

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

JOSÉ RODRIGUES DELFINO

**DESENVOLVIMENTO DE PROCEDIMENTO ANALITICO
PARA DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÁGUA EM
BIODIESEL POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA
ELETROQUÍMICA**

São Luís - MA

2014

JOSÉ RODRIGUES DELFINO

**DESENVOLVIMENTO DE PROCEDIMENTO ANALITICO
PARA DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÁGUA EM
BIODIESEL POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA
ELETROQUÍMICA**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal do Maranhão, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Analítica

Orientador(a): Dr^a Aldaléa Lopes Brandes Marques

São Luís - MA

2014

Delfino, José Rodrigues.

Desenvolvimento de procedimento analítico para determinação do teor de água em biodiesel por espectroscopia de impedância eletroquímica/ José Rodrigues Delfino. – São Luís, 2014.

68 f.

Impresso por computador (fotocópia).

Orientadora: Aldaléa Lopes Brandes Marques.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-graduação em Química, 2014.

1. Biodiesel - eletroquímica. 2. Teor de água. 3. Espectroscopia de impedância eletroquímica. I. Título.

CDU 544.6: 662.756.3

Título: "Desenvolvimento de procedimento analítico para determinação do teor de água em biodiesel por espectroscopia de impedância eletroquímica"

José Rodrigues Delfino
Aprovado em 10 de julho de 2014

BANCA EXAMINADORA:



Prof^a. Dr^a. Aldalea Lopes Brandes Marques (Orientadora UFMA)



Prof^a Dr^a. Rita de Cassia S. Luz (UFMA)



Prof. Dr. Jaldyr de Jesus Gomes Varela Júnior (COLUN, UFMA)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais: Raimundo Joaquim Delfino e minha mãe (*in memoriam*) Maria Rodrigues Delfino;

Aos meus irmãos: Cicero Rodrigues Delfino, Francisco Rodrigues Delfino e Raimundo Joaquim Delfino Filho;

A minha tia Francisca Rodrigues Lima.

AGRADECIMENTOS

Tenho muito a agradecer, e expresso aqui os mais sinceros votos de gratidão a:

Deus pelo dom da vida e por tudo que tem realizado em minha vida.

Minha família, meu pai Raimundo Delfino e meus irmãos Francisco, Cicero e Raimundo Filho, por toda confiança, incentivo e apoio nos momentos em que mais precisei;

Minha orientadora Dr^a. Aldaléa Lopes Brandes Marques, por todo ensinamento e oportunidades oferecidas, e imensurável aprendizado propiciado;

Todos meus familiares, tias, tios, primos e primas que mesmo na distância em tudo me apoiaram.

Aos professores da Universidade Federal do Maranhão, por todas as experiências passadas durante o curso de mestrado.

Aos amigos, companheiros inseparáveis: Gabrielle Soares, Raquel Sousa, Romário Leal, Vanderson Belfort, Leidiana Lima, Stefanni Everton, Lisandra Carvalho, Ana Cristina Freitas e demais amigos pelos momentos de alegria, descontração e principalmente pelas simples oportunidade de conhecê-los.

Aos companheiros de laboratório, que sempre estiveram à disposição, e que muito contribuíram para o bom desempenho deste trabalho: Raquel Trindade, Ana Cristina Freitas, Verônica Diniz, Joseany Almeida, Jacyara, Carlos Frazão, Aline, Cleyde e todos os demais que passaram ou que fazem do laboratório LPQA um lugar de produzir ciência.

A FAPEMA pela bolsa concedida.

“ O Senhor é o meu pastor, nada me faltará. Deitar-me faz em verdes pastos, guia-me mansamente a águas tranquilas.

Refrigera a minha alma; guia-me pelas veredas da justiça, por amor do seu nome.

Ainda que eu andasse pelo vale da sombra da morte, não temeria mal algum, porque tu estás comigo; a tua vara e o teu cajado me consolam.

Preparas uma mesa perante mim na presença dos meus inimigos, unges a minha cabeça com óleo, o meu cálice transborda.

Certamente que a bondade e a misericórdia me seguirão todos os dias da minha vida; e habitarei na casa do Senhor por longos dias. ”

**PROJETO DE PESQUISA AO QUAL ESTA DISSERTAÇÃO É VINCULADA:
DADOS DA DISSERTAÇÃO:**

Título: Procedimento analítico para determinação do teor de água em biodiesel por espectroscopia de impedância eletroquímica

Mestrando: José Rodrigues Delfino

Orientadora: Prof^a Dr^a. Aldaléa Lopes Brandes Marques

DADOS DOS PROJETOS:

(1) Projeto PETROBRAS

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

Dados da Institucionalização do Projeto na UFMA:

Resolução UFMA CONSEPE No 936, 17/08/2012

Fonte Financiadora: PETROBRAS

Termo de Cooperação N^o 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).

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS E EVENTOS:

1. Título: Otimização de procedimento eletroanalítico para determinação do teor de umidade em biodiesel

Autores: José R. Delfino, Aldaléa L. B. Marquesa, Edmar P. Marquesa, Verônica da S. Diniz, Antonio A. P. Ferreira

Evento: Encontro de Química do Maranhão – ENQUIMA e II Workshop do Programa de Recursos Humanos ANP/UFMA (PRH39)

Cidade: São Luís

Estado: MA

Período: 18 a 20 de Dezembro de 2013

2. Título: Determinação do teor de água em amostras microemulsionadas de biodiesel por espectroscopia de impedância eletroquímica

Autores: José R. Delfino; Joseany M. S. Almeida; Antonio A. P. Ferreira; Aldaléa L. B. Marques; Edmar P. Marques; Verônica D. da Silva; Thúlio C. Pereira; Romário C. Leal.

Evento: XXI Congresso da Sociedade Iberoamericana de Eletroquímica - SIBAE

Cidade: La Serena - Chile

Estado: Chile

Período: 6 a 11 de Abril de 2014

3. Título: Determinação voltamétrica de Fe³⁺ em biocombustíveis com eletrodo de filme de bismuto modificado com 1-(2-piridilazo-2-naftol)

Autores: José R. Delfino, Ana Beatriz P. Ribeiro, Joseany M. S. Almeida, Adriana P. Everton; Verônica D. da Silva, Mirela Ghisi, Aldaléa L. B. Marques, Edmar P. Marques.

Evento: XXI Congresso da Sociedade Iberoamericana de Eletroquímica - SIBAE

Cidade: La Serena - Chile

Estado: Chile

Período: 6 a 11 de Abril de 2014

4. Título: Procedimento eletroanalítico para determinação do teor de água em meio microemulsionado de biodiesel

Autores: José R. Delfino, Ana Cristina R. Freitas, Verônica D. da Silva, Romário Cardoso Leal, Antonio A. P. Ferreira, Aldaléa L. B. Marques, Edmar P. Marques

Evento: Sociedade Brasileira de Química - SBQ

Cidade: Natal

Estado: RN

Período: 26 a 29 de Maio de 2014

ARTIGO A SER SUBMETIDO:

1. Delfino, J. R.; Pereira, T.C.; Diniz, V. S.; Ferreira, A.A.P.; Marques, E.P.; Marques, A.L.B. Procedimento analítico para determinação do teor de água em biodiesel por espectroscopia de impedância eletroquímica. **Revista: ; Ano: 2014**

RESUMO

A umidade em biodiesel é um importante parâmetro que deve ser monitorado para garantia da qualidade final do biocombustível. Neste trabalho foi desenvolvido um novo e alternativo método para determinação desse parâmetro em biodiesel por espectroscopia de impedância eletroquímica. O método baseia-se na variação da resistência a transferência de carga do meio em função da quantidade de água no biodiesel, usando como tratamento da amostra uma simples diluição das amostras de biodiesel em acetonitrila. Os parâmetros operacionais otimizados para a quantificação do teor de água por impedância eletroquímica foram: amplitude 10 mV, tempo em potencial de circuito aberto = 20s, faixa de frequência 10^6 a 10^{-1} Hz e pontos por década = 10. Em condições otimizadas obteve-se uma boa correlação linear entre a resistividade do meio e o teor de água, a qual permitiu a determinação desse parâmetro nas amostras de biodiesel. Uma sensível variação da resistência de transferência de carga foi verificada com as adições de água na solução da amostra, confirmando a viabilidade analítica do método em estudo. O procedimento foi aplicado a amostras de biodiesel e validado estatisticamente, cujos resultados foram considerados satisfatórios. A exatidão do método foi verificada através de testes de recuperação (que variaram entre 96,15% e 102,69%), e também com aplicação do Teste-t de Student, com resultados concordantes, pois não houve diferença significativa entre as medias obtidas pelo presente método (Amostra1 = $460,6 \text{ mg Kg}^{-1}$ e Amostra2 = $512,7 \text{ mg Kg}^{-1}$) e a média obtida pelo método oficial, Norma ANP 14/12 (Amostra1 = $486,8 \text{ mg Kg}^{-1}$ e Amostra2 = $540,6 \text{ mg Kg}^{-1}$) para um nível de confiança de 95%. A precisão apresentou um coeficiente de variação inferior a 5%. Limites de detecção médio de $1,77 \text{ mg Kg}^{-1}$ para as amostras analisadas, comprovaram a boa sensibilidade ($10,1 \text{ } \Omega/\text{cm}^2 \cdot \text{Kg} \cdot \text{mg}^{-1}$) do método proposto. Os valores de teor de água obtidos para as amostras analisadas situaram-se entre $270,3 \pm 3,4 \text{ mg Kg}^{-1}$ e $540,6 \pm 12,9 \text{ mg Kg}^{-1}$ para o teor de água nas amostras de biodiesel certificadas pelo programa interlaboratorial da ANP.

Palavras-chave: espectroscopia de impedância eletroquímica, biodiesel, teor de água.

ABSTRACT

The moisture in biodiesel is an important parameter that should be monitored to ensure the final quality of the biofuel. We have developed a new and alternative method for determination of this parameter in biodiesel by electrochemical impedance spectroscopy. The method is based on the variation of the resistance to charge transfer medium depending on the amount of water in the biodiesel as a treatment of the sample using a simple dilution of samples of biodiesel in acetonitrile. Operating parameters optimized for the quantification of water content by electrochemical impedance were: 10 mV amplitude, time OCP = 20s, frequency range 10^6 to 10^{-1} Hz and points per frequency decade = 10. In optimized conditions was obtained a good linear correlation between the resistivity of the medium and the water content, which allowed the determination of this parameter on samples of biodiesel. A substantial change in charge transfer resistance was observed with the additions of water in the sample solution, confirming the viability of the analytical method under study. The procedure was applied to samples of biodiesel and statistically validated, the results were considered satisfactory. The accuracy of the method was checked by recovery tests (ranging from 96.15% to 102.69%), and also application of Student's t-test, with concordant results, as there was no significant difference between the averages obtained by this method (Sample1 = 460.6 mg kg⁻¹ and Sample2 = 512.7 mg kg⁻¹) and the average obtained by the official method, Norma ANP 14/12 (Sample1 = 486.8 mg kg⁻¹ and Sample2 = 540,6 mg kg⁻¹) for a confidence level of 95%. The precision showed a coefficient of variation less than 5%. Average detection limits of 1.77 mg kg⁻¹ for the samples proved the good sensitivity ($10.1 \Omega/\text{cm}^2 \cdot \text{Kg} \cdot \text{mg}^{-1}$) of the proposed method. The values obtained for water content of the samples were between $270.3 \pm 3.4 \text{ mg kg}^{-1}$ and $540.6 \pm 12.9 \text{ mg kg}^{-1}$ for the water content in the samples of biodiesel certified by the program interlaboratory ANP.

