

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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**COMPARAÇÃO DE SENSORES ELETROQUÍMICOS PARA DETERMINAÇÃO DE  
ENXOFRE EM BIODIESEL**

HELMARA DINIZ COSTA

São Luís - MA

2013

HELMARA DINIZ COSTA

**COMPARAÇÃO DE SENSORES ELETROQUÍMICOS PARA DETERMINAÇÃO DE  
ENXOFRE EM BIODIESEL**

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Analítica.

*Orientador: Prof. Dr. Edmar Pereira Marques*

Co-orientadora: *Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Aldaléa L. Brandes Marques*

São Luís - MA

2013

Costa, Helmara Diniz.

Comparação de sensores eletroquímicos para determinação de enxofre em biodiesel/ Helmara Diniz Costa – São Luís, 2013.

73 f.

Impresso por computador (fotocópia).

Orientador: Edmar Pereira Marques.

Co-orientadora: Aldaléa L. Brandes Marques.

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

1. Eletroquímica - enxofre. 2. Biodiesel. 3. Carbono vítreo. I. Título.

CDU 544.557: 543.632.461

**Título: "Comparação de sensores eletroquímicos para determinação de enxofre em biodiesel"**

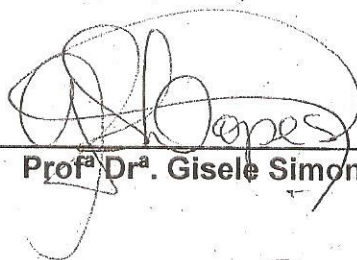
***Helmara Diniz Costa***  
**Aprovado em 06 de junho de 2013**

**BANCA EXAMINADORA:**



---

**Prof. Dr. Edmar Pereira Marques (Orientador UFMA)**



---

**Prof.ª Dr.ª Gisele Simone Lopes (DEQUI-UFC)**



---

**Prof.ª Dr.ª Sirlane Aparecida de Abreu Santana (UFMA)**

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

Com muito amor e gratidão, eu dedico.

## **AGRADECIMENTOS**

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

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

Aos colegas e amigos do LPQA, pelo incentivo, apoio, conselhos e pelos momentos de descontração ao longo deste período em que trabalhamos juntos. Um agradecimento especial aos amigos, Joseany, Verônica, Alex, Paulina, Sakae e Wendell por toda ajuda com minhas duvidas, e por estarem sempre presentes quando precisei.

À amiga, Deracilde, que conheci ao longo dessa trajetória, pessoa admirável e batalhadora, que tem me presenteado com seu companheirismo, amizade e confiança.

A todos os alunos, colaboradores e professores do LPQA e LPQAP que colaboraram direta ou indiretamente no desenvolvimento deste trabalho. Em especial à Conceição pelas conversas e incentivos sempre que precisei.

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

À Joseany, uma amiga de todas as horas, por ter me ajudado com este trabalho, agradeço pelo seu tempo disponível, dedicação e por sua amizade.

Às minhas irmãs, Vanessa e Jessica, grandes amigas, pela ajuda e incentivo, agradeço por aguentarem meus momentos de stress e ainda assim sempre estarem ao meu lado, não posso esquecer-me dos cunhados, Andderson e Osvaldo e da minha prima Larissa.

Ao CNPQ pela concessão da bolsa e pelo incentivo à pesquisa.

Às duas pessoas fortes, lutadoras, completas, maravilhosas e fundamentais para minha existência, pai e mãe, vocês são o alicerce da minha vida, os principais responsáveis por estar aqui e completando mais uma fase da minha vida.

Ao meu marido, Fabio Viégas, por sua amizade, amor, companheirismo, compreensão, dedicação e por sempre acreditar que vou conseguir alcançar meus objetivos.

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

***“Ser sábio não é simplesmente aprender com os olhos e observar com o coração, pois aquele que aprende também ensina e aquele que observa também sente... Ser sábio é saber cultivar entre todas as coisas o desejo sucessivo de aprender e ensinar, observar e sentir; Nenhum sábio sabe demais! E nenhum homem sabe de menos, a menos que o egoísmo seja o seu desejo e a ignorância seja o seu vício.”***

***Aucenir Gouveia***



## **PROJETO DE PESQUISA AO QUAL ESTA DISSERTAÇÃO É VINCULADA:**

### **DADOS DA DISSERTAÇÃO:**

**Título:** Comparação de Sensores para Determinação de Enxofre em Biodiesel.

**Autora (Aluna de Mestrado da UFMA):** Helmara Diniz Costa.

**Orientador:** Edmar Pereira Marques.

**Coorientadora:** Aldaléa Lopes Brandes Marques

### **DADOS DOS PROJETOS:**

#### **(1) Projeto PETROBRAS**

**Título do Projeto:** Estudo de Metodologias Eletroanalíticas aplicadas à determinação de metais 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.

## **TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS E EVENTOS**

1. Apresentação de Pôster / Painel no (a) ENQUIMA- Encontro de Química do Maranhão: Ensino, Pesquisa & Desenvolvimento em Química, 2012. (Encontro). “Estudo sobre um Procedimento Voltamétrico para Determinação de Enxofre Utilizando Filme de Bismuto”.
2. Apresentação de Pôster / Painel no (a) ENQUIMA- Encontro de Química do Maranhão: Ensino, Pesquisa & Desenvolvimento em Química, 2012. (Encontro). “O uso de nanopartículas bimetalicas na reação de oxidação de etanol”.
3. Apresentação de Pôster / Painel no (a) SIBEE- XIX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2013. “Comparação de Sensores Eletroquímicos para Determinação de Enxofre”.
4. Apresentação de Pôster / Painel no (a) SIBEE- XIX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2013. “Filme de Bismuto sobre eletrodo de poliuretana-SBA15 não funcionalizada na determinação de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  em Etanol”.

## RESUMO

O controle da poluição ambiental tem exigido, cada vez mais, a determinação de enxofre em uma variedade de matrizes. Diferentes métodos analíticos têm sido desenvolvidos para determinação deste analito em biodiesel, empregando várias técnicas, que vão desde a análise cromatográfica aos métodos espectroanalíticos. No presente trabalho são apresentados os resultados da avaliação de diferentes sensores eletroquímicos para determinação de enxofre em Biodiesel, utilizando a técnica voltamétrica de redissolução catódica no modo onda quadrada (VRC/SW) tendo como eletrólito suporte uma solução de acetato de sódio ( $1,4 \text{ mol.L}^{-1}$ ) e ácido acético ( $0,33 \text{ mol.L}^{-1}$ ), em metanol/2-propanol. Foram avaliados três sensores (filme de bismuto e filme de mercúrio na superfície de carbono vítreo, e eletrodo sólido de amálgama de prata dentária) na determinação de enxofre, sendo observado que o eletrodo de filme de mercúrio (EFM) apresentou os melhores resultados relacionados ao comportamento eletroquímico na definição do pico de redução. Portanto, o EFM foi o sensor escolhido para aplicação na amostra de biodiesel. A determinação do analito em Biodiesel foi realizada adicionando-se  $70 \mu\text{L}$  de Biodiesel de Soja e Sebo (01/2012, interlaboratorial) tratado com TMAH, adicionando, posteriormente, alíquotas de padrão de enxofre. O método apresentou uma boa linearidade (0,998), determinando-se assim uma concentração média de enxofre de  $3,687 \times 10^{-7} \pm 6,857 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ , a um intervalo de confiança de 95%, para um limite de detecção de  $3,294 \times 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$  e limite de quantificação de  $1,098 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$ , o que demonstra uma boa sensibilidade da técnica. Além disso, avaliou-se o estudo sem tratamento da amostra, na qual obteve-se LD de  $6,54 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$ . O presente método foi comparado com os resultados de um estudo interlaboratorial (ANP 01/2012) da mesma amostra, utilizando o *Teste-t de Student*, verificando que o método proposto e os métodos oficiais (EN ISO 20846; EN ISO 20884) são estatisticamente equivalentes a um nível de confiança de 95%, demonstrando assim a viabilidade do método.

Palavras-chave: Voltametria de Redissolução Catódica no Modo Onda Quadrada; Carbono Vítreo; Filme de Bismuto; Eletrodo de amálgama de prata dentária; TMAH; Biodiesel.

## ABSTRACT

Due to the implementation of more restricted environmental regulation laws, the control of pollution agent such as sulfur compounds has provides the development of new analytic methodologies for its quantification on different matrices, including biodiesel fuel. Thus, this work aims to compare three different sensors - film bismuth and mercury film on the surface of a glassy carbon electrode and solid silver amalgam (dental) - for the determination of sulfur in biodiesel, by means of stripping voltammetric cathodic square wave mode (VRC/SW) as supporting electrolyte with a solution of sodium acetate ( $1,4 \text{ mol.L}^{-1}$ ) and acetic acid ( $0,33 \text{ mol.L}^{-1}$ ) in metanol/2-propanol. In general, the mercury film electrode (MFE) has presented the best electrochemical behavior to the definition of peak reduction, being then selected as standard electrode to the measurements. The sulfur quantization on biodiesel samples was performed by adding  $70 \text{ }\mu\text{L}$  of soybean biodiesel and tallow fatty with TMAH, adding later, aliquots of standard sulfur. The method showed good linearity (0.998), suggesting an average sulfur concentration of  $6,870 \times 10^{-7} (\pm 6,857 \times 10^{-8}) \text{ mol.L}^{-1}$ , within a confidence interval of 95%, to a limit of detection  $3,294 \times 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$  and quantification limit of  $1,098 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$ . Besides, for the untreated sample, the experimental has provided a LD of  $6,54 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$ . Finally the proposed method has been compared with the results of a collaborative study (ANP 01/2012) of the same sample using the *Teste-t de Student*, verifying that the proposed method and official methods (EN ISO 20846, EN ISO 20884) are statistically equivalent to a confidence level of 95%, thereby demonstrating the feasibility of the method.

**Keywords:** Cathodic stripping voltammetry Square Wave Mode; Glassy Carbon; Film Bismuth; electrode silver amalgam (dental); TMAH; Biodiesel.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - (a) cápsula de amálgama dentária; (b) representação gráfica do eletrodo e (c) amalgamador. ....39
- Figura 2** - Voltamograma da formação do EFBi em solução tampão acetato 0,1 mol.L<sup>-1</sup> (pH 4,5) contendo 6 mg.L<sup>-1</sup> de Bi<sup>3+</sup>, utilizando VRAPD.....45
- Figura 3** - (A) Resposta voltamétrica do EFBi para enxofre, no modo VOQ, em solução de acetato de sódio 1,4 mol.L<sup>-1</sup> e ácido acético em metanol. (B) curva analítica para o analito. ....46
- Figura 4** - (A) Resposta voltamétrica do Ag-SAE dentário para enxofre, no modo VOQ, em solução de acetato de sódio 1,4 mol.L<sup>-1</sup> e ácido acético em metanol. (B) curva analítica para o analito.....47
- Figura 5** - (A) Resposta voltamétrica com eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de Mercúrio para determinação de Enxofre, no modo VOQ, em solução de acetato de sódio 1,4 mol.L<sup>-1</sup> e ácido acético em metanol. (B) curva analítica para o analito.....49
- Figura 6** – Resposta voltamétrica com EFM para determinação de enxofre, no modo VOQ, em solução de acetato de sódio 1,4 mol.L<sup>-1</sup> e ácido acético em metanol (A) determinação de enxofre sem e com EFM. (B) adição de  $2,22 \times 10^{-7}$  mol.L<sup>-1</sup> de enxofre. ....50
- Figura 7** - Estudo do pH da solução para a determinação de Enxofre, utilizando VOQ. Condições experimentais: Eletrólito suporte: 10,0 mL da solução de acetato de sódio (1,4 mol.L<sup>-1</sup>) e ácido acético em metanol pH = 5; 6; 6,5; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0; e 11,0 + 100 µL de Enxofre  $5 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> . ....52

**Figura 8** - (A) Estudo do potencial de deposição e (B) Estudo do tempo de deposição para a determinação de Enxofre, utilizando VOQ. Condições experimentais: Eletrólito suporte: 10,0 mL da solução de acetato de sódio ( $1,4 \text{ mol.L}^{-1}$ ) e ácido acético em metanol, pH = 6,5.....53

**Figura 9** - (A) Estudo da amplitude de pulso e (B) Estudo da frequência para a determinação de Enxofre, utilizando VOQ; Condições experimentais: Eletrólito suporte: 10,0 mL da solução de acetato de sódio ( $1,4 \text{ mol.L}^{-1}$ ) e ácido acético em metanol (pH = 6,5) + 50  $\mu\text{L}$  de Enxofre em heptano  $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; (A) Amp = 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 mV; (B) Freq = 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 Hz.....55

**Figura 10** – (A) Estudo do  $\Delta$  escada para a determinação de enxofre, utilizando VOQ; Condições experimentais: eletrólito suporte: 10,0 mL da solução de acetato de sódio  $1,4 \text{ mol.L}^{-1}$  e ácido acético em metanol, + 50  $\mu\text{L}$  de Enxofre em heptano  $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; Amp = 90 mV; Freq = 90 Hz e  $\Delta$  escada = 5, 10, 15 e 20 mV; E = -100 mV; t = 5 s. (B) voltamogramas do estudo. ....56

**Figura 11** - (A) Resposta voltamétrica para Enxofre, utilizando VOQ em amostras de Biodiesel, tratada com TMAH, sobre o eletrodo de EFM. Condições Experimentais: 10,0 mL da solução de acetato de sódio  $1,4 \text{ mol.L}^{-1}$  e ácido acético em metanol + 70  $\mu\text{L}$  de amostra. E = -100 mV; t = 50 s; Amp = 90 mV; Freq = 90 mV;  $\Delta$  escada = 5 mV. (B) curva analítica para Enxofre.....57

**Figura 12** - (A) Resposta voltamétrica para enxofre, utilizando VOQ em amostras de biodiesel, tratada com TMAH, sobre o eletrodo de EFM. Condições experimentais: 10,0 mL da solução de acetato de sódio ( $1,4 \text{ mol.L}^{-1}$ ) e ácido acético em metanol + adições sucessivas da amostra. E = -100 mV; t = 50 s; Amp = 90 mV; Freq = 90 mV;  $\Delta$  escada = 5 mV. (B) curva analítica para enxofre em biodiesel. ....58

**Figura 13** - (A) Resposta voltamétrica com eletrodo de carbono vítreo modificado com EFM para determinação de enxofre, no modo VOQ, em solução de acetato de sódio  $1,4 \text{ mol.L}^{-1}$  e ácido acético em 2-propanol. (B) curva analítica para o analito..60

**Figura 14 –** (A) Resposta voltamétrica para enxofre, utilizando VOQ em amostras de Biodiesel, sobre o eletrodo de EFM. Condições Experimentais: 10,0 mL da solução de acetato de sódio  $1,4 \text{ mol.L}^{-1}$  e ácido acético em *2-propanol* + adições sucessivas da amostra.  $E = -400 \text{ mV}$ ;  $t = 110 \text{ s}$ ;  $Amp = 90 \text{ mV}$ ;  $Freq = 50 \text{ mV}$ ;  $\Delta \text{escada} = 5 \text{ mV}$ . (B) curva analítica para enxofre em Biodiesel. ....61

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                                                        |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tabela 1</b> - Estudo de determinação de enxofre por técnicas eletroquímicas.....                                                                                                   | 29 |
| <b>Tabela 2</b> - Estudo para a escolha do método de preparo da amostra para a análise de Enxofre. ....                                                                                | 41 |
| <b>Tabela 3</b> - Condições eletroquímicas para a determinação de enxofre, por voltametria de redissolução anódica no modo onda quadrada. ....                                         | 42 |
| <b>Tabela 4</b> - Parâmetros eletroquímicos para a formação do EFBi por VRAPD. ....                                                                                                    | 44 |
| <b>Tabela 5</b> - Parâmetros de mérito para os diferentes níveis de concentração em curvas analíticas na determinação de enxofre. ....                                                 | 46 |
| <b>Tabela 6</b> - Parâmetros experimentais referentes à deposição de $\text{Hg}^{2+}$ para obtenção de EFM.....                                                                        | 48 |
| <b>Tabela 7</b> - Parâmetros de mérito obtidos a partir da determinação de enxofre em amostra de biodiesel pela VOQ.....                                                               | 62 |
| <b>Tabela 8</b> - Comparação estatística entre a técnica VRC/OQ e a oficial para determinação de enxofre em amostra de biodiesel (valor de $t_{\text{tab}}$ com 95% de confiança)..... | 63 |



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas

Ag-SAE: Eletrodo sólido de amalgama de prata

ANP: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ASTM: American Society for Testing and Materials

CEN: Comité Européen de Normalisation"

CV: Coeficiente de variação

DP: Diferencial de pulso

DPP: Polarografia de pulso diferencial

EFBi: Eletrodo de filme de Bismuto

EFM: Eletrodo de filme de Mercúrio

EU: União Européia (Union European)

