

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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO ELETROANALÍTICO PARA
DETERMINAÇÃO DE GLICEROL EM AMOSTRAS DE BIODIESEL**

VERÔNICA DINIZ DA SILVA

São Luís
2013

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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO ELETROANALÍTICO PARA
DETERMINAÇÃO DE GLICEROL EM AMOSTRAS DE BIODIESEL

VERÔNICA DINIZ DA SILVA

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

Orientador: Prof. Dr. Edmar Pereira Marques

São Luís
2013

Silva, Verônica Diniz da.

Desenvolvimento de método eletroanalítico para determinação de glicerol em amostras de biodiesel/ Verônica Diniz da Silva. – São Luís, 2013.

73 f.

Impresso por computador (fotocópia).

Orientador: Edmar Pereira Marques.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-Graduação em Química, 2013.

1. Biodiesel – análise eletroquímica - glicerol. 2. Condutividade elétrica. I. Título.

CDU 544.6.018.2: 665.753: 661.188.1

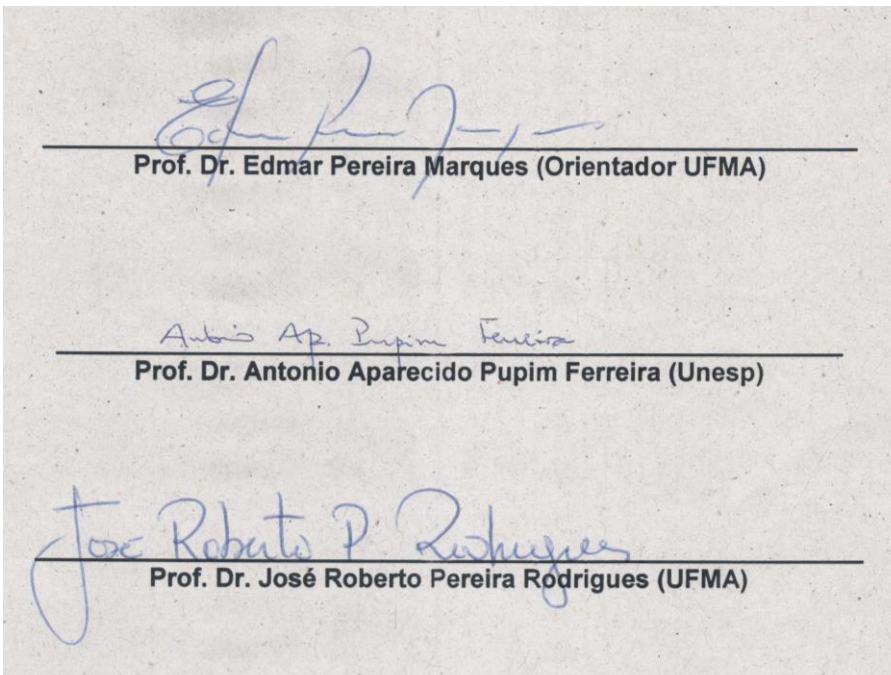
VERÔNICA DINIZ DA SILVA

Desenvolvimento de Método Eletroanalítico para Determinação de
Glicerol em Amostras de Biodiesel

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

Aprovada em: 10 de junho de 2013

BANCA EXAMINADORA



The image shows three handwritten signatures in blue ink, each followed by a horizontal line and the name and affiliation of the signatory. The first signature is for Prof. Dr. Edmar Pereira Marques (Orientador UFMA). The second signature is for Prof. Dr. Antonio Aparecido Pupim Ferreira (Unesp). The third signature is for Prof. Dr. José Roberto Pereira Rodrigues (UFMA).

Prof. Dr. Edmar Pereira Marques (Orientador UFMA)

Prof. Dr. Antonio Aparecido Pupim Ferreira (Unesp)

Prof. Dr. José Roberto Pereira Rodrigues (UFMA)

DEDICATÓRIA

*Aos meus queridos pais Conceição e
Iberê pelo carinho, apoio e incentivo aos
estudos.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, primeiramente, pela força de seguir em frente;

Aos professores Dr^a. Aldaléa Lopes Brandes Marques e Dr. Edmar Pereira Marques, pela oportunidade, confiança, incentivo e ensinamentos que contribuíram para o meu crescimento acadêmico e profissional, por acreditarem na minha capacidade, pela orientação recebida e compreensão;

Aos professores Dr. Antônio Pupim e Zé Roberto pela imensa ajuda no desenvolvimento desse trabalho.

Aos meus pais com muito amor e carinho pela minha educação e pelo esforço;

Aos meus irmãos Ivisson e Igor pela paciência e incentivo;

A toda minha família que sempre esteve ao meu lado nas horas alegres e nas mais difíceis também;

A Naty, Fabianna, Josy, Isabelle, Sakae e Alex pelo apoio e incentivo na elaboração deste trabalho.

Aos amigos que pertencem ou pertenceram ao LPQA e que colaboraram direta e indiretamente para a conclusão deste trabalho: Fernando, Helmara, Maria, Ediane, Augusto (Bacabal), Madson, Daniel, Jethânia, Paulina, Myrna, Eva Michelly, André, Janyeid, Nills, Elmo, Pedro. Aos professores do LPQA Cristina, Maira, Manuel Fernandes e Djavânia.

Aos amigos do LAPQAP, Conceição, Raimunda, Marcelo, Glene Henrique, Iolândia, Marcos, Raquel, Cícero, Claudiana e Zeca;

A todos os amigos do curso de mestrado da UFMA;

Aos professores do curso de mestrado da UFMA;

A CAPES por ter concedido a bolsa e pelo incentivo à pesquisa;

Enfim, a todas as pessoas que passaram na minha vida e me influenciaram de alguma forma, mas não foram citadas, tenham certeza de que são importantes para mim. Finalmente, também às pessoas que irão ler este trabalho, com o qual eu espero que sirva de alguma forma como fonte de conhecimento.

***“A tarefa não é tanto ver aquilo que
ninguém viu, mas pensar o que ninguém
ainda pensou sobre aquilo que todo mundo
vê.”***

(Arthur Schopenhauer)

PROJETOS DE PESQUISA OS QUAIS ESTA DISSERTAÇÃO É VINCULADA:

DADOS DA DISSERTAÇÃO:

Título: Desenvolvimento de Método Eletroanalítico para Determinação de Glicerol em Amostras de Biodiesel.

Autora (Aluna de Mestrado da UFMA): Verônica Diniz da Silva.

Orientador: Edmar Pereira Marques.

Coorientadora: Aldaléa Lopes Brandes Marques

DADOS DOS PROJETOS:

Projeto PETROBRAS

Título do Projeto: Estudo de Metodologias Eletroanalíticas Aplicadas à Determinação de Metais e outras espécies químicas em Matrizes de Interesse da Indústria do Petróleo.

Dados da Institucionalização do Projeto na UFMA:

Resolução UFMA CONSEPE Nº 936, 17/08/2012

Fonte Financiadora: PETROBRAS

Termo de Cooperação No 0050.0074883.12.9

D.O.U. 206, Seção 3, Pag. 53, 24/10/2012

VÍNCULO INSTITUCIONAL:

Departamento Acadêmico (Unidade Executora na UFMA):

Departamento de Tecnologia Química - DETQI

Laboratório de Pesquisa em Química Analítica – LPQA

Grupo de Pesquisa (CNPq-Lattes/UFMA): Química Analítica

Linha(s) de Pesquisa (vínculo do projeto na UFMA): Química Analítica de Petróleo, Metodologia Analítica (Eletroanalítica).

PUBLICAÇÕES:

1. E. P. Marques.; V. D. Silva.; J. M. S. Almeida.; H. D. Costa.; G. H. R. Cavalcante.; A. L. B. Marques. Metodologia Analítica para Glicerol em Biodiesel: Cenário Atual. **Cadernos de Pesquisa** – Universidade Federal do Maranhão, v. 18, p. 70-79, 2011.

ARTIGO SUBMETIDO:

1. I. M. A. Viegas., **V. D. da Silva**., A. L. B. Marques.; E. P. Marques. Estudo eletroquímico sobre a oxidação de biodiesel. **Cadernos de Pesquisa** – Universidade Federal do Maranhão, v. 00, p. 00-00, 2013.

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS E EVENTOS

1. Eletrodo a base nonocompósitos de carbono quimicamente modificado para determinação de cobre em etanol.” Autoria Silva, V. D.; Lima, N.; Marques, E. P.; Marques, A. L. B. foi apresentado na forma de pôster durante o Simpósio Iberoamericano de Eletroquímica, Fortaleza, Ceará, 2012.
2. Apresentação de Poster / Painel no ENQUIMA- Encontro de Química do Maranhão: Ensino, Pesquisa & Desenvolvimento em Química, 2012. (Encontro). Comportamento eletroquímico do glicerol em meio orgânico utilizando espectroscopia de impedância eletroquímica. Autoria Silva, V. D.; Ferreira, A. A. P.; Rodrigues, J. R. P.; Marques, A. B.; Marques, E.P.

TRABALHOS ACEITOS EM CONGRESSOS

1. Determinação de glicerol em biodiesel utilizando eletrodo de ouro. Autoria Silva, V.D.; Soeiro, F. C. S.; Marques, A. B.; Marques, E. P. trabalho aceito no XIX Simpósio brasileiro de eletroquímica e eletroanalítica, abril, 2013.
2. Determinação de glicerol em biodiesel por espectroscopia de impedância eletroquímica. Silva, V.D.; Rodrigues, J. R. P.; Ferreira, A. A. P.; Marques, A. B.; Marques, E.P. trabalho aceito no XIX Simpósio brasileiro de eletroquímica e eletroanalítica, abril, 2013.

RESUMO

Existem na literatura inúmeros registros da indesejável presença do glicerol no biodiesel o qual pode ocasionar sérios inconvenientes, como entupimento de injetores, emissões de aldeídos ao ambiente, além dos problemas relacionados ao armazenamento do biodiesel. Este trabalho pretende avaliar o comportamento eletroquímico do glicerol no meio aquoso e orgânico pela técnica de impedância eletroquímica, visando desenvolver uma metodologia analítica para a determinação de glicerol em biodiesel. Assim, as análises foram realizadas em um sistema eletroquímico contendo dois eletrodos de platina com áreas geométricas de 1 cm². Utilizando esse sistema foram feitas análises por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) para os meios aquoso e orgânico. Os resultados obtidos para o meio orgânico demonstraram um ótimo comportamento, que implicam em evidentes processos difusionais de transporte de massa e um constante aumento da condutividade do meio acetonitrila/glicerol; tendo esse aumento de condutividade, também confirmado, por medidas de condutividade elétrica. A partir desses dados desenvolveu-se uma metodologia analítica para a quantificação de glicerol em biodiesel utilizando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica e medidas de condutividade elétrica. Assim, os parâmetros operacionais otimizados para a quantificação do glicerol por impedância eletroquímica foram: faixa de frequência de 10⁶ Hz a 0,1 Hz, amplitude (rms) de 15 mV e tempo de E_{oc} de 20 s. Utilizando esses parâmetros, obteve-se uma concentração média de glicerol nas amostras de biodiesel interlaboratorial de 5,55 x 10⁻³ mol L⁻¹, para um coeficiente de correlação de 0,997 e coeficiente de variação (CV) de 22,4 %. Para as análises de condutividade elétrica foram utilizadas amostras do biodiesel de soja, empregando-se a mesma metodologia usada por EIE, para quantificar o glicerol. Desta forma, a concentração média de glicerol nas amostras de biodiesel de soja foi de 3,5 x 10⁻⁴ mol L⁻¹, para um coeficiente de correlação de 0,998 e coeficiente de variação (CV) de 9,8 %. Todo esse procedimento foi realizado para n igual a 3 replicatas, considerando um nível de confiança de 95 %.

Palavras-chave: Glicerol, Impedância Eletroquímica, Condutividade Elétrica e Biodiesel.

ABSTRACT

The presence of glycerol in biodiesel can cause serious problems, such as clogged injectors, emissions of aldehydes and environmental problems in the storage of biodiesel. This work intends to evaluate the electrochemical behavior of glycerol in the aqueous and organic electrochemical impedance technique in order to develop an analytical methodology for the determination of glycerol in biodiesel. Thus the analyzes were performed in an electrochemical system containing two platinum electrodes with geometric areas of 1 cm². Using this system analyzes were made by electrochemical impedance spectrometry for the aqueous and organic. The data obtained for the analyzes conducted in aqueous medium were not satisfactory for the study. However, with respect to the results obtained for the organic medium, they showed a great performance, showing obvious processes diffusional mass transport and a steady increase in the conductivity of the medium acetonitrile / glycerol. Having this increased conductivity also confirmed by measurements of electrical conductivity. From these data, we developed an analytical method for the quantification of glycerol in biodiesel using the technique of electrochemical impedance spectroscopy and electrical conductivity measurements. So the optimized operating parameters for the quantification of glycerol by electrochemical impedance were: 10⁶ Hz a 0,1 Hz frequency range, amplitude of 15 mV and time of E_{oc} of 20 s. Using those parameters obtained an average concentration of glycerol in the biodiesel samples of 5.55 x 10⁻³ mol L⁻¹ , a correlation coefficient of 0.997 and a variation coefficient of 22,4 %. To analyze the electrical conductivity of the samples was used soy biodiesel, which through a simple methodology also quantified the glycerol. Thus the average concentration of glycerol in the samples of soybean biodiesel was 3.5 x 10⁻⁴ mol L⁻¹, for a coefficient of 0.998 and coefficient of variation (CV) of 9.8 %. Throughout this procedure was performed for n equal to 3 replicates, considering a confidence level of 95 %.

Keywords: Glycerol, Electrochemical Impedance, Electrical Conductivity, Biodiesel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Biodiesel.....	21
Figura 2 - Reação de transesterificação de triacilgliceróis (triglicerídeos), onde R representa a cadeia carbônica dos ácidos graxos.....	23
Figura 3 - Estrutura do glicerol.....	26
Figura 4 - Representação genérica de um sistema metal/solução (a) Diagramas de Nyquist e (b) Diagramas de Bode	33
Figura 5 - Representação de Nyquist de um processo com impedância de Warburg.	34
Figura 6 - Biodiesel de soja antes (A) e depois da secagem (B).	39
Figura 7 - Equipamento Rancimat (Metrohm, modelo 743) utilizado nos ensaios com o biodiesel de soja.	40
Figura 8 - Sistema Eletroquímico Autolab PGSTAT 302, usado nas medidas de Impedância.	40
Figura 9 - Célula A utilizada durante os experimentos de impedância eletroquímica.	41
Figura 10 - Célula B, a figura 5 (A) representa à parte inferior onde é colocada a amostra, a (B) a tampa onde estão presentes os eletrodos e a (C) a célula acoplada ao sistema eletroquímico.	42
Figura 11 - Estudo de OCP em um sistema eletroquímico contendo 10 mL de solução de HClO_4 0,1 mol L^{-1} na presença de 1, 2, 3, 4 e 5 x 10^{-2} mol L^{-1} de glicerol, os eletrodos usado foram: $E_T = \text{Pt}$ e $E_R = \text{Pt}$	47
Figura 12 - Diagrama de Nyquist em solução de HClO_4 0,1 mol L^{-1} contendo concentrações de 2, 4, 6, 8 x 10^{-3} e 1 x 10^{-2} mol L^{-1} de glicerol. E_T : Pt , ($A_{\text{geom}} = 1 \text{ cm}^2$).	48
Figura 13 - Estudo de OCP em um sistema eletroquímico com dois eletrodos de platina, imersos em 10 mL de acetonitrila concentrada na presença de glicerol, E_T : Pt , ($A_{\text{geom}} = 1 \text{ cm}^2$).	50
Figura 14 - Módulo de impedância ($ Z $) vs amplitude rms em acetonitrila concentrada, utilizando E_T e E_R : Pt.	51
Figura 15 - Diagramas de Nyquist em acetonitrila concentrada, contendo concentrações de 2, 4, 6 e 8 x 10^{-4} mol L^{-1} de glicerol, utilizando E_T : Pt , ($A_{\text{geom}} = 1 \text{ cm}^2$). Parâmetros: frequência de 10^6 Hz a 0,1 Hz, tempo de $E_{\text{oc}} = 20$ s, amplitude 15 mV.	52

- Figura 16** - Diagramas de bode representação do $\log |z|$ vs $\log f$ em acetonitrila concentrada, contendo concentrações de 2, 4, 6 e $8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de glicerol, utilizando E_T : Pt , ($A_{\text{geom}} = 1 \text{ cm}^2$). Parâmetros: frequência de 10^6 Hz a $0,1 \text{ Hz}$, tempo de $E_{oc} = 20 \text{ s}$, amplitude 15 mV 53
- Figura 17** - Curva analítica relacionando a concentração do glicerol no sistema e a resistência de transferência de carga obtidas do diagrama de Nyquist. 55
- Figura 18** - Relação entre a condutividade elétrica da acetonitrila com sucessivas adições 20, 40, 60 e $80 \mu\text{L}$ de uma solução de glicerol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ 56
- Figura 19** - Curva analítica relacionando a concentração de glicerol e a condutividade elétrica do meio..... 56
- Figura 20** - Diagramas de Nyquist para amostra de biodiesel. O Diagrama em vermelho representa a adição de $20 \mu\text{L}$ de biodiesel metílico de soja e o restante foi obtido com seguintes adições de 20, 40, 60 e $80 \mu\text{L}$ de uma solução estoque $2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de glicerol, utilizando E_T : Pt , ($A_{\text{geom}} = 1 \text{ cm}^2$). Parâmetros: frequência de 10^6 Hz a $0,1 \text{ Hz}$, tempo de $E_{oc} = 20 \text{ s}$, amplitude 15 mV 58
- Figura 21** - Diagramas de Nyquist para a amostra de biodiesel interlaboratorial em acetonitrila concentrada. O Diagrama em verde representa a adição de $20 \mu\text{L}$ da amostra, e o restante foi obtido a partir das adições de 20, 40, 60 e $80 \mu\text{L}$ de uma solução estoque $2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de glicerol, utilizando E_T : Pt , ($A_{\text{geom}} = 1 \text{ cm}^2$). Parâmetros: frequência de 10^6 Hz a $0,1 \text{ Hz}$, tempo de $E_{oc} = 20 \text{ s}$, amplitude 15 mV 59
- Figura 22** - Curva analítica do biodiesel interlaboratorial, onde relaciona-se a concentração de glicerol e a resistência de transferência de carga(R_{ct}), obtidas dos diagramas de Nyquist..... 59
- Figura 23** - Relação entre a condutividade elétrica da acetonitrila cotendo o biodiesel e a sucessivas adições 20, 40, 60 e $80 \mu\text{L}$ de uma solução de glicerol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ 61
- Figura 24** - Curva analítica da amostra de biodiesel (biodiesel contaminado com glicerol) com adições 20, 40, 60 e $80 \mu\text{L}$ de uma solução de glicerol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ 62
- Figura 25** - Diagramas de Nyquist para o biodiesel de soja , utilizando a célula eletroquímica B. Parâmetros: frequência de 10^6 Hz a $0,01 \text{ Hz}$, tempo de $E_{oc} = 20 \text{ s}$, amplitude rms 15 mV 63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Padrões de qualidade do biodiesel	24
Tabela 2 - Relação entre a concentração do glicerol e Resistência do meio.	49
Tabela 3 - Relação entre a concentração do glicerol e resistência nas frequências de 1MHz, 110,5 Hz e 0,1 Hz.	54
Tabela 4 - Parâmetros de mérito obtidos a partir da determinação de glicerol em amostras de biodiesel interlaboratorial por EIE.	60
Tabela 5 - Parâmetros obtidos a partir da determinação de glicerol em amostras de biodiesel de soja, por condutividade elétrica.	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANP: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