Keywords: electrochemical impedance spectroscopy, biodiesel, water content

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Transesterificação de triglicerídeos para produção de biodiesel. Fonte: LOBO, *et. al.* 2009 26
- Figura 2** – Representação dos resultados para célula de Randles. **2.a** Diagrama de Nyquist e circuito elétrico equivalente. **2.b** e **2.c** Diagramas de Bode. Fonte: Adaptado de Yuan, X-Z *et. al.*, 2010 33
- Figura 3** – **(a)** Diagrama de Nyquist para os eletrodos de Pt em biodiesel diluído em ACN. Circuito - R1: resistência da solução; R2: resistência a transferência de carga; CPE: elemento de fase constante e Q: Capacitância da dupla camada. **(b)** – Diagrama de Bode para os eletrodos de Pt em biodiesel diluído em ACN. Frequência 10^{-6} a 10^{-1} Hz, Amplitude 50mV, 10 p./d. 43
- Figure 4:** Diagramas de Nyquist para os eletrodos de Pt em acetonitrila concentrada (ACN) e, em biodiesel diluído nesse solvente. Frequência 10^6 a 10^{-1} Hz, 50mV , 10 pontos por década e $t_{Eca} = 20s$ 45
- Figura 5.** Diagramas de Nyquist para os eletrodos de Pt em diferentes teores de biodiesel (1 a 40%) em acetonitrila concentrada. Frequência 10^6 a 10^{-1} Hz, 50 mV, 10 pontos por década, $t_{Eca} = 20s$ 47
- Figura 6:** Relação entre R_{tc} e percentagem de biodiesel na mistura com acetonitrila. Frequência 10^6 a 10^{-1} Hz, 50 mV, 10 pontos por década, $t_{Eca} = 20s$ 47
- Figura 7** – Estudo da influência do teor de biodiesel, na mistura com acetonitrila, na resposta do sistema para o teor de água 48
- Figura 8.** Estudo da amplitude do sistema proposto, Pt em biodiesel diluído em acetonitrila concentrada. Frequência 10^6 a 10^{-1} , 10 pontos por década, $t_{Eca} = 20s$ 49

- Figura 9.** Diagramas de Nyquist para os eletrodos de Pt em biodiesel 30% em acetonitrila concentrada, antes e após sucessivas adições de água. Frequência 10^6 a 10^{-1} Hz, Amplitude 50mV , 10 pontos por década, $t_{Eca} = 20s$ 51
- Figura 10.** Curva analítica obtida a partir da relação de R_{tc} versus teor de água na amostra de biodiesel 51
- Figura 11.** Diagramas de Nyquist para os eletrodos de Pt em biodiesel 30% em acetonitrila concentrada, antes e após o tratamento térmico e com adição de água. Frequência 10^6 a 10^{-1} Hz, Amplitude 50 mV , 10 pontos por década, $t_{Eca} = 20s$ 52
- Figura 12.** Diagramas de Nyquist para os eletrodos de Pt em biodiesel 30% em acetonitrila concentrada para diferentes tempos de secagem da amostra de biodiesel. Frequências 10^6 a 10^{-1} Hz, Amplitude 50 mV , 10 pontos por década, $t_{Eca} = 20s$ 53
- Figura 13.** Relação da condutividade elétrica com o teor de água no meio de biodiesel 30% em acetonitrila concentrada, antes e após sucessivas adições de H_2O . (t: $18 \pm 1^\circ C$) 54
- Figura 14.** Diagramas de Nyquist para os eletrodos de Pt em biodiesel 30% em acetonitrila concentrada, após sucessivas adições de água no meio. Frequência 10^6 a 10^{-1} Hz, Amplitude 50mV , 10 pontos por década, $t_{Eca} = 20s$ 55
- Figura 15.** Curva Analítica obtida a partir da relação de R_{tc} versus teor de água na amostra de biodiesel interlaboratorial. Dados extraídos da Figura 14 56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Especificações do biodiesel. Resolução ANP 14/12	28
Tabela 2 - Parâmetros eletroquímicos otimizados para determinação de água em biodiesel por espectroscopia de impedância eletroquímica	40
Tabela 3 - Parâmetros obtidos a partir do ajuste, realizado com base no circuito equivalente proposto	44
Tabela 4 - Parâmetros de mérito obtidos para determinação do teor de umidade em biodiesel (Amostra PIB 02/2011) por espectroscopia de impedância eletroquímica	57
Tabela 5 - Comparação entre os métodos analíticos para determinação de água, descritos na literatura	58
Tabela 6 - Comparação dos valores obtidos para as amostras de biodiesel pelo método proposto, EIE, com o método padrão, karl Fisher	59

LISTA DE ABREVIATURAS

AAS: Espectrometria de absorção atômica (Atomic absorption spectrometry)

CPE: Elemento de Fase Constante (Constant Phase Elemento)

ANP: Agência Nacional de Petróleo

RANP: Resolução da ANP

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

EIE - espectroscopia de impedância eletroquímica

E_{ca} – potencial de circuito aberto

C_d = Capacitância da dupla camada

t_{Eca} = Tempo em potencial de circuito aberto

Pt - Platina

p./d. – pontos por década

PIB – Programa Interlaboratorial da ANP

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)

HR-CS ET AAS: Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e
atomização eletrotérmica (High resolution continuum source electrothermal atomic absorption
spectrometry)

LD - Limite de detecção

LQ - Limite de quantificação

PNPB - Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel

RSD - Desvio padrão relativo (Relative standard derivation)

CV - Coeficiente de variação

OCP - Potencial de circuito aberto (open circuit potential)

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

Z' - Impedância real

Z'' - Impedância imaginária

ASTM - American Society for Testing and Materials

CEN - European Committee for Standardization

EN – European Norm, norma europeia

SUMÁRIO

RESUMO	I
ABSTRACT	II
LISTA DE FIGURAS	III
LISTA DE TABELAS	IV
LISTA DE ABREVIATURAS	V
1. INTRODUÇÃO	22
2. REVISÃO DA LITERATURA	25
2.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O BIODIESEL	25
2.2 CONTROLE DE QUALIDADE DO BIODIESEL.....	27
2.3 METODOLOGIAS ANALÍTICAS PARA DETERMINAÇÃO DE CONTAMINANTES EM BIODIESEL.....	29
2.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	31
2.5 METODOLOGIAS ANALÍTICAS QUE EMPREGAM ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	34
3. OBJETIVOS	36
3.1 OBJETIVO GERAL:	37
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:	37
4. PARTE EXPERIMENTAL	39
4.1 INSTRUMENTAÇÃO	39
4.2 MATERIAIS E REAGENTES	39
4.3 PREPARO DAS AMOSTRAS.....	39
4.4 PROCEDIMENTO DE ANÁLISE	40
4.5 VALIDAÇÃO DO MÉTODO PROPOSTO	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1 ESTUDOS PRELIMINARES DO MÉTODO PROPOSTO.....	42
5.2 COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DOS ELETRODOS DE PT EM ACETONITRILA CONCENTRADA E EM BIODIESEL DILUÍDO EM ACETONITRILA CONCENTRADA	45
5.3 AVALIAÇÃO DA PERCENTAGEM DE BIODIESEL EM ACETONITRILA CONCENTRADA ..	46
5.4 ESTUDO DA LINEARIDADE POR MEIO DA VARIAÇÃO DA AMPLITUDE.....	49
5.5 VIABILIDADE DO MÉTODO PROPOSTO PARA DETERMINAÇÃO DE ÁGUA EM BIODIESEL.....	50

5.6	ESTUDO DA RESPOSTA DO SISTEMA EMPREGANDO TRATAMENTO TÉRMICO	52
5.7	MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	54
5.8	APLICAÇÃO DO PROCEDIMENTO PROPOSTO NA DETERMINAÇÃO DA UMIDADE EM AMOSTRAS REAIS DE BIODIESEL	55
5.9	VERIFICAÇÃO DA EXATIDÃO ATRAVÉS DO TESTE-T DE STUDENT	59
6.	CONCLUSÃO.....	61
	REFERÊNCIAS	63

CAPITULO I: INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

O aumento da demanda energética ocorrido nas últimas décadas, em conjunto com outros fatores como os ambientais, econômicos e sociais fizeram com que a demanda por biocombustíveis também aumentasse. O biodiesel, por exemplo, atualmente é empregado, principalmente, nas misturas com o diesel de petróleo. Contudo, tanto o biodiesel como a matéria-prima empregada para sua produção podem conter contaminantes que levam a problemas ambientais, mecânicos e de saúde pública. Assim, o uso como combustível é condicionado a padrões de qualidade que devem ser atendidos em relação às propriedades da matéria-prima e do biodiesel final, esses limites estão legislados nas normas de cada país.

Diversas normas têm sido desenvolvidas e apresentam os métodos a serem usados para determinar as diferentes propriedades do biodiesel, tal como os valores limites para os contaminantes oriundos da matéria-prima, processo de produção, transporte e armazenamento. Entre essas normas, destacam-se as normas: American Society for Testing and Materials (ASTM D6751) (EUA), European Committee for Standardization (CEN), EN 14214, DIN (Alemã), Resolução ANP 14/12 (Brasil). Entre os parâmetros de qualidade estabelecidos para a comercialização do biodiesel está o teor de água, um importante parâmetro para garantia da qualidade final e bom desempenho do combustível. A água presente é decorrente do processo de produção onde é utilizada para lavagem do biodiesel, ou absorvida pelo biodiesel no transporte e armazenamento, devido ao seu carácter higroscópico. Alguns inconvenientes podem ser causados, mesmo com o teor de água baixo, como a corrosão do tanque de combustível e crescimento microbiano e aceleração de processos oxidativos que afetam a qualidade e desempenho do combustível.

O principal método empregado para determinação desse parâmetro tanto em biodiesel como em outras matrizes é o método Karl Fisher, que apesar de ser um método sensível, assim como outros métodos clássicos, apresenta alguns inconvenientes. Entre as desvantagens deste método destaca-se o elevado custo e toxicidade dos reagentes, o preparo da amostra e tempo de análise. Isso tem levado a busca por métodos alternativos para determinação do teor de água em matrizes diversas, em biodiesel há uma grande dificuldade em analisar esse contaminante devido às características físicas e químicas da matriz, como a resistividade elevada do meio.

As técnicas eletroquímicas têm sido muito utilizadas para a determinação de contaminantes, por apresentarem sensibilidade, seletividade, rapidez nas análises, assim como pouco ou nenhum tratamento das amostras. Entre estas técnicas a espectroscopia de impedância eletroquímica mostra-se bastante adequada para meios resistivos como o biodiesel. Nesse sentido o presente trabalho propõe um procedimento alternativo, novo e simples para determinação do teor de água em biodiesel, empregando espectroscopia de impedância eletroquímica.

**CAPITULO II:
REVISAO DA
LITERATURA**

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Considerações gerais sobre o biodiesel

O biodiesel é um combustível oriundo de fontes renováveis que pode ser empregado como alternativa ao óleo diesel de petróleo. O biodiesel apresenta algumas vantagens tais como poder ser usado puro (B100) ou misturado com diesel derivado do petróleo, não ser tóxico, biodegradável, além de reduzir as emissões de monóxido de carbono, hidrocarbonetos totais e material particulado [1,2]. Essas características têm possibilitado um crescimento significativo da produção de biodiesel, principalmente para o atendimento da mistura mandatória empregada com o diesel.

De acordo com a definição adotada pela ANP (RANP 14/12) o Biodiesel é 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.” [3]

O biodiesel é um combustível de origem renovável derivado de triglicerídeos. O método mais utilizado para sua produção é a transesterificação (Figura 1) uma reação química entre triglicerídeos e álcool na presença de um catalisador (ácido ou básico) [4, 5]. Neste processo, um mol de triacilglicerol reage com três mols de álcool, usualmente o metanol ou o etanol, na presença de um catalisador, que pode ser homogêneo, heterogêneo ou enzimático. Entre as fontes de triglicerídeos para produção do biodiesel encontram-se os óleos vegetais, as gorduras animais e óleos residuais. Nessas fontes, podem ainda estar presentes outros componentes minoritários como ácidos graxos livres, água, esteróis, fosfolipídios e outras impurezas [6, 7].