HC: Hidrocarbonetos

IC: Cromatografia de íons

ICP OES: Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (Inductively coupled plasma optical emission spectrometry)

ICP-MS: Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (Inductively coupled plasma mass spectrometry)

LD: Limite de detecção

LQ: Limite de quantificação

MP: Materiais particulados

SAM: Método gravimétrico de adição padrão

OQ: Onda quadrada

TMAH: Hidróxido de Tetrametilamônio (Tetramethylammonium hydroxide)

UME: Ultramicroeletrodo

VC: Voltametria cíclica

VRA/PD: Voltametria de redissolução anódica no modo pulso diferencial

VRC/PD: Voltametria de redissolução catódica de pulso diferencial

VRC/OQ: Voltametria de redissolução catódica no modo onda quadrada

VRC: Voltametria de redissolução anódica

WDXRF: Espectroscopia de fluorescência de Raios-X de comprimento de onda dispersiva

## SUMÁRIO

|                                                                           |            |
|---------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>RESUMO .....</b>                                                       | <b>i</b>   |
| <b>ABSTRACT.....</b>                                                      | <b>ii</b>  |
| <b>LISTA DE FIGURAS .....</b>                                             | <b>iii</b> |
| <b>LISTA DE TABELAS .....</b>                                             | <b>vi</b>  |
| <b>LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....</b>                               | <b>vii</b> |
| <b>1 INTRODUÇÃO .....</b>                                                 | <b>18</b>  |
| <b>2 REVISÃO DA LITERATURA .....</b>                                      | <b>20</b>  |
| 2.1 Biodiesel .....                                                       | 20         |
| 2.2 A presença de enxofre em matrizes diversas.....                       | 20         |
| 2.3 Metodologias para determinação de enxofre em diversas matrizes .....  | 22         |
| 2.4 Metodologias para determinação de enxofre em biodiesel.....           | 24         |
| 2.5 Preparo da Amostra .....                                              | 26         |
| 2.6 Voltametria.....                                                      | 27         |
| 2.6.1 Voltametria de redissolução catódica (VRC) .....                    | 27         |
| 2.6.2 Voltametria de onda quadrada (VOQ) .....                            | 28         |
| 2.7 Estudo exploratório para determinação de enxofre em combustíveis..... | 29         |
| 2.8 Eletrodo de filme de bismuto .....                                    | 30         |
| 2.9 Eletrodo de amálgama de prata dentária .....                          | 30         |
| 2.10 Eletrodo de filme de mercúrio.....                                   | 31         |
| 2.11 Validações da metodologia proposta.....                              | 32         |
| 2.11.1 Linearidade.....                                                   | 32         |
| 2.11.2 Sensibilidade .....                                                | 32         |
| 2.11.3 Precisão .....                                                     | 33         |
| 2.11.4 Limite de detecção .....                                           | 34         |
| 2.11.5 Limite de quantificação.....                                       | 34         |
| 2.11.6 Exatidão .....                                                     | 35         |
| <b>3 OBJETIVOS.....</b>                                                   | <b>36</b>  |
| 3.1 Objetivos específicos.....                                            | 36         |
| <b>4 PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS .....</b>                                   | <b>37</b>  |
| 4.1 Instrumentação.....                                                   | 37         |
| 4.2 Materiais, reagentes e soluções. ....                                 | 37         |
| 4.3 Limpeza-dos materiais .....                                           | 38         |

|                                                                                                            |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>4.4 Sensores eletroquímicos utilizados .....</b>                                                        | <b>38</b> |
| 4.4.1 Filme de bismuto .....                                                                               | 39        |
| 4.4.2 Eletrodo de amálgama dentária .....                                                                  | 39        |
| 4.4.3 Filme de mercúrio.....                                                                               | 40        |
| <b>4.5 Avaliação do procedimento de preparo de amostras para determinação de enxofre em biodiesel.....</b> | <b>40</b> |
| <b>4.6 Procedimento de Análise em Biodiesel.....</b>                                                       | <b>41</b> |
| <b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>                                                                      | <b>43</b> |
| <b>5.1 Escolha do eletrólito suporte .....</b>                                                             | <b>43</b> |
| <b>5.2 Comparações de Sensores eletroquímicos na determinação de enxofre....</b>                           | <b>43</b> |
| 5.2.1 Filme de Bismuto.....                                                                                | 43        |
| 5.2.2 Eletrodo sólido de amálgama de prata.....                                                            | 47        |
| <b>5.3 Desenvolvimento de metodologia para determinação de enxofre em biodiesel por VOQ .....</b>          | <b>50</b> |
| 5.3.1 Estudos preliminares: determinação de Enxofre .....                                                  | 50        |
| 5.3.2 Estudo do pH aparente.....                                                                           | 51        |
| 5.3.3 Estudo do Potencial e Tempo de deposição .....                                                       | 52        |
| 5.3.4 Estudo da amplitude de pulso, frequência.....                                                        | 54        |
| 5.3.5 Estudo do $\Delta$ escada . .....                                                                    | 55        |
| <b>5.4 Aplicação analítica .....</b>                                                                       | <b>56</b> |
| 5.4.1 Determinação de enxofre em biodiesel tratado com TMAH .....                                          | 56        |
| 5.4.2 Determinação de enxofre em biodiesel sem tratamento .....                                            | 59        |
| <b>5.5 Verificação da exatidão através do <i>Teste-t de Student</i>.....</b>                               | <b>63</b> |
| <b>6 CONCLUSÃO .....</b>                                                                                   | <b>64</b> |
| <b>REFERÊNCIAS.....</b>                                                                                    | <b>66</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

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

Biodiesel é definido como um combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico nº 4/2012, parte integrante da Resolução ANP nº 14.

Apresenta vantagens sobre o diesel de petróleo, pois não é tóxico e é proveniente de fontes renováveis, além da melhor qualidade das emissões durante o processo de combustão. Proporciona maior lubricidade que o diesel mineral, logo, tem-se observado redução no desgaste das partes móveis do motor. Apresenta maior eficiência de queima, reduzindo significativamente a deposição de resíduos nas partes internas do motor (LÔBO; FERREIRA, 2009).

O Brasil, acompanhando o movimento mundial de iniciativas favoráveis ao combate do efeito estufa, lançou em dezembro de 2004 o Programa de Produção e Uso do Biodiesel e introduziu, a partir de janeiro de 2005, o biodiesel na matriz energética nacional, estabelecendo percentuais mínimos de mistura de biodiesel ao diesel (MOURA *et al.*, 2009). A partir de 1º de janeiro de 2010 o teor de biodiesel a ser adicionado ao óleo diesel passou a ser de 5%, em volume.

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

Para garantir a qualidade do biodiesel é necessário estabelecer padrões de qualidade com o objetivo de fixar teores limites dos contaminantes que não venham prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho, a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio (LÔBO; FERREIRA, 2009).

A determinação das características do biodiesel deverá ser feita mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais da "American Society for Testing and Materials" (ASTM), da "International Organization for Standardization" (ISO) e do "Comité Européen de Normalisation" (CEN).

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

A determinação de enxofre, dentre outros parâmetros, é importante para assegurar o desempenho adequado dos combustíveis. Contudo, a literatura oferece poucos trabalhos sobre o estudo de enxofre em Biodiesel. O presente trabalho visa desenvolver um método eletroquímico alternativo na determinação de enxofre em biodiesel utilizando a técnica de voltametria de redissolução catódica no modo onda quadrada, avaliando-se alguns sensores eletroquímicos.

## **2 REVISÃO DA LITERATURA**

### **2.1 Biodiesel**

A mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, conhecida hoje como biodiesel, pode ser obtida pela transesterificação de triacilglicerídeos com metanol ou etanol. O biodiesel pode, ainda, ser obtido pela esterificação de ácidos graxos com metanol ou etanol (SUAREZ; MENEGHETTI, 2007).

A combustão do biodiesel resulta em menos emissões de monóxido de carbono, hidrocarbonetos (HC) e materiais particulados (MP) 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 CO<sub>2</sub> 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; HUSTRULID, 1998).

O biodiesel pode ser misturado, em diversas proporções, com diesel 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, e essencialmente requer pouca ou nenhuma modificação no motor, pois possui propriedades similares ao diesel (AGARWAL, 2007; BENJUMEA *et al.*, 2008). As emissões de gases são menores e substitui alguns dos lubrificantes perdidos na remoção de enxofre cumprindo os regulamentos do novo combustível diesel. Os limites permitidos de enxofre no diesel convencional foram reduzido de 500 ppm para menos de 15 ppm nos Estados Unidos da América e menos de 10 ppm na Alemanha e outros países da Comunidade Europeia.

### **2.2 A presença de enxofre em matrizes diversas**

O controle da poluição ambiental tem exigido cada vez mais a determinação de enxofre em uma variedade de matrizes. Através de fontes industriais sulfetos podem ser descarregados nos sistemas aquáticos. Também são produzidos no

próprio ambiente aquático por microrganismos através do ciclo de enxofre (MARTINS *et al.*, 2003a). A água de caldeira também pode conter enxofre na forma orgânica, como sulfonatos e sulfatos originários de detergentes (GRONDELLE *et al.*, 1977). No ramo alimentício, estudos (VASQUEZ-LANDAUVERDE *et al.*, 2006; MESTES; *et al.*, 1997; MESTES *et al.*, 1999; BURBANK; QIAN, 2005) destes compostos são de suma importância devido à aceitação dos consumidores no que se refere aos odores característicos que alguns compostos, como o sulfeto e tióis, podem apresentar.

Dias *et al.*, 2010 determinaram compostos de enxofre de baixo peso molecular no fluxo de fluidos hidrotermais com eletrodo de gota de mercúrio utilizando voltametria de redissolução de pulso diferencial. Foram analisados ,simultaneamente, sulfureto de hidrogênio, metanotiol e propanotiol em amostras que sem etanotiol. Na presença de etanotiol, os sulfuretos orgânicos foram determinados sem especiação. Os limites de detecção variando entre 0,1 - 1,1 mmol.L<sup>-1</sup> foram calculados. A aplicação em amostras de fluidos reais de fontes hidrotermais teve recuperação de 86,9% (R-SH) a 115,3% (H<sub>2</sub>S).

Os produtos derivados do enxofre são bastante danosos ao meio ambiente, ao motor e seus pertences. Depreende-se que o biodiesel é um combustível limpo, enquanto o diesel, possuindo enxofre, danifica a flora, a fauna, o homem e o motor (PARENTE, 2003).

O enxofre é indesejável em qualquer combustível devido á ação corrosiva de seus compostos e a formação de gases tóxicos que ocorre durante a combustão do produto (KNOTHE, 2006). É um típico veneno de catalisadores e, portanto, afeta os conversores catalíticos. A presença de enxofre no diesel também gera emissão de material particulado, danos à saúde e à corrosão de partes do motor, atribuída aos ácidos sulfúricos e sulfônicos formados durante a oxidação do combustível. O diesel com baixo teor de enxofre apresenta perda de lubricidade devido à remoção de compostos de nitrogênio e de oxigênio durante o processo de dessulfurização.

O biodiesel, no entanto, possui quantidades muito baixas de enxofre e excelente lubricidade, portanto pode atuar como aditivo para correção da lubricidade do diesel. A norma EN 14214 estabelece o valor máximo de enxofre no biodiesel em 10 mg.kg<sup>-1</sup> (2,65 x 10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>), com determinação através da espectrometria de

fluorescência molecular (método EN ISO 20846) ou através de fluorescência de raios-X dispersivo em comprimento de onda (método ISO 20884). A norma ASTM D6751 estabelece através do método D5453, por fluorescência molecular, o valor máximo de 0,05 %. A RANP 07/08 limitava a quantidade de enxofre em 50 mg.kg<sup>-1</sup>, podendo ser determinado por quaisquer dos métodos descritos acima (LÔBO *et al.*, 2009). O teor de enxofre em biodiesel varia, aproximadamente, de 0,2 (5,30 x 10<sup>-6</sup> mol.L<sup>-1</sup>) a 25 mg.kg<sup>-1</sup> (6,64 x 10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>), dependendo da matéria-prima e do fornecedor (BARKER, 2008).

### 2.3 Metodologias para determinação de enxofre em diversas matrizes

Diversos trabalhos têm sido realizados para determinar enxofre, espécies sulfuradas e seus compostos em derivados de petróleo.

ALEIXO *et al.*, 1988, desenvolveu um método analítico para análise de enxofre orgânico e elementar em amostras de etanol baseado na determinação de sulfeto por voltametria de redissolução catódica de pulso diferencial (VRCPD) utilizando eletrodo de gota pendente de mercúrio. O método foi aplicado em amostras de etanol com concentrações 15 ppb (3,68 x 10<sup>-7</sup> mol.L<sup>-1</sup>) e inferiores a 20 ppm (6,24 x 10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>), com uma estimativa do desvio padrão relativo na faixa de 5 a 10%.

KALAL *et al.*, 2000, determinaram enxofre elementar e sulfeto de hidrogênio em subníveis de ppm, em petróleo e seus destilados. Fizeram uma extração preliminar de espécies da amostra, que foram então detectadas por polarografia de pulso diferencial (DPP) e voltametria de onda quadrada (VOQ) em eletrodo gotejante de mercúrio e eletrodos de gota pendente de mercúrio, respectivamente.

KARIUKI *et. al.* 2001, verificaram polissulfuretos iônicos em um tampão de carbonato aquoso (pH 9,5) usando polarografia de pulso diferencial (DPP), em combinação com um eletrodo de gota de mercúrio. A especificidade da técnica e da falta de interferências significativas tornou-se uma alternativa atrativa para as medições de amostras com concentrações entre 10<sup>-5</sup> e 10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>. No entanto, a determinação direta em amostras contendo espécies adicionais de enxofre não foi possível.



KALAL *et al.*, 2004, quantificaram simultaneamente sulfito e tiosulfato em subníveis ppm, em petróleo e seus destilados. O método envolveu a extração preliminar da amostra seguida de detecção por meio de polarografia de pulso diferencial (DPP), em um eletrodo de gota pendente de mercúrio. O método proposto foi aplicado a amostras de petróleo, destilados e óleos combustíveis da Refinaria de Petróleo Abadan, no sul do Irã.

Andrade *et al.*, 2006 estabeleceram uma metodologia utilizando ultramicroeletrodo (UME) de platina com mercúrio eletrodepositado para determinação de enxofre elementar em amostras de nafta, obtendo limite de detecção de 0,0015 ppm ( $4,68 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ ), utilizando voltametria de onda quadrada.

SERAFIM & STRADIOTTO (2008) desenvolveram um método sensível baseado na voltametria de onda quadrada para a determinação quantitativa de enxofre elementar, dissulfeto e mercaptanas, em gasolina, usando um eletrodo de filme de mercúrio. Estes compostos de enxofre foram quantificados por dissolução direta de gasolina em um eletrólito suporte (acetato de sódio ( $1,4 \text{ mol.L}^{-1}$ ) e 2% de ácido acético, em metanol). As medidas voltamétricas foram obtidas utilizando voltametria de onda quadrada com limites de detecção de  $3,0 \times 10^{-9}$ ,  $1,6 \times 10^{-7}$  e  $4,9 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$  de enxofre elementar, dissulfeto, e mercaptana, respectivamente.

DIAS (2008) realizou a determinação simultânea de compostos de enxofre inorgânico e orgânico de baixo peso molecular utilizando VRC com eletrodo de mercúrio no modo HMDE com recuperações de 49% para sulfeto orgânico e 100% para sulfeto inorgânico; nas amostras de asfalto bruto e nas de asfalto fracionado obteve-se recuperação de 40% para sulfetos orgânicos e 83% para sulfetos inorgânicos.

FERNANDES *et al.*, 2009 desenvolveram e aplicaram um método voltamétrico para quantificar enxofre elementar em amostras de nafta no Brasil. enxofre elementar foi quantificado em amostras sintéticas e reais utilizando gota pendente de mercúrio, como eletrodo de trabalho através da voltametria de onda quadrada. Foram obtidos limites de detecção na ordem de 0,003 mg.L<sup>-1</sup> ( $9,36 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ ) e de quantificação de 0,009 mg.L<sup>-1</sup> ( $2,81 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ ). A exatidão do

método foi avaliada através de testes de recuperação que foram de 94,0 - 108,6% confirmando a boa exatidão do método proposto.

PIECH *et al.*, 2012 empregaram eletrodo de prata com filme de mercúrio na determinação rápida de enxofre elementar utilizando voltametria de redissolução catódica de pulso diferencial (VRC/DP). O método foi aplicado com sucesso e validado por estudar a recuperação de S<sup>0</sup> a partir de perfurantes soluções sintéticas e amostras de combustível reais com limite de detecção de 3,7 nM ( $3,7 \times 10^{-9}$  mol.L<sup>-1</sup>).