A_{geom} : Área geométrica

ASTM: American Society for Testing and Materials

B100: Biodiesel puro

CNPE: Conselho Nacional de Política Energética

CV: Coeficiente de Variação

DOU: Diário Oficial da União

EI: Impedância Eletroquímica

EIS: Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

EU: União Européia (Union European)

E_{OC} : Potencial de Circuito Aberto

E_{T} : Eletrodo de Trabalho

E_{R} : Eletrodo de Referência

FIA: Análise por Injeção em Fluxo

HTGC: Cromatografia a gás em altas temperaturas (High temperature gas chromatography)

LD: Limite de Detecção

LQ: Limite de Quantificação

NIRS: Espectroscopia no Infravermelho Próximo (Near infrared spectroscopy)

OCP: Potencial de Circuito Aberto (open circuit potential)

PNPB: Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel

RSD: Desvio Padrão Relativo (Relative standard derivation)

Rms (amplitude rms): amplitude root-mean-square

UV-vís: Ultravioleta visível

VC: Voltametria Cíclica

SUMÁRIO

ABSTRACT	ii
LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	v
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	vi
1. INTRODUÇÃO.....	18
2. OBJETIVO	20
2.1. Objetivo Geral	20
2.2. Objetivos específicos	20
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	21
3.1. Biodiesel	21
3.2. Biodiesel: aspectos de comercialização e controle de qualidade	22
3.3. Glicerol ou glicerina livre	26
3.3.1. Problemas gerados pela presença do glicerol no biodiesel	27
3.4. Metodologias analíticas para a determinação de glicerol em biodiesel	28
3.4.1. Trabalhos recentes que propõem metodologias analíticas de menor custo para a determinação de glicerol	29
3.5. Técnicas Utilizadas	32
3.5.1. Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	32
3.5.2. Impedância de Warburg	34
3.5.3. Potencial de circuito aberto	35
3.5.4. Trabalhos recentes envolvendo impedância eletroquímica em biodiesel	36
4. PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS	38
4.1. Síntese do biodiesel de soja	38
4.2. Instrumentação	39
4.2.1. Avaliação da estabilidade oxidativa através do método Rancimat	39
4.2.2. Sistema eletroquímico utilizado nas medidas eletroquímicas	40
4.2.3. Célula eletroquímica e eletrodos	41
4.3. Equipamentos auxiliares	42
4.4. Materiais e Reagentes	43
4.5. Limpeza dos materiais	43
4.6. Estudo exploratório para a quantificação de glicerol por espectrometria de impedância eletroquímica	43

4.6.1.	Potencial de circuito aberto	44
4.7.	Amostras.....	44
4.7.1.	Contaminação das amostras de biodiesel soja com glicerol.....	45
4.8.	Condutividade elétrica	45
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1.	Estudo em meio aquoso.....	46
5.1.2.	Estudo utilizando a espectroscopia de impedância eletroquímica para o glicerol em meio aquoso.....	47
5.2.	Estudo eletroquímico em meio orgânico	49
5.2.1.	Estudo do potencial de circuito aberto em meio orgânico.	50
5.2.2.	Estudo da amplitude (rms) para as medidas de impedância eletroquímica.....	50
5.2.3.	Estudo do glicerol utilizando espectroscopia de impedância eletroquímica em acetonitrila.	52
5.3.	Medidas de condutividade elétrica para acetonitrila na presença de glicerol.	55
5.4.	Aplicação Analítica.....	57
5.4.1.	Aplicação do procedimento proposto na determinação de glicerol em amostras de biodiesel por impedância eletroquímica.	57
5.4.2.	Determinação de glicerol na amostra de biodiesel interlaboratorial.	58
5.5.	Determinação de glicerol em biodiesel de soja por condutividade elétrica.....	60
5.6.	Testes utilizando a célula B em biodiesel de soja por impedancia eletroquímica	63
6.	CONCLUSÃO.....	65
	REFERÊNCIAS	67

1. INTRODUÇÃO

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), através da Resolução nº 14 de 11/05/2012, define o biodiesel como 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, 2012).

A glicerina é o principal co-produto do processo de obtenção do biodiesel, que ocorre através da reação de transesterificação de triglicerídeos de óleos vegetais ou gordura animal na presença de um catalisador em meio alcoólico, originando alquilésteres de cadeia linear e seu co-produto (LÔBO; FERREIRA, 2009; RAMOS *et al.*, 2009; FELIZARDO *et al.*, 2006).

No final da etapa de transesterificação, o glicerol e ésteres formam uma massa líquida de duas fases, que são facilmente separáveis por decantação ou centrifugação. A fase superior, a mais leve ou menos densa, contém os ésteres metílicos ou etílicos constituintes do biodiesel. A fase inferior ou pesada encontra-se composta de glicerol bruto e impurezas (RIVALDI, 2007). Embora seja fácil a separação da glicerina do biodiesel, esta ainda é encontrada dispersa no biodiesel, principalmente na forma de gotículas.

A presença de contaminantes nos combustíveis pode levar a problemas operacionais, considerados determinantes na definição dos critérios de controle de qualidade. No caso do biodiesel, a Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM) e a Organização de Normas Europeia (EN) desenvolveram métodos (ASTM D6751 e EN 14214), pelos quais a qualidade do biodiesel puro (B100) é avaliada. Tais métodos baseiam-se em propriedades físicas e envolvem geralmente métodos cromatográficos e espectroscópicos. Um dos parâmetros de controle de qualidade para a comercialização do biodiesel é a determinação da concentração glicerina, pois através desta avalia-se a eficiência do processo de purificação do biodiesel (LOBÔ; FERREIRA, 2009).

O glicerol livre, presente no biodiesel, pode causar uma série de problemas que começam durante o armazenamento do biodiesel e, após a sua mistura com o diesel de petróleo, devido à separação do glicerol, podendo levar ao entupimento de injetor ou à formação de maiores emissões de aldeídos (LUETKMEYER. *et al*, 2010).

Tanto no Brasil, quanto na Europa e nos Estados Unidos, o teor máximo permitido de glicerina livre no biodiesel é de 0,02 % massa que corresponde a $2,17 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e a sua determinação é realizada através dos métodos cromatográficos EN ISO 14105 e EN ISO

14106, estabelecidos pela norma europeia, e o método ASTM D6584, pela norma americana. Esses métodos de análise também foram adotados pela norma brasileira, havendo ressalva quanto à necessidade de validação para biodieseis de matérias - primas não previstas nos métodos e provenientes da rota etílica. Para biodieseis de misturas de matérias - primas distintas, onde faça parte o óleo de mamona, a RANP 07/08 recomenda o método ABNT NBR 15341 (LÔBO; FERREIRA, 2009).

Apesar da importância das técnicas cromatográficas, na análise de contaminantes em biodiesel, estas possuem como desvantagem o alto custo de equipamentos e manutenção, quando comparadas com técnicas mais simples como as eletroquímicas, que além de utilizarem instrumentação simples, são de custo relativamente baixo. Além disso, uma das principais vantagens das técnicas eletroquímicas é o fato de as mesmas não necessitarem, muitas vezes, de exaustivo processo de pré-tratamento na maioria das matrizes analisadas inclusive em combustíveis (OLIVEIRA *et al.*, 2002; FREITAS *et al.*, 2009).

Muitos outros métodos têm sido propostos pela comunidade científica mundial, para a determinação de glicerol em amostras de biodiesel (LOZANO *et al.*, 1996; BONDIOLI E BELLA, 2005; LOUZEIRO, *et al.*, 2006; CATHARINO, *et al.*, 2007; GOMES *et al.*, 2011; PINZI *et al.*, 2011). Dentre esses trabalhos alguns utilizaram técnicas eletroanalíticas para determinação de glicerol (LOURENÇO e STRADIOTTO, 2009; LUETKMEYER, 2010; MARUTA, *et al.*, 2012)

Entretanto, a literatura ainda deixa a desejar em relação a métodos eletroanalíticos para a análise de contaminantes em biodiesel, sobretudo quando se trata de contaminantes orgânicos. Diante da necessidade de trabalhos que abordem metodologias eletroanalíticas, aliado ao fato de não se ter encontrado trabalho para determinação de glicerol em biodiesel pela técnica de impedância eletroquímica, motivaram a elaboração do presente estudo. Além dos motivos já citados, destacam-se a importância de métodos alternativos na avaliação da qualidade do biodiesel, a diversidade da técnica e metodologia empregada, que tornam viáveis sua aplicação em diversas matrizes, não sendo necessários possíveis pré-tratamentos. Estes fatores contribuíram para o objetivo deste trabalho, que propõe o desenvolvimento de um método eletroanalítico alternativo para a determinação de glicerol em amostras de biodiesel.

2. OBJETIVO

2.1. Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é desenvolver um método eletroanalítico para determinação do glicerol, espécie química considerada relevante para a qualidade do biodiesel.

2.2. Objetivos específicos

Desenvolver uma metodologia analítica para a determinação de glicerol em amostras de biodiesel.

- Produzir biodiesel metílico a partir das matrizes oleaginosas de soja;
- Otimizar os procedimentos experimentais e avaliar metodologia eletroquímica, do ponto de vista analítico, para a determinação deste analito nas matrizes em estudo;
- Viabilizar possíveis procedimentos de análise *in situ* da espécie de interesse na matriz em estudo, não sendo necessários pré-tratamentos;
- Validar estatisticamente os resultados do estudo metodológico proposto.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Biodiesel

Devido ao alto consumo de produtos derivados do petróleo, como a gasolina e o diesel, e o crescente esforço em reduzir o aquecimento global causado pelas emissões dos gases, combustíveis alternativos que sejam fontes renováveis e resultem em menor impacto ambiental têm atraído a atenção de mercados do mundo inteiro (LAMERS *et al.*, 2008). Por outro lado, a energia proveniente da biomassa é apontada como uma grande opção na procura por novas fontes de energia, e o biodiesel (Figura 1) aparece como uma alternativa promissora (DEMIRBAS, 2008; PINTO *et al.*, 2005).



Figura 1- Biodiesel

O uso do biodiesel apresenta muitas vantagens. É uma fonte renovável de energia, biodegradável e é menos poluente do que os combustíveis derivados do petróleo, além de reduzir as emissões de gases causadores do aquecimento global e as emissões nos escapamentos dos automóveis, incluindo gases tóxicos (DEMIRBAS, 2008; PINTO *et al.*, 2005).

A combustão do biodiesel resulta em menos emissões de monóxido de carbono, hidrocarbonetos e materiais particulados quando comparados com o combustível de petróleo, contribuindo para a qualidade da atmosfera (PINTO *et al.*, 2005; LÔBO *et al.*, 2009). Além disso, considerando o ciclo do carbono, o CO₂ emitido pela combustão do biodiesel é fixado pelas plantas que serão usadas para a produção do biodiesel, consequentemente reduz o impacto no efeito estufa, quando comparado ao uso de combustíveis de origem fóssil (PETERSON e HUSTRULID, 1998). O biodiesel não contém enxofre, responsável pelas chuvas ácidas, e possui maior viscosidade, proporcionando maior lubricidade que o diesel mineral, observando-se redução no desgaste das partes móveis do motor (LYRA *et al.*, 2010).

O mercado do biodiesel vem crescendo consideravelmente nos últimos anos em função das preocupações de vários países com o meio ambiente e a intenção de reduzir a dependência do petróleo importado (MELLO *et al.*, 2007).

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

Entretanto, o biodiesel apresenta algumas desvantagens:

a) Menor estabilidade oxidativa, decorrente das ligações insaturadas nas cadeias carbônicas provenientes dos ácidos graxos, fato que pode comprometer a armazenagem e utilização do biocombustível, porém pode ser superada pela utilização de antioxidantes que melhorem sua conservação (SARIN *et al.*, 2009);

b) Propriedades a baixa temperatura, como ponto de névoa e ponto de entupimento, pois, nessas condições, o biodiesel tende a solidificar-se parcialmente ou a perder sua fluidez, implicando negativamente no funcionamento do filtro de combustível, bem como do sistema de alimentação do motor quando o mesmo é acionado sob baixas temperaturas. Quanto maior for o tamanho da cadeia e/ou o caráter saturado das moléculas do biodiesel, mais altos serão os valores destes parâmetros (LÔBO; FERREIRA, 2009);

c) O menor poder calorífico, ou seja, uma menor quantidade de energia por unidade de massa quando ele é queimado. Porém, como o biodiesel possui uma queima melhor, seu desempenho no motor será equivalente ao do diesel mineral (LÔBO; FERREIRA, 2009).

3.2. Biodiesel: aspectos de comercialização e controle de qualidade

O mercado do biodiesel vem crescendo consideravelmente nos últimos anos em função das preocupações de vários países com o meio ambiente e a intenção de reduzir a dependência do petróleo importado (MELLO *et al.*, 2007).

Assim, em dezembro de 2004, foi instituído o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) pelo Governo Federal, que objetiva a produção e uso do biodiesel, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, via geração de emprego e renda. A

ação mais importante deste programa foi a introdução de biocombustíveis derivados de óleos e gorduras na matriz energética brasileira por meio da Lei nº 11.097, datada de 13 de janeiro de 2005. Esta lei estabelece a obrigatoriedade da adição de um percentual mínimo de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor, em qualquer parte do território nacional. Foi previsto o uso obrigatório de B2 até o começo de 2008, ou seja, após três anos de publicação da referida lei (BRASIL, 2004; POUSA *et al.*, 2007).

Desde 1º de janeiro de 2010, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil contém 5 % de biodiesel. Esta regra foi estabelecida pela Resolução nº 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada no Diário Oficial da União (DOU) em 26 de outubro de 2009, que aumentou de 4 % para 5 % o percentual obrigatório da mistura de biodiesel ao óleo diesel (ANP, 2011b).

A produção de biodiesel se dá pelo processo de transesterificação, no qual ocorre a reação com óleos vegetais ou gordura animal, novos ou usados, com um álcool de cadeia curta, geralmente metanol ou etanol. NaOH ou KOH são geralmente utilizados como catalisadores. Esta reação produz alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa e glicerina como um subproduto, conforme mostrado na Figura 2 (LÔBO *et al.*, 2009; RAMOS *et al.*, 2009; FELIZARDO *et al.*, 2006; GERPEN, 2005). Além da glicerina, a cadeia produtiva do biodiesel gera uma série de outros co-produtos que podem agregar valor e se constituir em outras fontes de renda importantes para os produtores, como torta, farelo, etc. (BRASIL, 2004).

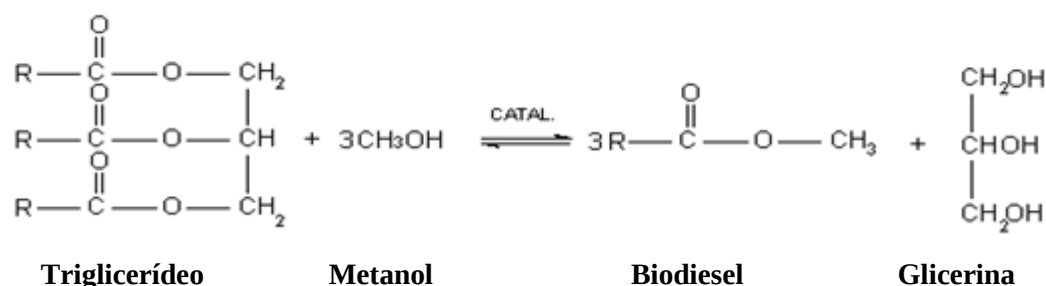


Figura 2 - Reação de transesterificação de triacilgliceróis (triglicerídeos), onde R representa a cadeia carbônica dos ácidos graxos.

Assim, com a produção e comercialização desse combustível, a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) estabeleceu especificações para preservar a qualidade do biodiesel, ou seja, elaborou padrões de qualidade que visam à fixação de teores limites dos contaminantes, o desempenho e a integridade do motor, bem como a segurança no transporte e manuseio.

O padrão de qualidade americano, elaborado pela ASTM (American Society of Testing and Materials), através da norma ASTM D6751, e o estabelecido na União Europeia através da norma EN 14214 do Comitê Europeu de Normalização (Comité Européen de Normalisation - CEN) Figuram como os mais conhecidos e são geralmente usados como referência ou base para outros padrões (KNOTHE, 2005).

No Brasil, a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), por meio da Resolução nº. 07 de 2008 (RANP 07/08), apresenta as especificações do B100, misturado com o diesel mineral, tornando os critérios de avaliação da qualidade do biodiesel brasileiro mais restritivos. Os padrões de qualidades presentes nesta resolução foram constituídos com base nas normas ASTM D6751 e EN 14214.

A Tabela 1 apresenta as especificações do biodiesel de acordo com esta Resolução e as normas europeias e americanas.

Tabela 1 - Padrões de qualidade do biodiesel (LÔBO; FERREIRA, 2009).