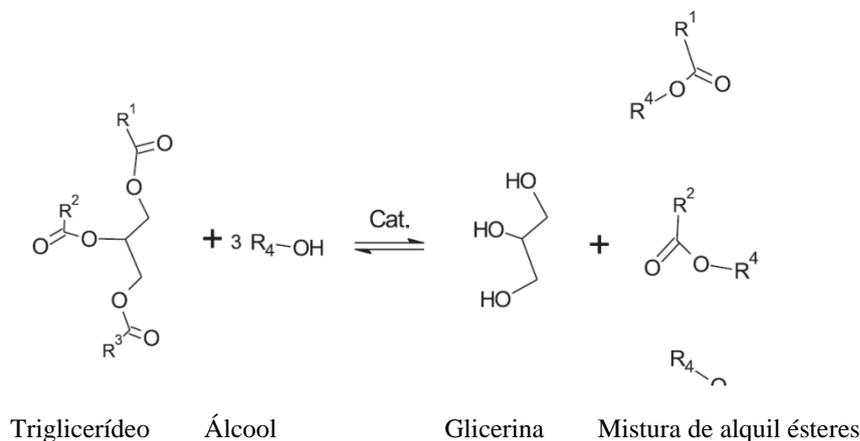


Figura 1 – Transesterificação de triglicerídeos para produção de biodiesel. Fonte: LOBO, *et al.* 2009 [13]

O biodiesel passa ainda por um processo de purificação que ocorre por meio da lavagem com água, solução de NaCl, HCl e depois o mesmo é seco. Nesse processo a água é usada para remover o glicerol restante, sabão, catalisador, metanol ou sais de ésteres alquílicos [8, 9]. Após a lavagem estiver concluída, a água restante no biodiesel é removida, podendo ser feita por diversos processos de secagem como processo flash-vácuo, Na_2SO_4 , magnésio, centrifugação, estufa entre outros [10].

O principal emprego do biodiesel, atualmente, é como aditivo no diesel de petróleo, mistura que é utilizada principalmente como combustível em motores de combustão interna com ignição por compressão. Essa mistura é classificada de acordo com a quantidade de biodiesel adicionado ao diesel, usualmente constituem-se de 5% (B5) a 30% (B30) de biodiesel com diesel mineral, podendo até mesmo ser utilizado na sua forma pura (B100). [11]

A introdução do biodiesel na matriz energética brasileira atende a uma legislação e regulamentação específica. A Lei nº 11.097/05 determinou desde janeiro de 2008 a obrigatoriedade da adição de 2% de biodiesel ao diesel (B2), passando a partir de 2013 para 5% (B5). Contudo o Conselho Nacional de Políticas Energéticas (CNPE) tornou obrigatória a adição de 3% de biodiesel ao diesel (B3) a partir de 1º de junho de 2008, sendo aumentada para 4% (B4) em 1º de julho de 2009, atingindo-se em 1º de janeiro de 2010 a meta inicialmente proposta de 5% (B5) [12]. O governo estipulou ainda por meio de medida provisória (MP 647/14), a partir de julho de 2014, um aumento de 5% para 6% (B6),

passando a valer a partir de novembro do mesmo ano 7% de biodiesel adicionado ao diesel de petróleo.

2.2 Controle de qualidade do biodiesel

O biodiesel para ser comercializado deve atender a especificações estabelecidas por lei, conforme a legislação de cada país. No Brasil a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), por meio da Resolução ANP nº 14/2012, é responsável por fiscalizar as atividades relativas à produção, controle de qualidade, distribuição, revenda e comercialização do biodiesel assim como da mistura diesel-biodiesel. Enquanto que, nos Estados Unidos, essa regulamentação se dá pela norma da American Society for Testing and Materials (ASTM), ASTM D6751 e na Europa, a norma do European Committee for Standardization (CEN), EN 14214 [6].

Alguns fatores contribuem para a ocorrência de variações na qualidade do biodiesel como as estruturas moleculares dos ésteres, dos constituintes da matéria-prima ou a presença de contaminantes oriundos do processo de produção ou da estocagem. Entre os contaminantes procedentes da matéria-prima estão o fósforo, enxofre, cálcio e magnésio. Já em relação ao processo de produção, podem estar presentes: glicerina livre, glicerídeos não reagidos, sabões, álcool residual, resíduos de catalisadores e água. A absorção de umidade e os processos de degradação oxidativa são decorrentes principalmente do processo de produção, em que a água em excesso é utilizada no processo de purificação, do transporte e armazenamento do biodiesel, devido a seu caráter higroscópico. Esses processos contribuem para a presença de água, peróxidos e ácidos carboxílicos de baixa massa molecular que afetam a qualidade final do combustível [13-16].

Desse modo, para se garantir a qualidade do biodiesel é necessário estabelecer padrões de qualidade, objetivando fixar teores limites dos contaminantes que não venham prejudicar a qualidade das emissões da queima, o desempenho e integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio. Devem ser monitoradas também possíveis degradações do produto durante o processo de estocagem. [13, 17, 18] Como a qualidade do biodiesel é um fator fundamental e determinante no modo de funcionamento e tempo de vida de um motor, é essencial garantir um produto de qualidade. Na Tabela 1 constam as especificações

do biodiesel segundo a Resolução ANP N° 14/2012 para os parâmetros de qualidade do biodiesel, assim como os métodos indicados para as análises.

Tabela 1 – Especificações do biodiesel. Resolução ANP 14/12. [3]

Característica	Unidade	Limite	Método		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII(1)	-	-	-
Massa específica a 20° C	Kg/m ³	850 a 900	7148/14065	1298/4052	EN ISO 3675 / EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/Kg	200	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/Kg	24	-	-	EN ISO 12662 / NBR 15995
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103
Resíduo de carbono, máx.	% massa	0,050	15586	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/Kg	10	15867	5453	EN ISO 20846 / EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/Kg	5	15554/15555 15553/15556	-	EN 14108 / EN 14109 / EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/Kg	5	15553/15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/Kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre,	-	1	14359	130	EN ISO

3h a 50 °C, máx.					2160
Número Cetano	-	Anotar	-	613 6890	EN ISSO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	EN 14104
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 15771	6584	EN 14105 / EN 14106
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344/15908	6584	EN 14105
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,80	15342/15344 15908	6584	EN 14105
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342/15344 15908	6584	EN 14105
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342/15344 15908	6584	EN 14105
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo	g/100g	Anotar ⁽²⁾	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	H	6	-	-	EN 14112 EN 15751

(1) Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio.

(2) O valor obtido pelo método oficial deverá ser registrado.

2.3 Metodologias analíticas para determinação de contaminantes em biodiesel

Considerando a importância da manutenção da qualidade do biodiesel para prevenir os processos oxidativos, garantir o bom desempenho do motor, assim como o controle das emissões relacionadas, metodologias analíticas que avaliem quantitativamente os compostos contaminantes, tem papel de destaque na qualidade do biodiesel. Vários trabalhos têm sido propostos com a finalidade de estabelecer metodologias que permitam identificar e determinar as concentrações destes contaminantes [19, 20-22].

Entre os métodos utilizados na análise de biodiesel incluem-se a cromatografia, a espectroscopia, a fluorescência de raios-X, ICP-OES e ICP-MS [4]. Contudo, alguns desses métodos são dispendiosos e demorados, no sentido de eliminar ou reduzir alguns desses inconvenientes os métodos eletroquímicos tem sido propostos [23,24]. Esses métodos tem se demonstrado bastante versáteis apresentando vantagens propícias à determinação de uma gama de contaminantes presentes no biodiesel, além da facilidade no manuseio da técnica, baixo custo e tempo de análise, sem tratamento exaustivo da amostra [25]. Contudo, estas técnicas apresentam dificuldades com relação às medições em meios resistivos, como é o caso do biodiesel.

Várias técnicas têm sido empregadas na determinação analítica de parâmetros de qualidade do biodiesel [26-28], assim como no tratamento dessa amostra devido sua complexidade. As técnicas de espectrometria atômica estão entre as mais empregadas na determinação de elementos em biocombustíveis [29-32]. Entre elas, as mais utilizadas são a AAS com atomização em chama [30], forno de grafite [28], espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS) [32], espectrometria de fluorescência atômica (AFS) para Hg [33], a ICP-MS e a ICP-OES [34]. Outras técnicas como a cromatografia, a fluorescência de raios-X [35], as potenciométricas [36] e voltamétricas [25, 37] têm sido aplicadas para a determinação de contaminantes diversos em amostras de biodiesel. Sendo que as técnicas mais recomendadas por procedimentos oficiais são a de ICP-OES e AAS, também adotadas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Bicombustíveis (ANP) [13].

Esse biocombustível se torna cada vez mais popular, tornando-se importante dispor de um método que seja rápido e eficiente para medir com precisão as impurezas presentes. A água, por exemplo, é usada para separar o catalisador na reação transesterificação do biodiesel. Se o biodiesel não é seco corretamente após esta separação, a água em excesso atua como contaminante do biodiesel, uma vez que promove a hidrólise do biodiesel formando ácidos graxos livres, e contribuindo para a proliferação de microrganismos, corrosão em tanques de estocagem e deposição de sedimentos. A presença de água pode também ser decorrente do processo de transporte e armazenamento que em quantidades excessivas pode causar a corrosão do tanque de combustível, formar emulsões com o biodiesel, além de diminuir a eficiência e vida útil dos motores do ciclo diesel e permitir o crescimento de microrganismos [38,39].

De acordo com a RANP 14/2012, o biodiesel pode conter, no máximo, 0,02% (200 ppm) de água e de sedimentos. As normas que determinam os métodos oficiais de análise dos parâmetros do biodiesel indicam como método oficial para detecção do teor água no biodiesel o método que emprega o reagente Karl Fischer [3], por ser mais sensível, porém este método requer um titulador específico para este fim e uso de reagentes de alto custo e elevada toxicidade [40].

2.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A impedância pode ser descrita como a medida da habilidade de um circuito em limitar a passagem da corrente elétrica, quando aplicado um sinal harmônico. Esta técnica confere uma resposta resultante de contribuições capacitivas e indutivas decorrentes da aplicação de um sinal harmônico variável, a qual é adicional à resistência elétrica. O sinal de excitação do circuito é expresso como função temporal [41].

$$E_{(t)} = E_0 \cos(\omega t) \quad (1)$$

Onde: $E_{(t)}$ = potencial no tempo t , com sua amplitude E_0 em uma frequência radial ω .

E $\omega = 2\pi f$, a relação entre a frequência radial e a frequência f .

Em sistemas lineares, a resposta do sinal I_t está em fase com o sinal aplicado, mas com diferente amplitude I_0 :

$$I_{(t)} = I_0 \cos(\omega t - \emptyset) \quad (2)$$

Onde \emptyset é o ângulo de fase.

Sendo assim a impedância pode ser expressa por uma equação análoga à Lei de Ohm:

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t - \phi)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \phi)} \quad (3)$$

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica fornece uma visão completa e detalhada das características elétricas da interface eletrodo/solução. Por este método obtêm-se informações sobre a propriedade do sistema, tais como a presença de defeitos, reatividade da interface, etc [42,43].

A caracterização de um sistema eletroquímico através da EIE implica a interpretação dos resultados por meios de modelos adequados. O modelo descrito por um circuito equivalente é ajustado aos resultados experimentais para que se possa prever o comportamento do sistema em várias condições. Esse circuito pode ser constituído por vários componentes elétricos: resistências, condensadores, indutores e por outros elementos como o elemento de fase constante (CPE) e a impedância de Warburg que simulam o comportamento da interface. A combinação destes elementos em série ou em paralelo entre si dá origem aos referidos circuitos equivalentes aos quais se atribui um determinado significado físico [44].

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica são realizadas por meio de um potenciostato e de um analisador de resposta da frequência. A EIE é uma técnica utilizada em diversas áreas como física, físico-química ou ciência dos materiais para caracterizar o comportamento elétrico de materiais sólidos ou líquidos (iônicos, semicondutores e dielétricos) e dispositivos eletrônicos [45]. Na caracterização de sistemas eletroquímicos é grande seu campo de atuação, sendo empregada na investigação de propriedades elétricas e medição de condutividade iônica [46], investigação de reações de transferência de espécies e biossensores [47], no acompanhamento da construção de estruturas biológicas em suportes condutores multicamadas, na observação da afinidade das interações de biomoléculas e na monitoração de reações biocatalíticas [44].