## 2.4 Metodologias para determinação de enxofre em biodiesel

Devido às exigências impostas pelo avanço da ciência, são cada vez mais necessárias metodologias capazes de medir níveis baixos das espécies de interesse, ou seja, métodos analíticos de alta sensibilidade. No entanto, ainda são poucos os trabalhos descritos na literatura sobre a análise de enxofre em biodiesel. A determinação de enxofre em Biodiesel, na literatura, emprega várias técnicas que vão desde análise cromatográfica a métodos espectroanalíticos.

CHRISTOPHER e AHMED (2001) procederam a determinação, a nível traços, de enxofre até 1 ppm ( $2,65 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>) via **espectroscopia de fluorescência de raios-X** de comprimento de onda dispersiva (WDXRF). Este método pode ser utilizado para a análise de enxofre em vários produtos de petróleo, como destilados leves e óleos base. O procedimento desenvolvido envolve o uso de uma máscara de tamanho 34 mm, a mudança do filme mylar depois de cada exposição e a calibração de dois pontos seguidos de análise imediata da amostra. Tal método corresponde bem com o método de níquel Raney (UOP-357) e é comparativamente muito mais rápido.

BARKER *et al.*, (2008) determinaram enxofre no biodiesel usando óleo diesel certificado. Utilizou método gravimétrico de adição padrão (**SAM**), na qual foram analisados amostras de diesel de petróleo (SRM 2723a e materiais de referência europeu EF674a) e biodiesel (SRM 2773, NREL 52537, 52533 e NREL), comparando o método tradicional da curva de calibração com a abordagem SAM gravimétrica. Nenhuma diferença significativa foi encontrada entre os dois métodos

na medição de enxofre no diesel de petróleo. Concluindo que **XRF** usando SAM produz medições precisas de enxofre em amostras de biodiesel. Foram relatados limites de detecção na faixa de ppm.

GROSSER *et al.*, (2009) propuseram ICPOES para determinar contaminantes inorgânicos, incluindo enxofre, em biodiesel. O conjunto de elementos foi analisado simultaneamente. Esta técnica mostrou que enxofre foi quantificado com boa precisão e eficiência na determinação simultânea de todos os elementos analisados. O limite de detecção de enxofre encontrado foi de 0,01 mg.kg<sup>-1</sup> ( $2,65 \times 10^{-7}$  mol.L<sup>-1</sup>) no combustível original.

Um método para a determinação do enxofre em amostras de biodiesel por ICPOES utilizando microemulsão para preparo da amostra e a soma das intensidades de linhas de emissão múltiplas foi apresentado por YOUNG *et al.*, (2011). A soma das intensidades de emissão de várias linhas de enxofre permitidas para maior precisão e sensibilidade. As quantidades de enxofre foram determinadas experimentalmente entre 2 e 7 mg.L<sup>-1</sup> ( $6,24 \times 10^{-5}$  e  $2,18 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>), abaixo dos padrões legislativos para muitos países. As recuperações obtidas foram de 72 a 119%.

AM AIS *et al.*, (2012) determinaram enxofre em microemulsões de biodiesel por espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) onde espécies de argônio naturalmente presentes no plasma (padrões de interferência, IFS) foram usadas para minimizar interferências espectrais, empregando um método de calibração externa utilizando as razões entre os sinais analíticos e dos IFS. Os limites de detecção (LD) calculados para as razões 32/36, 34/36, 34/37 e 34/38 foram 4,0, 1,0, 1,0 e 0,8 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. A exatidão do método foi avaliada com material de referência certificado, testes de adição e recuperação em amostras de biodiesel. As recuperações variaram de 77 a 105% a partir do emprego de qualquer espécie IFS (<sup>36</sup>Ar<sup>+</sup>, <sup>36</sup>ArH<sup>+</sup> ou <sup>38</sup>Ar<sup>+</sup>).

Silveira *et al.*, (2009) determinaram fósforo e enxofre em biodiesel por cromatografia de íons (IC) com sistema de diálise num cromatógrafo compacto com detector condutivimétrico mostrando-se viável para determinação de enxofre em biodiesel.

## 2.5 Preparo da Amostra

Muitas técnicas analíticas necessitam de um pré-tratamento da amostra. A digestão ácida de óleos tem sido usada para eliminar a matéria orgânica da amostra e solubilizar o analito, e, além disso, converter as espécies presentes, como as organometálicas, em íons metálicos. Este tipo de digestão requer o uso de ácidos fortes concentrados e, em muitos casos, estes métodos são longos, tediosos e envolvem muitas etapas (VIEIRA *et al.*, 2009). Emulsificação da amostra é uma alternativa interessante, mas problemas com a instabilidade da emulsão e calibração podem surgir (SILVA *et al.*, 2010; JESUS *et al.*, 2010; LOBO *et al.*, 2009). Diluição com um solvente orgânico pode ser rápida (SANTOS *et al.*, 2007), porém, aumenta o limite de detecção, não permitindo a determinação de concentrações muito baixas.

O tratamento de amostras de biodiesel com hidróxido de tetrametilamônio (TMAH) é, também, uma alternativa interessante, a qual, já foi utilizada na determinação de Cu e Fe em Biodiesel (GHISI *et al.*, 2011), e tem sido empregado com sucesso na solubilização de amostras biológicas como leite em pó, músculo bovino, tecido de mexilhão, músculo de peixe, cabelo humano, sangue humano, amostras de unha antes de suas análises (MARTINS *et al.*, 2002; SILVA *et al.*, 2003; VIEIRA *et al.*, 2007; RODRIGUES *et al.*, 2009; BATISTA *et al.*, 2008). Geralmente, o tratamento é muito simples e rápido.

O TMAH é uma base orgânica forte, solúvel em água ou álcoois resultando em soluções incolores com odor de amina, sendo capaz de complexar e estabilizar elementos voláteis. Amostras biológicas em geral podem ser facilmente solubilizadas com esta base em temperatura ambiente, sem a necessidade de aplicação de energias para o aquecimento, como as micro-ondas ou ultra-sônicas. Como inconvenientes, podemos citar o odor e a alta viscosidade da solução resultante do preparo da amostra, assim os procedimentos de análise precisam estar bem otimizados para evitar possíveis interferências não-espectrais (RIBEIRO *et al.*, 2003; MARTINS *et al.*, 2002).

O reagente alcalino TMAH é eficiente na hidrólise e derivatização de ácidos graxos, ambos como ácidos livres e em diferentes ésteres. Ácidos graxos poliinsaturados, como o linoléico e o linolênico, são isomerizados a um número de

diferentes ácidos octadecadienóicos e trienóicos, devido às fortes condições alcalinas do TMAH. O TMAH quebra completamente ésteres de ácidos graxos devido à sua alta alcalinidade. Os ésteres de ácido graxo são hidrolisados por álcalis ao correspondente sabão de ácido graxo e álcool (HARDELL; NILVEBRANT, 1999), possibilitando assim, a solubilização deste em meio aquoso.

## **2.6 Voltametria**

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

A transferência de carga e consequentemente as reações eletródicas (processos da oxidação e redução) ocorrem na interface eletrodo-solução gerando corrente elétrica (PACHECO, 2004).

Normalmente a transferência de carga se dá quando analito atinge a camada externa (difusa), mas em alguns casos, onde ocorre adsorção específica, o analito pode chegar até a camada interna (compacta) substituindo moléculas do solvente e se adsorvendo especificamente ao eletrodo (PACHECO, 2004).

O potencial aplicado no eletrodo de trabalho atua como a força motriz para a reação eletroquímica. É o potencial controlado que possibilita a espécie presente na solução ser oxidada ou reduzida na superfície do eletrodo (PACHECO, 2004).

### **2.6.1 Voltametria de redissolução catódica (VRC)**

A técnica consiste na polarização anódica do eletrodo em cuja superfície se deposita uma camada do composto pouco solúvel, formada por ânions da espécie e cátions do eletrodo, seguida da eletroredução da camada depositada através da varredura do potencial no sentido catódico.

A voltametria de redissolução catódica (VRC) é utilizada para determinar uma grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos (PACHECO, 2004), como Arsênio, Cloreto, Brometo, Iodeto, Sulfeto e outros.

#### 2.6.2 Voltametria de onda quadrada (VOQ)

No conjunto de técnicas voltamétricas, a voltametria de onda quadrada (VOQ) de varredura rápida tem sido incorporada em diversos instrumentos comerciais. Ainda que a voltametria de onda quadrada tenha surgido em 1957 devido aos estudos de Baker, a utilização da técnica era limitada pela tecnologia eletrônica. Com os progressos da tecnologia analógica e digital, ela passou a ser incorporada nos polarógrafos a partir dos anos 80, principalmente, na sua forma de varredura rápida (ALEIXO, 2003).

A principal vantagem da VOQ é a possibilidade de se obter correntes de pico bem definidas em experimentos executados em alta velocidade de varredura, resultando em análises mais rápidas e com alta sensibilidade. Além disso, por tratar-se de uma técnica de pulso, a corrente faradaica pode ser registrada no final do pulso, instante no qual a contribuição da corrente capacitiva é minimizada (BARD; FAULKNER, 2001).

É uma das técnicas voltamétricas de pulso mais rápidas e sensíveis. Os limites de detecção podem ser comparados aos das técnicas cromatográficas e espectroscópicas. Além disso, a análise dos parâmetros característicos desta técnica também possibilita a avaliação cinética e mecanística do processo eletródico em estudo (SOUZA *et al.*, 2003).

Dentre as técnicas eletroquímicas, a voltametria de redissolução (VR) tem sido usada para análise de enxofre com relativa facilidade e grande sucesso, em várias aplicações analíticas. Essa técnica oferece vantagens nas aplicações em amostras de combustíveis e biocombustíveis (TRINDADE *et al.*, 2012) devido a sua

alta sensibilidade, determinação simultânea, capacidade de especiação, baixo custo e adequabilidade a este tipo de amostra (CARDOSO *et al.*, 2010) o que permite a análise de matrizes sem pré-tratamento. A voltametria de redissolução Catódica por onda quadrada foi empregada para análise quantitativa do analito. Segundo SOUZA *et al.*, 2004 trata-se de uma técnica muito sensível principalmente pela possibilidade de obter correntes de pico bem definidas utilizando altas velocidades.

## 2.7 Estudo exploratório para determinação de enxofre em combustíveis

A Tabela 1 apresenta um breve levantamento de trabalhos desenvolvidos para determinação de enxofre em combustíveis utilizando técnicas eletroquímicas.

**Tabela 1** - Estudo de determinação de enxofre por técnicas eletroquímicas

| Sensor <sup>a</sup> | Eletrólito suporte mol.L <sup>-1</sup>                                                                                                                               | Amostra                | Técnica <sup>b</sup> | Referência                     |
|---------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|----------------------|--------------------------------|
| HMDE                | CH <sub>3</sub> OH/Tol./H <sub>3</sub> CCOONH <sub>4</sub> /H <sub>3</sub> CCOOH                                                                                     | Combustível de Aviação | DPP                  | OLOFSSON, 1985                 |
| HMDE                | NaOH/EDTA/ C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>                                                                                                              | Etanol                 | VRC/PD               | RATH <i>et al.</i> , 1986      |
| HMDE                | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> / C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | Derivados de Petróleo  | DPP e VOQ            | KALAL <i>et al.</i> , 2000     |
| EFM                 | CH <sub>3</sub> OH/H <sub>3</sub> COONa/H <sub>3</sub> CCOOH                                                                                                         | Gasolina               | VOQ/VPD/VL           | SERAFIM; STRADIOTTO, 2008      |
| HMDE                | CH <sub>3</sub> OH/H <sub>3</sub> COONa/H <sub>3</sub> CCOOH                                                                                                         | Nafta                  | VOQ                  | FERNANDES <i>et al.</i> , 2009 |
| Hg (Ag) FE          | CH <sub>3</sub> OH/C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH/ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                                                                  | Derivados de Petróleo  | VRC/PD               | PIECH <i>et al.</i> , 2012     |

<sup>a</sup> eletrodo de gota pendente de mercúrio (HMDE), eletrodo de prata com filme de mercúrio (Hg(Ag)FE), eletrodo de filme de mercúrio (EFM);

<sup>b</sup> voltametria de redissolução catódica (VRC), pulso diferencial (PD), voltametria onda quadrada (VOQ), voltametria de pulso diferencial (VPD), varredura linear (VL), polarografia de pulso diferencial (DPP).

## 2.8 Eletrodo de filme de bismuto

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

## 2.9 Eletrodo de amálgama de prata dentária

A utilização de eletrodos em voltametria com mais de um composto ativo não tem sido previamente muito estudado em voltametria. Em geral, tem sido assumido que o eletrodo deve ser puro, consistindo de um único elemento. O mercúrio é/foi muito utilizado como material de eletrodo em voltametria analítica. Devido às restrições da utilização de mercúrio, em particular para uso fora do laboratório alguns trabalhos (MIKKELSEN, Ø. et. al., 2000; 2001; 2004 a e b; 2007) têm sido desenvolvidos com a utilização de amálgama dental como sensor.

Uma grande vantagem do uso de amálgama dental como eletrodos em voltametria analítica é que a técnica de lidar com o material está bem estabelecida a partir da prática clínica dentária e equipamento avançado para a preparação de amálgamas apropriada está disponível comercialmente. Como salientado acima, a formação do amálgama pode ser um processo lento, mas isto pode ser realizado em minutos, utilizando o amalgamador onde é obtida a amalgama pronta (GREENER et. al., 1972).

Em amálgama dental, o mercúrio é ligado como uma estável liga metálica  $\text{Ag}_2\text{Hg}_3$  em um excesso de prata, tornando-o totalmente não tóxico para fins analíticos. E como já foi citado, a literatura já apresenta alguns estudos com estes pequenos eletrodos para análises voltamétricas. O que motivou a utilização do eletrodo sólido de amalgama de prata (Ag-SAE) dentária para este estudo.



## 2.10 Eletrodo de filme de mercúrio

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

Apesar do sucesso do eletrodo de bismuto, o uso do eletrodo de filme de mercúrio continua sendo muito grande, principalmente, devido a maior aplicabilidade, melhor resolução e simplicidade do seu uso. Uma das principais justificativas do uso do eletrodo de bismuto é a substituição do material do filme, devido à toxicidade do mercúrio. Entretanto, os eletrodos de mercúrio são, de longe, os mais adequados analiticamente em todos os aspectos. Além disso, a pequena quantidade de mercúrio usada nos filmes e o fato do preparo do eletrodo ser através da solução de sal de mercúrio tornam este eletrodo bem menos tóxico, potencialmente, do que o eletrodo de gota de mercúrio. Vários trabalhos e procedimentos continuam sendo avaliados para diferentes metais e muitos tipos de matrizes usando o eletrodo de filme de mercúrio (BOGUSŁAW, 2006; ROBERT *et al.*, 2008; MALGORZATA, *et al.*, 2009).

A deposição eletroquímica do filme de mercúrio na superfície do eletrodo de carbono vítreo foi realizada de acordo com procedimentos descritos na literatura (MARTINIANO *et al.*, 2013a; 2013b). Sua utilização tem sido limitada a procedimentos analíticos devido aos efeitos perigosos. No entanto, alguns elementos, como é o caso do analito estudado neste trabalho, são eletroativos em superfície de mercúrio. Sua aplicação para quantificar enxofre e compostos sulfurados utilizando VRC é bastante difundida, para análise em diversas matrizes (ANDRADE *et al.*, 2006; FERNANDES *et al.*, 2009; PIECH *et al.*, 2012; SERAFIM; STRADIOTTO, 2008).

## 2.11 Validações da metodologia proposta

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

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

A validação da metodologia analítica desenvolvida para determinar Enxofre em amostras de biodiesel por VOQ foi feita com base nos seguintes parâmetros estatísticos: linearidade, sensibilidade, precisão, repetitividade, limite de detecção, limite de quantificação e exatidão.

### 2.11.1 Linearidade

A linearidade é a capacidade do método em produzir resultados linearmente proporcionais à concentração do analito. Neste parâmetro, analisam-se sucessivas amostras com concentrações crescentes até que seja encontrada uma concentração acima da qual a relação deixa de apresentar a proporcionalidade (DE AMARANTE JUNIOR *et al.*, 2001). O critério mínimo aceitável de correlação deve ser de aproximadamente 0,99 para elementos-traço (RIBANI *et al.*, 2004).

### 2.11.2 Sensibilidade

Sensibilidade é um parâmetro que demonstra a variação da resposta em função da concentração do analito. A sensibilidade depende da natureza do analito e da técnica de detecção utilizada. Portanto, os limites de detecção e quantificação são parâmetros fundamentais para a determinação da sensibilidade da metodologia.