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	Brasil ANP 07/2008	UE EN 14214	EUA ASTM D6751
Aspecto	---	Límpido e isento de impurezas	---	---
Massa específica *	kg/m ³	850 - 900 a 20 °C	860 - 900 a 15 °C	---
Viscosidade cinemática a 40 °C *	mm ² /s	3,0 - 6,0	3,5 - 5,0	1,9 - 6,0
Água e sedimentos, máx. *	% volume	---	---	0,05
Ponto de fulgor, mín.*	°C	100	120	130
Destilação; 90 % vol. recuperados, máx. *	°C	---	---	360
Resíduo carbono dos, máx. *	% massa	Em 100 % da amostra 0,050	10 % residual da destilação 0,3	Em 100 % da amostra 0,05
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	0,02	---
Enxofre total, máx. *	mg/kg	50	10	15
Corrosividade ao cobre, 3 h a 50 °C, máx. *	-	1	1	3

Número de cetanos *	-	Anotar	51 (mín.)	47 (mín.)
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx. *	°C	19	Por região	---
Ponto de fluidez (<i>pour point</i> - PP) *	°C	---	Por região	---
Ponto de nuvem (<i>cloud point</i> - CP) *	°C	---	----	Registrar
Sódio + Potássio, máx	mg/kg	5	5	---
Cálcio + Magnésio, máx	mg/kg	5	5	---
Fósforo, máx	mg/kg	10	10	10
Contaminação total, máx	mg/kg	24	24	---
Teor de éster , min.	% massa	96,5	96,5	---
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	0,5	0,5
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	0,02	0,02
Glicerina total, máx.	% massa	0,25	0,25	0,24
Monoglicerídeos	% massa	Anotar	0,8 (máx)	---
Diglicerídeos	% massa	Anotar	0,2 (máx)	---
Triglicerídeos	% massa	Anotar	0,2 (máx)	---
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	0,20	---
Índice de iodo	g I ₂ /100 g	Anotar	120 (máx)	---
Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín	h	6	6	---
Água, máx	mg/kg	500	500	500
Ácido linolênico	% massa	---	12 max	---
Metil ésteres com mais que 4 insaturações	% massa	---	1 max	---

* Parâmetros típicos da normatização do diesel mineral

Logo, a qualidade do biodiesel pode sofrer variações, conforme as estruturas moleculares dos seus ésteres constituintes ou devido à presença de contaminantes oriundos da matéria prima, tais como, fósforo, enxofre, potássio, cálcio e magnésio, que podem também ser encontrados no biodiesel. Contaminantes provenientes do processo de produção ou formados durante a estocagem do biodiesel também podem alterar sua qualidade. Dependendo da eficiência do processo de produção do biodiesel, podem estar presentes em

maior ou menor quantidade: glicerina livre, glicerídeos não reagidos, sabões, álcool residual, entre outros contaminantes (MARQUES *et al.*, 2011)

Esses contaminantes em quantidades maiores que as especificadas para o biodiesel podem provocar danos ao motor e ao meio ambiente, por exemplo altas concentrações de glicerol no biodiesel provocam entupimento dos bicos injetores do motor e emissões de aldeídos (LUETKMEYER. *et al.*, 2010). Assim torna-se necessário um atendimento rigoroso a todas essas especificações exigidas, de modo que possa preservar e garantir a qualidade do combustível (biodiesel) produzido em nosso país.

3.3. Glicerol ou glicerina livre

O glicerol (1, 2, 3- propanotriol ou glicerina livre) foi descoberto por Scheele em 1779 durante o processo de saponificação do azeite de oliva. É um poliálcool de fórmula estrutural apresentada na Figura 3, que está presente em diferentes espécies (ARRUDA *et al.*, 2006/2007).

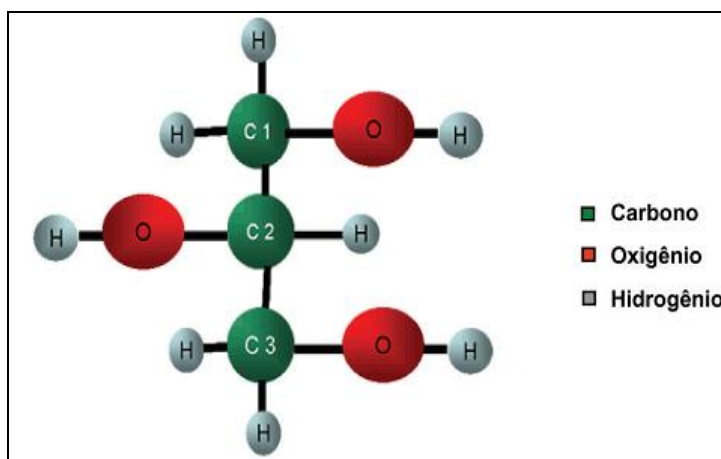


Figura 3 - Estrutura do glicerol (ARRUDA *et al.* , 2006/2007).

O glicerol ocorre naturalmente em formas combinadas, como nos triglicerídeos, em todos os óleos graxos animais e vegetais, sendo isolado quando estes óleos são saponificados com hidróxido de sódio ou potássio, no processo de manufatura de sabões (MORISSON L.R.; 2000, MOTA *et al.*, 2009).

O termo glicerol aplica-se somente à substância pura 1, 2, 3-propanotriol e o termo glicerina ao produto em sua forma comercial purificada, contendo um teor maior ou igual a

95% de glicerol (MOTA *et al.*, 2009). A glicerina tem diversos usos e aplicações conhecidos, que envolvem as indústrias químicas, de alimentos, farmacêuticas e de cosméticos. Além do mais, é altamente estável em condições típicas de armazenamento, é compatível com vários outros materiais químicos, não é tóxico e não é irritante nos seus vários usos, e não causa efeitos negativos conhecidos na natureza (BONNARDEAUX, 2006).

É miscível em uma série de solventes, tais como: água, álcool, éter etílico, acetato de etila e dioxano. Sendo insolúvel em substâncias como benzeno, tetracloreto de carbono, clorofórmio e hidrocarbonetos de cadeia longa (LIDE, 2009).

Com o grande aumento na produção de biodiesel, a quantidade de glicerol no mercado é muito maior que a demanda, o que faz com que o preço desse produto diminua (CHUN *et al.*, 2007). Em 2011 foram produzidos no Brasil 2,6 bilhões de litros de biodiesel o que gerou 260 mil toneladas de glicerol somente como subproduto. A estimativa para 2014 é de 5,5 bilhões de litros de biodiesel, o que de acordo com essa previsão gerará 0,5 bilhões de litros de glicerol (VASCONCELOS, 2012).

Assim é de extrema importância a busca de alternativas para o uso do glicerol bruto gerado na produção de biodiesel, visando evitar futuros problemas derivados do acúmulo desse subproduto (OOI *et al.*, 2004).

3.3.1. Problemas gerados pela presença do glicerol no biodiesel

Quando o processo de purificação do biodiesel não é eficaz, a presença de glicerol livre pode causar uma série de problemas durante o armazenamento do biodiesel e, após sua mistura com o diesel de petróleo, devido à separação do glicerol, podendo levar o injetor ao entupimento ou a formação emissões de aldeídos (LUETKMEYER. *et al.*, 2010). Sua queima a partir de 180 °C juntamente com o biodiesel pode acarretar na emissão de uma substância altamente tóxica para o ambiente conhecida como acroleína (NEHER, 1995). Além disso, a presença da glicerina no biodiesel pode gerar baixo desempenho nos atuais motores (MITTELBAACH, 1996).

Embora a glicerina possa ser facilmente eliminada através de processos de purificação, torna-se praticamente insolúvel no biodiesel, podendo ser encontrada dispersa na forma de

gotículas. A presença de sabões residuais pode interferir, aumentando a concentração de glicerina no biodiesel devido à formação de emulsões (SHARMA, 2005).

3.4. Metodologias analíticas para a determinação de glicerol em Biodiesel

Tanto no Brasil, quanto na Europa e nos Estados Unidos, o teor máximo permitido de glicerina livre no biodiesel é de 0,02 % massa o equivalente a $2,17 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e a sua determinação é realizada através dos métodos cromatográficos EN ISO 14105 e EN ISO 14106, estabelecidos pela norma europeia, e o método ASTM D6584, pela norma americana. Esses métodos de análise também foram adotados pela norma brasileira, havendo ressalva quanto à necessidade de validação para biodieseis de matérias - primas não prevista nos métodos e provenientes da rota etílica. Para biodieseis de misturas de matérias - primas distintas, onde faça parte o óleo de mamona, a RANP 07/08 recomenda o método ABNT NBR 15341 (LÔBO; FERRIERA, 2009).

Assim a determinação de glicerol livre, entre outros constituintes do biodiesel, como os mono, di e triglicerídeos, além de indicar a qualidade do produto final, indica a eficiência do processo de produção, pois o glicerol é utilizado como parâmetro para avaliar a etapa de purificação do biodiesel e a quantidade dos glicerídeos (mono, di e tri) é utilizada para verificar a conversão dos óleos e gorduras em biodiesel (DIAS, 2010).

Existem vários métodos analíticos para determinação de glicerina livre e total, sendo os métodos cromatográficos, em especial a cromatografia a gás em altas temperaturas (*High temperature gas chromatography - HTGC*), a mais utilizada para análise de glicerina livre e total em biodiesel. Tanto na Europa como nos EUA, os métodos analíticos foram desenvolvidos para análise de glicerina livre e total, tendo como base biodieseis metílicos de soja (ASTM D6584), canola e girassol (EN ISO 14105), respectivamente. Entretanto em nosso país existe uma variedade imensa de matérias-primas para a produção de biodiesel, além do uso de outras rotas transesterificação como a etanólica (LOBÔ; FERREIRA, 2009). Diante desse contexto, torna-se necessário o desenvolvimento de novos métodos ou metodologias analíticas para a quantificação do glicerol livre provenientes de biodieseis produzidos a partir de diferentes fontes de matéria – prima.

3.4.1. Trabalhos recentes que propõem metodologias analíticas de menor custo para a determinação de glicerol

Devido ao alto custo das técnicas cromatográficas, outros métodos analíticos também foram propostos para análise de glicerina livre, presente no biodiesel.

BONDIOLI E BELLA, 2005, propuseram um método espectrofotométrico para quantificação da glicerina livre em biodiesel. O princípio do método é a reação do formaldeído, originado da oxidação da glicerina com o ácido periódico, com a acetilacetona segundo a reação de Hantzsch. O composto formado é 3,5-diacetil-1,4-di-hidrolutidina, que absorve a 410 nm. Conforme os testes aplicados, os autores constataram a aplicabilidade do método tanto para a quantificação de glicerina livre como também na mistura diesel/biodiesel.

LOUZEIRO e colaboradores, propuseram avaliar estatisticamente o método desenvolvido por BONDIOLI e BELLA, que utiliza a técnica de espectrofotometria na região do UV-Visível para a determinação do teor de glicerina livre no biodiesel. A precisão do método envolveu as etapas de extração e análises e foi dada pelo desvio padrão (s) e coeficiente de variação (CV), e os valores obtidos foram de 0,046 e 9,434 % respectivamente, esse valor equivale a $4,99 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Segundo os autores, o método avaliado pode detectar e quantificar quantidades de glicerina livre no biodiesel, em níveis bem abaixo do estabelecido pela ANP. Porém, para os autores, a precisão do método ficou um pouco comprometida com as variações de temperatura do laboratório e do banho termostático. A curva de regressão foi considerada estatisticamente significativa, portanto o método pode ser aplicado na determinação de glicerina livre no controle de qualidade do biodiesel.

Os métodos espectrofotométricos citados para a quantificação da glicerina livre ou total em biodiesel, baseiam-se na oxidação da glicerina e sua quantificação indireta através do formaldeído gerado. Esses métodos foram propostos como alternativa aos métodos cromatográficos, por esses serem muito mais rápidos na etapa de quantificação e apresentarem custos mais baixos. No entanto, os métodos espectrofotométricos apresentados são muito laboriosos na etapa de preparação da amostra (LÔBO *et al.*, 2009).

Mais recentemente encontram-se alguns trabalhos que utilizaram outras técnicas e metodologias analíticas para a determinação da glicerina livre no biodiesel, tais como:

GOMES *et al.*, (2011) removeram glicerina livre do biodiesel usando um processo de separação de membrana. Água acidificada teve um grande efeito na remoção de glicerol da fase de biodiesel. Este novo processo não requer decantação prévia para separar a glicerina. A partir deste procedimento, a glicerina livre pode ser quantificada facilmente por diversos métodos, além de purificar o biodiesel.

PINZI *et al.*, (2011) desenvolveram um procedimento baseado em NIRS para prever o rendimento de glicerídeos e ésteres em biodiesel. O procedimento analítico mostrou-se eficiente para determinar a qualidade do biodiesel, inclusive a determinação de glicerol. NIRS mostrou ser uma valiosa ferramenta para prever o rendimento de conversão em biodiesel. Por outro lado, o agrupamento de amostras permitiu o uso da análise de componentes principais.

LIMA *et al.*, 2012 propuseram método automático, com base no flow-batch (FB), para a determinação de glicerol em biodiesel fluorimetria. Os padrões e preparação das amostras, bem como, a derivatização e as análises foram totalmente automatizados. Para esse efeito, uma câmara caseira foi construída. O método proposto baseia-se na extração líquido-líquido de glicerol e oxidação simultânea com periodato, gerando formaldeído que reage com acetilacetona, obtendo um produto fluorescente de 3, 5-diacetil-1, 4-diidrolutidina. Uma resposta linear foi observada entre 0,10 - 5,00 mg L⁻¹ de glicerol (equivalentes 1,08 x 10⁻⁶ e 5,4 x 10⁻⁵ mol L⁻¹), com o coeficiente de variação de 1,5 % e limite de detecção de 0,036 mg L⁻¹ de glicerol.

VALDEZ *et al.*, 2012 desenvolveram um método baseado na atividade enzimática com o uso de três enzimas (glycerokinase, glicerol-3-fosfato-oxidase e da peroxidase) para a determinação de glicerina em biodiesel por detecção colorimétrica. Assim, a conversão enzimática de glicerol produz H₂O₂ que é eliminado pela ação de peroxidase, produzindo água e um composto colorido, o qual foi analisado. Este método apresentou uma boa linearidade com coeficiente de correlação ($r = 0,9937$), em uma faixa de concentração de 4.95 x 10⁻⁵ a 3.96 x 10⁻⁴ mol L⁻¹, limite de detecção de 7,1 x 10⁻⁶ e limite de quantificação de 2.1 x 10⁻⁵(m / m).

RIBEIRO *et al.*, 2013 estudaram um procedimento analítico para a determinação espectrofotométrica de glicerol livre *in situ* em amostras de biodiesel que exploram um sistema fase única, sem tratamento da amostra ou extração do analito. No procedimento foi utilizado o etanol anidro para dissolver o biodiesel simultaneamente com os reagentes cromogénicos, de modo que a solução final deve conter, pelo menos, etanol 85 % para

assegurar a formação de uma única fase antes das medições espectrofotométricas. Através da metodologia empregada foi obtida uma resposta linear entre 20- 400 Kg⁻¹($2,1 \times 10^{-4}$ - $4,3 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) de glicerol, com o limite de detecção estimado em $2,1 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ (nível de confiança de 99,7 %) e o coeficiente de variação foi de 2,1 % para n = 10.

Além desses trabalhos, convém destacar outros métodos analíticos para a análise qualitativa e quantitativa do glicerol em amostras de biodiesel, por serem métodos expeditos e de baixo custo, quando comparados a outras técnicas. Assim, serão citados adiante alguns trabalhos que fizeram uso dessas técnicas:

LOURENÇO E STRADIOTTO, 2009 desenvolveram um método eletroanalítico para quantificar o glicerol livre em amostras de biodiesel tipo B100 utilizando a técnica de varredura sucessiva de potencial. Após o processo de extração do glicerol, a quantificação foi feita através da oxidação do glicerol usando eletrodos de platina *versus* Ag/AgCl_(sat) em ácido perclórico diluído. Segundo o autor, o tempo de análise desse método quando comprado com os cromatográficos é relativamente mais curto.

Outro trabalho desenvolvido por LUETKMEYER e colaboradores (2010) baseia-se em uma metodologia eletroenzimática em que duas atividades enzimáticas estão acopladas (glycerokinase e glicerol-3-fosfato oxidase). Foram desenvolvidas usando um eletrodo de oxigênio tipo Clark para a determinação de livre e glicerol total em amostras de biodiesel. Assim com a conversão enzimática de glicerol ocorre o consome oxigênio, que é medido amperometricamente em um eletrodo tipo Clark, esses dados são correlacionadas com a concentração de glicerol na amostra.

MARUTA, *et al.*, 2012 mostraram um método analítico simples para a quantificação do glicerol com base na oxidação eletrocatalítica de glicerol sobre a superfície de cobre adaptada em um sistema de injeção em fluxo. Sob ótimas condições experimentais, a resposta pico de corrente aumenta linearmente com a concentração de glicerol sobre a faixa a 60 - 3200 mg kg⁻¹ (equivalente a faixa de $6,5 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ a $3,4 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹). O método mostrou eficiência e bom desempenho analítico, com boa precisão (DPR= 5 %; n = 10), limite de detecção de 5 kg mg⁻¹ (S / N = 3) e boa exatidão (recuperação na faixa de 93-120 %). O único pré-tratamento das amostras foi a extração de glicerol que compreendeu uma razão de 5 mL de água para 250 mg de biodiesel.

BARBOSA 2012 propões em seu trabalho a determinação amperométrica de glicerol livre em biodiesel em um eletrodo de ouro adaptado a análise por injeção em fluxo (FIA). O método amperométrico envolve a aplicação contínua de três impulsos sequenciais para o eletrodo de trabalho (+250 mV, 700 mV, e -200 mV, para cada 100 ms). Esta sequência de impulsos de potencial elimina a passivação do eletrodo e aumenta o sinal analítico. O método FIA-amperométrico proposto apresentou desvio padrão relativamente baixo entre as injeções (1,5 %, n = 15), valores de recuperação satisfatórios entre 93 - 118 % e limite de detecção de $0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$.

Em relação aos métodos eletroanalíticos utilizados nas análises de glicerina livre presentes no biodiesel, encontram-se pouquíssimos trabalhos na literatura que abordam esse tema, mostrando a necessidade de novas pesquisas nessa área.

3.5. Técnicas Utilizadas

3.5.1. Espectroscopia de impedância eletroquímica

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica de resposta em frequência e, portanto, é válida quando o sistema em estudo encontra-se em um estado estacionário. A técnica envolve a aplicação de uma pequena perturbação senoidal, que pode ser do potencial ou da corrente aplicada, ou ainda, em eletrodos hidrodinâmicos, da velocidade de conversão. Devido a esse fato, é amplamente empregada na investigação da dinâmica de diferentes sistemas (CARVALHO, 2004).

A técnica de espectroscopia de impedância pode ser dividida em duas categorias: o estudo de materiais dielétricos, que envolvem sólidos e líquidos não - condutores em que suas características elétricas estão baseadas nas orientações dipolos e em materiais que predominam a condução eletrônica (MACDONALD, 1992); e, a categoria que será abordada neste trabalho, a impedância eletroquímica que se baseia em um potencial de corrente alternada com diferente frequência, sendo utilizada em materiais onde predomina a condução iônica, se no estudo de interfaces eletrodo/eletrólito e dos processos que ocorrem nestas interfaces, tais como reações eletroquímicas, transferência de cargas e difusão (ORAZEM e TRIBOLLET, 2008; MACDONALD, 2006)

Sendo uma técnica muito útil para estudar quase todos os fenômenos que ocorrem em uma interface, uma vez que podem explorar uma faixa de frequência mais ampla, que abrange um vasto intervalo de tempo com valores constantes. Permitindo separar os diferentes processos tais como capacitivo, transferência de carga, transferência de massa, adsorção / dessorção, e assim por diante (FERREIRA et. al., 2011).