A EIE baseia-se na aplicação de uma perturbação senoidal de pequena amplitude e na determinação da resposta do sistema a essa perturbação, quando em estado estacionário [44]. Este método apresenta diversas vantagens em relação às técnicas de corrente contínua, dos quais destaca-se:

- Utilização de sinais muito pequenos que não perturbam as propriedades do eletrodo [48];

- A resistência de polarização e a capacitância da dupla camada elétrica podem ser determinadas numa medida [48];
- Os instrumentos, na maioria das vezes, são fáceis de serem utilizados [43];
- Podem-se usar modelos de circuitos eletrônicos simples para representar, por exemplo, um sensor [43].

Genericamente, os resultados são representados por diagramas de Nyquist (Figura 2a) e Bode (Figura 2b e 2c). Os Diagramas de Nyquist relacionam a impedância imaginária em função da impedância real, esse gráfico é obtido pela varredura de frequências, sendo que em cada frequência é determinadas a parte real e imaginária da impedância. Já nos diagramas de Bode o logaritmo do módulo da impedância e o ângulo de fase são representados em função do logaritmo da frequência. A Figura 2a-c, representa os diagramas característicos do circuito de Randles, assim como o circuito elétrico equivalente do referido sistema.

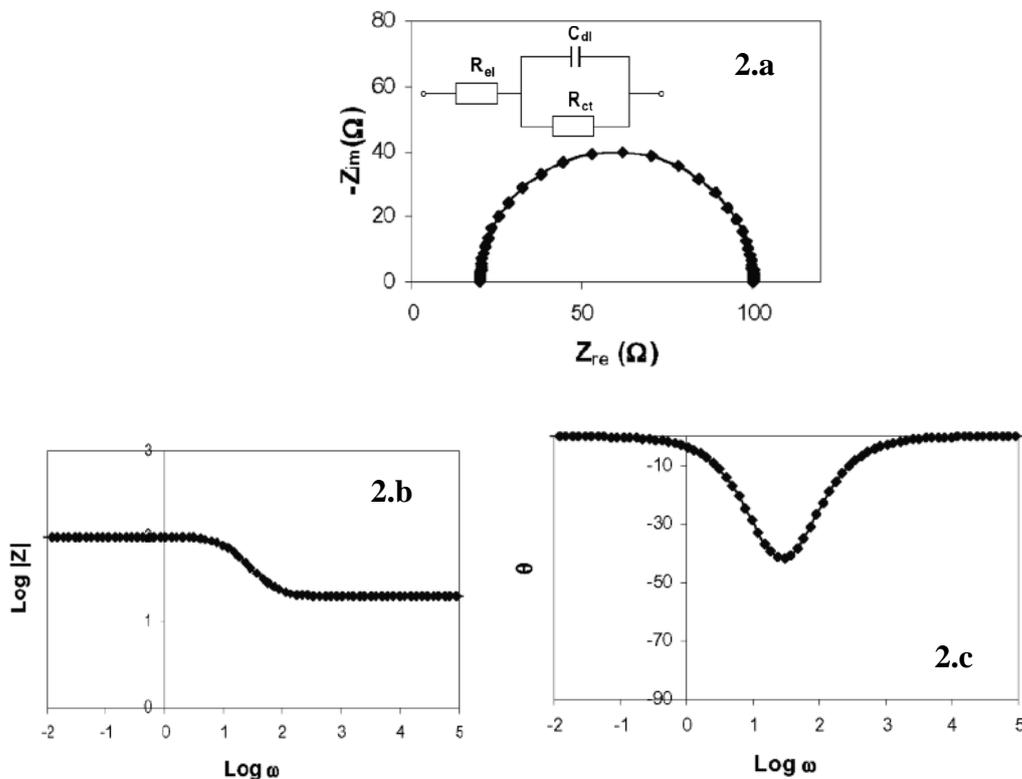


Figura 2 – Representação dos resultados para célula de Randles. **2.a** Diagrama de Nyquist e circuito elétrico equivalente. **2.b** e **2.c** Diagramas de Bode. Fonte: Adaptado de Yuan, X-Z *et. al*, 2010. [70]

2.5 Metodologias analíticas que empregam espectroscopia de impedância eletroquímica

Entre os métodos eletroanalíticos que empregam a técnica EIE para determinação de contaminantes pode-se citar os métodos desenvolvidos por KUNG *et al.*, que desenvolveram um sensor impedimétrico para monitoramento do conteúdo de etanol e água em gasolina, em fluxo contínuo empregando um par de eletrodos de carbono. A partir da metodologia desenvolvida os autores conseguiram medir os parâmetros (etanol e umidade) do combustível em menos de 1s (20-40 °C) com boa reprodutibilidade e desvio padrão relativo de 2%. O teor de água pode ser estimado por comparação dos dados de impedância obtidos com e sem a dessecação da amostra, o método empregado para a dessecação foi a centrifugação [49].

Outro procedimento desenvolvido pelo mesmo autor, KUNG *et al.*, refere-se a um método analítico relativamente rápido (< 10s) e simples para estimar a proporção da mistura de biodiesel no diesel, empregando a técnica EIE. Os autores empregaram uma célula contendo um par de eletrodos idênticos de pasta de carbono impresso. Na região de baixa frequência (<1 Hz), foi possível estimar a razão da mistura de biodiesel ($r^2 > 0,98$) com boa resolução, reprodutibilidade e estabilidade (CV < 3%, n = 8), o que segundo os autores é importante para o controle de qualidade e regulação do biocombustível [50].

PERINI *et al.*, desenvolveram uma metodologia empregando a técnica EIE na análise de petróleo *in situ* e caracterização de emulsões água-em-óleo. Segundo os autores os resultados obtidos por EIE mostraram ser possível medidas *in situ*, e sem necessidade de preparo das amostras, possibilitando tanto a caracterização elétrica do petróleo bruto quanto das emulsões de água-em-óleo. [51] Contudo os autores não visaram a determinação quantitativa de nenhum desses parâmetros.

A qualidade do biodiesel sendo importante para garantia do bom desempenho do combustível é essencial para que novos métodos sejam desenvolvidos. O teor de água no biodiesel é um parâmetro fundamental para que o combustível final apresente bom desempenho e esteja dentro dos padrões internacionais de qualidade. Um sério problema no biodiesel é a degradação hidrolítica e oxidativa, esses processos são decorrentes principalmente de contaminantes, a exemplo a degradação hidrolítica que ocorre pela hidrólise de ésteres, quando a água está presente no meio [8]. Isso denota a importância de se

monitorar o teor de água em biodiesel para que medidas remediadoras possam ser tomadas para a garantia da qualidade do biocombustível.

Tendo em vista a potencialidade da técnica espectroscopia de impedância eletroquímica aliada à necessidade de obtenção de métodos alternativos para avaliação da qualidade do biodiesel, o presente trabalho objetiva propor um procedimento analítico alternativo para a determinação do teor de água em biodiesel com boa sensibilidade, reprodutibilidade, rapidez de análise e simplicidade no procedimento de tratamento da amostra.

CAPITULO III: OBJETIVOS

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral:

Desenvolver um procedimento eletroanalítico para a determinação do teor de água em amostras de biodiesel empregando a técnica espectroscopia de impedância eletroquímica.

3.2 Objetivos específicos:

Estudar estratégias sobre o meio adequado para as medidas EIE sem e com adição de água no meio;

Otimizar as condições experimentais (equipamento e solução) e operacionais referentes ao sistema em estudo;

Obter curvas analíticas adequadas, em termos de sensibilidade e faixa de concentração;

Aplicar o procedimento em amostras reais e validar estatisticamente os resultados

CAPITULO IV:

PARTE EXPERIMENTAL

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Instrumentação

As medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula eletroquímica (de capacidade 500 μ L) contendo dois eletrodos de Pt de área geométrica 0,25 cm², separados por uma distância aproximada de 0,3 cm, conectados a um potenciostato/Galvanostato AUTOLAB PGSTAR 302, com módulo de impedância FRA 4.9. A técnica utilizada para a realização das medidas foi à espectroscopia de impedância eletroquímica e os experimentos realizados em potencial de circuito aberto (E_{ca}). As medidas de condutividade elétrica foram realizadas em um condutivímetro Digimed, modelo DM 32.

4.2 Materiais e reagentes

Todos os reagentes empregados foram de grau analítico. A água utilizada foi destilada e posteriormente deionizada a uma resistividade de 18,2 M Ω cm⁻¹ em um sistema Barnstead Nanopure – Thermo Scientific. As amostras foram preparadas pela diluição do biodiesel em acetonitrila concentrada de procedência Merck (Darmstadt, Alemanha). A limpeza das vidrarias foi realizada em solução de Extran 10%, e a limpeza das células por uma solução de ácido nítrico 10%, os eletrodos foram limpos em solução de ácido nítrico (P.A.) 10% e acetona (P.A.) concentrada e posteriormente lavados com água deionizada.

4.3 Preparo das amostras

Foram utilizadas amostras de biodiesel metílico de soja, produzidas no próprio laboratório e amostras de biodiesel provenientes do programa interlaboratorial (PIB) da ANP cedidas pelo Laboratório de Pesquisas em Química Analítica de Petróleo e Biocombustíveis (LAPQAP) da Universidade Federal do Maranhão (UFMA). Para o tratamento das amostras foi realizada diluição de 15 mL de biodiesel em 35 mL de acetonitrila concentrada. Ao final as amostras foram lacradas e armazenadas.

4.4 Procedimento de análise

As medidas de EIE foram realizadas pela adição de 400 μL da amostra de biodiesel diluída em acetonitrila na célula eletroquímica. Em seguida foram realizadas sucessivas medidas no intuito de se obter a estabilidade de resposta dos espectros de impedância eletroquímica. Semelhantemente, foram realizadas medidas de EIE para diferentes teores de água na amostra, pela adição de sucessivas alíquotas de água. A fim de se verificar o comportamento eletroquímico da amostra pela técnica EIE foram feitas análises em acetonitrila concentrada e nas amostras de biodiesel após diluição nesse meio. A Tabela 1 apresenta os parâmetros eletroquímicos experimentais otimizados para determinação do teor de água.

Tabela 2 - Parâmetros eletroquímicos otimizados para determinação de água em biodiesel por espectroscopia de impedância eletroquímica.

PARÂMETRO	ESPECIFICAÇÕES
Intervalo de Frequência	10^6 a 10^{-1}
Tempo de E_{ca}	20 s
Pontos por década	10
Amplitude	50 mV

4.5 Validação do método proposto

A validação da metodologia analítica desenvolvida para determinar o teor de água em amostras de biodiesel, por EIE, utilizando como tratamento da amostra a diluição do biodiesel em acetonitrila concentrada, foi realizada com base nos parâmetros estatísticos: linearidade, sensibilidade, precisão, repetitividade, limite de detecção, limite de quantificação e exatidão. Foram ainda realizadas testes para obtenção do teor de água nas amostras pelo método oficial, Karl Fisher e posterior comparação estatística dos métodos.