Outro fator que pode contribuir é a inclinação da curva de regressão linear de calibração. (INMETRO, 2003)

### 2.11.3 Precisão

A precisão representa a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, sob condições definidas (RIBANI *et al.*, 2004). A precisão pode ser expressa através da estimativa do desvio padrão relativo (RSD), também conhecido como coeficiente de variação (CV) em termos percentuais, de acordo com a Equação 1 (HARRIS, 2001).

$$RSD = \frac{s}{\bar{X}} * 100$$

(Equação 1)

Onde s= desvio padrão absoluto;

$\bar{X}$ = média das determinações.

Normalmente, métodos que quantificam compostos em macro quantidades requerem um RSD de 1 a 2%. Em métodos de análise de traços ou impurezas, são aceitos RSD de até 25%, dependendo da complexidade da amostra (MENDHAM *et al.*, 2000).

A precisão em validação de métodos foi avaliada pela repetitividade e reprodutibilidade.

#### 2.11.3.1 Repetitividade

A repetitividade expressa a precisão, sob condições de análise iguais, em um pequeno intervalo de tempo. Isto é, repetitividade é a precisão de um procedimento analítico considerando-se os mesmos equipamentos, o mesmo analista, as mesmas condições ambientais e os mesmos reagentes. Chama-se de precisão intermediária a precisão expressa dentro do mesmo laboratório em dias diferentes de análise, com diferentes analistas, equipamentos diferentes, entre outras variações (DE AMARANTE JUNIOR *et al.*, 2001).

Neste trabalho foi realizado o estudo da repetitividade através de determinações de enxofre utilizando o eletrólito de acetato de sódio 1,4 mol.L<sup>-1</sup> e ácido acético 2% em metanol, na modalidade da técnica de voltametria de onda quadrada.

#### 2.11.3.2 Reprodutibilidade

Reprodutibilidade, por outro lado, expressa a precisão entre laboratórios. Isto é, expressa quão preciso é o método, independentemente do lugar onde é realizado. Geralmente são realizados estudos colaborativos para determinar a reprodutibilidade de um método, com a finalidade de padronizar metodologias (DE AMARANTE JUNIOR *et al.*, 2001).

#### 2.11.4 Limite de detecção

O limite de detecção (LD) corresponde à menor quantidade de um analito detectada. Na prática, é determinado como a menor concentração do analito a qual pode ser diferenciada do ruído do sistema, com segurança (SKOOG *et al.*, 2006).

Para a determinação do limite de detecção utilizou-se o desvio padrão da média aritmética das concentrações obtidas de dez leituras consecutivas do branco e a relação mostrada na Equação 2.

$$LD = \frac{3 * s}{b}$$

(Equação 2)

Na qual, s representa o desvio padrão de dez medidas do branco e b a inclinação da curva de calibração.

#### 2.11.5 Limite de quantificação

O limite de quantificação (LQ), algumas vezes também denominado “Limite de Determinação (LD)”, é a menor concentração do analito que pode ser determinada

com um nível aceitável de precisão e exatidão (ALBANO; RAYA-RODRIGUES, 2009).

Para a determinação do limite de quantificação utilizou-se também o desvio padrão da média aritmética das concentrações obtidas de dez leituras consecutivas do branco e a relação mostrada na Equação 3.

$$LQ = \frac{10 * s}{b} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde s representa o desvio padrão de dez medidas do branco e b a inclinação da curva de calibração.

#### 2.11.6 Exatidão

Os processos utilizados para avaliar a exatidão de um método são: uso de materiais de referência, comparação de métodos, utilização de ensaios de recuperação e o método de adição de padrão. Todos estes procedimentos devem ser acompanhados de testes estatísticos para garantir a exatidão (RIBANI *et al.*, 2004).

A exatidão do método deve ser determinada após o estabelecimento da linearidade, do intervalo linear e da seletividade do mesmo, sendo verificada a partir de no mínimo nove determinações contemplando o intervalo linear do procedimento, ou seja, três concentrações, baixa, média e alta, com três réplicas cada. A exatidão que é expressa pelos ensaios de recuperação é a relação entre a concentração média determinada experimentalmente e a concentração teórica experimental correspondente (Equação 4).

$$R (\%) = \frac{\text{média do valor obtido}}{\text{média do valor adicionado}} \times 100 \quad (\text{Equação 4})$$

A exatidão do método foi avaliada através de comparação com os resultados obtidos através de testes de recuperação para com a amostra de biodiesel Interlaboratorial. No estudo de recuperação foi adicionado Biodiesel, em TMAH, no eletrólito, com subsequente adição dos padrões específicos.

### **3 OBJETIVOS**

O objetivo geral deste trabalho é o desenvolvimento, otimização e aplicação de um método analítico para a determinação de enxofre em amostras de biodiesel por voltametria de redissolução no modo onda quadrada.

#### **3.1 Objetivos específicos**

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

- Otimizar os procedimentos experimentais e avaliar metodologia eletroquímica para a determinação de enxofre em biodiesel;
- Desenvolver e otimizar possíveis procedimentos de pré-tratamento das amostras, visando o acesso às espécies para as análises eletroquímicas;
- Validar estatisticamente os resultados, através das figuras de mérito, relevantes para o estudo metodológico proposto;
- Verificar a viabilidade do método para utilização sem pré-tratamento.

## 4 PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

### 4.1 Instrumentação

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um analisador voltamétrico potenciostato modelo CV-50W, da Bioanalytical Systems acoplado a um computador, para registro dos dados. Durante o desenvolvimento do método utilizou-se um eletrodo de trabalho de carbono vítreo, um eletrodo de referência de Ag/AgCl ( $\text{KCl } 3 \text{ mol.L}^{-1}$ ) e um fio de platina como eletrodo auxiliar. A técnica utilizada para a determinação foi a voltametria de redissolução catódica no modo onda quadrada – VRC/OQ.

### 4.2 Materiais, reagentes e soluções.

Todos os reagentes empregados foram de grau analítico (P.A.). A água utilizada foi destilada e posteriormente deionizada a uma resistividade de  $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ , em um sistema Nanopure Master System 1000, da Gehaka. Para preparo do eletrólito suporte em todas as análises utilizou-se um balão de 50 mL, adicionando-se 10 mL de solução  $1,4 \text{ mol.L}^{-1}$ , de acetato de sódio (VETEC) contendo 2% de ácido acético glacial (MERCK). Posteriormente o volume foi completado com metanol/2-propanol (MERCK), sendo as soluções previamente deaeradas, através do borbulhamento de gás nitrogênio, durante 10 minutos. A solução estoque de enxofre  $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  foi preparada utilizando enxofre sublimado (Grupo Química) em heptano (reagente analítico) e a solução de TMAH 25% m/v em metanol (Sigma, EUA).

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

No preparo do eletrodo de filme de bismuto foi utilizado uma solução padrão de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  de  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$ .

No preparo do eletrodo de filme de mercúrio (EFM) foi utilizada como solução estoque, uma solução padrão de  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  com concentração em íons mercúrio de  $4,98 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . A partir desta solução foi feita a diluição no eletrólito suporte para o preparo do EFM.

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

O eletrodo sólido de amálgama de prata foi confeccionado utilizando cápsulas de amálgama admix econômica (gs-80) utilizada em consultórios odontológicos contendo 40% (Ag), 31,3% (Sn), 28,7% (Cu) e 47,9% (Hg) em sua composição.

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

#### **4.3 Limpeza-dos materiais**

Os materiais utilizados nos experimentos (vidrarias, frascos de polietileno, etc.) foram previamente lavados com água de torneira e com uma solução de Extran diluído a 10% (v/v), removendo assim os resíduos orgânicos destes materiais. Posteriormente, os mesmos materiais foram lavados com água destilada e então deixados em contato, por no mínimo 24 h, em uma solução de  $\text{HNO}_3$  10% (v/v) e em seguida, foram lavados com água deionizada.

#### **4.4 Sensores eletroquímicos utilizados**

Os sensores analíticos utilizados neste trabalho para determinação de Enxofre foram eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de bismuto, de mercúrio e eletrodo sólido de amálgama de prata dentária, a fim de verificar o método que apresentou melhor sensibilidade e comportamento eletroquímico para a determinação do analito em estudo. Aplicação do procedimento na amostra de



interesse foi realizada utilizando o sensor que apresentou melhor resposta eletroquímica.

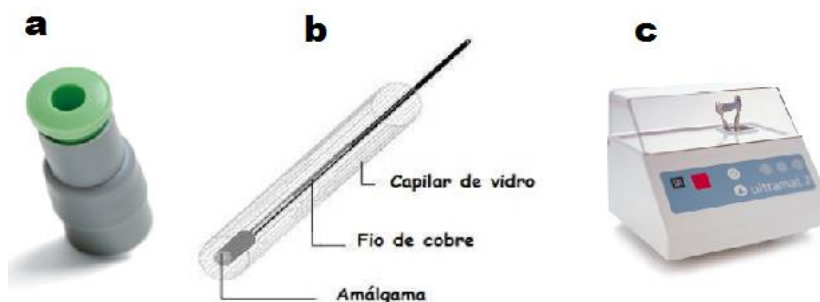
#### 4.4.1 Filme de bismuto

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

#### 4.4.2 Eletrodo de amálgama dentária

A amálgama de prata (dentária) utilizada para confecção do eletrodo foi obtida comercialmente (Amálgama admix). O processo de amalgamação empregado foi o mesmo utilizado em clínicas odontológicas, a massa final foi inserida e compactada em um capilar de vidro. O contato elétrico foi realizado utilizando-se cola prata e um fio de cobre. Uma representação gráfica do AgSAE obtido e do material utilizado para sua confecção são mostrados na Figura 1.

**Figura 1** - (a) cápsula de amálgama dentária; (b) representação gráfica do eletrodo e (c) amalgamador.



#### 4.4.3 Filme de mercúrio

A deposição eletroquímica do filme de mercúrio foi realizada adicionando 160  $\mu\text{L}$  de solução padrão de  $\text{Hg}^{2+}$  ( $1000 \text{ mg.L}^{-1}$ ) diluída a um volume final de 10 mL com uma solução de  $\text{LiCl}$   $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , resultando em uma solução de concentração final de  $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  em íons  $\text{Hg}^{2+}$ . Após esta etapa a solução foi deaerada com nitrogênio durante 20 minutos para remoção do oxigênio molecular e em seguida um potencial de deposição de  $-900 \text{ mV}$  foi aplicado ao sistema por 20 minutos, utilizando eletrodo rotatório segundo procedimento otimizado anteriormente, com uma sensibilidade de  $10 \mu\text{A}$ . Em seguida, o eletrodo foi deixado em  $+100 \text{ mV}$ , durante 5 minutos, para que possíveis impurezas metálicas contidas no eletrodo de filme de mercúrio (EFM) pudessem ser difundidas para a solução. Após formação do filme, o eletrodo foi lavado cuidadosamente com água deionizada e imediatamente usado em outra célula contendo eletrólito para estudo da amostra.

#### 4.5 Avaliação do procedimento de preparo de amostras para determinação de enxofre em biodiesel.

Devido à complexidade da amostra, várias estratégias devem ser avaliadas quanto ao melhor e mais adequado meio para realizar as medidas. Desta forma, é importante o desenvolvimento de procedimentos de pré-tratamento da amostra, tais como digestão por via úmida ou micro-ondas, entretanto, o uso de procedimentos mais simples e que alterem menos as características da amostra são essenciais.

A Tabela 2 apresenta alguns procedimentos de preparo de amostras testados com o objetivo de avaliar a metodologia mais eficiente, rápida e com menor risco de causar contaminação da amostra para a viabilização da determinação de enxofre em biodiesel.

**Tabela 2** - Estudo para a escolha do método de preparo da amostra para a análise de Enxofre.

| Método                           | Reagentes                                                                              | Referência                 |
|----------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| Dissolução no próprio eletrólito | CH <sub>3</sub> OH/C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH/<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | PIECH <i>et al.</i> , 2012 |
| Microemulsão                     | Metanol, triton X-100,<br>fase aquosa (tampão<br>acetato de sódio)                     | LPQA                       |
| Diluição com solvente orgânico   | Metanol, etanol e<br>propanol                                                          | GUIMARÃES, 2011            |
| Solubilização em TMAH            | CH <sub>3</sub> OH/TMAH 25%<br>(v/v)/biodiesel                                         | GHISI <i>et al.</i> , 2011 |

O tratamento da amostra de biodiesel com TMAH foi realizado segundo GHISI *et al.*, (2011), utilizando 500 µL de solução de TMAH 25% (v/v), 500 mg de biodiesel, a uma temperatura fixa de  $90 \pm 3$  °C por 5 min, possibilitando uma melhor solubilização da amostra. Outro método utilizado foi a diluição no meio eletrolítico contendo propanol.

#### 4.6 Procedimento de Análise em Biodiesel

Para a determinação de Enxofre em biodiesel a análise foi feita utilizando-se uma célula eletroquímica contendo 10 mL de solução de acetato de sódio 1,4 mol.L<sup>-1</sup>, ácido acético 2% em metanol utilizado como eletrólito suporte e os três eletrodos, sendo o eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de mercúrio o de trabalho. Foram feitos sucessivos ciclos para o condicionamento do sinal do eletrólito. Após a estabilização, adicionou-se 70µl do biodiesel tratado com solução TMAH 25 % (v/v), previamente aquecido. Em seguida, realizou-se a leitura da amostra, adicionando alíquotas, a partir de uma solução estoque, de Enxofre  $1,5 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>.

A Tabela 3 apresenta os parâmetros eletroquímicos, otimizados, para a determinação de enxofre, por voltametria de redissolução catódica no modo onda quadrada.

**Tabela 3** - Condições eletroquímicas para a determinação de enxofre, por voltametria de redissolução anódica no modo onda quadrada.

| PARÂMETROS             | ESPECIFICAÇÕES |
|------------------------|----------------|
| Tempo de deposição     | 50 s           |
| Tempo de equilíbrio    | 15 s           |
| Potencial inicial      | 0 mV           |
| Potencial final        | -1000 m V      |
| Potencial de deposição | -100 mV        |
| Frequência             | 90 Hz          |
| Amplitude de pulso     | 90 mV          |
| Passo potencial        | 5 mV           |
| Direção de varredura   | Catódica       |
| Modo de varredura      | OQ             |

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Escolha do eletrólito suporte

Após estudo exploratório (item 2.6), dos métodos descritos na literatura para determinação de enxofre, foram testados alguns eletrólitos ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{COONa}$ ); no entanto, o acetato de sódio foi considerado o melhor meio eletrolítico, o que justifica a utilização do mesmo (KALAL *et al.*, 2004; ANDRADE *et al.*, 2006; SERAFIM; STRADIOTTO, 2008; FERNANDES *et al.*, 2009). Também foi estudada a melhor concentração de acetato de sódio (0,025, 0,1, 1,0 e 1,4 mol.L<sup>-1</sup>) para utilização na determinação do analito. Algumas Alterações com relação à composição do eletrólito (presença de álcool) foram realizadas para facilitar o estudo/solubilidade do biodiesel.

### 5.2 Comparações de Sensores eletroquímicos na determinação de enxofre

#### 5.2.1 Filme de Bismuto

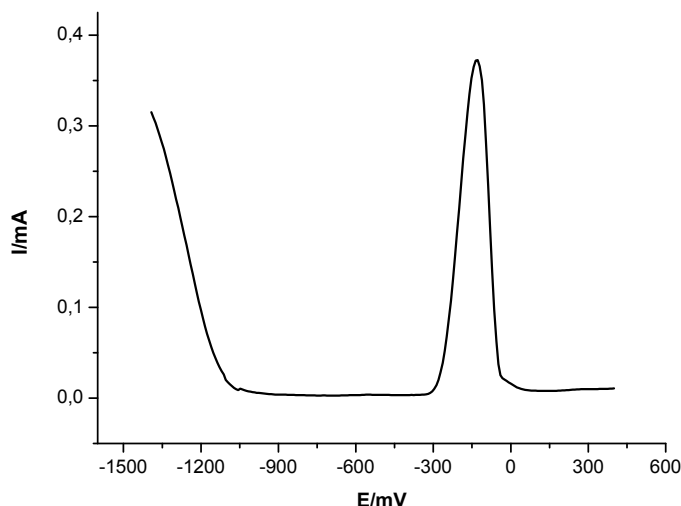
As melhores condições para a formação do filme de bismuto pela técnica voltametria de redissolução anódica no modo pulso diferencial – VRA/PD são mostrados na Tabela 4, parâmetros estudados e otimizados por GUIMARÃES, 2011.

**Tabela 4** - Parâmetros eletroquímicos para a formação do EFBi por VRAPD.

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

O voltamograma referente à formação do filme de bismuto, na superfície de carbono vítreo, é mostrado na Figura 2, na qual se observa uma boa resposta voltamétrica, sendo observado que o potencial de redissolução anódica do Bi aparece por volta de -200 mV.