A espectroscopia de impedância consiste em submeter a amostra a ser analisada a um campo elétrico alternado $V = V_0 \exp(j\omega t)$ com frequência variável, $\omega = 2\pi f$, e pequena amplitude. A amostra, por sua vez, responde com uma corrente alternada $I = I_0 \exp[j(\omega t + \phi)]$. Registra-se, então, um espectro de impedância em função da Frequência f ou da frequência angular ω . Vários fatores intrínsecos, como a composição química, estrutura molecular ou cristalina, homogeneidade, presença e tipo de portadores de cargas, afetam o espectro obtido. Outras variáveis extrínsecas, como temperatura e pressão, podem ser controladas e seus efeitos sobre a amostra são estudados através desta técnica (SILVEIRA, 2010).

Os diagramas mais utilizados para representar as medidas de impedância eletroquímica são os diagramas de Nyquist e Bode. No Diagrama de Nyquist(Figura 4a) observa-se a relação entre a impedância imaginária (Z_i) vs a impedância real (Z_r), medidas em uma determinada faixa de frequência. Já o diagrama de Bode (Figura 4b) mostra o logaritmo do módulo da impedância ($|Z|$) e o ângulo de fase (ϕ) em função do logaritmo da frequência.

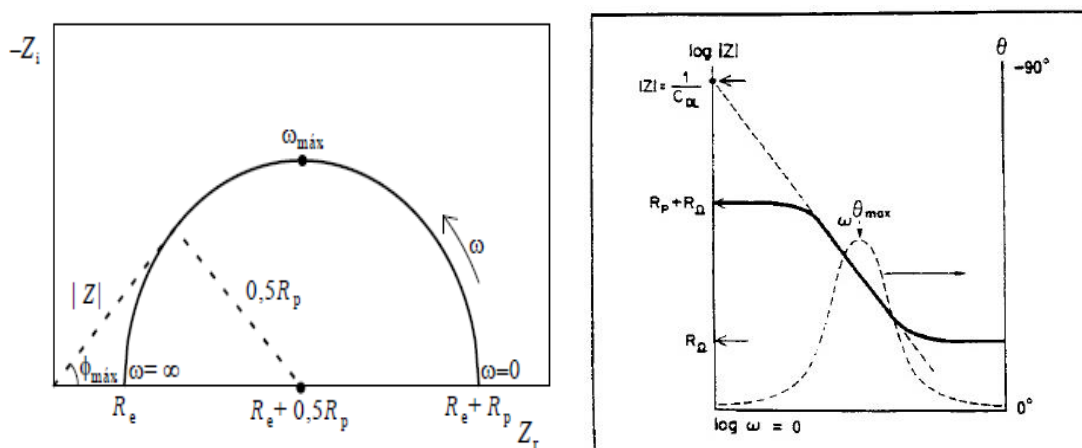


Figura 4 - Representação genérica de um sistema metal/solução (a) Diagramas de Nyquist e (b) Diagramas de Bode (WOLYNEC, 2003 e AOKI et al, 2009)

3.5.2. Impedância de Warburg

É um tipo especial de impedância eletroquímica em que ocorre o controle parcial ou total de transporte de massa por difusão. O termo é reservado para o caso especial de difusão linear semi-infinita. Neste caso, na representação de Nyquist, obtém-se a configuração indicada na Figura 5, caracterizada pela presença de um trecho retilíneo, formando um ângulo de 45° com o eixo real. A presença deste trecho na representação de Nyquist pode ser provocada por outros fenômenos diferentes do transporte de massa.

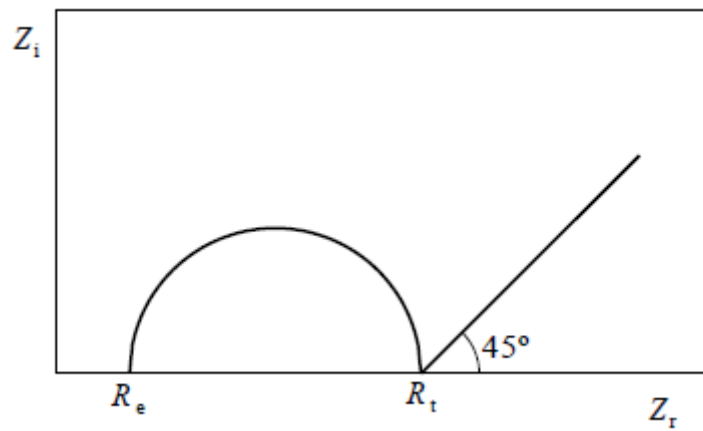


Figura 5 - Representação de Nyquist de um processo com impedância de Warburg.

Nas condições de difusão linear semi-infinita, o valor de Z_W para um sistema em equilíbrio, pode ser expresso por (apud Wolyne, 2003):

$$(1) \quad Z_W = \sigma \omega^{-1/2} - j\sigma \omega^{-1/2}$$

Onde é o *coeficiente de Warburg*, dado por:

$$(2) \quad \sigma = \left(\frac{1}{2^{1/2}} \right) \left[\frac{RT}{(zF)^2} \right] \left(\frac{1}{C_{Ox}^\circ D_{Ox}^{1/2}} + \frac{1}{C_R^\circ D_R^{1/2}} \right)$$

onde C°_{Ox} e C°_{R} são as concentrações iniciais das espécies oxidadas e reduzidas, respectivamente, e D_{Ox} e D_{R} são os coeficientes de difusão das espécies.

A impedância Z de um circuito contendo uma resistência R em série com um capacitor C será igual á:

$$Z = R - \frac{j}{\omega C}$$

Dessa forma, a equação (1) sugere que a impedância de Warburg pode ser considerada uma combinação em série do pseudocapacitor C_W e do pseudo-resistor R_W , dados por:

$$R_W = \sigma \omega^{-1/2}$$

e

$$C_W = \sigma^{-1} \omega^{-1/2}$$

Nem R_W pode ser considerado resistor verdadeiro e nem C_W pode ser considerado um capacitor verdadeiro, pois ambos dependem de frequência. Mais ainda, eles dependem da frequência de mesmo modo, dando origem a um ângulo de fase constante de $-\pi/2$ entre a corrente e o potencial aplicado (WOLYNEC, 2003)

3.5.3. Potencial de circuito aberto

As técnicas de análises da interface metal/solução como potencial de circuito aberto (PCA) e espectroscopia de impedância eletroquímica, são importantes ferramentas eletroanalíticas, pois fornecem informações sobre processo que ocorrem na superfície do metal devido à exposição ao meio (SILVA, 2009).

Potencial de circuito aberto é o potencial de eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de referência quando nem potencial e nem corrente são aplicados. Este método se caracteriza pelo monitoramento do potencial em relação ao tempo, até que uma variação nos perfis de potencial em relação ao tempo seja observada. Por meio deste processo espontâneo pode-se conhecer os potenciais de circuito aberto e o tempo necessário para a sua estabilização (MARINO, 2001).

Na literatura encontram-se vários trabalhos que utilizam potencial de circuito aberto em conjunto com a técnica espectroscopia de impedância eletroquímica para analisarem a estabilidade do sistema, a formação de filmes em superfícies metálicas e processos de corrosão ao longo do tempo (BALLOTE, 2009; QUEIROZ, 2009; ROBIN, 2004; SILVA, 2009).

3.5.4. Trabalhos recentes envolvendo impedância eletroquímica em biodiesel

SILVA, 2009 estudou a estabilidade a oxidação do aço carbono e do biodiesel durante seu processo de armazenamento na presença e ou na ausência de antioxidante. Também foram analisadas as interações entre diesel, biodiesel puro (B100) e misturas com diesel, B5 e B20 com o aço carbono. Para essa avaliação foram utilizadas medidas de índice de acidez; viscosidade cinemática e dinâmica; condutividade e estabilidade a oxidação. Na segunda parte de seu trabalho foi realizado estudos com microemulsões de água em B100 e misturas com óleo diesel utilizando medidas de potencial de circuito aberto e espectroscopia de impedância eletroquímica para caracterizar a interface do sistema microemulsão/aço carbono.

AKITA *et al.*, 2012 realizaram medidas usando a espectroscopia de impedância electroquímica, com dois eletrodos de aço carbono em biodiesel de soja, produzido pela rota metálica. Essas medidas foram realizadas em uma célula electroquímica, que permite o posicionamento dos dois eletrodos face-a-face. Para reter o biodiesel entre os eletrodos e evitar o seu vazamento, uma membrana porosa embebido em biodiesel foi usado. A amplitude do potencial de corrente alternada e a área dos eletrodos foram variadas. Assim como a linearidade entre a perturbação e sinais de resposta foram observados em ensaios com a amplitude em potencial de circuito aberto menor do que 1500 mV (rms). Logo, a resistência elétrica de biodiesel pode ser estimada através da espectroscopia de impedância eletroquímica com o uso de dois eletrodos. O aço carbono apresentou baixa corrosão, o que só é observado em baixa frequência, sendo confirmado por análises químicas realizadas na membrana.

KUNG *et al.*, 2012 desenvolveu um método analítico rápido, (< 10 s) e simples para estimar a razão de misturas de biodiesel com base na espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Assim foi projetada uma célula eletroquímica de baixa constante (0,0408 cm⁻¹) composta por uma câmara de detecção e um par de eletrodos hidrofóbico (dois eletrodos de pasta de carbono de idêntica screen printed) para melhor precisão dos dados. A célula

projetada conseguiu obter sinais em regiões de baixa frequência, assim estimando as proporções das misturas. Na região de baixa frequência (< 1 Hz), a resposta de impedância ($CV < 3 \%$, $n = 8$) foi usada para estimar a razão de mistura de biodiesel ($r^2 > 0,98$) com boa resolução, reprodutibilidade e estabilidade térmica, o que é importante para o controle de qualidade do combustível.

4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Para avaliar o comportamento e realizar a quantificação do glicerol no biodiesel de soja foi necessário produzir esses combustíveis em escala laboratorial.

4.1. Síntese do biodiesel de soja

Foi utilizada, aproximadamente, uma massa de 400 g de óleo de soja comercial. Para cada 100 g do óleo de soja, foram utilizados 35 mL de metanol e 1,5 g do catalisador KOH. A produção do biodiesel foi feita no Laboratório de Pesquisa em Química Analítica (LPQA) da Universidade Federal do Maranhão.

Primeiramente, o óleo de soja foi deixado na estufa durante 4 h a 80 °C. A síntese foi realizada da seguinte forma: inicialmente foi obtido o metóxido de potássio misturando o álcool metílico com o hidróxido de potássio, sob agitação constante até a homogeneização completa. Adicionou-se ao óleo de soja o metóxido de potássio, misturando-se por 2 h sob agitação constante em agitador mecânico. Ao final da reação, a mistura foi transferida para um funil de decantação, para separação de fases.

Após o repouso, observaram-se duas fases bem distintas: uma contendo ésteres, menos densa e mais clara, e outra rica em glicerina, mais densa e mais escura. Após o repouso de 24 h, a glicerina foi retirada e o biodiesel foi purificado pelo processo de lavagem. O biodiesel foi neutralizado com solução aquosa de HCl 0,5 % v/v e em seguida lavado três vezes com água destilada. A cada adição de água, o biodiesel foi deixado em repouso, decantando, por 30 min para que houvesse a separação da fase aquosa e orgânica. Em seguida, o biodiesel purificado, com pH próximo de 7,0, foi levado para a estufa por aproximadamente 4 h a 100 °C para eliminar traços de água e álcool que ainda poderiam estar presentes no biodiesel de soja.

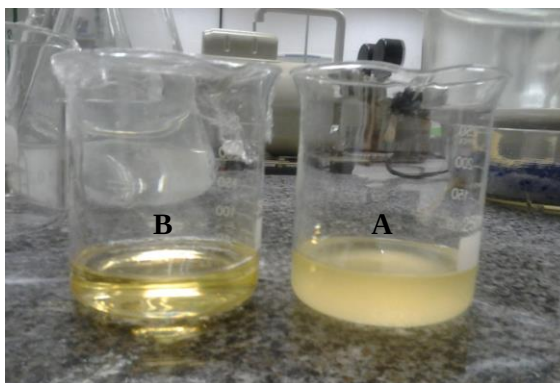


Figura 6 - Biodiesel de soja antes (A) e depois da secagem (B).

Após a obtenção do biodiesel o mesmo foi submetido a algumas análises conforme as diretrizes da ANP, seguindo a norma EN ISO 14112 e EN ISO 15751.

4.2. Instrumentação

Para o desenvolvimento do presente trabalho, foram utilizados equipamentos e instrumentos que serão descritos a seguir, juntamente com a metodologia usada.

4.2.1. Avaliação da estabilidade oxidativa através do método Rancimat

O equipamento utilizado nos ensaios de tempo de oxidação foi o Rancimat (Metrohm, modelo 743) do Laboratório de Análises e Pesquisa em Química Analítica de Petróleo e Biocombustíveis (LAPQAP) da Universidade Federal do Maranhão.

Para avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel de soja, utilizou-se o método padronizado pela norma EN 14112, adotado no Brasil pela ANP. O método consiste em expor a amostra de biodiesel em um fluxo de ar constante de 10 L h^{-1} , mantendo o recipiente reacional, no bloco de aquecimento a $110 \text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura constante. O tempo de indução foi determinado pela medida da condutividade na célula de medição. A Figura 7 mostra o equipamento utilizado.

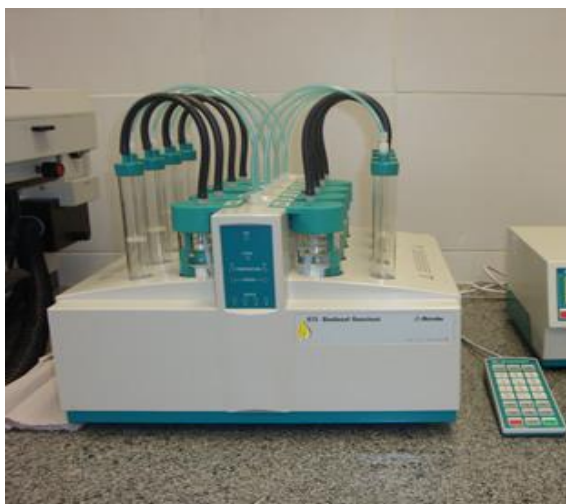


Figura 7 - Equipamento Rancimat (Metrohm, modelo 743) utilizado nos ensaios com o biodiesel de soja.

4.2.2. Sistema Eletroquímico Utilizado nas Medidas Eletroquímicas.

Para obtenção dos dados experimentais eletroquímicos, utilizou-se um analisador eletroquímico Autolab (Metrohm) PGSTAT 302 como é mostrado na Figura 8, acoplado a um computador para registro de dados, onde se utiliza os programas de software: FRA- Frequency Response Analyser e GPES – General Purpose Electrochemical System.

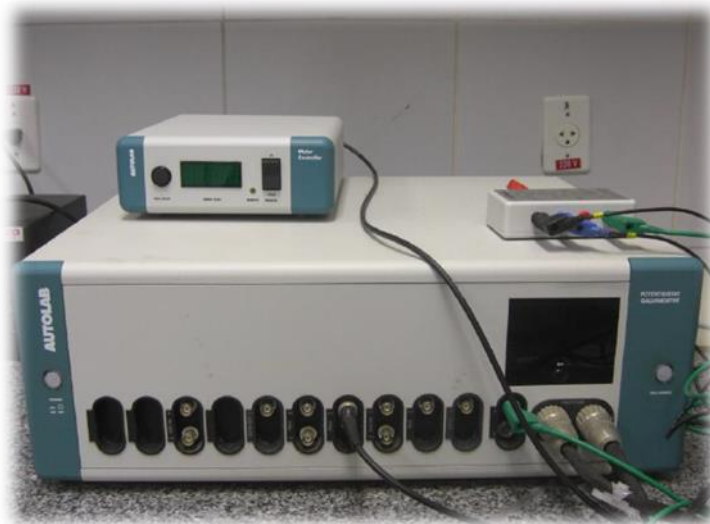


Figura 8 - Sistema Eletroquímico Autolab PGSTAT 302, usado nas medidas de Impedância.

4.2.3. Célula eletroquímica e eletrodos

Para avaliar o comportamento eletroquímico do glicerol e posteriormente quantificá-lo no biodiesel pela técnica de impedância eletroquímica, utilizaram-se duas células eletroquímicas de dimensões diferentes, porém com eletrodos do mesmo material.

Célula A

Na célula **A** onde foram conduzidos os experimentos eletroquímicos é constituída de vidro Pyrex[®] com capacidade para até 15 mL, os eletrodos usados foram duas placas de platina com tamanhos aproximados de 1 cm², um sendo o eletrodo de trabalho (E₁) e o outro foi utilizado curto-circuitado ao eletrodo de referência com o auxiliar (E₂), obtendo assim um quase-referência. A Figura 9 mostra a célula **A** utilizada na realização dos experimentos.

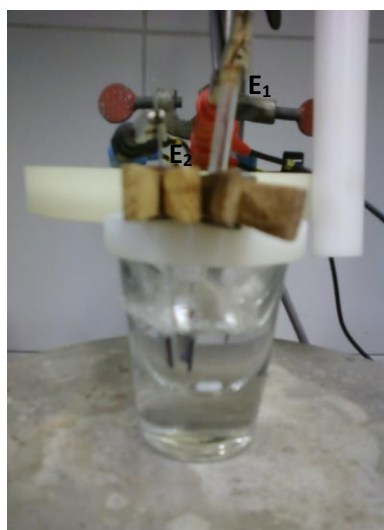


Figura 9 - Célula **A** utilizada durante os experimentos de impedância eletroquímica.

Célula B

Na célula **B** foram realizados apenas testes preliminares em biodiesel de soja, não tendo sido utilizada para a quantificação do glicerol no biodiesel. A célula **B** possui as seguintes dimensões, 2 cm de altura, diâmetro interno de 1 cm e capacidade para 0,5 mL de amostra. Sua parte superior é constituída por uma tampa, na qual estão acoplados dois eletrodos de platina com 1,1 cm de altura e 3 mm de largura, ambos, separados por uma

distância de 0,5 cm. Essa célula foi projetada para análises em meios resistivos, como é o caso do biodiesel.