**CAPITULO V:
RESULTADOS E
DISCUSSÃO**

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Estudos preliminares do método proposto

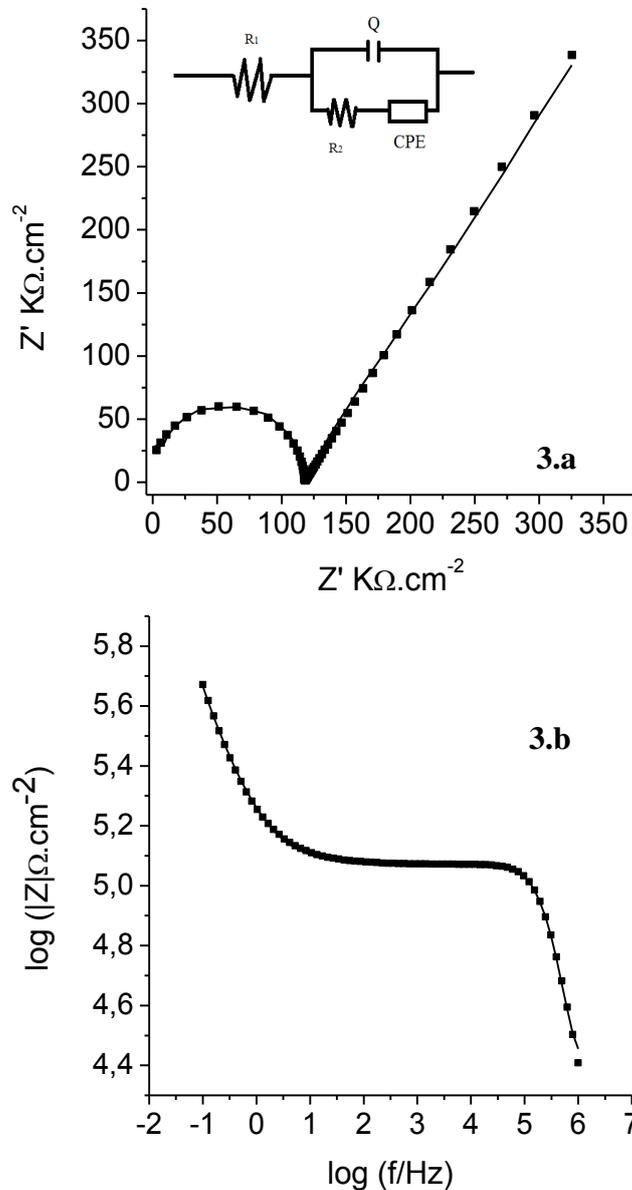
Testes preliminares foram realizados no intuito de otimizar as condições experimentais, com vistas a proposição de um possível método analítico para determinação do teor de água em biodiesel. Nesses estudos foram avaliados os eletrodos de carbono vítreo, aço inoxidável e platina. Dentre estes, os eletrodos de platina (Pt) foram os que apresentaram melhores resultados em termos de estabilidade e resolução dos diagramas de impedância eletroquímica, apresentando menor dispersão de pontos e maior sensibilidade de resposta em relação ao analito de interesse. Sistemas com dois e três eletrodos foram também avaliados, contudo neste último não foi possível obtenção de resultados que possibilitassem a continuação dos estudos, de outra forma empregando sistemas com dois eletrodos foi possível não só realizar as medidas de EIE, obtendo bons resultados, como também boa resposta para o analito de interesse – teor de água em biodiesel.

Foram realizados, ainda, medidas de EIE em biodiesel puro, porém esses resultados não foram satisfatórios devido às características resistivas do biodiesel. Esta dificuldade de realização de medidas eletroquímicas em meios resistivos, como é o caso do biodiesel, já foi verificada em outros trabalhos da literatura. [49-51] No sentido de buscar uma alternativa para este problema foram avaliados procedimentos de tratamento da amostra. Foram testados o uso de microemulsões e a diluição do biodiesel em acetonitrila concentrada. Os resultados obtidos com a diluição da amostra de biodiesel em acetonitrila concentrada possibilitaram a obtenção de bons resultados e bastante adequados para a resposta do analito, sendo então este o escolhido como método de tratamento da amostra para prosseguimento dos estudos.

A associação de um sistema de dois eletrodos, adequado para meios resistivos como o biodiesel, com o emprego de um tratamento da amostra simples e rápido possibilitou o prosseguimento dos estudos com vista à proposição de um possível método para a determinação do teor de água em biodiesel.

A impedância complexa é a soma do valor real (Z') e imaginária (Z''), obtida a partir de componentes de elementos de resistência e capacitância da célula. Na Figura 3 são demonstrados os diagramas de Nyquist(a) e Bode(b) para os eletrodos de Pt nas amostras de biodiesel diluída em acetonitrila concentrada, assim como também é proposto nesta figura o circuito elétrico equivalente para o sistema eletroquímico em estudo.

Figura 3 – (a) Diagrama de Nyquist para os eletrodos de Pt em biodiesel diluído em ACN. Circuito - R1: resistência da solução; R2: resistência a transferência de carga; CPE: elemento de fase constante e Q: Capacitância da dupla camada. (b) – Diagrama de Bode para os eletrodos de Pt em biodiesel diluído em ACN. Frequência 10^{-6} a 10^{-1} Hz, Amplitude 50mV, 10 p./d.



O circuito elétrico equivalente foi proposto conforme as características obtidas dos espectros de impedância da Figura 3a e 3b. O diagrama de Nyquist (Figura 3.a) é caracterizado por um arco capacitivo, seguido de um segundo comportamento em baixas frequências que pode ser atribuído aos fenômenos interfaciais. [48,53,58] Já o diagrama de Bode (Figura 3b) apresenta uma variação do log da frequência com o módulo da impedância entre 10^6 a 10^4 Hz, indicando comportamento capacitivo (Cd), entre 10^4 a 10^1 Hz o módulo da impedância praticamente não apresenta variação com o módulo da impedância o que caracteriza um comportamento resistivo [54], seguido em baixas frequências de um possível segundo comportamento capacitivo.

Os valores das componentes real e imaginária são da ordem $k\Omega\text{ cm}^{-2}$. Foi verificada uma boa correlação entre os dados experimentais e os simulados. No circuito equivalente proposto (Figura 3a), foram obtidos valores de ordem de grandeza compatíveis com a descrição: R1 é a resistência da solução; Q é a capacitância da dupla camada elétrica; R2 é a resistência à transferência de carga e o CPE: é o elemento de fase constante (pseudo capacitância) [66-68].

A capacitância da dupla camada é dependente das propriedades condutivas (aumenta) ou isolantes (diminui), da interface, considerando que a resistência de transferência de carga é devido a transferência de elétrons gerados pelos processos redox presentes na solução eletrolítica. [65] Os ajustes dos diagramas de Nyquist foram todos feitos por tentativa até aproximadamente as curvas experimentais através da escolha apropriada dos valores dos parâmetros. A Tabela 3 mostra os valores obtidos a partir do circuito elétrico proposto, todos os componentes foram verificados pela avaliação do parâmetro chi-quadrado, da ordem de 10^{-5} de magnitude e confiança em torno de 98%.

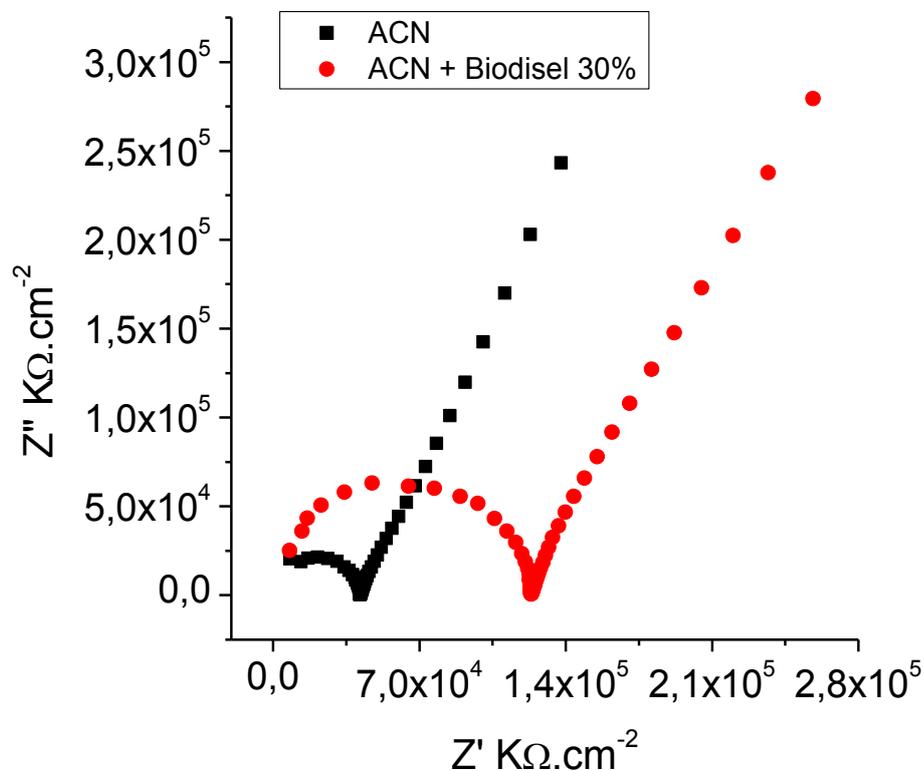
Tabela 3 – Parâmetros obtidos a partir do ajuste, realizado com base no circuito equivalente proposto.

	R_{sol} (KΩ)	Q (pF)	R_{tc} (KΩ)	CPE	Chi-Square
Valor	2,604	5,97	120,4	$0,3406 \times 10^{-5}$	$2,18 \times 10^{-5}$
Erro (%)	16,4	1,13	0,47	1,03	-

5.2 Comportamento eletroquímico dos eletrodos de Pt em acetonitrila concentrada e em biodiesel diluído em acetonitrila concentrada

Um estudo da resposta do sistema foi inicialmente realizado por meio da técnica EIE. Na Figura 4 são demonstrados os espectros de impedância para os eletrodos de Pt em acetonitrila concentrada e em biodiesel diluído nesse meio, na proporção de 30%. Os diagramas de Nyquist (Figura 4) são caracterizados pela presença de um arco capacitivo em altas frequências, seguido de uma variação linear ocorrido em baixas frequências [48, 54] esse comportamento foi observado tanto na ausência como na presença de biodiesel em acetonitrila.

Figure 4: Diagramas de Nyquist para os eletrodos de Pt em acetonitrila concentrada (ACN) e, em biodiesel diluído nesse solvente. Frequência 10^6 a 10^{-1} Hz, 50mV, 10 pontos por década e $t_{Eca} = 20s$



Nos diagramas de Nyquist apresentados na Figura 4, após a diluição do biodiesel em acetonitrila concentrada é verificado um aumento do arco capacitivo, indicando um aumento da resistividade do meio que pode ser atribuído ao comportamento resistivo do biodiesel que contribui para um aumento da resistividade do meio, em relação ao sistema que não contém biodiesel [55]. Como as medidas em biodiesel puro foram inviáveis, analiticamente, o trabalho propõe o uso desse solvente, acetonitrila, que como demonstrado na Figura 4, possibilita um aumento da resposta dielétrica do sistema e a obtenção de resultados adequados para a finalidade proposta.

Esses resultados preliminares demonstram ainda que a quantidade de biodiesel diluído em acetonitrila afeta significativamente a resposta EIE do sistema, nesse sentido um estudo do teor de biodiesel em acetonitrila foi realizado assim como sua influência sobre a resposta em relação ao teor de água no meio.

5.3 Avaliação da percentagem de biodiesel em acetonitrila concentrada

De maneira a avaliar a influência do biodiesel e sua adequada concentração no meio (mistura: biodiesel em acetonitrila concentrada), foram feitos experimentos com diferentes concentrações de biodiesel em acetonitrila, de 1 a 40% de biodiesel nessa mistura. Nos espectros de impedância (Figura 5) é observado um crescente aumento da resistividade do meio, que pode ser atribuído a maior concentração do biodiesel na mistura e a seu comportamento resistivo. Resultados obtidos por Akita *et al* também demonstraram esse comportamento da contribuição para uma elevada impedância total medida que pode ser atribuído à baixa condutividade do biodiesel [52].

Na Figura 6 é apresentada a variação da resistência de transferência de carga com o teor de biodiesel nas amostras. Por meio desse gráfico se observa a contribuição da resistência do biodiesel no meio, observando-se um aumento crescente da resistência de transferência de carga. Como já observado anteriormente, essa característica resistiva do biodiesel, contribui para um aumento da R_{tc} do meio.