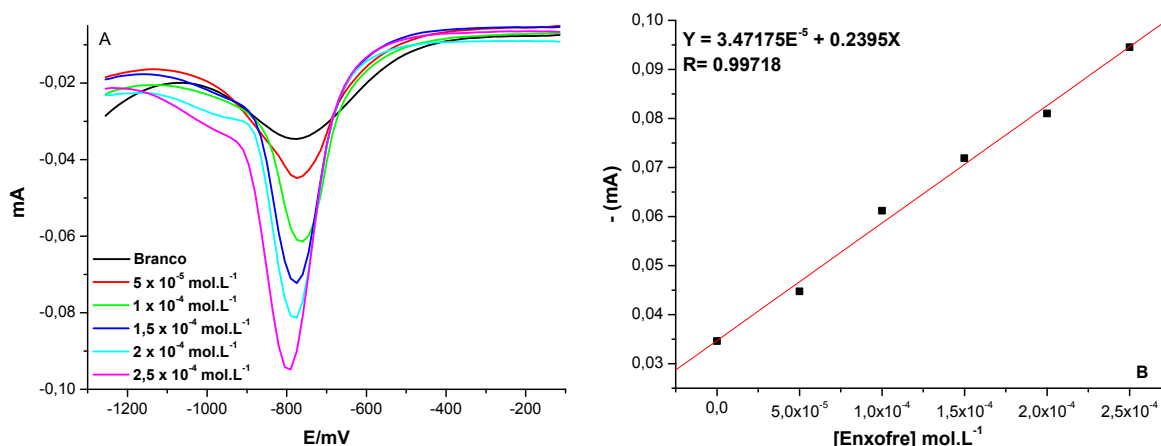
**Figura 2** - Voltamograma da formação do EFBi em solução tampão acetato 0,1 mol.L<sup>-1</sup> (pH 4,5) contendo 6 mg.L<sup>-1</sup> de Bi<sup>3+</sup>, utilizando VRAPD.



A determinação de enxofre foi realizada usando-se 10,0 mL do eletrólito suporte após a desaeração, por 10 minutos. Foram realizadas adições sucessivas de alíquotas da solução estoque de enxofre  $5 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>. Em seguida, foi realizada a etapa de varredura sob as seguintes condições voltamétricas otimizadas:  $E = -400$  mV;  $t = 20$  s; Freq. = 70 Hz; Amp = 50 mV e  $\Delta$  escada = 5 mV. A varredura foi feita no sentido catódico, para a obtenção dos voltamogramas (Figura 3A).

Após a otimização das condições experimentais e parâmetros operacionais do equipamento, realizou-se às medidas voltamétricas somente no eletrólito suporte. De acordo com a Figura 3A, observa-se a resposta voltamétrica do processo de redução do enxofre no qual apresentou um pico de corrente catódica em torno de -0,8 V, confirmado pelas sucessivas adições padrão do analito em estudo. Observa-se um pequeno deslocamento do potencial de redução de enxofre quando comparados aos estudos apresentados na literatura (ALEIXO *et al.*, 1988; SERAFIM; STRADIOTTO, 2008; FERNANDES *et al.*, 2009), que pode estar associado à mudança do sensor eletroquímico, já que se trata de filme de bismuto.

**Figura 3** - (A) Resposta voltamétrica do EFBI para enxofre, no modo VOQ, em solução de acetato de sódio  $1,4 \text{ mol.L}^{-1}$  e ácido acético em metanol. (B) curva analítica para o analito.



A partir das adições sucessivas da solução estoque de enxofre construiu-se o gráfico de concentração versus corrente de pico ( $I_p$ ), apresentado na Figura 3B. Apresentando comportamento linear ( $R^2 = 0,997$ ). Após cada adição de padrão do analito em estudo, o ciclo pré-concentração-redissolução foi repetido.

A Tabela 5 mostra uma comparação do desempenho analítico para determinação de enxofre em três níveis de concentração.

**Tabela 5** - Parâmetros de mérito para os diferentes níveis de concentração em curvas analíticas na determinação de enxofre.

| Parâmetros de Mérito     | Faixa de Concentração                 |                                         |                                       |
|--------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------------|
|                          | $2 \times 10^{-8} - 1 \times 10^{-6}$ | $5 \times 10^{-5} - 2,5 \times 10^{-4}$ | $1 \times 10^{-4} - 6 \times 10^{-4}$ |
| Equação da reta          | $y = 5,65 \times 10^{-5} + 9,35X$     | $y = 3,47 \times 10^{-5} + 0,24X$       | $y = 5,66 \times 10^{-5} + 0,011X$    |
| Coeficiente ( $R^2$ )    | 0,980                                 | 0,997                                   | 0,996                                 |
| Desvio padrão (S)        | $3,40 \times 10^{-6}$                 | $7,97 \times 10^{-6}$                   | $4,72 \times 10^{-6}$                 |
| Coeficiente de variância | 0,57 %                                | 5,20 %                                  | 2,38 %                                |
| % de Recuperação         | 112,41 %                              | 84,86 %                                 | 111,9 %                               |

Com a Tabela 5 pode-se observar que a linearidade do método foi afetada com a diminuição da concentração do analito, não apresentando boa definição da

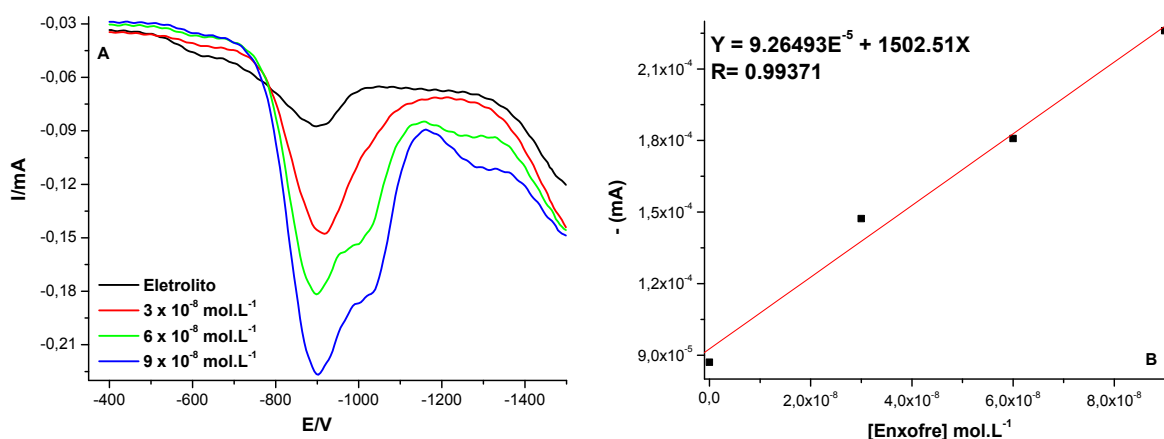


resposta voltamétrica e correntes de pico inferiores aos estudados em outras concentrações.

### 5.2.2 Eletrodo sólido de amálgama de prata

A determinação de Enxofre foi realizada usando-se 10,0 mL do eletrólito suporte após a desaeração por 10 minutos. Foram realizadas adições sucessivas de alíquotas da solução estoque de enxofre  $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . Em seguida, foi realizada a etapa de varredura sob as seguintes condições voltamétricas otimizadas:  $E = -800 \text{ mV}$ ;  $t = 60 \text{ s}$ ;  $\text{Freq.} = 70 \text{ Hz}$ ;  $\text{Amp} = 100 \text{ mV}$  e  $\Delta \text{escada} = 5 \text{ mV}$ . A varredura foi feita no sentido catódico, para a obtenção dos voltamogramas (Figura 4A).

**Figura 4** - (A) Resposta voltamétrica do Ag-SAE dentário para enxofre, no modo VOQ, em solução de acetato de sódio  $1,4 \text{ mol.L}^{-1}$  e ácido acético em metanol. (B) curva analítica para o analito.



Após a otimização das condições experimentais e parâmetros operacionais do equipamento, realizou-se às medidas voltamétricas somente no eletrólito suporte (Figura 4A) para verificar a viabilidade da determinação de enxofre, com a utilização do sensor estudado, observando uma boa resposta voltamétrica do processo de redução do enxofre no qual apresentou um pico de corrente catódica em torno de -0,9 V, confirmado pelas sucessivas adições padrão. Também ocorreu deslocamento do potencial de redução de enxofre quando comparados aos estudos apresentados na literatura que já foi comentado no estudo do sensor utilizando anteriormente.

Neste caso, o deslocamento pode estar relacionado com a presença de outros metais na composição da liga.

A partir das adições sucessivas da solução estoque de enxofre construiu-se o gráfico, concentração versus corrente de pico (Figura 4B), apresentando comportamento linear ( $R^2 = 0,994$ ). Após cada adição do analito em estudo, o ciclo pré-concentração-redissolução foi repetido.

### 5.2.3 Filme de mercúrio

A alta sensibilidade é explicada porque somente uma quantidade de mercúrio extremamente pequena é incorporada ao filme, resultando na formação de uma amálgama muito concentrada durante a etapa de deposição.

As melhores condições para a formação do filme de mercúrio pela técnica voltametria de redissolução anódica no modo pulso diferencial – VRA/PD (Tabela 6), parâmetros estudados e otimizados por MARTINIANO *et al.*, 2013a.

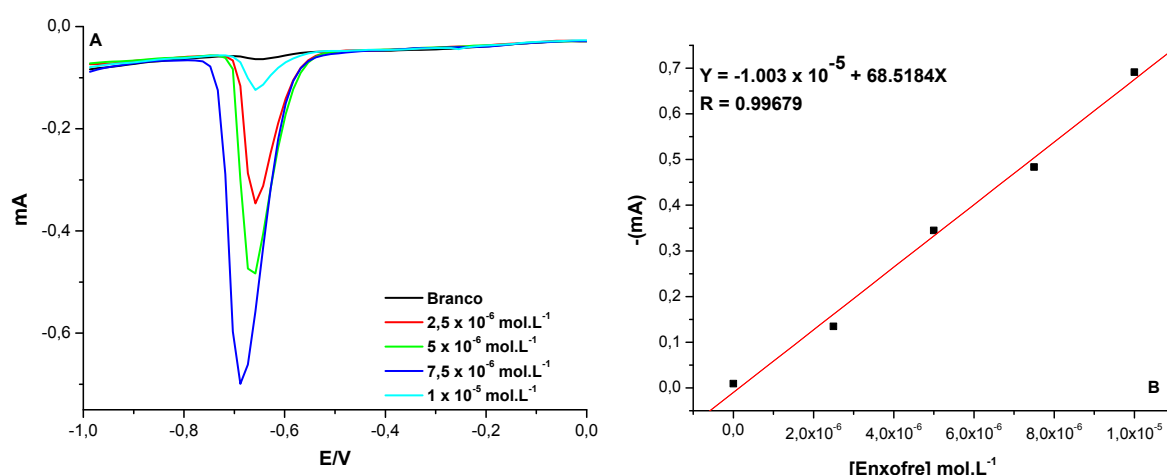
**Tabela 6** - Parâmetros experimentais referentes à deposição de  $\text{Hg}^{2+}$  para obtenção de EFM

|                                   |                                       |
|-----------------------------------|---------------------------------------|
| <b>Eletrólito suporte</b>         | LiCl                                  |
| <b>Potencial de deposição</b>     | -900 mV                               |
| <b>Concentração do eletrólito</b> | $1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ |
| <b>Tempo de deposição</b>         | 1200 s                                |

A determinação de enxofre foi realizada usando-se 10,0 mL do eletrólito suporte após a desaeração por 10 minutos. Foram realizadas adições sucessivas de alíquotas da solução estoque de enxofre  $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . Em seguida, foi realizada a etapa de varredura sob as seguintes condições voltamétricas otimizadas:  $E = -100 \text{ mV}$ ;  $t = 50 \text{ s}$ ;  $\text{Freq.} = 90 \text{ Hz}$ ;  $\text{Amp} = 90 \text{ mV}$  e  $\Delta \text{escada} = 5 \text{ mV}$ . A varredura foi feita no sentido catódico, para a obtenção dos voltamogramas (Figura 5A).

Após a otimização das condições experimentais e parâmetros operacionais do equipamento, realizou-se às medidas voltamétricas somente no eletrólito suporte (Figura 5A) observa-se a resposta voltamétrica do processo de redução do enxofre apresentando um pico, de corrente catódica, bem definido em torno de -0,7 V, confirmado pelas sucessivas adições padrão do analito em estudo. O comportamento eletroquímico dos resultados obtidos corrobora com os da literatura de determinação de enxofre com filme de mercúrio (SERAFIM; STRADIOTTO, 2008; ANDRADE *et al.*, 2006; PIECH *et al.*, 2012).

**Figura 5** - (A) Resposta voltamétrica com eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de Mercúrio para determinação de Enxofre, no modo VOQ, em solução de acetato de sódio 1,4 mol.L<sup>-1</sup> e ácido acético em metanol. (B) curva analítica para o analito.



A partir das adições sucessivas da solução estoque de enxofre foi construído o gráfico concentração versus corrente de pico (Figura 5B). Observa-se um comportamento linear ( $R^2 = 0,997$ ).

O estudo comparativo dos sensores mostrou melhor definição dos picos no estudo com filme de mercúrio e apresentou melhor reprodutibilidade e sensibilidade, diante dos outros sensores. Apesar do surgimento de novas propostas para a substituição do filme de mercúrio, ele continua mostrando-se mais eficaz, do ponto de vista analítico, para determinação de enxofre.

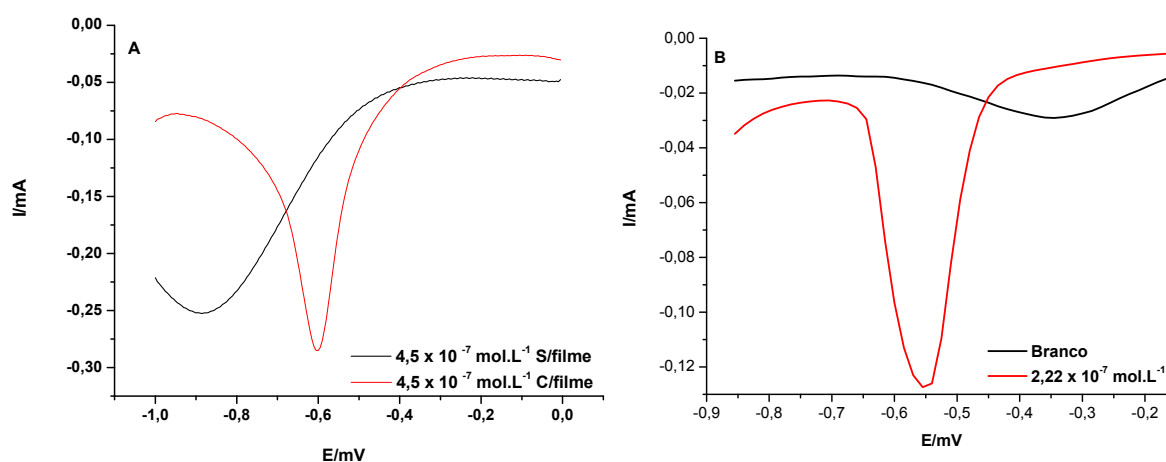
### 5.3 Desenvolvimento de metodologia para determinação de enxofre em biodiesel por VOQ

#### 5.3.1 Estudos preliminares: determinação de Enxofre

Antes dos estudos de otimização, visando obter melhores condições experimentais, realizou-se o estudo da viabilidade para a determinação de Enxofre utilizando EFM.

A Figura 6 mostra voltamogramas do EFM imerso em uma célula eletroquímica contendo a mistura eletrolítica (solução de acetato de sódio  $1,4 \text{ Mol.L}^{-1}$  e ácido acético em metanol).

**Figura 6** – Resposta voltamétrica com EFM para determinação de enxofre, no modo VOQ, em solução de acetato de sódio  $1,4 \text{ mol.L}^{-1}$  e ácido acético em metanol (A) determinação de enxofre sem e com EFM. (B) adição de  $2,22 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$  de enxofre.