Em ambas as células (A e B) antes de se iniciar o experimento, os eletrodos de platina eram limpos em uma solução de HNO_3 50 % durante cinco minutos, em seguida eram lavados com água deionizada e secos a temperatura ambiente. O mesmo procedimento foi realizado nos intervalos entre cada leitura para a célula (A). A Figura 10 representa a célula B utilizada na realização dos experimentos eletroquímicos, durante todas as análises a temperatura ambiente encontrava-se entre 25 ± 1 °C.

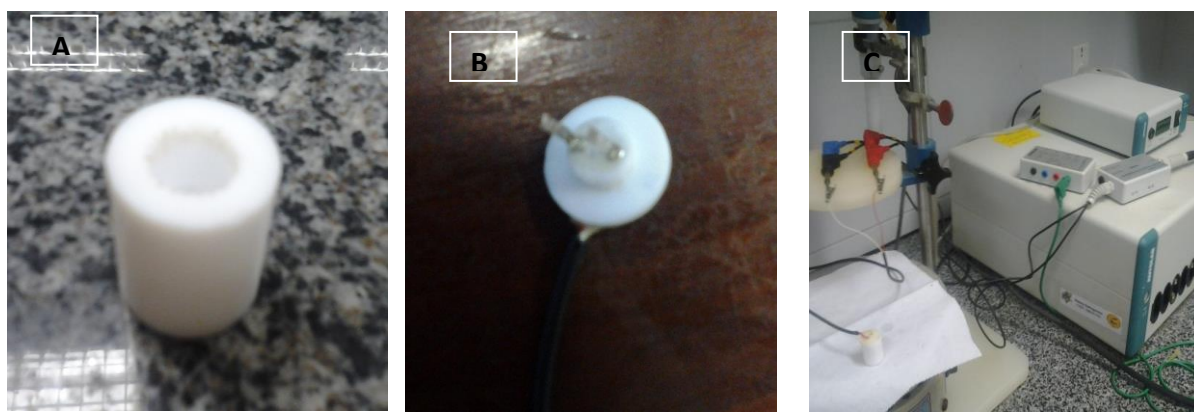


Figura 10 - Célula B, a figura 5 (A) representa à parte inferior onde é colocada a amostra, a (B) a tampa onde estão presentes os eletrodos e a (C) a célula acoplada ao sistema eletroquímico.

4.3. Equipamentos auxiliares

Na síntese do biodiesel, foi utilizado um agitador magnético com aquecimento Quimis modelo Q 261 22.

Todas as pesagens foram feitas em uma balança analítica digital Sartorius modelo TE 214 S.

Utilizou-se também um banho de ultrassom Quimis modelo Q 335 D a uma frequência de 40 Hz por 10 min.

Para as medidas de condutividade elétrica foi utilizado o condutivímetro da Digimed, modelo DM 32.

4.4. Materiais e Reagentes

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. A água utilizada foi destilada e posteriormente deionizada a uma resistividade de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ em um sistema Milli-Q Millipore (Bedford, MA, EUA). Ácido nítrico P.A. (Merck), ácido perclórico P.A. (Merck), e glicerol bidestilado (Vetec.) que foi usado para preparar a solução estoque de glicerol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ utilizadas nos experimentos. A acetonitrila utilizada nos experimentos é de grau HPLC da Merck, com 99.9 % de pureza não necessitando assim de pré-tratamento.

Foi utilizado óleo vegetal comercial (Soya, Brasil), álcool metílico P.A. (Quimex), hidróxido de potássio P.A. (Neon, Brasil) e ácido clorídrico fumegante 37 % (Merck).

4.5. Limpeza dos materiais

Os materiais utilizados nos experimentos (vidrarias, frascos de polietileno, ponteiras, barras magnéticas, célula eletroquímica etc.) foram previamente lavados com água de torneira e deixados por 24 h em uma solução de ácido nítrico 10 % para que os resíduos orgânicos fossem removidos. Em seguida foram lavados com água deionizada por três vezes consecutivas e levados para secagem a temperatura ambiente antes do uso.

4.6. Estudo exploratório para a quantificação de glicerol por espectroscopia de impedância eletroquímica.

Para o estudo do glicerol por EIE primeiramente foi feita a análise do glicerol em meio aquoso com uso de eletrólito suporte (HClO_4) baseando-se em trabalhos existentes na literatura que quantificaram essa espécie por outras técnicas eletroquímicas. Após o estudo em meio aquoso foram realizadas medidas em meio orgânico não sendo necessário o uso de eletrólito suporte

Meio aquoso

As medidas em meio aquoso foram realizadas a partir de uma solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando-se os seguintes parâmetros: faixa de frequência de 10^5 Hz a $0,1 \text{ Hz}$,

amplitude de 15 mV, tempo de OCP de 20 s e 10 pontos por década. Para a análise de glicerol primeiro foram realizadas medidas na solução sem o glicerol, visando observar o comportamento do sistema, em seguida foram adicionadas alíquotas de 20, 40, 60 e 80 μL de uma solução de glicerol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Meio Orgânico

As medidas em meio orgânico foram realizadas em acetonitrila concentrada. O uso desse solvente deve-se a sua capacidade de solubilizar tanto o glicerol quanto o biodiesel, dispensando possíveis tratamentos à amostra. Assim foram realizados testes preliminares no solvente orgânico e em seguida adicionadas alíquotas de 20, 40, 60 e 80 μL de uma solução de glicerol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em acetonitrila. Depois de otimizado todo o procedimento iniciaram-se os teste na amostra de biodiesel. Os parâmetros operacionais usados para o meio orgânico foram: faixa de frequência de 10^6 Hz a $0,1 \text{ Hz}$, amplitude (rms) de 15 mV, tempo de OCP de 20 s e 10 pontos por década.

4.6.1. Potencial de Circuito Aberto

As análises em potencial de circuito aberto foram realizadas em 10 mL de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, variando-se o glicerol no meio com de 100, 200, 300, 400 e 500 μL de uma solução de glicerol 1 mol L^{-1} . Já para meio orgânico foram utilizados 10 mL de acetonitrila concentrada, onde variou-se os mesmos volumes de glicerol usando uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Assim fixou-se o tempo de 20 min para cada medida, em ambos os meios estudados, obtendo-se curvas de potencial versus tempo, com o objetivo de verificar o tempo necessário para que o sistema estabilize-se.

4.7. Amostras

Foram utilizadas para as análises eletroquímicas, amostras de biodiesel provenientes de óleo de soja. Todas as amostras foram procedentes de processos catalíticos utilizando catálise alcalina. Estas amostras foram usadas para a avaliação da estabilidade oxidativa através do Rancimat encontrando-se dentro dos padrões da ANP. Além das amostras de

biodiesel de soja foram utilizadas amostras de biodiesel provenientes do programa interlaboratorial da ANP cedidas pelo laboratório da Universidade Federal do Maranhão (UFMA).

4.7.1. Contaminação das amostras de biodiesel soja com glicerol.

Para as análises do glicerol no biodiesel metílico de soja, este foi contaminado com glicerol, obtendo-se amostras com concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de glicerol em biodiesel de soja. Essas amostras foram usadas para quantificação do glicerol pelas medidas de condutividade elétrica.

4.8. Condutividade elétrica

Para as análises de condutividade elétrica, primeiramente as medidas de condutividade foram realizadas em 10 ml de acetonitrila concentrada, depois se mediu a condutividade de cada alíquota adicionada 20, 40, 60 e 80 μL da solução estoque de glicerol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Após a obtenção dos resultados da condutividade elétrica da acetonitrila e das adições de glicerol, foram realizadas medidas de condutividade em amostras do biodiesel de soja, efetuando-se o seguinte procedimento: em 10 mL de acetonitrila foram adicionados 20 μL de biodiesel de soja, após essa medida acrescentou-se 20 μL da amostra de biodiesel de soja contaminada com glicerol. Em seguida foram feitas sucessivas adições 20, 40, 60 e 80 μL da solução estoque de glicerol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ medindo-se a condutividade elétrica de cada adição.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Estudo em meio aquoso

Inicialmente realizaram-se medidas em meio aquoso visando apenas a obtenção de dados do glicerol em um meio condutor, com vistas à adequação de um meio para a análise de glicerol em amostra de biodiesel. Assim, para favorecer a condutividade empregou-se como eletrólito suporte uma solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Como o sistema empregado, célula A, possui apenas dois eletrodos, o mesmo é mais conveniente para meios resistivos podendo ser utilizado sem o eletrodo de referência. Abaixo encontram-se os testes realizados em Potencial de circuito aberto e Impedância eletroquímica.

5.1.1. Estudo do potencial de circuito aberto em meio aquoso.

O potencial de circuito aberto é utilizado para monitorar o potencial gerado por um sistema eletroquímico em relação ao tempo, sendo assim, possível conhecer os potenciais e o tempo necessário para a estabilização do sistema em estudo (MARIANO, 2001). Logo, estudo em potencial de circuito aberto foi realizado utilizando dois eletrodos de platina (trabalho e quase-referência) em forma de placas de tamanhos similares ($A_{\text{geom}} = 1 \text{ cm}^2$) na ausência e na presença de glicerol usando como eletrólito de suporte 10 mL de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em meio aquoso. Na Figura 11 observa-se que o sistema tende rapidamente a manter a estabilidade, sendo está bem evidenciada em 600 s e que o potencial permanece praticamente constante com o decorrer do tempo.

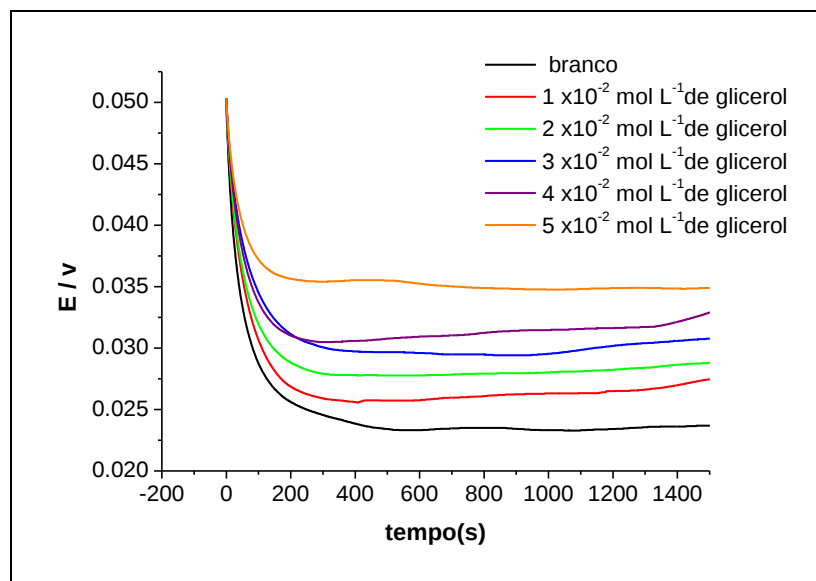


Figura 11 - Estudo de OCP em um sistema eletroquímico contendo 10 mL de solução de HClO_4 0,1 mol L^{-1} na presença de 1, 2, 3, 4 e 5 $\times 10^{-2}$ mol L^{-1} de glicerol, os eletrodos usado foram: $E_T = \text{Pt}$ e $E_R = \text{Pt}$.

Na presença do glicerol em diferentes concentrações, ocorreu um pequeno aumento para potenciais mais positivos variando de 0,025 à 0,040 V, que provavelmente ocorreu devido à maior quantidade de glicerol na solução eletrolítica e que não afetou a estabilidade da medida. A tendência a potenciais positivos, indica que o material não está sofrendo oxidação e o comportamento dessas curvas E vs t pode ser atribuído à presença de possíveis óxidos na superfície do eletrodo de trabalho, já que estes proporcionam uma maior estabilidade à superfície eletródica após serem formados (SILVA, 2007).

5.1.2. Estudo utilizando a espectroscopia de impedância eletroquímica para o glicerol em meio aquoso.

Utilizando a técnica de impedância eletroquímica foram realizadas medidas para avaliar o comportamento do glicerol em meio aquoso. A Figura 12 mostra os diagramas no plano complexo realizados em solução de HClO_4 0,1 mol L^{-1} e usando eletrodos similares de Pt como trabalho e quase - referência, intervalo de frequência de 100 KHz a 0,1 Hz, potencial de circuito aberto (E_{oc}) com 20 s de estabilização, amplitude de 10 mV (rms) em diferentes concentrações de glicerol. Com a variação da concentração de glicerol no meio de análise, verificou-se inicialmente um aumento na resistividade do sistema, seguido de um decréscimo

ou estagnação da resistividade, decorrentes do aumento de glicerol. Esse comportamento linear em baixas frequências pode ser observado em todas as medidas e indica um possível sistema capacitivo gerado pela presença de espécies eletroativas em solução (GIROTTI e PAOLI, 1999; SANTOS, 2005). Já a estagnação da resistividade diante das adições de glicerol ocorre provavelmente devido à quimissorção do glicerol na superfície do eletrodo de platina (LOURENÇO, 2009), fato já verificado por técnicas voltamétricas.

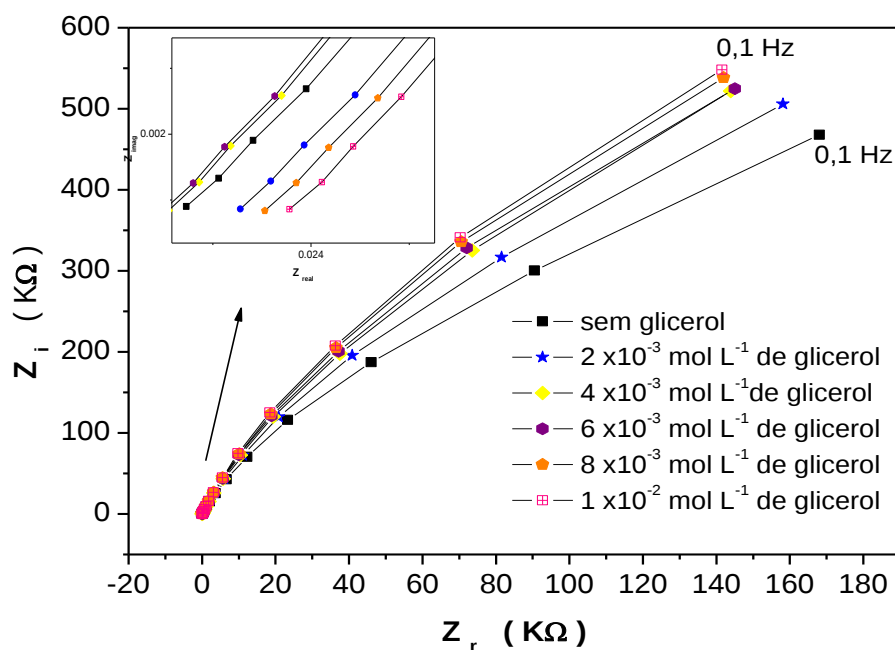


Figura 12 - Diagrama de Nyquist em solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo concentrações de $2, 4, 6, 8 \times 10^{-3}$ e $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de glicerol. E_T : Pt, ($A_{\text{geom}} = 1 \text{ cm}^2$).

Na tabela 2 exemplifica-se ainda mais o comportamento do glicerol em meio ácido, relacionado à resistência com a variação da concentração do glicerol em pontos fixos de frequência. Assim, na frequência de $0,1 \text{ Hz}$ a impedância real (Z_r), que é relativa à resistência do meio, sofre uma variação entre a análise do branco (HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e a primeira adição de glicerol $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Entretanto a partir da segunda adição do glicerol não se percebe uma variação significativa na resistividade do meio, e procedendo-se as adições de glicerol até a concentração de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, verifica-se a estagnação na resistência do sistema, como já foi discutido no diagrama de Nyquist (Figura 12). Em relação ao resistência da solução (R_s), que é obtida na frequência de 100 KHz , não foi observada variação expressiva com o aumento da concentração do glicerol no meio.

Tabela 2 - Relação entre a concentração do glicerol e Resistência do meio.

[glicerol] mol L⁻¹	Z_r (kΩ. cm²) (0,1Hz)	R_s (kΩ. cm²) (100 KHz)
Branco	168.2	0.0227
2 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹	158.1	0.0232
4 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹	145.0	0.0225
6 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹	145.0	0.0224
8 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹	142.0	0.0235
1 x 10 ⁻² mol L ⁻¹	142.0	0.0237

Embora o potencial de circuito aberto indique bons resultados para o sistema, os dados obtidos com a técnica de impedância não são favoráveis para o desenvolvimento de uma metodologia analítica na análise do glicerol. Isto se deve a ocorrência de quimissorção do glicerol na superfície do eletrodo de platina, não sendo possível obter variações significativas da resistividade com o aumento da concentração de glicerol no meio.

5.2. Estudo eletroquímico em meio orgânico

Nessa segunda parte do trabalho foram obtidas medidas eletroquímicas usando a acetonitrila como solvente orgânico, a escolha desse reagente analítico se deu pela solubilidade em água e com outros solventes orgânicos, tais como: metanol, acetatos de metila e etila, acetona, éter etílico, hidrocarbonetos insaturados, dentre outros (BRACHT, 2011). Além disso, o reagente usado é de alto grau de pureza com 99.9 % não necessitando de nenhum pré-tratamento.

5.2.1. Estudo do potencial de circuito aberto em meio orgânico.

A Figura 13 representa o comportamento dos eletrodos de platina em acetonitrila concentrada. A primeira curva, no intervalo de potencial entre $-0,16$ e $-0,12$ V, corresponde somente a acetonitrila. As demais curvas entre os potenciais de $-0,04$ e $0,0$ V correspondem às adições sucessivas de glicerol na célula contendo acetonitrila. Para realizar as medidas de impedância é necessário que o sistema esteja em equilíbrio, logo, como pode ser observado na Figura 13 ocorre uma rápida estabilização do potencial mesmo com as adições de glicerol. Assim, a tendência a estabilidade do sistema é evidenciada pela mínima variação no valor do potencial do circuito aberto presente entre as adições do glicerol.