A resistência de transferência de carga, R_{tc} foi obtida a partir da equação:

$$Z_r = R_s + R_{tc}/2 \quad (4)$$

onde R_s representa a resistência da solução e o Z_r a impedância real [56]

Figura 5. Diagramas de Nyquist para os eletrodos de Pt em diferentes teores de biodiesel (1 a 40%) em acetonitrila concentrada. Frequência 10^6 a 10^{-1} Hz, 50 mV, 10 pontos por década, $t_{Eca} = 20s$

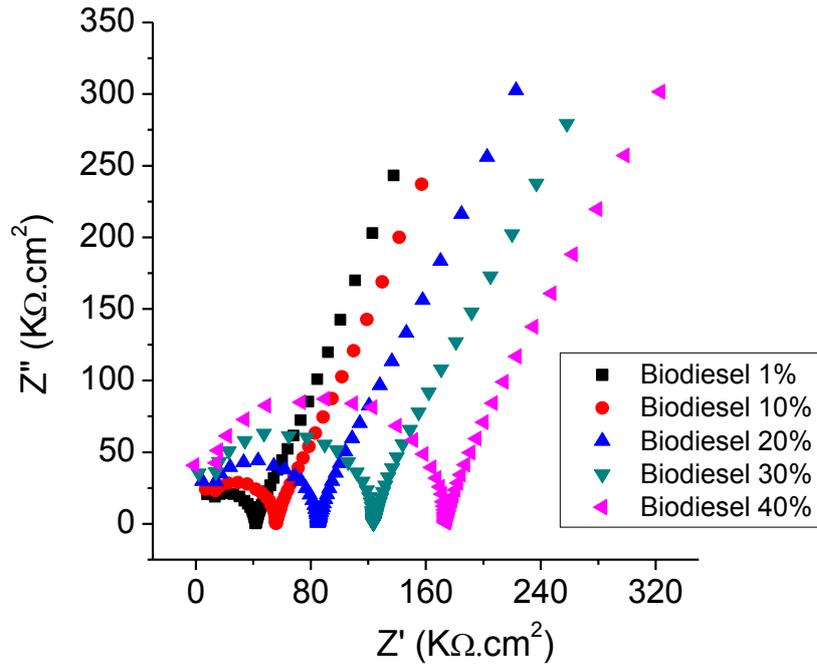
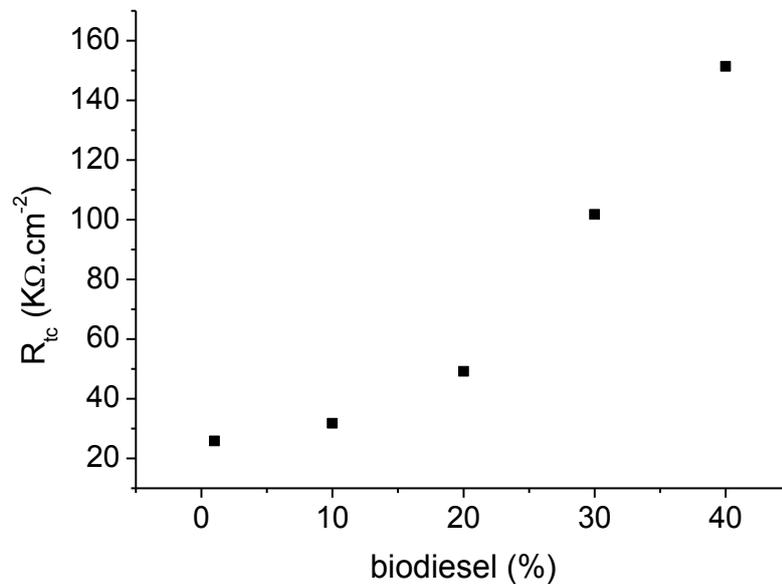


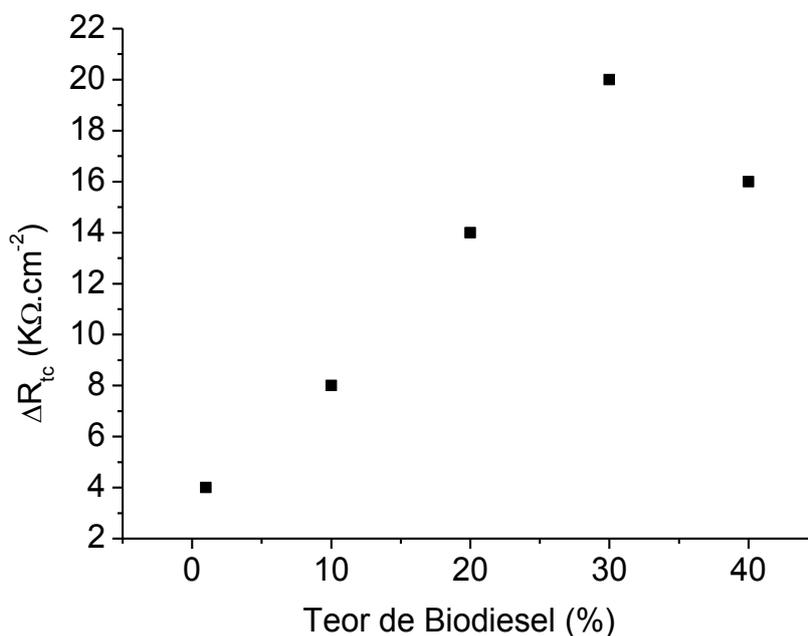
Figura 6: Relação entre R_{tc} e percentagem de biodiesel na mistura com acetonitrila. Frequência 10^6 a 10^{-1} Hz, 50 mV, 10 pontos por década, $t_{Eca} = 20s$



Com o objetivo de estudar qual a proporção de biodiesel em acetonitrila apresenta melhor resposta para o teor de água, foi realizado um estudo com a quantidade de água fixa variando-se o teor de biodiesel. As Figuras 5 e 6 mostram a resposta do sistema eletroquímico em que se fixou um valor de 2500 mg Kg^{-1} de água no meio (acetonitrila:biodiesel) e variou-se o teor de biodiesel de 1 a 40%. Por meio desses resultados observa-se que o teor de biodiesel realmente influi na resposta do sistema eletroquímico, observando-se que de 1% a 40% ocorre aumento de R_{tc} , em maior ou menor intensidade.

Nesse sentido tornou-se necessário, um estudo que avaliasse a resposta de cada proporção de biodiesel:acetonitrila, para o teor de água (1 a 40%). Esses resultados indicaram que um maior teor de biodiesel, também proporcionava maior diferenciação de resposta em relação ao branco (sem adição de água) e após adições de água (Figura 7), avaliado pelo ΔR_{tc} . Constando-se que até 30% de biodiesel em acetonitrila concentrada ocorria aumento do ΔR_{tc} e após 30% uma tendência de diminuição e saturação da resposta. Esses resultados indicaram, portanto que, o teor de 30% de biodiesel em acetonitrila apresenta uma maior sensibilidade em presença de água, melhor desempenho analítico, além de menor dispersão de pontos e maior faixa de resposta quando feito várias adições do analito.

Figura 7 – Estudo da influência do teor de biodiesel, na mistura com acetonitrila, na resposta do sistema para o teor de água.

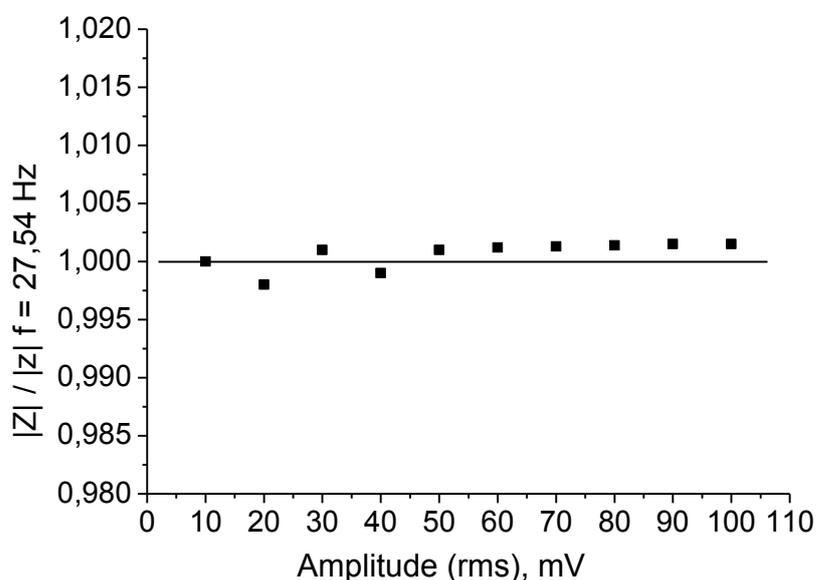


Estes resultados demonstram a possibilidade de desenvolvimento de um método eletroanalítico que relaciona o teor de água em amostras de biodiesel com a resistência de transferência de carga do meio R_{tc} . Nesse sentido, após se fixar o teor de biodiesel (30%) e acetonitrila (70%), variou-se o teor de umidade nesse sistema. Como se observa que a variação do teor de água afeta a resistência de transferência de carga do meio, pode-se inferir que é possível o desenvolvimento de um procedimento eletroanalítico para determinação da umidade em biodiesel.

5.4 Estudo da linearidade por meio da variação da amplitude

As medidas de EIE devem obedecer aos princípios de linearidade, estabilidade e causalidade.[57] Nesse sentido, a fim de se verificar a linearidade do sistema, foi realizado um estudo por meio da variação da amplitude. Na Figura 8 encontra-se a relação entre os valores do módulo da impedância ($|Z|/|Z|$) medidos na frequência de 27,54 Hz em função da amplitude,[54] esses resultados indicaram uma excelente linearidade de baixas a altas amplitudes, essencial para confiabilidade das medidas de EIE (Figura 8). Escolheu-se, portanto, a amplitude de 50 mV como a mais adequada para a realização dos experimentos.

Figura 8. Estudo da amplitude do sistema proposto, Pt em biodiesel diluído em acetonitrila concentrada. Frequência 10^6 a 10^{-1} , 10 pontos por década, $t_{Eca} = 20s$.



5.5 Viabilidade do método proposto para determinação de água em biodiesel.

Otimizadas as condições operacionais, medidas foram realizadas na mistura (acetonitrila concentrada:biodiesel30%), inicialmente, sem a presença de água. Em seguida, no intuito de conferir a viabilidade do método foram feitas sucessivas adições de água no meio (Figura 9) e uma curva analítica que relaciona a resistência de transferência de carga (R_{tc}) com teor de água na amostra foi construída (Figura 10). Observou-se que a adição de água no meio, diminui o valor resistência de transferência de carga (R_{tc}). Em estudos realizados por JAFARI *et. al.* também por EIE, verificaram este comportamento de diminuição da R_{tc} com a presença de água em gasolina [58]. Estudos para caracterizar a adsorção da acetonitrila sob platina, verificaram um aumento nos processos de transferência de carga à medida que a quantidade de água no meio aumentava, indicando assim que tanto a acetonitrila quanto a água se adsorvem na superfície do eletrodo [61- 63].

Alguns trabalhos da literatura já reportaram o uso de acetonitrila como solvente para determinação de umidade [59, 60, 40, 64]. Isto baseia-se no princípio de que a maioria das matrizes hidrofóbicas como o biodiesel, óleos e lubrificantes são imiscíveis em acetonitrila, que é polar e um solvente altamente adequado para extração de umidade. Esses trabalhos demonstraram que a acetonitrila é um meio simples e eficiente para determinação do teor de umidade nesses meios.

Por meio desses resultados (Figuras 9 e 10) uma boa relação linear entre R_{tc} e o teor de água foi obtida, confirmando a viabilidade do método proposto em determinar água em biodiesel.

Figura 9. Diagramas de Nyquist para os eletrodos de Pt em biodiesel 30% em acetonitrila concentrada, antes e após sucessivas adições de água. Frequência 10^6 a 10^{-1} Hz, Amplitude 50mV , 10 pontos por década, $t_{Eca} = 20s$.