A Figura 6A demonstra a seletividade do filme de mercúrio para análise de enxofre. O sinal característico do enxofre aparece, aproximadamente, na faixa potencial de -0.5 a -0.6 V, voltamograma obtido após adição de biodiesel (Figura 6B). Nesta faixa de potencial, dois elétrons estão envolvidos na reação do eletrodo e da redução do enxofre, apresentando resultados satisfatórios, o que comprova a viabilidade da utilização de EFM como sensor para determinação do analito em

estudo, nas condições adotadas, que ocorre de acordo com a equação 5 (FERNANDES *et al.*, 2009):

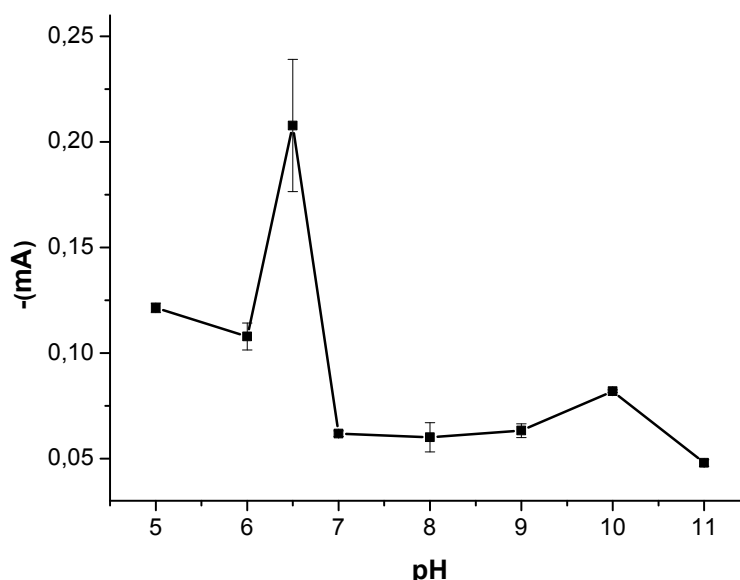


Foi necessário, ainda, um estudo de vários parâmetros de solução, conduzido nas condições previamente analisadas, com o objetivo de se obter as melhores condições da solução, considerando-se, principalmente, a posição do sinal analítico e a concentração do analito na matriz biodiesel. Vários eletrólitos foram testados, no entanto a melhor resposta foi obtida utilizando solução de acetato de sódio 1,4 mol.L<sup>-1</sup> e ácido acético em metanol, que explica o porquê da utilização do mesmo, frequentemente, na determinação de enxofre (FERNANDES *et al.*, 2009; KALAL *et al.*, 2004; SERAFIM; STRADIOTTO, 2008; ANDRADE *et al.*, 2006).

### 5.3.2 Estudo do pH aparente

A Figura 7 mostra o gráfico de otimização do melhor valor de pH do eletrólito suporte para a realização da análise. A influência do pH sobre a corrente de pico catódica para enxofre foi estudada para pH: 5; 6; 6,5; 7; 8; 9; 10 e 11.

**Figura 7** - Estudo do pH da solução para a determinação de Enxofre, utilizando VOQ. Condições experimentais: Eletrólito suporte: 10,0 mL da solução de acetato de sódio ( $1,4 \text{ mol.L}^{-1}$ ) e ácido acético em metanol pH = 5; 6; 6,5; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0; e 11,0 + 100  $\mu\text{L}$  de Enxofre  $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .



Observa-se, na Figura 7, a variação da corrente de pico com o pH da solução. É notável que a máxima corrente seja obtida quando o pH do meio é 6,5 (pH do eletrólito sem ajuste) o estudo em outros pH não apresentam sinal de corrente significativa, o que demonstra a influencia do meio.

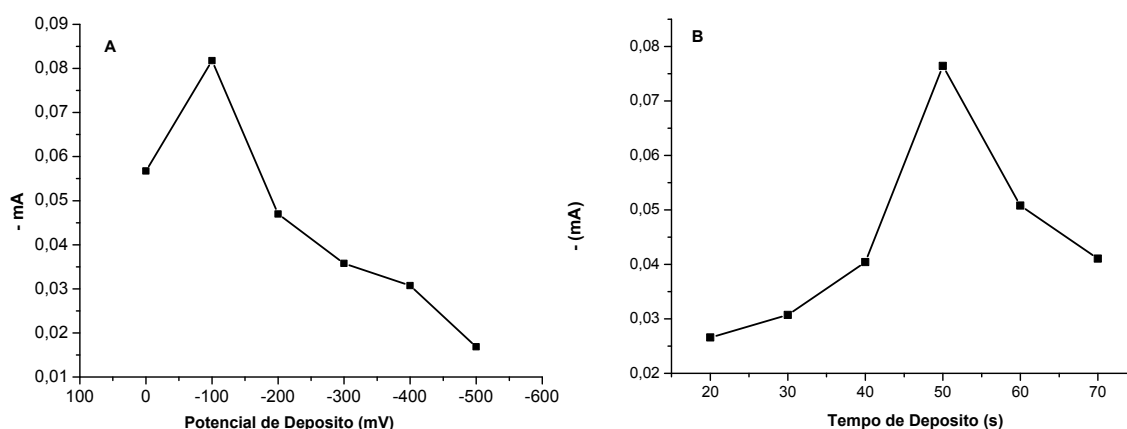
### 5.3.3 Estudo do Potencial e Tempo de deposição

A Figura 8 apresenta o efeito do potencial e do tempo de deposição do analito na determinação de Enxofre na superfície do eletrodo contendo o filme de mercúrio.

O estudo do potencial de deposição sobre as correntes de pico foi investigado no intervalo de 0 a -500 mV de acordo com a Figura 8A, utilizando-se solução de acetato de sódio  $1,4 \text{ mol.L}^{-1}$  e ácido acético em metanol e solução estoque de enxofre  $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . O estudo revelou que o maior sinal de corrente de pico foi observado em potencial de deposição igual a -100 mV. Este valor foi escolhido como

valor ideal de potencial de deposição de enxofre, sendo usado, subsequentemente, em todos os demais experimentos.

**Figura 8** - (A) Estudo do potencial de deposição e (B) Estudo do tempo de deposição para a determinação de Enxofre, utilizando VOQ. Condições experimentais: Eletrólito suporte: 10,0 mL da solução de acetato de sódio ( $1,4 \text{ mol.L}^{-1}$ ) e ácido acético em metanol, pH = 6,5.



A influência do tempo de deposição sobre a corrente de pico, para uma concentração de enxofre (Figura 8B) foi realizado na solução eletrolítica. O estudo foi realizado no intervalo de 20 a 70 segundos, utilizando-se um potencial de deposição igual a -100 mV. Os resultados obtidos mostram, como esperado, que primeiro a corrente cresce até um limite de 50 segundos, sendo que depois, observou-se um decaimento da corrente. O melhor sinal de corrente de pico obtido foi escolhido como sendo ideal, nas condições estudadas. Sabe-se contudo que, normalmente, em medidas eletroquímicas atribui-se o decaimento da corrente à saturação da superfície do eletrodo.

Quando se utiliza VOQ necessita-se de menores tempos de deposição, que de outro modo teriam que ser elevados, principalmente para concentrações muito baixas, pois a sensibilidade aumenta notavelmente pela aplicação deste método. Deste modo não somente se reduz o tempo de análise, o que é fundamental em rotina, mas também todos os problemas que frequentemente aparecem na análise.

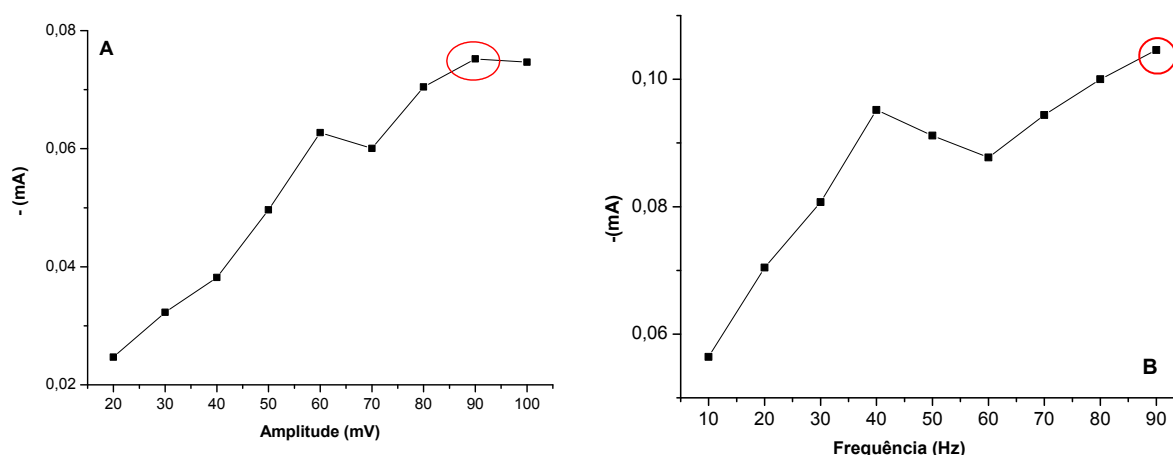
#### 5.3.4 Estudo da amplitude de pulso, frequência.

A otimização dos parâmetros amplitude de pulso e frequência é muito importante, pois para a maioria dos processos eletródicos a corrente de pico é diretamente proporcional ao seu valor (OLIVEIRA *et al.*, 2004). O efeito da amplitude de pulso sobre a corrente Figura 9A foi avaliado, com o objetivo de se obter, principalmente, as melhores condições de resolução e sensibilidade. Foram avaliados os valores de amplitude de 20 a 100 mV, na qual, observou-se uma dependência desta sobre a corrente. Quanto maiores são os valores de amplitude de pulso observa-se um aumento da corrente de pico, resultando em um acréscimo na sensibilidade da medida eletroquímica (SOUZA, 2004). Paralelamente, observou-se também, como esperado, um estreitamento na largura dos voltamogramas, que significa um aumento na resolução dos voltamogramas. Pelos resultados obtidos (Figura 9A), observa-se que a amplitude de 90 mV, escolhida e usada em todos os demais experimentos, foi a que apresentou melhor resultado de sensibilidade e resolução de pico.

Foi observado, muitas vezes, que mesmo com o aumento de amplitude de pulso produzindo correntes de pico maiores, pode ocorrer também uma diminuição na resolução dos picos.



**Figura 9** - (A) Estudo da amplitude de pulso e (B) Estudo da frequência para a determinação de Enxofre, utilizando VOQ; Condições experimentais: Eletrólito suporte: 10,0 mL da solução de acetato de sódio ( $1,4 \text{ mol.L}^{-1}$ ) e ácido acético em metanol ( $\text{pH} = 6,5$ ) + 50  $\mu\text{L}$  de Enxofre em heptano  $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; (A) Amp = 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 mV; (B) Freq = 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 Hz.

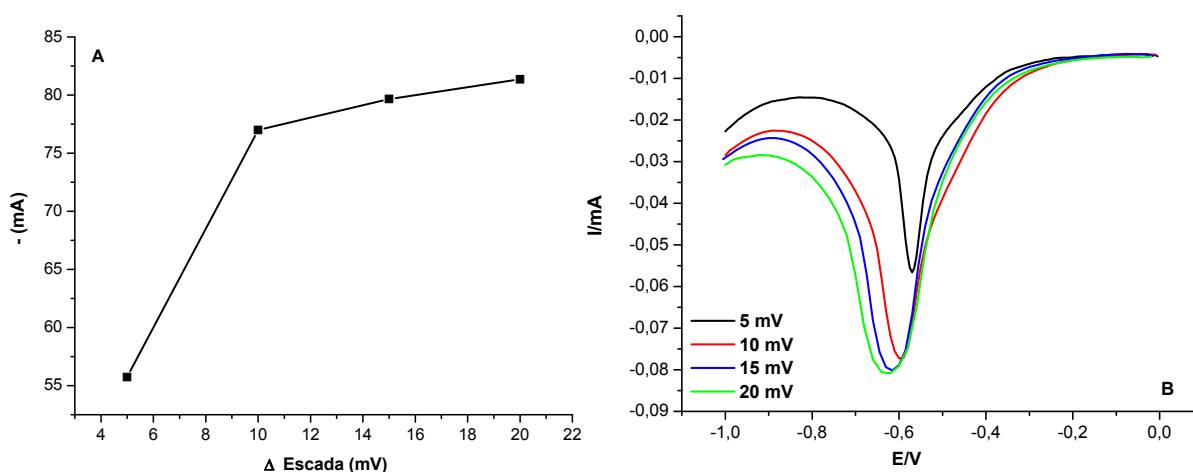


Na VOQ o estudo da frequência é considerado importante porque este parâmetro influencia diretamente na ampliação do pulso de onda quadrada. No presente trabalho a frequência foi estudada em um intervalo de 10 a 90 Hz (Figura 9B). Observou-se que uma frequência de 90 Hz foi a que apresentou maior sensibilidade das medidas, proporcionando uma maior corrente de pico, com boa resolução dos voltamogramas. Acima dessa frequência houve um decaimento da corrente e decréscimo nítido na resolução dos voltamogramas.

### 5.3.5 Estudo do $\Delta$ escada .

A Figura 10 apresenta o estudo do delta de escada para determinação de Enxofre no eletrólito suporte.

**Figura 10** – (A) Estudo do  $\Delta$  escada para a determinação de enxofre, utilizando VOQ; Condições experimentais: eletrólito suporte: 10,0 mL da solução de acetato de sódio  $1,4 \text{ mol.L}^{-1}$  e ácido acético em metanol, + 50  $\mu\text{L}$  de Enxofre em heptano  $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; Amp = 90 mV; Freq = 90 Hz e  $\Delta$  escada = 5, 10, 15 e 20 mV; E = -100 mV; t = 5 s. (B) voltamogramas do estudo.



O delta de escada ( $\Delta$ ) foi avaliado em intervalos de 5 a 20 mV e de acordo com os resultados (Figura 10), houve um aumento da corrente de pico, sendo esta proporcional ao aumento do passo potencial. No entanto, o valor escolhido foi o de 5 mV, por apresentar melhor perfil voltamétrico.

## 5.4 Aplicação analítica

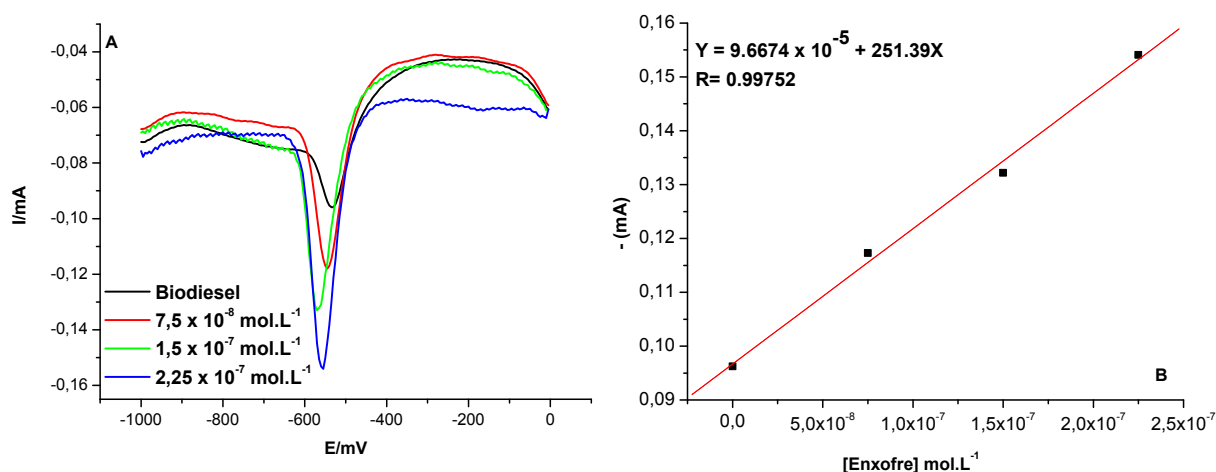
### 5.4.1 Determinação de enxofre em biodiesel tratado com TMAH

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

A Figura 11A apresenta o voltamograma obtido com a utilização do eletrodo EFM, nas condições otimizadas já descritas, referente à determinação de Enxofre, em amostra de biodiesel de soja e sebo (01/2012), interlaboratorial, tratado com TMAH

em meio eletrolítico (solução de acetato de sódio  $1,4 \text{ mol.L}^{-1}$  e ácido acético em metanol) pela técnica VRC no modo OQ. Os voltamogramas foram obtidos pela adição sucessiva de alíquotas de solução padrão de Enxofre, no nível de concentração de  $10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ , apresentando picos com boa resolução, próximos de -600 mV, característicos do enxofre, os quais apresentaram excelente sensibilidade.

**Figura 11** - (A) Resposta voltamétrica para Enxofre, utilizando VOQ em amostras de Biodiesel, tratada com TMAH, sobre o eletrodo de EFM. Condições Experimentais: 10,0 mL da solução de acetato de sódio  $1,4 \text{ mol.L}^{-1}$  e ácido acético em metanol + 70  $\mu\text{L}$  de amostra.  $E = -100 \text{ mV}$ ;  $t = 50 \text{ s}$ ;  $\text{Amp} = 90 \text{ mV}$ ;  $\text{Freq} = 90 \text{ mV}$ ;  $\Delta \text{escada} = 5 \text{ mV}$ . (B) curva analítica para Enxofre.