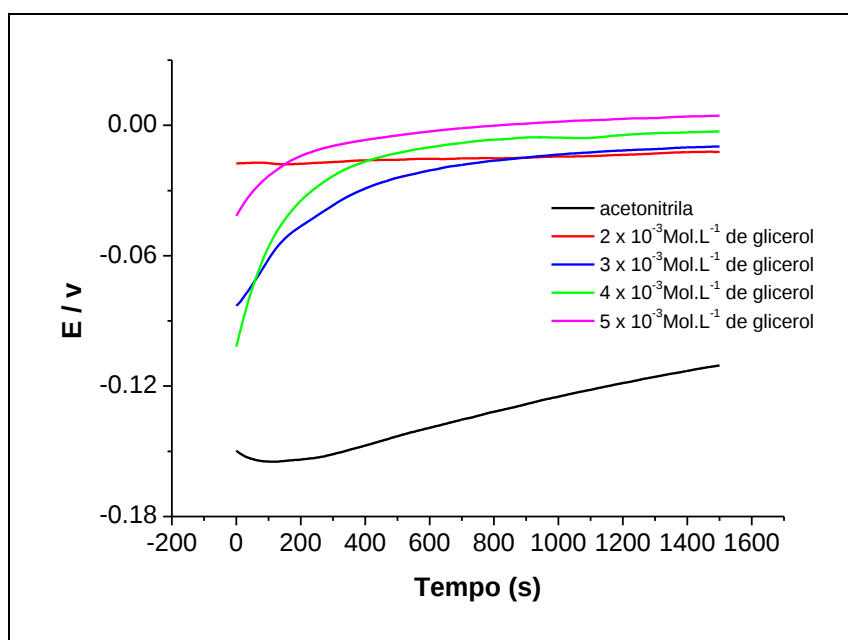


Figura 13 - Estudo de OCP em um sistema eletroquímico com dois eletrodos de platina, imersos em 10 mL de acetonitrila concentrada na presença de glicerol, E_T : Pt, ($A_{geom} = 1 \text{ cm}^2$).

5.2.2. Estudo da Amplitude (rms) para as medidas de Impedância Eletroquímica.

Pelo fato do meio orgânico ser mais resistivo que o meio anteriormente estudado e, pela falta de informações na literatura sobre o sistema proposto, foi necessário primeiramente variar-se a amplitude (rms) em potencial de circuito aberto (E_{oc}) para obter-se os diagramas de

impedância eletroquímica do presente estudo. Portanto, no estudo da amplitude objetiva-se testar a melhor linearidade para o sistema.

Deste modo, o estudo foi realizado em acetonitrila concentrada utilizando-se dois eletrodos similares de Pt (A_{geom} : 1cm^2) como trabalho e quase- referência, variando-se a amplitude de 5 a 45 mV na frequência selecionada de 27,5 Hz. Na Figura 14 encontra-se a relação entre os valores do módulo da impedância ($|Z|/|Z|$) medidos na frequência de 27,5 Hz em função da amplitude (rms). Assim, a amplitude de 15 mV apresentou um comportamento linear, já que está encontra-se bem próxima 1 para a razão do $|Z|$. Portanto, considerada a melhor amplitude para a realização dos experimentos.

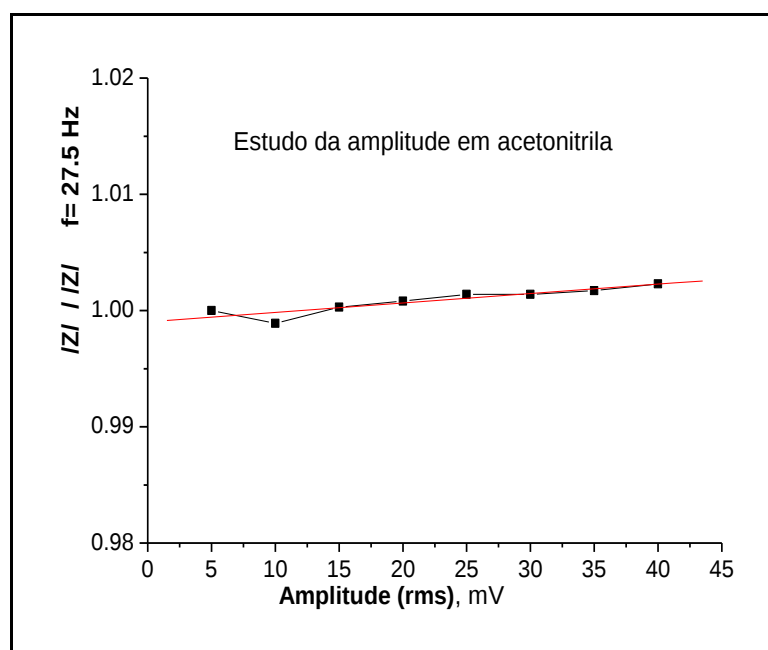


Figura 14: Módulo de impedância ($|Z|$) vs amplitude rms em acetonitrila concentrada, utilizando E_T e E_R : Pt.

5.2.3. Estudo do glicerol utilizando espectroscopia de impedância eletroquímica em acetonitrila.

Após otimização da amplitude *rms* para o meio orgânico, procedeu-se o estudo através dos diagramas Nyquist, utilizando o mesmo sistema de dois eletrodos de Pt, em uma faixa de frequência de 10^6 Hz a 0,1 Hz. Assim, os diagramas representados pela Figura 15, apresentam um comportamento semelhante a impedância de Warburg, sendo esta caracterizada pelo caso especial de difusão linear semi-infinita, que ocorre em baixas frequências (WOLYNEC, 2003 e BRETT, 1993). Deste modo, na Figura 15 encontram-se vários semicírculos que envolvem toda a região de altas frequências, seguidos de uma variação linear, em baixas frequências. Os diversos diagramas contidos na Figura 15 ocorrem devido adições sucessivas de glicerol, na célula eletroquímica contendo acetonitrila. Com o aumento da concentração de glicerol no meio ocorre um decaimento da resistividade do sistema, fato que pode ser notado com o decréscimo dos arcos capacitivos (semicírculos), seguidos da variação linear que indicam um processo difusional de transferência de massa ocorrendo na interface eletrodo/solução (SANTOS, 2005 e WOLYNEC, 2003). Esse comportamento relacionado a processos difusionais no sistema é evidenciado em todas as medidas.

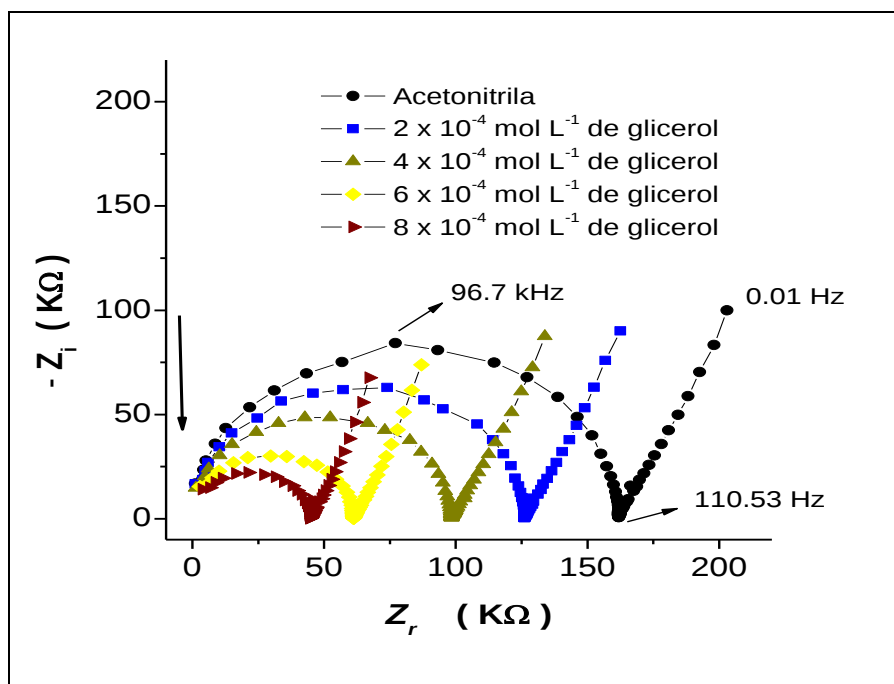


Figura 15 - Diagramas de Nyquist em acetonitrila concentrada, contendo concentrações de $2, 4, 6$ e 8×10^{-4} mol L^{-1} de glicerol, utilizando E_T : Pt, ($A_{geom} = 1 \text{ cm}^2$). Parâmetros: frequência de 10^6 Hz a 0,1 Hz, tempo de $E_{oc} = 20$ s, amplitude 15 mV.

Esse comportamento também é facilmente observado nos diagramas de bode (Figura 16), onde se relaciona o $\log f$ vs $\log |z|$. Assim em baixas frequências verifica-se uma típica resistência a polarização (R_p), de acordo com HOLZLE, 2005, sendo mais elevada na acetonitrila concentrada. Seguida da mesma queda de resistividade, observadas nos diagramas de Nyquist na região que caracteriza a interface eletrodo/solução (média e baixa frequência), que ocorrem devido à adição de glicerol.

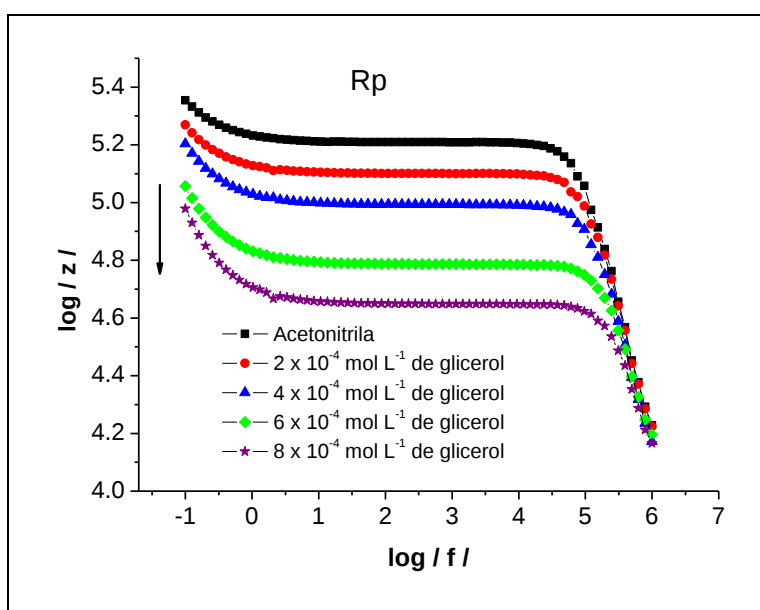


Figura 16 - Diagramas de bode representação do $\log |z|$ vs $\log f$ em acetonitrila concentrada, contendo concentrações de $2, 4, 6$ e $8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de glicerol, utilizando E_T : Pt, ($A_{\text{geom}} = 1 \text{ cm}^2$). Parâmetros: frequência de 10^6 Hz a $0,1 \text{ Hz}$, tempo de $E_{oc} = 20 \text{ s}$, amplitude 15 mV .

Para representar melhor o comportamento da resistência do sistema em relação à variação da concentração do glicerol no meio. Na Tabela 3 encontram-se a resistência da solução R_s , e a resistência do sistema Z_r (impedância real) em 2 pontos distintos de frequência $110,5$ e $0,1 \text{ Hz}$. A frequência de $110,5 \text{ Hz}$ representa o ponto final do arco capacitivo e $0,1 \text{ Hz}$ o último ponto do processo difusional, estes valores foram obtidos a partir dos diagramas de Nyquist, presentes na Figura 15.

Tabela 3: Relação entre a concentração do glicerol e resistência nas frequências de 1MHz, 110,5 Hz e 0,1 Hz.

[glicerol] mol L ⁻¹	R _s (KΩ. cm ²) (1 MHz)	Z _r (KΩ. cm ²) (110,5 Hz)	Z _r (KΩ. cm ²) (0,1 Hz)
Branco	1.198	161.89	202.9
2 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹	1.111	126.17	162.54
4 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹	1.338	98.52	133.8
6 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹	2.895	61.30	86.91
8 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹	3.808	44.65	67.15

Conforme indicado na Tabela 3 observa-se inicialmente um pequeno aumento na resistência da solução (R_s) em 1MHz, primeiro ponto registrado em alta frequência, em virtude da variação da concentração do glicerol. Entretanto, como está bem evidente nos diagramas de Nyquist e Bode (Figuras 15 e 16) é mais significativo o brusco decaimento da resistividade do meio com o aumento da concentração do glicerol até a concentração de 8,0 x 10⁻³ mol L⁻¹ nas frequências de 110.5 e 0,1Hz, respectivamente, tendo um decréscimo de 161.89 à 44.65 KΩ. cm² e de 202. 9 à 67.15 KΩ. cm² para as respectivas frequências. Essa diminuição da resistência do meio pode ser atribuída a uma possível dissociação do glicerol na acetonitrila, favorecendo assim a formação de íons e contribuindo da condutividade do meio.

Com o objetivo de verificar se a diminuição de resistividade do sistema apresentava um comportamento linear, relacionou-se o R_{ct} (resistência de transferência de carga) com a concentração do glicerol em solução. O R_{ct} foi obtido a parte da equação: $Z_r = R_s + R_{ct}/2$ onde R_s representa a resistência da solução e o Z_r a impedância real, corresponde ao máximo da frequência (BRETT, 1993). A Figura 17 representa a curva analítica para essas condições.

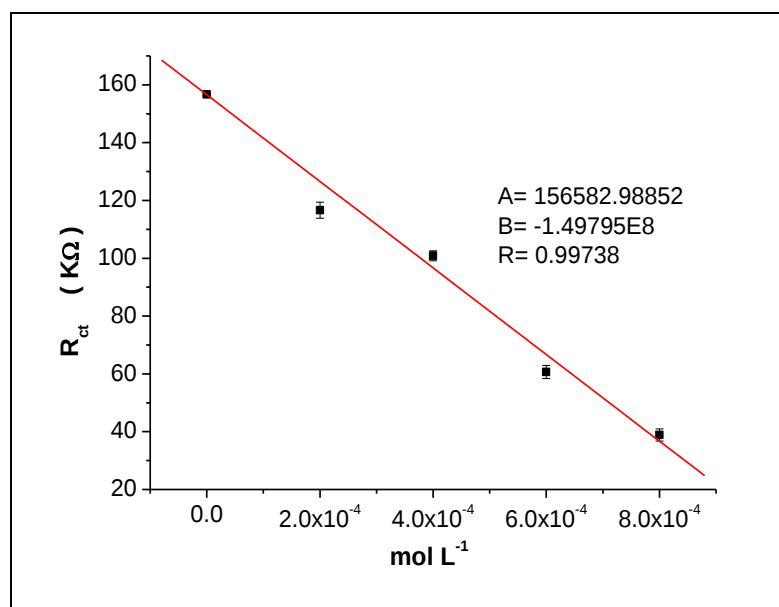


Figura 17 – Curva analítica relacionando a concentração do glicerol no sistema e a resistência de transferência de carga obtidas do diagrama de Nyquist.

A curva analítica representada na Figura 17 possui um coeficiente de correlação de 0,997 demonstrando uma boa linearidade ao relaciona-se a resistividade de transferência de carga (R_{ct}) com o aumento da concentração de glicerol no meio. Diante desse comportamento observado para glicerol no meio orgânico (acetonitrila) torna-se viável o desenvolvimento de uma metodologia para determinação do glicerol.

5.3. Medidas de condutividade elétrica para acetonitrila na presença de glicerol.

Com o objetivo de verificar se no sistema (acetonitrila/glicerol) ocorria de fato um aumento da condutividade do meio e se esse aumento obedeceria um comportamento linear, já que o decaimento da resistividade verificado através dos Diagramas de Impedância eletroquímica, gera consequentemente um aumento da condutividade elétrica do meio. Foram realizadas medidas de condutividade em 10 ml de acetonitrila concentrada, em seguida adicionados 20, 40, 60 e 80 μL da solução estoque de glicerol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, obtendo no meio concentrações de glicerol de 2, 4, 6 e $8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ as mesmas usadas nas medidas com impedância eletroquímica. A partir das adições de glicerol, verificou-se um aumento na condutividade elétrica do meio, fato demonstrado na Figura 18 abaixo. Em todas as análises a temperatura se manteve entre $22 \pm 0,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

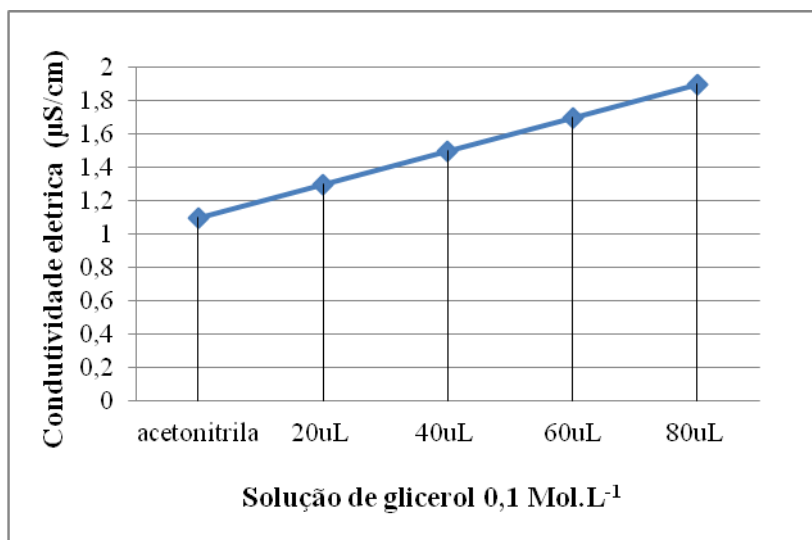


Figura 18 - Relação entre a condutividade elétrica da acetonitrila com sucessivas adições 20, 40, 60 e 80 μL de uma solução de glicerol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

A partir desses dados construiu-se uma curva de calibração demonstrando a linearidade da condutividade elétrica em relação à concentração de glicerol em acetonitrila. Assim a curva analítica (Figura 19) apresenta um coeficiente de correlação de 0,996 indicando uma boa linearidade para o sistema, semelhante ao resultado obtido por impedância eletroquímica.

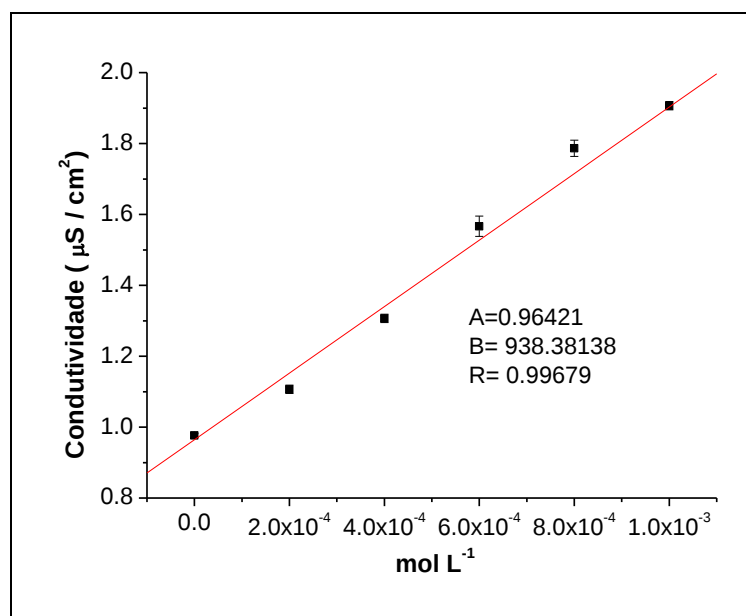


Figura 19 - Curva analítica relacionando a concentração de glicerol e a condutividade elétrica do meio.