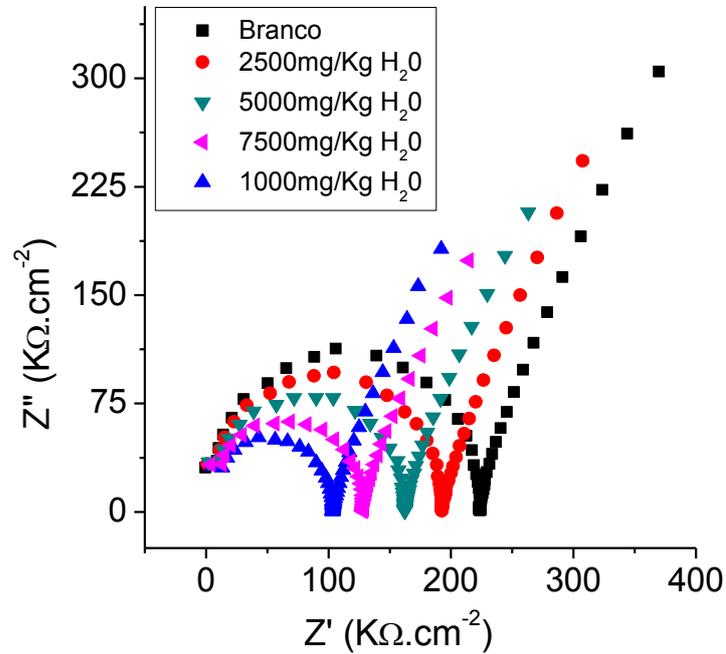
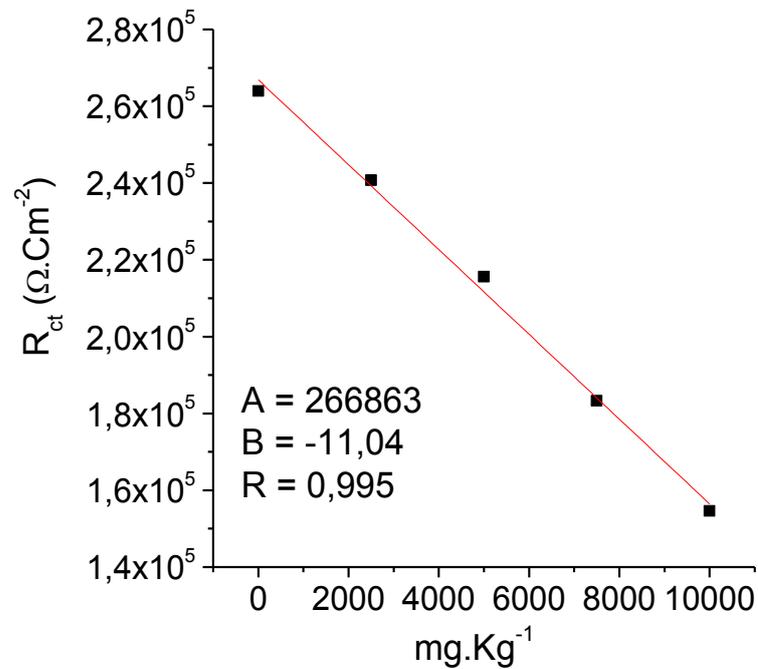


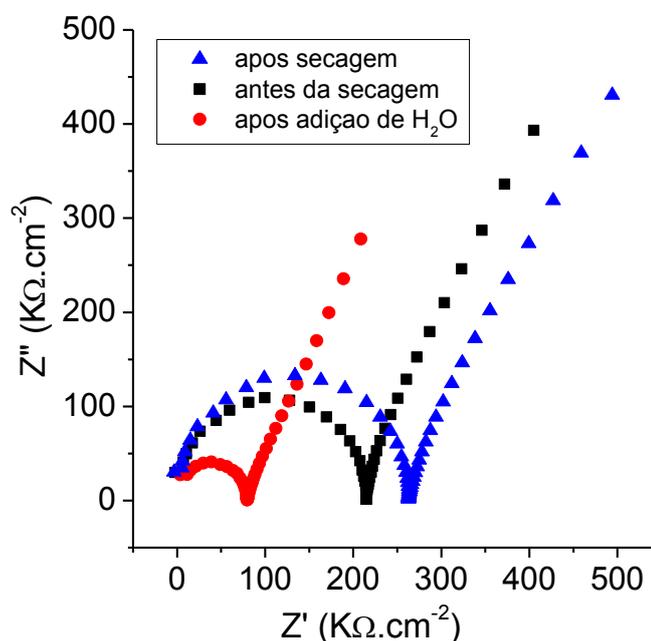
Figura 10. Curva analítica obtida a partir da relação de R_{ct} versus teor de água na amostra de biodiesel. Dados extraídos da Figura 9.



5.6 Estudo da resposta do sistema empregando tratamento térmico

Com o objetivo de confirmar a resposta EIE atribuída à presença de água na amostra, fez-se um experimento de tratamento térmico nas amostras de biodiesel, tendo em vista a eliminação de água. Após os aquecimentos as respectivas medidas EIE foram realizadas. O estudo foi realizado com tratamento térmico em estufa a $\pm 90^{\circ}\text{C}$. Em seguida medidas de EIE das amostras de biodiesel, antes e após o tratamento térmico foram realizadas. Para compreender melhor a resposta do sistema em estudo, medidas foram feitas, na presença e ausência de água (Figura 11).

Figura 11. Diagramas de Nyquist para os eletrodos de Pt em biodiesel 30% em acetonitrila concentrada, antes e após o tratamento térmico e com adição de água. Frequência 10^6 a 10^{-1} Hz, Amplitude 50 mV, 10 pontos por década, $t_{Eca} = 20\text{s}$



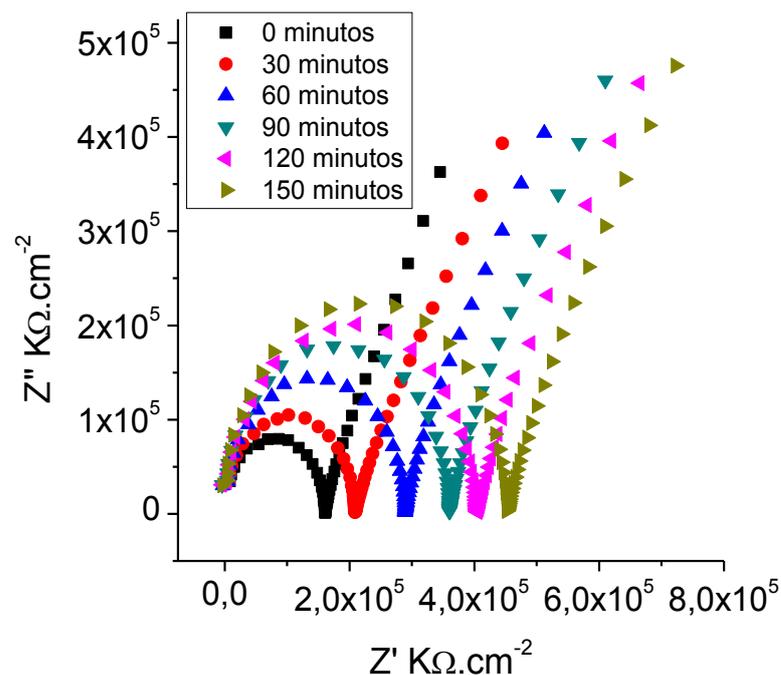
Conforme pode ser observado no diagrama de Nyquist (Figura 11), um valor referente ao segundo intercepto (Z'), de aproximadamente $210\text{ K}\Omega$ foi obtido para a amostra antes de qualquer aquecimento ou adição de água. Verificou-se que um deslocamento acontece (aumentando Z' para $280\text{ K}\Omega$, aumento do diâmetro do arco), quando a amostra é aquecida (secagem), indicando a diminuição de água na amostra. Após a adição de água, uma

nova variação do diâmetro do arco capacitivo é observada, que pode ser correspondente ao aumento de água adicionada no meio. Fazendo com que a resistência de transferência de carga seja menor. Estes resultados demonstram que após a secagem do biodiesel em estufa há um significativo aumento da resistência de transferência de carga, podendo ser atribuído à dessecação do biodiesel. Perini *et al.* obtiveram resultados semelhantes após desidratação de amostras de petróleo por centrifugação para análise do teor de água em emulsões [51].

Com a significativa diminuição da resistência, mediante a adição de água comprova-se a influência da água na resposta de R_{tc} do meio. Indicando mais uma vez a viabilidade do método proposto para análise desse parâmetro em biodiesel.

Medidas eletroquímicas foram também realizadas para diferentes tempos de secagem da amostra de biodiesel, no intuito de comprovar a dependência da resistência do meio com o tempo de aquecimento, uma vez que maior tempo de secagem diminui o teor de água presente. A Figura 12 mostra esses resultados e conforme pode ser observado, de fato houve redução da R_{tc} com o aumento do tempo de secagem em estufa, atribuído à diminuição do teor de água no meio.

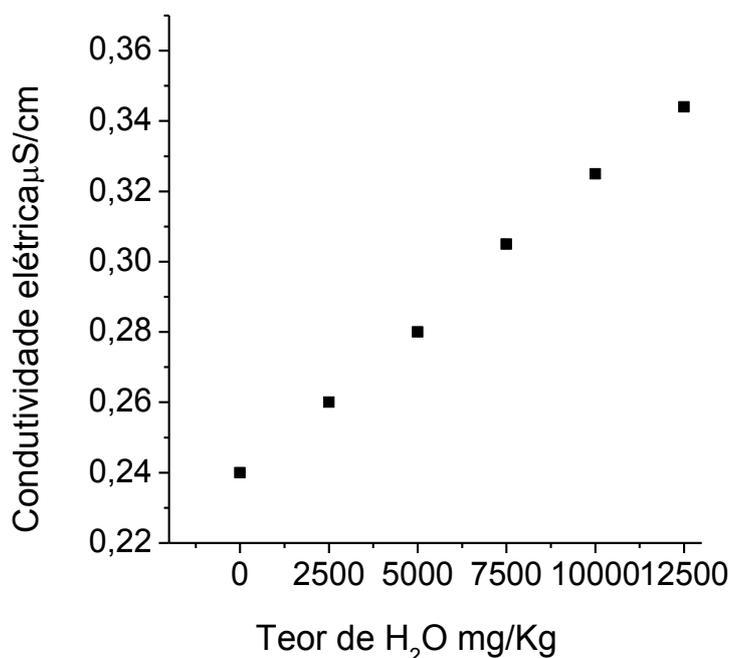
Figura 12. Diagramas de Nyquist para os eletrodos de Pt em biodiesel 30% em acetonitrila concentrada para diferentes tempos de secagem da amostra de biodiesel. Frequências 10^6 a 10^1 Hz, Amplitude 50 mV, 10 pontos por década, $t_{Eca} = 20s$.



5.7 Medidas de condutividade elétrica

Sendo a condutividade o inverso da resistividade, estudos de condutividade foram realizados com o objetivo de se verificar o efeito da quantidade de água na mistura (acetonitrila concentrada:Biodiesel = 30%) nas medidas de condutividade elétrica do meio. Inicialmente, foram realizadas medidas de condutividade na mistura (acetonitrila concentrada:biodiesel) antes de qualquer adição de água. Este resultado foi utilizado como referência. Em seguida, sucessivas adições de água foram realizadas obtendo-se 2500, 5000, 7500, 10000 e 12500mg Kg⁻¹ de H₂O presentes no meio. Os resultados de condutividade correspondentes foram coerentes com os obtidos por impedância, em que se observa um aumento na condutividade com estas adições de água realizadas. Entretanto, como essa diferença foi menos acentuada do que nas medidas de EIE, (Figura 13), do ponto de vista analítico, isto indica que as medidas de EIE são mais sensíveis, portanto, mais adequadas em termos de proposição de um método analítico. Dessa forma, as medidas de impedância foram escolhidas para os estudos subsequentes.