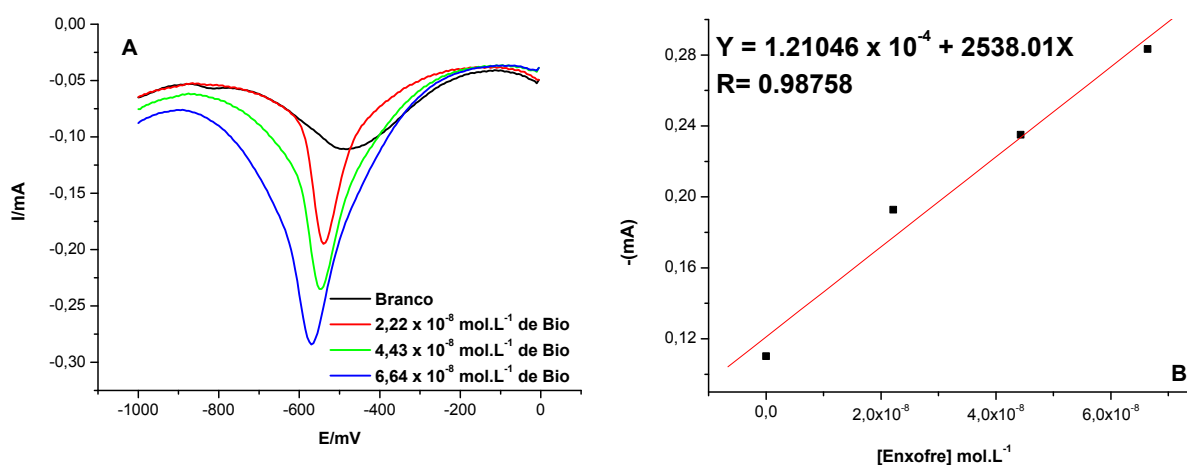


As adições, sucessivas, de alíquotas da solução estoque de enxofre produziram um aumento na corrente de pico, em aproximadamente -600 mV,. Fica evidente nesta figura, que há uma dependência da corrente de pico com relação à concentração do analito, confirmado pela curva analítica (Figura 11B).

A curva analítica da Figura 11B, resultante da adição padrão do analito, mostrou uma boa relação linear entre a corrente de pico e a concentração do analito, confirmado pelo coeficiente de correlação de 0,998, o que comprova uma boa resposta eletroanalítica do método. A concentração média de enxofre encontrada foi de  $3,687 \times 10^{-7} \pm 6,857 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ , a um intervalo de confiança de 95% para  $n = 3$  replicatas, calculada pela razão entre o coeficiente linear (A) e angular da reta (B) e subtraído do valor da concentração do branco.

Após verificar a eficiência do método em determinar o analito na amostra, foi realizado um estudo utilizando apenas a amostra, Biodiesel tratado com TMAH (Figura 12).

**Figura 12** - (A) Resposta voltamétrica para enxofre, utilizando VOQ em amostras de biodiesel, tratada com TMAH, sobre o eletrodo de EFM. Condições experimentais: 10,0 mL da solução de acetato de sódio ( $1,4 \text{ mol.L}^{-1}$ ) e ácido acético em metanol + adições sucessivas da amostra.  $E = -100 \text{ mV}$ ;  $t = 50 \text{ s}$ ;  $Amp = 90 \text{ mV}$ ;  $Freq = 90 \text{ mV}$ ;  $\Delta \text{escada} = 5 \text{ mV}$ . (B) curva analítica para enxofre em biodiesel.



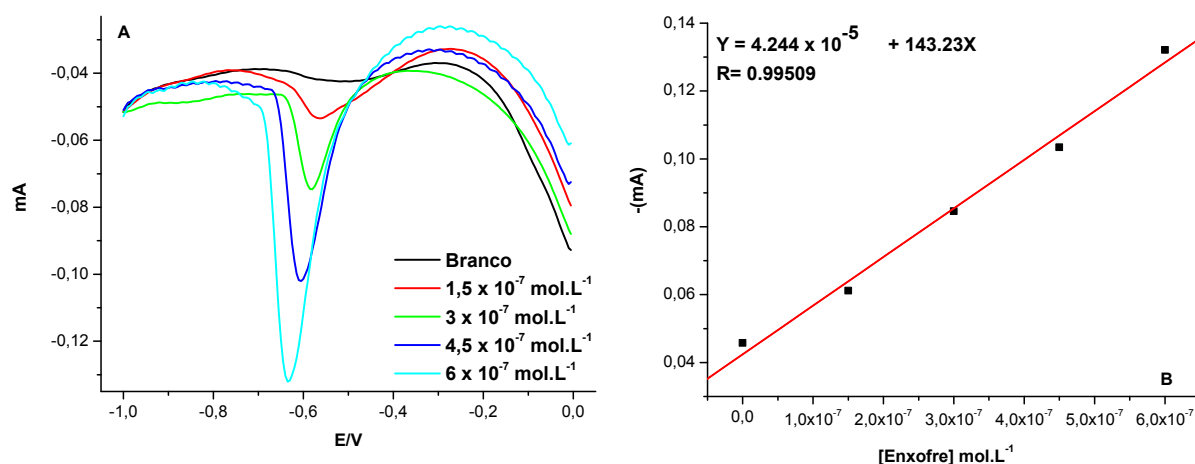
Conforme pode ser observado na Figura 12A, o comportamento voltamétrico corrobora com os resultados apresentados na determinação de enxofre, apresentando aumento na corrente de pico, em aproximadamente - 600 mV. A curva (Figura 12B), resultante da adição de biodiesel tratado com TMAH em solução de acetato de sódio  $1,4 \text{ mol.L}^{-1}$  e ácido acético em metanol, apresentou uma boa relação linear entre a corrente de pico e a concentração da amostra, confirmado pelo coeficiente de correlação de 0,988. A partir dos valores obtidos de coeficientes linear (A) e angular (B) na curva analítica, encontrou-se a concentração de enxofre na primeira adição da amostra através da média de 3 replicatas e o valor encontrado foi de  $4,76 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ .

#### 5.4.2 Determinação de enxofre em biodiesel sem tratamento

Com o objetivo de eliminar o processo de pré-tratamento do biodiesel, levando em consideração uma melhor solubilidade do biodiesel em propanol, foi realizado um estudo da determinação de enxofre utilizando o mesmo meio eletrolítico, substituindo, apenas, o metanol por 2-propanol (solução de acetato de sódio  $1,4 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido acético em 2-propanol). O estudo de otimização dos parâmetros experimentais também foi realizado a fim de se obter melhores condições.

Após a otimização das condições experimentais e parâmetros operacionais do equipamento, realizou-se as medidas voltamétricas, somente, no eletrólito suporte (Figura 13A) e observou-se a resposta voltamétrica do processo de redução do enxofre, que apresentou um pico de corrente catódica bem definido em torno de -600 mV, confirmado pelas sucessivas adições padrão do analito em estudo. O comportamento eletroquímico dos resultados obtidos corrobora com o estudo realizado em metanol.

**Figura 13** - (A) Resposta voltamétrica com eletrodo de carbono vítreo modificado com EFM para determinação de enxofre, no modo VOQ, em solução de acetato de sódio 1,4 mol.L<sup>-1</sup> e ácido acético em 2-propanol. (B) curva analítica para o analito.

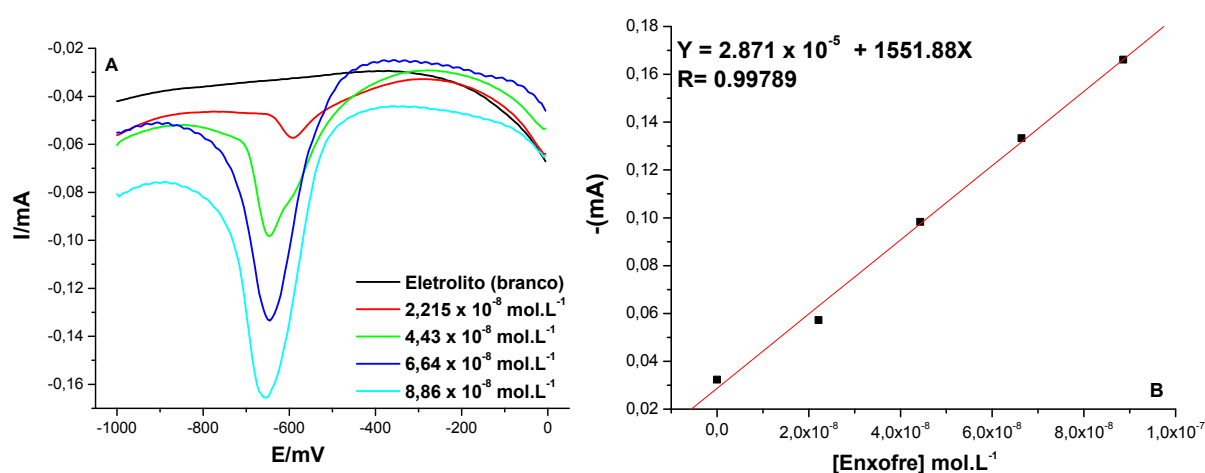


A partir das adições sucessivas da solução estoque de enxofre construiu-se o gráfico concentração versus corrente de pico (Figura 13B), o qual apresentou um comportamento linear ( $R^2 = 0,995$ ).

Conforme observado, a mudança do álcool, de metanol para 2-propanol, não alterou a resposta para determinação do analito (Figura 13). Portanto, foi realizado um estudo exploratório da determinação de Enxofre em Biodiesel sem pré-tratamento (Figura 14).

Os voltamogramas obtidos com a utilização do eletrodo EFM, nas condições otimizadas, referentes à determinação de enxofre, em amostra de Biodiesel de Soja/ Sebo (ANP 01/2012) interlaboratorial, em meio eletrolítico (solução de acetato de sódio 1,4 mol.L<sup>-1</sup> e ácido acético em 2-propanol) pela técnica VRC no modo OQ são mostrados na Figura 14A.

**Figura 14 – (A)** Resposta voltamétrica para enxofre, utilizando VOQ em amostras de Biodiesel, sobre o eletrodo de EFM. Condições Experimentais: 10,0 mL da solução de acetato de sódio  $1,4 \text{ mol.L}^{-1}$  e ácido acético em *2-propanol* + adições sucessivas da amostra.  $E = -400 \text{ mV}$ ;  $t = 110 \text{ s}$ ;  $Amp = 90 \text{ mV}$ ;  $Freq = 50 \text{ mV}$ ;  $\Delta \text{escada} = 5 \text{ mV}$ . **(B)** curva analítica para enxofre em Biodiesel.



A resposta voltamétrica foi obtida pela adição sucessiva de alíquotas de Biodiesel, no nível de concentração de  $10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ , apresentando picos com boa resolução, próximos de -600 mV, característicos do enxofre, os quais apresentaram excelente sensibilidade e corroboram com os resultados apresentados na Figura 13, onde foi adicionando somente o padrão de enxofre.

As adições sucessivas de alíquotas de biodiesel evidenciam que há dependência da corrente de pico com relação à concentração de enxofre, observado pela curva analítica (Figura 14B), que mostrou uma boa relação linear entre a corrente de pico e a concentração do analito, confirmado pelo coeficiente de correlação de 0,998, o que comprova uma boa resposta eletroanalítica do método. A concentração média de enxofre encontrada na amostra de Biodiesel foi de  $3,252 \times 10^{-7} \pm 8,273 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ , a um intervalo de confiança de 95% para  $n = 3$  replicatas, calculada pela razão entre o coeficiente linear (A) e angular da reta (B) e subtraído do valor da concentração do branco.

Um resumo dos resultados obtidos referentes à avaliação estatística do procedimento proposto é mostrado na Tabela 8.

**Tabela 7** - Parâmetros de mérito obtidos a partir da determinação de enxofre em amostra de biodiesel pela VOQ.

| Parâmetros                | Tratado com TMAH<br>(mol L <sup>-1</sup> )     | Sem tratamento<br>(mol L <sup>-1</sup> )        |
|---------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| $\bar{X}$ , média         | $3,687 \times 10^{-7}$                         | $3,252 \times 10^{-5}$                          |
| SD                        | $2,76 \times 10^{-8}$                          | $3,33 \times 10^{-6}$                           |
| CV (%)                    | 7,49                                           | 10,24                                           |
| LD                        | $3,294 \times 10^{-10}$                        | $6,54 \times 10^{-9}$                           |
| LQ                        | $1,098 \times 10^{-9}$                         | $2,18 \times 10^{-8}$                           |
| Coeficiente de correlação | 0,998                                          | 0,998                                           |
| $\mu$ (95%)               | $3,687 \times 10^{-7} \pm 6,86 \times 10^{-8}$ | $3,252 \times 10^{-5} \pm 8,273 \times 10^{-6}$ |
| Sensibilidade             | 251,39                                         | 1528,35                                         |

A precisão foi avaliada através do coeficiente de variância de 7,49 e 10,24 % para as amostras tratadas com TMAH e sem tratamento do biodiesel, respectivamente, o que indica uma boa precisão do método. O LD e LQ são definidos como 3SD/b e 10SD/b, respectivamente. Os valores encontrados de LD  $3,294 \times 10^{-10}$  e  $6,54 \times 10^{-9}$  e de LQ  $1,098 \times 10^{-9}$  e  $2,18 \times 10^{-8}$  mol.L<sup>-1</sup>, demonstram boa sensibilidade da técnica para determinação de enxofre em biodiesel.

A concentração de enxofre em amostra de biodiesel tratada com TMAH foi determinada, considerando a equação da reta, obtida da curva analítica obtida pelo método de adição padrão  $y = 9,667 \times 10^{-5} + 251,39x$ , resultados obtidos em replicata, (n = 3) apresentando concentração média de enxofre para as amostras com e sem tratamento, de  $3,69 \times 10^{-7} \pm 6,86 \times 10^{-8}$  e  $3,252 \times 10^{-5} \pm 8,273 \times 10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup>, respectivamente.



### 5.5 Verificação da exatidão através do *Teste-t de Student*

Na Tabela 8 estão dispostas as médias das concentrações de enxofre em biodiesel de soja e sebo (85:15), determinadas pelo método proposto VRC/OQ e pelo método oficial da resolução ANP nº 14 (EN ISO 20846/ EN ISO 20884), seus respectivos desvios padrões, além da comparação entre o  $t_{\text{tab}}$  e o  $t_{\text{cal}}$ . O valor de  $t_{\text{tab}}$  no nível de confiança de 95% também é dado na Tabela 8.

**Tabela 8-** Comparação estatística entre a técnica VRC/OQ e a oficial para determinação de enxofre em amostra de biodiesel (valor de  $t_{\text{tab}}$  com 95% de confiança).

|                                                   | VRC/OQ                                   | OFICIAL                                  |
|---------------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|
| $\bar{X}$                                         | $3,69 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ | $2,63 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ |
| Desvio Padrão                                     | $2,76 \times 10^{-8}$                    | $1,16 \times 10^{-7}$                    |
| Coeficiente de variação                           | 7,49 %                                   | 37,42 %                                  |
| <b>TESTE-T DE STUDENT</b>                         |                                          |                                          |
| $T_{\text{calculado}}$                            | 2,87                                     |                                          |
| $T_{\text{tabelado}}$                             | 3,18                                     |                                          |
| Relação entre $T_{\text{cal}}$ e $T_{\text{tab}}$ | $T_{\text{cal}} < T_{\text{tab}}$        |                                          |

Os resultados obtidos pelo *Teste-t de Student* para ambas as técnicas, VRC/OQ e a OFICIAL, foram estatisticamente concordantes para enxofre na amostra de biodiesel obtido de soja e sebo (85:15). O valor de  $t_{\text{cal}}$  foi de 2,87, sendo este abaixo do valor tabelado de 3,18 para um nível de confiança de 95%. O valor do desvio padrão para o método estudado é menor, fazendo com que o valor da média de concentração varie muito pouco para mais ou para menos. O coeficiente de variação fornece a variação dos dados obtidos em relação à média e considerando que quanto menor for o seu valor, mais homogêneos serão os dados, assim, o método proposto apresentou homogeneidade nos dados obtidos.

## 6 CONCLUSÃO

Levando em consideração o estudo desenvolvido no presente trabalho, referentes à otimização dos parâmetros experimentais, bem como validação do procedimento e aplicação em biodiesel, por voltametria de redissolução catódica no modo onda quadrada, podem ser feitas as seguintes considerações:

❖ Do estudo comparativo dos sensores eletroquímicos avaliados (EFBi, Ag-SAE dentária e EFM) nas condições otimizadas, o EFM apresentou melhor comportamento voltamétrico e definição do picos, sendo assim, o sensor mais adequado para a determinação de enxofre, corroborando com resultados da literatura ( ALEIXO *et al.*; 1988; SERAFIM; STRADIOTTO, 2008; ANDRADE *et al.*, 2006; FERNANDES *et al.*, 2009; PIECH *et al.*, 2012) em estudos realizados em outras matrizes.;

❖ O estudo de otimização do procedimento aplicado para determinação de enxofre mostrou-se satisfatório, pois as condições otimizadas apresentaram uma boa resposta eletroanalítica pela técnica voltametria de redissolução catódica no modo onda quadrada.