Logo, as medidas de condutividade elétrica estão de acordo com as análises feitas por Espectrometria de impedância eletroquímica, onde verificou-se uma diminuição na

resistividade, ou seja um aumento na condutividade do meio, à medida que adicionava-se o glicerol.

Esse comportamento do glicerol em acetonitrila pode ser explicado ao analisarmos as características do solvente usado. A acetonitrila é um solvente aprótico com características polares, que possui uma constante dielétrica (ϵ) igual a 36,64 (SILVA, 2011). A constante dielétrica está relacionada diretamente com a solubilidade das substâncias, sendo que quanto maior a constante dielétrica, maior será a ionização (já que existe pouca força de atração entre os íons), fato que favorecerá sua solubilidade (SKOOG, 2001; ROTHCHILD, 2003).

Baseando-se na constante dielétrica (ϵ) do glicerol que é igual 42,5 (maior que o da acetonitrila) a adição de glicerol na acetonitrila aumenta a polaridade do meio, devido a dissociação do glicerol, aumentando consequentemente sua condutividade.

5.4. Aplicação Analítica

5.4.1. Aplicação do procedimento proposto na determinação de glicerol em amostras de biodiesel por impedância eletroquímica.

Para a quantificação do glicerol nas amostras de biodiesel, primeiramente foram realizados testes em amostras de biodiesel de soja, produzidas no próprio laboratório. Para somente depois serem testadas nas amostras de biodiesel do programa interlaboratoriais da ANP.

Como pode ser observado na Figura 20, o biodiesel adicionado seguiu o mesmo comportamento do glicerol, diminuindo a resistividade do meio, fato evidenciado pelo decaimento do arco resistivo quando comparado com o do solvente (acetonitrila), seguindo do processo difusional (parte linear do diagrama) característico em baixas frequências. Para a obtenção desses diagramas utilizou-se eletrodos similares de Pt ($A_{\text{geom}} = 1 \text{ cm}^2$) como trabalho e quase- referência, em um intervalo de frequência de 10^6 Hz a $0,1 \text{ Hz}$, potencial de circuito aberto (E_{oc}) com 20 s de estabilização, amplitude de 15 mV (rms) em diferentes concentrações de glicerol.

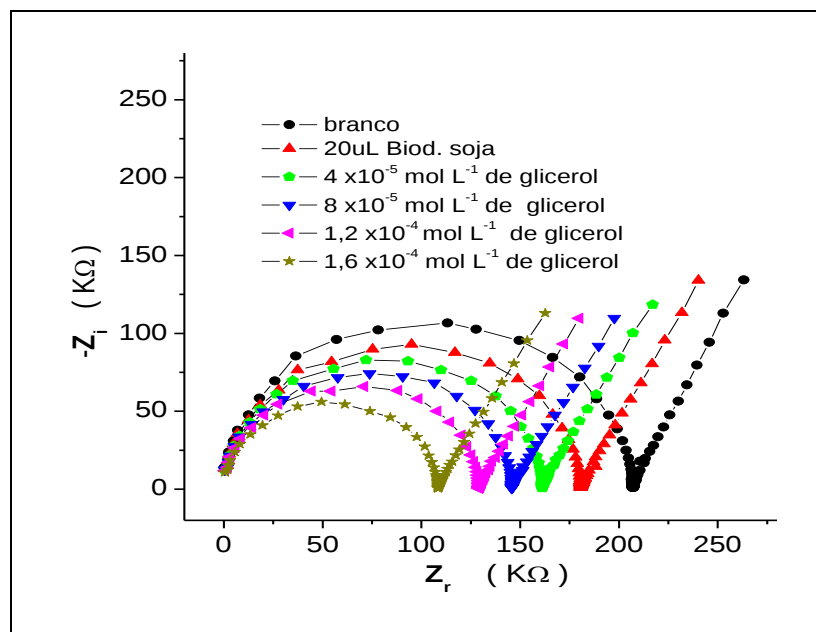


Figura 20 - Diagramas de Nyquist para amostra de biodiesel. O Diagrama em vermelho representa a adição de 20 μL de biodiesel metílico de soja e o restante foi obtido com seguintes adições de 20, 40, 60 e 80 μL de uma solução estoque $2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de glicerol, utilizando E_T : Pt, ($A_{\text{geom}} = 1 \text{ cm}^2$). Parâmetros: frequência de 10^6 Hz a 0,1 Hz, tempo de $E_{oc} = 20 \text{ s}$, amplitude 15 mV.

Após ter observado que o comportamento do biodiesel no meio orgânico adotado era similar ao do glicerol, realizou-se a quantificação deste analito nas amostras de biodiesel interlaboratorial cedida pelo laboratório de combustíveis, pois esse biodiesel possui uma concentração conhecida de glicerol, estabelecida a partir da análise por técnicas cromatográficas em diversos laboratórios conveniados a ANP, sendo assim usado como uma amostra certificada.

5.4.2. Determinação de glicerol na amostra de biodiesel interlaboratorial.

O biodiesel interlaboratorial possui todos seus parâmetros físico-químicos dentro do estabelecido pelas normas da ANP (Tabela 1). Assim todos os constituintes dessa amostra de biodiesel possuem suas concentrações conhecidas, tendo sido validada em vários laboratórios.

Conforme dito anteriormente, procedeu-se a análise, utilizando 20 μL do biodiesel interlaboratorial na célula eletroquímica que já continha 10 mL de acetonitrila concentrada. Após terem sido realizadas as medidas, prosseguiu-se com as sucessivas adições de 20, 40, 60 e 80 μL da solução estoque de glicerol $2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Na Figura 21 encontram-se os diagramas de Nyquist para esta análise, nos quais o primeiro (em preto) representa a acetonitrila, o seguinte é correspondente à adição dos 20 μL do biodiesel, em que já se

verifica a diminuição na resistividade do sistema. O mesmo comportamento pode ser observado para os demais diagramas obtidos após as adições de glicerol.

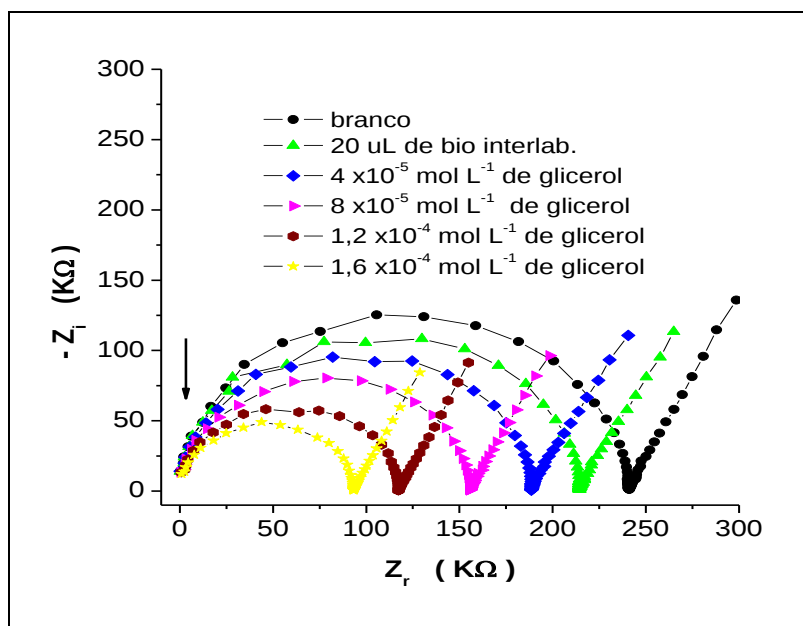


Figura 21 - Diagramas de Nyquist para a amostra de biodiesel interlaboratorial em acetonitrila concentrada. O Diagrama em verde representa a adição de 20 μL da amostra, e o restante foi obtido a partir das adições de 20, 40, 60 e 80 μL de uma solução estoque $2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de glicerol, utilizando E_T : Pt, ($A_{\text{geom}} = 1 \text{ cm}^2$). Parâmetros: frequência de 10^6 Hz a $0,1 \text{ Hz}$, tempo de $E_{oc} = 20 \text{ s}$, amplitude 15 mV .

A partir dos Diagramas de Nyquist e utilizando a equação: $Z_r = R_s + R_{ct}/2$ construiu-se a curva analítica para $n = 3$ replicatas, onde a concentração de glicerol encontrado na célula foi de $1,12 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

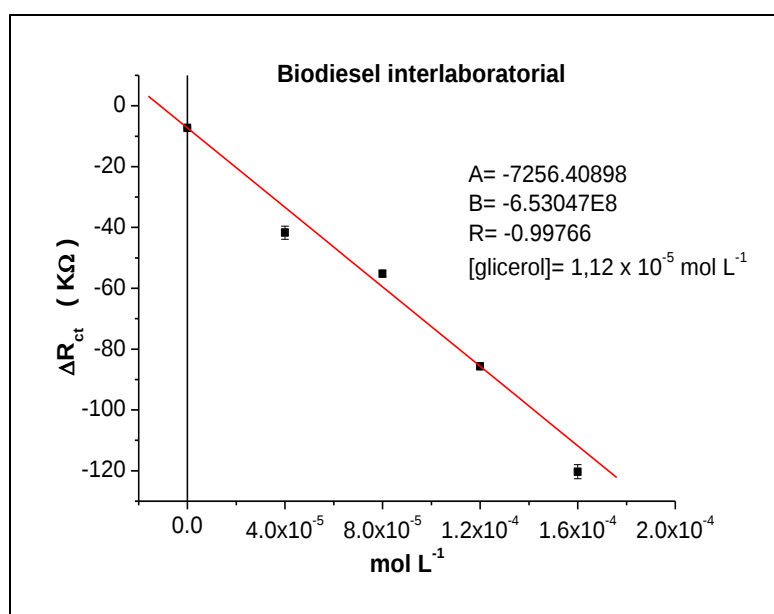


Figura 22 - Curva analítica do biodiesel interlaboratorial, onde relaciona-se a concentração de glicerol e a resistência de transferência de carga (R_{ct}), obtidas dos diagramas de Nyquist.

A curva analítica representada pela Figura 22 possui um coeficiente de correlação de 0,997 demonstrando uma boa linearidade, a partir dessa curva obteve-se a concentração de glicerol para amostra estudada que foi de $5,55 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Na Tabela 4 encontram-se o tratamento estatístico para o procedimento aplicado na determinação glicerol em amostras de biodiesel interlaboratorial, com $n= 3$ replicatas, considerando-se um nível de confiança de 95 %.

Tabela 4 - Parâmetros de mérito obtidos a partir da determinação de glicerol em amostras de biodiesel interlaboratorial por EIE.

Parâmetros	Biodiesel interlaboratorial
X (média)	$5,55 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$
CV (%)	22,4
Coeficiente de correlação	0,997
μ (95 %)	$5,88 \times 10^{-3} \pm 3,28 \times 10^{-4}$
Recuperação	102,51 %

Os valores de glicerol nas amostras foram calculados a partir dos valores obtidos de coeficiente linear (a) e coeficiente angular (b) na curva analítica. O resultado obtido como média de 3 replicatas foi de $5,55 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para a amostra de biodiesel analisada, obtendo-se uma boa recuperação de 102, 5 %. O valor do coeficiente de variação (CV) obtido foi de 22,4 %, esse valor encontra-se elevado, mais isso possivelmente deve ter ocorrido pela instabilidade das corrente elétrica, durante a realização dos experimentos, fato que prejudica a repetitividade dos resultados.

5.5. Determinação de glicerol em biodiesel de soja por condutividade elétrica

Para as análises de condutividade elétrica foi utilizado o biodiesel metílico de soja. Considerando-se que este biodiesel estava isento de glicerol, preparou-se uma amostra de biodiesel contaminando-a com uma concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de glicerol, conforme descrito na parte experimental item 4.7.1. Assim, procederam-se as medidas de condutividade elétrica, primeiramente em 10 ml de acetonitrila concentrada, em seguida foram adicionados 20 μL de biodiesel puro (sem glicerol), onde se verificou um pequeno aumento na

condutividade. Após essa medida foram acrescentados 20 μL da amostra de biodiesel contaminada com glicerol, ocorrendo um novo aumento na condutividade. Em seguida foram feitas sucessivas adições 20, 40, 60 e 80 μL da solução estoque de glicerol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, ambos obedeceram ao mesmo comportamento, aumentando a condutividade elétrica do meio. Em todas as medidas a temperatura se manteve entre $22 \pm 0,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Na Figura 23 está retratado o comportamento descrito.

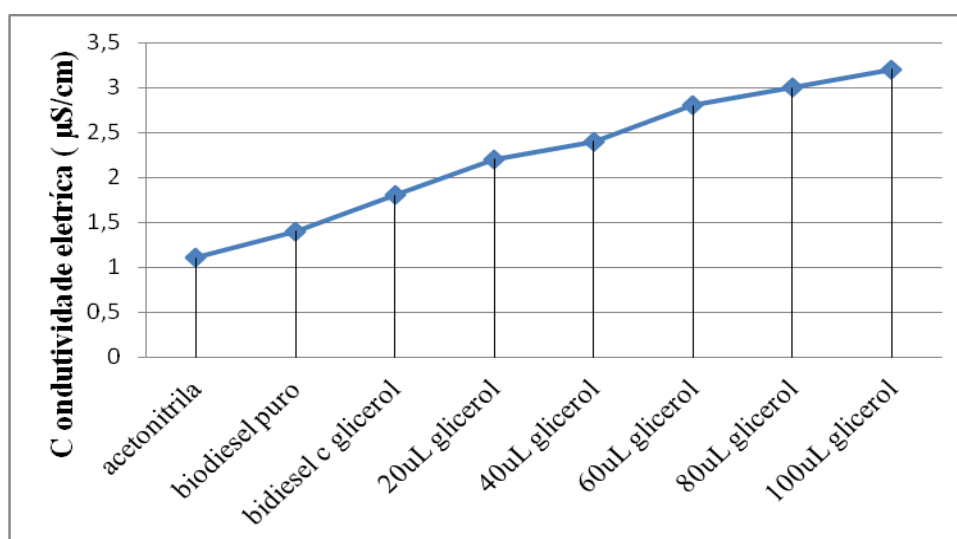


Figura 23 - Relação entre a condutividade elétrica da acetoneitrila cotendo o biodiesel e a sucessivas adições 20, 40, 60 e 80 μL de uma solução de glicerol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Para a construção da curva analítica, onde pretende encontrar a concentração de glicerol na amostra de biodiesel contaminada, primeiro subtraiu-se o valor da condutividade elétrica da acetoneitrila de todos os outros pontos (biodiesel puro, contaminado com glicerol e das adições de glicerol) e depois subtraiu-se o valor de condutividade do biodiesel puro dos demais pontos (biodiesel contaminado com glicerol e as adições de glicerol), de modo que a condutividade elétrica da acetoneitrila e do biodiesel puro não interferisse na condutividade elétricas do glicerol no meio. Assim, na Figura 24 encontra-se a curva analítica relativa a amostra de biodiesel contaminado.

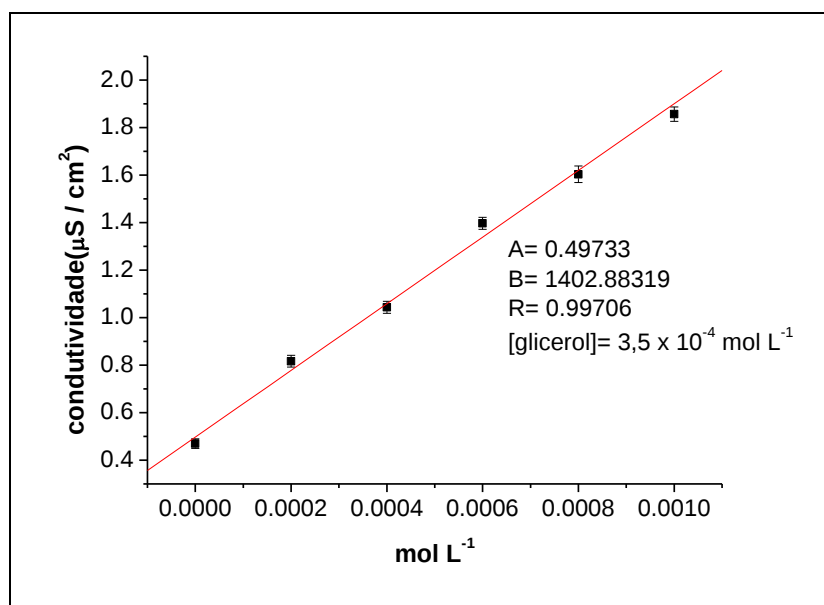


Figura 24 - Curva analítica da amostra de biodiesel (biodiesel contaminado com glicerol) com adições 20, 40, 60 e 80 μL de uma solução de glicerol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

A curva analítica representada pela Figura 24 possui um coeficiente de correlação de 0,997 demonstrando uma excelente linearidade, através dessa curva determinou-se a concentração de glicerol na célula para a amostra de biodiesel contaminada que foi de $3,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Na tabela 5 abaixo, encontra-se o tratamento estatístico para o procedimento aplicado na determinação glicerol em amostras de biodiesel de soja, com $n= 3$ replicatas, considerando-se um nível de confiança de 95 %.

Tabela 5 - Parâmetros obtidos a partir da determinação de glicerol em amostras de biodiesel de soja, por condutividade elétrica.

Parâmetros	Biodiesel soja
X (média)	$3,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$
CV (%)	9,8
Coeficiente de correlação	0,997
μ (95 %)	$3,27 \times 10^{-4} \pm 7,99 \times 10^{-5}$
Recuperação	105%

Os valores de glicerol nas amostras foram calculados a partir dos valores obtidos de coeficiente linear (a) e coeficiente angular (b) na curva analítica (Figura 24). O resultado obtido como média de 3 replicatas foi de $3,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, para as amostras de biodiesel de soja. A partir da recuperação de 105 %, podemos afirmar que o valor de glicerol encontrado está bem próximo do adicionada na amostra de biodiesel de soja. O valor do coeficiente de variação (CV) obtido foi de 9,8 %, esse valor encontra-se baixo, demonstrando uma boa precisão entre os resultados.

