZ, M. E.; KRULL, I. S. Validação de métodos cromatográficos. *Pharm. Technol.* **2**: 12-20, 1998.
- TRINDADE, J. M. *Otimização de um procedimento eletroanalítico usando planejamento experimental para determinação de metais em gasolina comum*. 101 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.
- TSALEV, D. L. ZAPRIANOV, Z. K. *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.

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

WANG, J. Bismuth-Coated Carbon Electrodes for Anodic Stripping Voltammetry. *Analytical Chemistry*. **72**: 3218–3222, 2000.

WANG, J.; LU, J. Bismuth film electrodes for adsorptive stripping voltammetry of trace nickel. *Electrochemistry Communications*. **2**: 390-393, 2000.

XU, H.; ZENG, L.; HUANG, D.; XIAN, Y.; JIN, L. A Nafion-coated bismuth film electrode for the determination of heavy metals in vegetable using differential pulse anodic stripping voltammetry: An alternative to mercury-based electrodes. *Food Chemistry*. **109**: 834-839, 2008.

YANG, M.; ZHANG, Z.; HU, Z.; LE, J. Differential pulse anodic stripping voltammetry detection of metallothionein at bismuth film electrodes. *Talanta*. **69**: 1162-1165, 2006.