❖ Dos procedimentos de pré-tratamento da amostra avaliados, o biodiesel tratado com TMAH foi o que mostrou mais eficiência por facilitar a solubilidade da amostra no eletrólito utilizado, possibilitando o acesso do analito; A outra alternativa proposta, sem tratamento de amostra, apresentou resultados satisfatórios que podem ser aplicados na determinação do analito.

❖ A metodologia sugerida demonstrou uma boa aplicação para amostras de biodiesel, comprovada pela linearidade do método (0,998). A concentração média de enxofre encontrada foi de  $3,687 \times 10^{-7} \pm 6,857 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ , inferior a permitida pela resolução ANP nº 14, que é de  $2,65 \times 10^{-4}$  (10 ppm). O LD de  $3,294 \times 10^{-10}$  baixo quando comparado com a literatura (GROSSER *et al.*, 2009; AMAIS *et al.*, 2012)

❖ O método proposto foi considerado eficaz quando comparado ao oficial, pois através do *Teste-t de Student* verificou-se que os métodos (proposto e oficial) são estatisticamente equivalentes mostrando a importância e a viabilidade das técnicas eletroanalíticas, especialmente, a voltametria de redissolução catódica

no modo onda quadrada, pois se trata de uma técnica barata, eficaz e sensível, para determinação de enxofre em amostras complexas, tais como os biocombustíveis, quando comparada a outras técnicas analíticas;

❖ O método proposto comprova a presença de enxofre em biodiesel o que contraria a literatura (RAMOS *et al.*, 2003; LIMA *et al.*, 2007) quanto a isenção de enxofre em biodiesel.

## REFERÊNCIAS

- AGARWAL, A. K. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. ***Progress in Energy and Combustion Science*** 33 (3): 233–271, 2007.
- ALBANO, F. de M.; RAYA-RODRIGUES, M. T. Validação e garantia da qualidade de ensaios laboratoriais. **Porto Alegre: Rede Metrológica RS, 2009. p. 136.**
- ALEIXO, L. M.; RATH, S.; GODINHO, O. E. S.; IVASKA, A. U. Determination of total sulphur in ethanol by reduction using Raney nickel and detection by cathodic stripping voltammetry. ***Analyst***, 113, 1427-1429, 1988.
- ALEIXO, Luiz Manoel. Voltametria: Conceitos e Técnicas. **Chemkeys**. Universidade estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, São Paulo- Brasil, CP 6154, 13084 – 862, 2003.
- AMAI, R. S.; DONATI, G. L.; NÓBREGA, J. A. Interference standard applied to sulfur determination in biodiesel microemulsions by ICP-QMS. ***Journal of the Brazilian Chemical Society***, v. 23, n. 5, p. 797-803, 2012.
- ANDRADE, C. E., DA SILVA, P. O., D'ELIA, E., MACHADO, S. A.S. Estudo da Determinação de Enxofre Elementar em Matriz Orgânica com a Utilização de UME de Platina com Mercúrio Eletrodepositado. **29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2006. Disponível em: <<http://sec.s bq.org.br/cd29ra/resumos/T1725-2.pdf>>. Acesso em: 17 nov 2011.
- ANP - Agência Nacional do Petróleo, Resolução nº 14 de 11.5.2012. Disponível em:<[http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml)>. Acesso em 29 maio 2012.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R., *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. 2ª ed. **New York: John Wiley & Sons, INC**, 2001.
- BARKER, L.R., KELLY, W.R., GUTHRIE, W.F. Determination of Sulfur in Biodiesel and Petroleum Diesel by X-ray Fluorescence (XRF) Using the Gravimetric Standard Addition Method-II. ***Energy Fuels*** 22, 2488–2490, 2008.
- BATISTA, B.L.; RODRIGUES, J.L.; NUNES, J.A.; TORMEN, L.; CURTIUS, A.J.; BARBOSA Jr., F. Simultaneous determination of Cd, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn in nail samples by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) after tetramethylammonium hydroxide solubilization at room temperature: Comparison with ETAAS. ***Talanta*** 76, 575–579, 2008.
- BENJUMEA, P.; AGUDELO, J.; AGUDELO, A. Basic properties of palm oil biodiesel–diesel blends. ***Fuel*** 87: 2069-2075, 2008.

BOGUSŁAW, B.; Refreshable mercury film silver based electrode for determination of chromium(VI) using catalytic adsorptive stripping voltammetry. **Analytica Chimica Acta**, 570, p. 195–201, 2006.

BURBANK, H. M.; QIAN, M. C. Volatile sulfur compounds in Cheddar cheese determined by headspace solid-phase microextraction and gas chromatograph-pulsed flame photometric detection. **Journal of Chromatography A**, v 1066, n. 1, p. 149-157, 2005.

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

CARDOSO, W. S.; FONSECA, T. C. O.; MARQUES, A. L. B.; MARQUES, E. P. New Pb<sup>2+</sup> Carbon Paste Electrode based on Organically Modified Silicate and its Square Wave Anodic Stripping Voltammetric Response for Pretreated Gasoline Samples. **Journal Brazilian Chemical Society** 21: 1733-1738, 2010.

CHRISTOPHER, J.; PATEL, M. B.; AHMED, S.; BASU, B. Determination of sulphur in trace levels in petroleum products by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectroscopy. **Fuel**, 80(13), 1975-1979, 2001.

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

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

DIAS, D. **Determinação Voltamétrica de Compostos de Enxofre de Baixo Peso Molecular em Amostras de Asfalto**. Dissertação (Mestrado em Química Analítica)-*Universidade Federal de Santa maria, Rio Grande do sul*, 2008.

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

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

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

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

GREENER, E. H.; HARCOURT, J. K.; LAUTENSCHLAGER, E. P. Materials science in dentistry. **Williams & Wilkins**, 1972.

GRONDELLE, M. C. VAN; GRAATS, F. VAN DE; LAARSE, J. D. VAN DER. Microcoulometric Determination of Total Inorganic Sulphur in Water by a Hydroiodic Acid Reduction Method. **Analytical Chimica Acta**, 92, 267, 1977.

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

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

HARDELL, H. L.; NILVEBRANT, N.O. A rapid method to discriminate between free and esterified fatty acids by pyrolytic methylation using tetramethylammonium acetate or hydroxide. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 52: 1–14, 1999.

HARRIS, D. C. Análise química quantitativa. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC – **Livros Técnicos e Científicos**, 2001.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL- **INMETRO**. [Orientações Sobre Validação De Métodos De Ensaio Químicos. S.I.], 2003.

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

KALAL, H. S.; BEIGI, M. A. A.; FARAZMAND, M.; TASH, SH. A. Determination of trace elemental sulfur and hydrogen sulfide in petroleum and its distillates by preliminary extraction with voltammetric detection. **Analyst**, v. 125, n. 5, p. 903-908, 2000.

KALAL, S. H.; GHADIRI, M.; BEIGI, M. A. A.; SADJADI, S. S. A. Simultaneous determination of trace amounts of sulfite and thiosulfate in petroleum and its distillates by extraction and differential pulse polarography. **Analytica chimica acta**, 502(1), 133-139, 2004.

KARIUKI, S.; MORRA, M.J., UMIKER, K.J; CHENG, S.E. Determination of total ionic polysulfides by differential pulse polarography. **Analytica chimica acta**, v. 442, n. 2, p. 277-285, 2001.

KISSINGER, PT; HEINEMAN, WR. Cyclic Voltammetry. **J.Chem. Educ.** 60,702-706, 1983.

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

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.

LIMA J. R. O; SILVA R. B; SILVA C. M. Biodiesel de babaçu (*Orignya sp.*) obtido por via etanólica, **Quím. Nova**, 30, 600, 2007.

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

LOWINSOHN, D; BERTOTTI, M. Sensores Eletroquímicos: Considerações sobre Mecanismos de Funcionamento e Aplicações no Monitoramento de Espécies Químicas em Ambientes Microscópicos. *Quim. Nova*, v. 29, n. 6, p. 1318-1325, 2006.

MALGORZATA G.; BOGUSŁAW, B.; MIECZYŚŁAW K. Application of a renewable silver based mercury film electrode to the determination of Cr(VI) in soil samples. **Microchim Acta**, v. 164 , Issue 3-4 , p. 465-470 2009.

MARTINIANO, L. C.; ALMEIDA, J. M. S.; CAVALCANTE, G. H.R., MARQUES, E. P.; FONSECA, T. C.O.; PAIM, L. L.; SOUZA, A. G., STRADIOTTO N.R.; AUCÉLIO, R. Q.; MARQUES, A. L.B. Simple, Direct and Simultaneous Stripping Voltammetric Determination of Lead and Copper in Gasoline Using an In Situ Mercury Film Electrode. **Current Analytical Chemistry** 9: 00-00, 2013b.

MARTINIANO, L. C; GONÇALVES, V. R. A; YOTSUMOTO NETO, S ; MARQUES, E. P; FONSECA, T. C. O. da; GOUVEIA, A. S; STRADIOTTO, N. R. ; AUCÉLIO, R. Q. ; CAVALCANTE, G. H. R. ; PAIM, L. L; MARQUES, A. L. B. ; Direct simultaneous determination of Pb(II) and Cu(II) in biodiesel by anodic stripping voltammetry at a mercury-film electrode using microemulsions. **Fuel (Guildford)** 103: 1164-1167, 2013a.

MARTINS, C. R.; DE PAULA PEREIRA, P. A.; LOPES, W. A.; DE ANDRADE, J. B. Ciclos Globais de Carbono, Nitrogênio e Enxofre. **Cadernos Temáticos de Química nova na Escola-Química, Vida e Ambiente**, 28-41, 2003.

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

MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. **Análise Química Quantitativa**. VOGEL. 6 ed., Londres: LTC, 2000.

MESTES, A.; MARTI, M. P.; BUSTO, O.; GUASCH, J. Simultaneous analysis of thiols, sulphide and disulphides in wine aroma by headspace solid-phase microextraction-gas chromatography. **Journal of chromatography a**, v. 849, 1999.

MESTES, M.; BUSTO, O.; GUASCH, J. Chromatographic analysis of volatile sulphur compounds in wines using the static headspace technique with flame photometric detection. **Journal of chromatography A**, v. 773, n. 1-2, p. 261-269, 1997.

MIKKELSEN, Ø.; NORDHEI, C.; SKOGVOLD, S. M.; SCHRØDER, K. H. Detection of zinc and lead in wine by potentiometric stripping on novel dental amalgam electrodes. **Analytical letters**, v. 37, n. 14, p. 2925-2936, 2004 b.

MIKKELSEN, Ø.; SCHRØDER, K. H. **Dental amalgam in voltammetry. Some preliminary results**. *Analytical letters*, v. **33**, n. 15, p. 3253-3269, 2000.

MIKKELSEN, Ø.; SCHRØDER, K. H. Voltammetric monitoring of bivalent iron in waters and effluents, using a dental amalgam sensor electrode. Some preliminary results. **Electroanalysis**, v. 16, n. 5, p. 386-390, 2004 a.

MIKKELSEN, Ø.; SCHRØDER, K. H.; AARHAUG, T. A. Dental amalgam, an alternative electrode material for voltammetric analyses of pollutants. **Collection of Czechoslovak Chemical Communications**, v. 66, n. 3, p. 465-472, 2001.

MIKKELSEN, Ø.; STRASUNSKIENE, K.; SKOGVOLD, S.; SCHRØDER, K. H.; JOHNSEN, C. C.; RYDNINGEN, M.; JONSSON, A. Automatic voltammetric system for continuous trace metal monitoring in various environmental samples. **Electroanalysis**, v. 19, n. 19-20, p. 2085-2092, 2007.

MOURA, K. R. M.; CAVALCANTE, K. S. B.; FREIRE, S. F.; SOUZA, A. G.; SILVA, F. C. Otimização do processo de produção de biodiesel metílico do sebo bovino aplicando delineamento composto central rotacional. **Cadernos de Pesquisa - Universidade Federal do Maranhão**, v. 16, p. 31-36, 2009.

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

OLOFSSON, B. R. Determination of elemental sulfur in jet fuel by differential pulse polarography. **Analytica Chimica Acta**, v. 177, p. 167-173, 1985.



- PACHECO, Wagner Felipe. **Desenvolvimento e comparação de métodos voltamétricos para a determinação de ciclofenil e primaquina em medicamentos e em urina**. Rio de Janeiro, 2004. Dissertação (mestrado em química) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Disponível em: <[http://www.maxwell.lambda.ele.pucRio.br/Busca\\_etds.php?strSecao=resultado&nrSeq=5180@1](http://www.maxwell.lambda.ele.pucRio.br/Busca_etds.php?strSecao=resultado&nrSeq=5180@1)>. Acesso em: 22 junho 2010.
- PARENTE, E. J. S. Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. *Fortaleza: Tecbio*, 68 p, 2003.
- PETERSON, C. L.; HUSTRULID, T. Carbon cycle for rapeseed oil biodiesel fuels. *Biomass and Bioenergy* 14: 91-101, 1998.
- PIECH, R.; BAŚ, B.; KUBIAK, W. W.; PACZOSA-BATOR, B. Fast cathodic stripping voltammetric determination of elemental sulfur in petroleum fuels using renewable mercury film silver based electrode. *Fuel*, 2012.
- 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.
- RATH, Susanne. **Determinação de traços de enxofre orgânico e elementar, através de redução a sulfeto pelo níquel de Raney e detecção por voltametria de redissolução catódica**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1986.
- RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova* 27 (5): 771-780, 2004.
- RIBEIRO, A. S.; MORETTO A. L.; ARRUDA M. A. Z.; CADORE S. Analysis of powdered coffee and milk by ICP OES after sample treatment with tetramethylammonium hydroxide. *Microchimica Acta* 141 (3-4): 149-155, 2003.
- ROBERT, P.; BOGUSŁAW, B.; WŁADYSŁAW, W. K. The cyclic renewable mercury film silver based electrode for determination of molybdenum(VI) traces using adsorptive stripping voltammetry. *Talanta*, 76, ( 2), p. 295-300, 2008.
- RODRIGUES, J.L.; TORRES, D.P.; SOUZA, V.C.O.; BATISTA, B.L.; SOUZA, S.S.; CURTIUS, A.J.; BARBOSA Jr, F. Determination of total and inorganic mercury in whole blood by cold vapor inductively coupled plasma mass spectrometry (CV ICP-MS) with alkaline sample preparation. *J. Anal. At. Spectrom.* 24, 1414–1420, 2009.
- SANTOS, E. J.; HERRMANN, A. B., CHAVES, E. S., VECHIATTO, W. W. D., SCHOEMBERGER, A. C., FRESCURA, V. L. A., CURTIUS, A. J. Simultaneous determination of Ca, P, Mg, K and Na in biodiesel by axial view inductively coupled

plasma optical emission spectrometry with internal standardization after multivariate optimization. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry** 22 (10): 1300-1303, 2007.

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

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

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

SILVEIRA, E. L. C.; DE CALAND, L. B.; LOPES, O. C.; MACIEL, A. J. DA S., TUBINO, M. Determinação de fósforo e enxofre em biodiesel por cromatografia de íons. **32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009**. Disponível em: <<http://sec.s bq.org.br/cdrom/32ra/resumos/T0596-1.pdf>>. Acesso em 10 de agosto de 2011.

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

SOUZA, D.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de Onda Quadrada. Primeira Parte: Aspectos Teóricos. **Química Nova** 26 (1): 81-89, 2003.

SOUZA, D. De; CODOGNOTO, L.; MALAGUTTI, A. R.; TOLEDO, R. A.; PEDROSA, V. A.; OLIVEIRA, R. T. S.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A.; MACHADO, S. A. S. Voltametria de onda quadrada. Segunda parte: aplicações. **Química Nova** 27 (5): 790-797, 2004.

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

TRINDADE, J.M.; MARTINIANO, L.C.; GONÇALVES, V.R.; SOUZA, A.G.; MARQUES, A.L.B.; BAUGIS, G.L.; FONSECA, R.C.O.; SONG, C. ZHANG, J.; MARQUES, E.P. Anodic stripping voltammetry coupled with design of experiments for simultaneous determination of  $Zn^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Pb^{+2}$ , and  $Cd^{+2}$  in gasoline. **Fuel** 91: 26–32, 2012.

VAZQUEZ-LANDAUVERDE, P.A.; TORRES, J. A.; QIAN, M. C. Quantification of trace volatile sulfur compounds in milk by solid-phase microextraction and gas

chromatography-pulsed flame photometric detection. **Journal of Dairy Science**, v. 89, n. 8, p. 2919-2927, 2006.

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

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

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

YOUNG, C. G., AMAIS, R. S. , SCHIAVO, D., GARCIA, E. E. , NÓBREGA, J. A. , JONES, B. T. Determination of sulfur in biodiesel microemulsions using the summation of the intensities of multiple emission lines. **Talanta** 84, 995-999, 2011.