5.6. Testes utilizando a célula B em biodiesel de soja por EIE

Utilizando a célula B, que é composta por dois eletrodos de platina com dimensões 1,1 cm de altura e 3 mm de largura, ambos, separados por uma distância de 0,5 cm (célula descrita no item 4.2.1) foram realizados testes preliminares por impedância eletroquímica em amostras de biodiesel de soja puro. Os parâmetros otimizados para essas medidas foram: faixa de frequência 10^6 Hz a $0,01 \text{ Hz}$, tempo de E_{oc} de 20s, amplitude (rms) 15 mV e 10 pontos por década. Na Figura 25 encontra-se o diagrama de Nyquist para o biodiesel de soja, esse resultado demonstra a eficiência da célula eletroquímica usada, pois a resposta obtida foi para um meio altamente resistivo (biodiesel) utilizando frequências baixas como $0,01 \text{ Hz}$, em pequenas amplitudes.

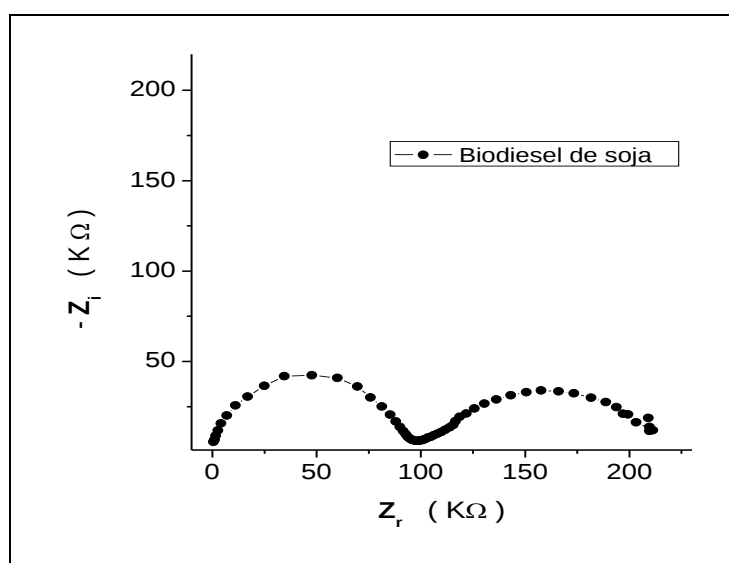


Figura 25 - Diagramas de Nyquist para o biodiesel de soja, utilizando a célula eletroquímica B. Parâmetros: frequência de 10^6 Hz a $0,01 \text{ Hz}$, tempo de E_{oc} = 20 s, amplitude rms 15 mV.

É importante frisar que embora a conformação da célula B permite análise em meios muito resistivos, como o biodiesel. Esses dados só são obtidos quando o sistema eletroquímico encontra-se livre de perturbações externas e com a corrente elétrica livre de oscilações, ou seja uma corrente estável.

6. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos em meio aquoso pela técnica de impedância eletroquímica para o sistema eletroquímico com dois eletrodos dificultam o desenvolvimento de metodologias para determinar o glicerol, já que este apresenta um comportamento de adsorção na superfície dos eletrodos de platina.

Os dados obtidos para meio orgânico utilizando a impedância eletroquímica, geraram informações dos processos químicos ocorridos no meio e na interface eletrodo/solução. Assim, após a otimização de todos os parâmetros operacionais foi possível observar processos de transporte de massa no sistema acetonitrila/ glicerol, fato que caracteriza a impedância de warburg. Além disso, a presença do glicerol no meio favoreceu a diminuição na resistividade, sendo esta proporcional as adições de glicerol. Esse comportamento menos resistivo da acetonitrila na presença do glicerol foi confirmado por medidas de condutividade elétrica, que tiveram um aumento proporcional com as adições do glicerol. Diante desse comportamento apresentado pelo glicerol foi possível desenvolver uma metodologia para a quantificação deste em amostras de biodiesel.

Utilizando a Impedância eletroquímica quantificou-se o analito em estudo (glicerol) em uma amostra de biodiesel interlaboratorial cedida pelo laboratório de combustíveis. Assim relacionando a R_{ct} como a concentração de glicerol construiu-se uma curva analítica com coeficiente de correlação de 0,993, uma concentração média de glicerol de $5,88 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e o CV de 22,4% esse valor de coeficiente de variância elevado possivelmente se deve a instabilidade da corrente elétrica, durante a realização dos experimentos, fato que prejudica a realização dos experimentos e consequentemente a repetitividade dos resultados.

Através de medidas de condutividade elétrica também foi desenvolvida uma metodologia para a quantificação do glicerol. Então utilizando amostra do biodiesel metílico de soja, produzido no laboratório. Construiu-se uma curva analítica relacionando condutividade elétrica com a concentração de glicerol. Assim obteve-se a concentração média de glicerol na amostra que foi de $3,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, coeficiente de correlação de 0,998 e coeficiente de variância de 9,8 % , o baixo valor de CV demonstrando uma boa precisão entre os resultados.

O procedimento proposto para o glicerol em amostras de biodiesel, tanto pela técnica de impedância eletroquímica, como de condutividade elétrica apresentaram bons resultados para a quantificação do analito em estudo.

Todos os teste e metodologias propostas foram realizadas com a célula A, sistema eletroquímico composto por dois eletrodos de platina com áreas de 1cm^2 , e capacidade para 10 mL. A célula B possui uma conformação que permite análise em meios onde a célula A não consegue fornece dados, ou seja em meios mais resistivos. Logo, a célula B foi utilizada na análise do biodiesel metílico de soja puro, gerando bons resultados.

Etapas Futuras:

Assim como etapa futura deste trabalho pretende-se determinar o glicerol em amostras de biodiesel puro utilizando a célula eletroquímica B, sem o uso de solvente ou qualquer outro tratamento analítico nas amostras de biodiesel.

REFERÊNCIAS

- AGARWAL, A. K. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. **Progress in Energy and Combustion Science** v. 33, n. 3, p. 233-271, 2007.
- AKITA, A. H.; FUGIVARA, C. S.; AOKI, I. V.; BENEDETTI, A. V. Using the Electrochemical Impedance Spectroscopy to Characterize Carbon Steel in Biodiesel Medium. **ECS Transactions**. v. 43, n.1, p. 71-77, 2012.
- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP)- Resolução nº. 14, de 11.5.2012 (DOU 20.3.2008). Regulamento Técnico nº 01/ 2008. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 2008
- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP)- Resolução nº. 7, de 19.3.2008 (DOU 18.5.2012). **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 2012
- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP)- Biodiesel: introdução. 2011. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=40787&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1296084306559>>. Acesso em 26 julho. 2011.
- ARRUDA, PV; RODRIGUES, RCLB; FELIPE, MGA. Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica. In: **Revista Analytica**, nº 26, p. 56-62, 2007.
- BENJUMEA, P.; AGUDELO, J.; AGUDELO, A. Basic properties of palm oil biodiesel-diesel blends. **Fuel** 87: 2069-2075, 2008.
- BONDIOLI, P.; BELLA, L. D. An alternative spectrophotometric method for the determination of free glycerol in biodiesel. Weinheim. **Eur. J. Lipid Sci. Technol.**, v. 107, n. 3, p. 153-157, 2005, doi:10.1002/ejlt.200401054
- BONNARDEAUX, J. **Glicerol: Overview**. Departament of Agriculture and Food. Government of Western Australia, 2006.
- BRETT C. M. A., BRETT, A. M. O., Eletrochemistry Principies, Methods e applicatons. Oxford University Press, 1ª edição, 1993.

- BRACHT, F. Métodos de Preparação Industrial de Solventes e Reagentes Químicos. **Revista Virtual de Química**. v.3, n. 1, 2011. Disponível em: <<http://www.uff.br/RVQ/index.php/rvq/article/viewFile/128/156>>. Acesso em: 15/ 02/2013.
- BRASIL. Comissão Executiva Interministerial. Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel – O Programa. 2004-. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br>>. Acesso em: 05 maio. 2011.
- CARVALHO, L. A. **Investigação das propriedades eletroquímicas do sistema $Ti/Ru_{0,3}Ti_{(0,7-x)}Sn_xO_2$ utilizando a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica**, 2004. Dissertação de mestrado, Rio preto, São Paulo, 2004.
- CHUN, H. Z.; BELTRAMINI, J. N.; FAN, Y. X.; LU, G. Q. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. *Chemical Society Reviews*, Australia, v. 37, n. 1, p. 527-549, nov. 2007.
- DEMIRBAS, Ayhan. **Biodiesel: a realistic fuel alternative for diesel engines**. London: Springer-Verlag, 2008.
- DIAS, A. N. **Determinação simultânea de glicerol livre e total, mono-, di e triglicerídeos em biodiesel etílico de girassol, mamona e da mistura de sebo e soja empregando GC-FID**. Dissertação de mestrado. Rio Grande, RS, Brasil, 2010.
- DÍAZ-BALLOTE L.; LÓPEZ-SANSORES J. F.; MALDONADO-LÓPEZ L.; GARFIAS-MESIAS L. F. Corrosion behavior of aluminum exposed to a biodiesel. **Electrochemistry Communications**. v. 11, p. 41-44, 2009.
- FRAZÃO, Érica Vanessa Pereira. **Determinação simultânea de metais em biodiesel (B100), por voltametria de redissolução anódica usando eletrodo de filme de mercúrio em meio alcoólico**. São Luís, 2010. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Maranhão.
- 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.

- GERPEN, J. V. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology** 86: 1097–1107, 2005.
- GIROTTTO, E. M.; PAOLI, M. A.; Transporte de massa em polimeros intrinsecamente condutores: Importância, técnicas e modelos teóricos. **Química nova**, v. 22, n. 3, 1999.
- GOMES, M. C. S.; ARROYO, P. A.; PEREIRA, N. C. Biodiesel production from degummed soybean oil and glycerol removal using ceramic membrane. **Journal of Membrane Science**, v.378, p.453-461, 2011.
- HARRIS, Daniel C. **Análise química quantitativa**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, 2001.
- HOLZLE, L. R. B. **Comportamento eletroquímica do alumínio em mistura etilenoglicol-água efeito da adição de agente quelantes**.2005. Tese (Doutorado em Química). Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2005.
- KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology** v. 86, p. 1059-1070, 2005.
- KUNG, Y.; HSIEH, B. C.; CHENG, T. J.; HUANG, C. K.; CHEN, R. L.C. Impedimetric sensing of the biodiesel contents in diesel fuels with a carbon paste electrode pair. **Fuel**. v.123, p.724-728, 2012.
- LAMERS, P.; McCORMICK, K.; HILBERT, J. A. The emerging liquid biofuel market in Argentina: Implications for domestic demand and international trade. **Energy Policy** 36: 1479–1490, 2008.
- LEITE, F. **Validação em análise química**. Campinas: Átomo, 1996.
- LIDE, David R. (Ed.); **Handbook of Chemistry and Physics**, 89th Edition (Internet Version 2009), CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL. Disponível em: < www.Hbcpnetbase.com> Acesso em:
- LIMA, M. B.; INSAUSTI, M.; DOMINI, C.E.; PISTONESI, M.F.; ARAÚJO, M.C.U.; BAND, B.S.F. Automatized flow-batch method for fluorescent determination of free glycerol in biodiesel samples using on-line extraction. **Talanta** v. 89, p. 21–26, 2012

- LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C. Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos. **Química Nova**. v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.
- LOURENÇO, L. M.; STRADIOTTO, N. R. Determination of free glycerol in biodiesel at a platinum oxide surface using potential cycling technique. **Talanta**, n. 79, p. 92–96, 2009.
- LOUZEIRO H. C., SILVA F. C., MOUZINHO A. M. C., NASCIMENTO A. A., SOUZA A. G., CONCEIÇÃO M. M. Determinação do Teor de Glicerina Livre em Biodiesel por Espectrofotometria do UV-Visível. In: I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2006, Brasília - DF. Artigos Técnicos-científicos, v. 1. p. 286 - 290, 2006
- LUETKMEYER, T.; SANTOS R. M. et al. Analysis of Free and Total Glycerol in Biodiesel Using an Electrochemical Assay Based on a Two-Enzyme Oxygen-Electrode System. **Electroanalysis**, v.22, n. 9, p.995 – 999, 2010.
- LYRA, H.; CARNEIRO, M. T. W. D.; BRANDÃO, G. P.; PESSOA, H. M.; CASTRO, E. V. Determination of Na, K, Ca and Mg in biodiesel samples by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) using microemulsion as sample preparation. **Microchemical Journal** v. 96: p. 80–185, 2010.
- MARINO, C. E. B. **Estudos eletroquímicos sobre os materiais biocompatíveis Ti eTi6Al4V**. Tese (Doutorado em Ciências) – Departamento de Química, Universidade Federal São Carlos, São Carlos, SP, 2001.
- MARTINIANO, Lorena de Carvalho. **Validação de um método para determinação de metais em microemulsões de combustíveis por voltametria de redissolução**. 2009. Tese (Doutorado em Química Analítica), Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.
- MARUTA, A. H.; PAIXÃO, T. R. L. C. Flow injection analysis of free glycerol in biodiesel using a copper electrode as an amperometric detector. **Fuel**, v. 91, n. 1, p. 187-191, 2012.
- MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. **Análise química quantitativa**. VOGEL. 6 ed., Londres: LTC, 2000.
- MILLER & MILLER. **Statistics and chemometrics for analytical chemistry**. 4. ed., Prentice Hall, 2000.

- MITTELBACH, M. Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: specifications and quality control of biodiesel. **Bioresource Technology**, New York, v. 56, n. 1, p. 7-11, Apr. 1996. doi:10.1016/0960-8524(95)00172-7.
- MORRISON, L. R. Glycerol. In: KIRK, R. E.; OTHMER, D. F. **Kirk-Othmer: encyclopedia of chemical technology**. New York: Wiley, 2000. doi:10.1002/0471238961.0712250313151818.a01.
- MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. X. ; GONÇALVES, V. L. C.. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 639-648, mar. 2009.
- NEHER, A. et al. **Process for the production of acrolein**. USPTO Patent Full. Patent nº 5,387,720, 1995.
- OLIVEIRA, A. P.; GOMES NETO J. A.; MORAES M.; LIMA E. C. Simultaneous determination of Al, As, Cu, Fe, Mn and Ni in fuel ethanol by GFAAS. **Atomic Spectroscopy**. v. 23,p. 39-43, 2002.
- OOI, T. L.; YONG, K. C; HAZIMAH, A. H; DZULKEFLY, K; WAN YUNUS, W. M. Z. Glycerol Residue – A Rich Source of Glycerol and Medium Chain Fatty Acids. **Journal of Oleo Science**, v. 53, nº1, p.29-33, 2004.
- PETERSON, C. L.; HUSTRULID, T. Carbon cycle for rapeseed oil biodiesel fuels. **Biomass and Bioenergy**. v. 14, p. 91-101, 1998.
- PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P. de; ANDRADE, J. B. Biodiesel: An Overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society** 16: 1313-1330, 2005.
- PINZI, S.; ALONSO, F.; OLMO, J. G.; DORADO M. P. Near infrared reflectance spectroscopy and multivariate analysis to monitor reaction products during biodiesel production. **Fuel**, In Press, Corrected Proof, Available online 21, 2011.
- POUSA, G. P. A. G.; SANTOS A. L. F.; SUAREZ P. A. Z. History and policy of biodiesel in Brazil. **Energy Policy** 35: 5393-5398, 2007.

- QUEIROZ, D. P. **SENSORES DE FILMES FINOS PARA AVALIAÇÃO DE ETANOL COMBUSTÍVEL**. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais), Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente, SP, 2009.
- 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**. v. 100, p. 261–268, 2009.
- RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.
- RIBEIRO, M. S.; ROCHA, F. R. P. A single-phase spectrophotometric procedure for in situ analysis of free glycerol in biodiesel. **Microchemical Journal**. v. 106, p. 23-26, 2013.
- ROBIN, A. Corrosion behavior of niobium in sodium hydroxide solutions. **Journal of Applied Electrochemistry**. v. 34, n. 6. p. 623-629, 2004
- ROTHSCHILD, Z. (Org.). **Princípios físico-químicos em farmácia**. Tradução Adolfo Max Rothschild et al. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003. Disponível em: http://books.google.com.br/books?id=fZKR_aGAEAoC&printsec=frontcover&hl=pt-BR#v=onepage&q&f=false. Acesso em 19 de fevereiro de 2013.
- Santos, J. C. P. **Caracterização de melaninas sintetizadas por oxidação química e eletroquímica da [3-(3,4-dihidroxifenil)-]alanina**. 2005. Dissertação (mestrado em Química) - Universidade Federal do Paraná, 2005.
- SARIN, A.; ARORA, R.; SINGH, N. P.; SHARMA, M.; MALHOTRA, R. K. Influence of metal contaminants on oxidation stability of Jatropha biodiesel. **Energy**. v. 34, p. 1271–1275, 2009
- SHARMA, Y. C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S. N. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. **Fuel**, v. 87, p. 2355-2373; 2008.
- SILVA, A. G. S. G. **Estudo do comportamento eletroquímico do nióbio sob carregamentos e descarregamento de hidrogênio**. Dissertação de Mestrado, Curitiba, 2007.

SILVA, C.E.B. **Efeito de solvente no espectro de absorção da 5-fluorouracil. Análise de diferentes procedimentos teóricos**. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciências)- Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

SILVA, Y. P. **Estudo da estabilidade oxidativa de biodiesel empregando técnicas Eletroquímicas e efeito das condições e tempo de estocagem em aço carbono**. Dissertação (mestrado em química), Porto Alegre, 2009.

SILVEIRA, E. L. C.; CALAND, L. B.; TUBINO, M.; **Molecular absorption** v. 90, p. 1-4, 2011.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5 ed., Porto Alegre: Bookman, 2002.

TATIELLI, G. G. BARBOSA, T. G.G.; RICHTER, E. M.; MUÑOZ, R. A. A. Flow-Injection Pulsed-Amperometric determination of free glycerol in biodiesel at a gold electrode. **Electroanalysis**. v. 24, n. 5, p. 1160-1163, 2012.

VALDEZ, H. C.; AMADO, R. S.; SOUZA, F. C.; D'ELIA, E. Determinação de glicerol livre e total em amostras de biodiesel por método enzimático com detecção colorimétrica. **Química Nova**, v. 35, n. 3, p. 601-607, 2012.

VASCONCELOS, Y. Subproduto do biodiesel pode ser usado para suprimir poeira de vagões de minério. **Pesquisa FAPESP**. ed. 196, junho, 2012. Disponível em: <<http://revistapesquisa.fapesp.br/2012/06/14/residuos-bem-vindos/>> Acesso em: 15/02/2013.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas de Corrosão**; Edusp, 2003