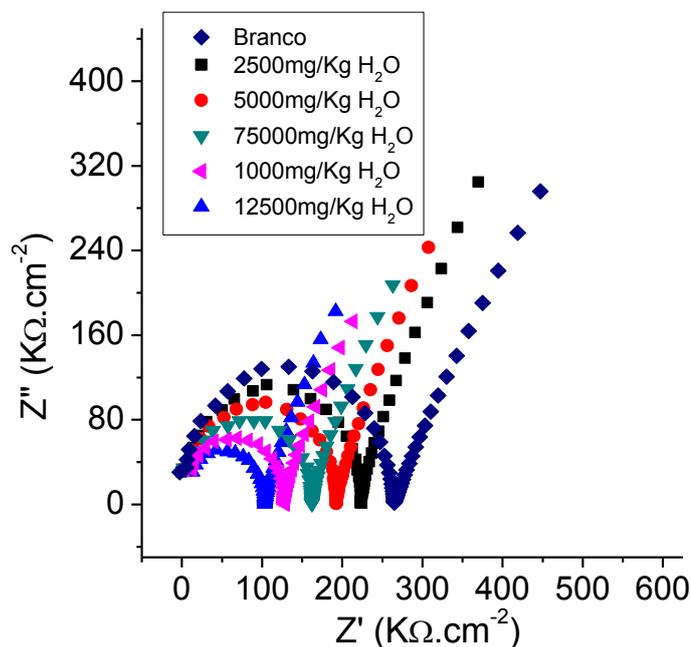
Figura 13. Relação da condutividade elétrica com o teor de água no meio de biodiesel 30% em acetonitrila concentrada, antes e após sucessivas adições de H₂O. (t: 18±1°C)



5.8 Aplicação do procedimento proposto na determinação da umidade em amostras reais de biodiesel

A Figura 14 apresenta os diagramas de impedância eletroquímica referentes à determinação do teor de água em uma amostra interlaboratorial de biodiesel de soja e sebo diluído em acetonitrila concentrada cedida pelo laboratório LAPQAP. Os diagramas foram obtidos pela adição de sucessivas alíquotas de água, no nível de concentração de 2500 a 12500mg Kg⁻¹ no meio. Estes resultados demonstraram uma sensível diminuição da resistividade do meio a partir da presença do analito, em que foi possível relacionar a resistência de transferência de carga (R_{tc}) com o teor de água.

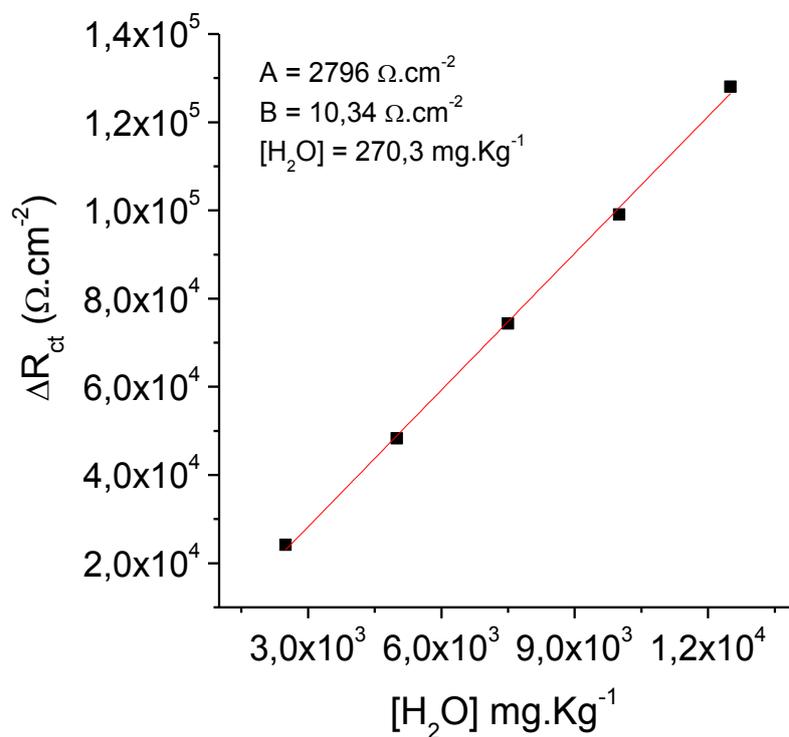
Figura 14. Diagramas de Nyquist para os eletrodos de Pt em biodiesel 30% em acetonitrila concentrada, após sucessivas adições de água no meio. Frequência 10⁶ a 10⁻¹ Hz, Amplitude 50mV, 10 pontos por década, $t_{Eca} = 20s$.



A curva analítica obtida pelo método de adição padrão (Figura 15) apresentou uma boa relação linear entre o teor de água e R_{tc} . Através da regressão linear obteve-se um coeficiente de correlação de 0,998, considerado satisfatório. O teor médio de água encontrado na amostra foi de 270,3 ± 3,40 mg Kg⁻¹ a um intervalo de confiança de 95%, a amostra sendo analisadas em replicatas (n=3), o valor do teor de água na amostra foi calculado pela razão

entre o coeficiente linear e angular da reta, subtraindo o valor da concentração do branco. Uma comparação deste resultado com o valor esperado ($300,0 \text{ mg Kg}^{-1}$), indica que este resultado foi considerado bom, cujo erro relativo variou entre 8,7% a 10,7%.

Figura 15. Curva analítica obtida a partir da relação de ΔR_{ct} versus teor de água na amostra de biodiesel interlaboratorial. Dados extraídos da Figura 14.



A metodologia proposta foi aplicada a uma amostra de biodiesel, certificada pelo programa interlaboratorial oficial da ANP, cujo procedimento foi validado considerando-se as seguintes ferramentas estatísticas: repetitividade, precisão (coeficiente de variação), exatidão, sensibilidade (LD, LQ e coeficiente angular) e linearidade. O procedimento foi aplicado em amostras de biodiesel diluídas em acetonitrila concentrada, análises feitas em replicatas ($n=3$), considerando-se um nível de confiança de 95%.

A Tabela 4 mostra um resumo dos resultados obtidos referentes à avaliação estatística do procedimento proposto. Conforme mostram esses dados o método proposto apresentou bons resultados de validação estatística. A precisão foi calculada como o coeficiente de variância (CV%), e o valor encontrado (1,25 %) para a amostra de biodiesel

indica uma boa precisão. Os valores encontrados para o Limite de detecção (LD) (1,77 mg Kg⁻¹), e o Limite de Quantificação (LQ) (5,90 mg Kg⁻¹) são também considerados bons e adequados à análise do teor de água em biodiesel.

Tabela 4. Parâmetros de mérito obtidos para determinação do teor de umidade em biodiesel (Amostra PIB 02/2011) por espectroscopia de impedância eletroquímica.

Parâmetros	Amostra 02/2011 Teor de água (mg Kg⁻¹)
X, média (mg Kg⁻¹)	270,3
SD	3,40
CV (%)	1,25
LD (mg Kg⁻¹)	1,77
LQ (mg Kg⁻¹)	5,90
Coefficiente de correlação	0,998
μ (mg Kg⁻¹, 95%)	270,3±3,4
Sensibilidade (Ω/cm².Kg.mg⁻¹)	10,3
Exatidão (Recuperação)	96,15 %

A exatidão do método foi avaliada através de testes de recuperação. Após adição de quantidade conhecida de água, nas amostras, obteve-se uma recuperação de 96,5%. Estes resultados (Tabela 3) indicam boa precisão do método proposto, referente a análise da umidade em amostras de biodiesel pela técnica EIE.

O teor de água nas amostras reais de biodiesel foi determinado através da equação da reta ($y = 2796 - 10,3x$), cujas curvas analíticas foi determinada pelo método de adição padrão. Os resultados obtidos em replicatas, (n=3) apresentaram teor médio de água, de 270,3±3,40 mg Kg⁻¹, valor este, dentro da faixa esperada para esse tipo de biocombustível, que é 200 a 500 mg Kg⁻¹ segundo a norma oficial (Resolução ANP N° 14/2012).[6]

A Tabela 5 apresenta alguns trabalhos relatados na literatura referentes à análise do teor de água em diferentes matrizes por técnicas eletroquímicas (EQ) e de infravermelho (IV). Observa-se que o método proposto obteve bons resultados quando comparados com outros métodos já publicados.

Tabela 5. Comparação entre os métodos analíticos para determinação de água, descritos na literatura.

	Método 01*	Método 02⁴⁹	Método 03⁴⁰	Método 04⁶⁹	Método 05⁵¹
Eletrodo(s)	Pt	Carbono vítreo	-	-	Pt
Amostra	Biodiesel	Gasolina	Óleos comestíveis	Biodiesel	Petróleo
Técnica	EIE	EIE	FTIR	FTIR	EIE
Tratamento da amostra (eletrólito)	Acetonitrila	Sem tratamento	Extração com acetonitrila	Sem tratamento	Sem tratamento
CV	1,25%	1,5%	0,05%	1,84%	-
Sensibilidade	10,3 $\Omega/\text{cm}^2 \cdot \text{Kg} \cdot \text{mg}^{-1}$	-	-	-	-
Limite de detecção	1,77 mg Kg ¹	-	-	< 0,05%	-
Limite de quantificação	5,90 mg Kg ¹	-	-	-	-

(*) Método proposto; (-) Não fornecido

5.9 Verificação da exatidão através do Teste-t de Student

A exatidão do método foi verificada por meio da comparação dos resultados obtido pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica e os valores obtidos pelo método oficial para determinação do teor de água em biodiesel, Karl Fisher (EN ISO 12937). Na Tabela 6 são apresentadas as médias dos teores de água em biodiesel de soja e sebo, determinados por EIE e pelo método oficial da resolução ANP nº 14/12 (EN ISO 12937), seus respectivos desvios padrões, e o comparativo entre o t_{tab} e o t_{cal} . O valor de t_{tab} no nível de confiança de 95% também é dado na Tabela 6.

Tabela 6 - Comparação dos valores obtidos para as amostras de biodiesel pelo método proposto, EIE, com o método padrão, karl Fisher.

Valor médio	Pt/EIE	Karl Fisher
$X_{\text{média1}} \text{ (mg Kg}^{-1}\text{)}$	460,6	486,8
$X_{\text{média2}} \text{ (mg Kg}^{-1}\text{)}$	512,7	540,6
Teste-t de Student (amostra 01)		
t_{cal}		-4,03
t_{tab}		4,30
Relação t_{cal} e t_{tab}		$t_{\text{cal}} < t_{\text{tab}}$
Teste-t de Student (amostra 02)		
t_{cal}		- 3,74
t_{tab}		4,30
Relação t_{cal} e t_{tab}		$t_{\text{cal}} < t_{\text{tab}}$

Os resultados obtidos pelo Teste-t de Student para as técnicas EIE e Karl fisher, foram estatisticamente concordantes para determinação do teor de água na amostra de biodiesel de soja e sebo. Foi obtido um valor de t_{cal} menor que t_{tab} para um nível de confiança de 95%, indicando que os métodos são estatisticamente equivalentes.

CAPITULO VI: CONCLUSÃO

6. CONCLUSÃO

A partir dos estudos realizados pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica pode-se concluir que:

Sistemas com dois eletrodos são mais adequados para o meio estudado (biodiesel) e os eletrodos de Pt apresentaram bons resultados em termos de estabilidade, resolução e sensibilidade, na determinação do teor de água em biodiesel;

Os estudos envolvendo os meios de tratamento da amostra indicaram a diluição em acetonitrila como o procedimento mais adequado, possibilitando boa sensibilidade e estabilidade dos resultados, apresentando simplicidade no preparo e fácil solubilização das amostras de biodiesel;

A variação do teor de água em biodiesel diluído em acetonitrila é proporcional à variação de R_{ic} no meio. Indicando a viabilidade do procedimento eletroanalítico proposto para determinação do teor de água em amostras de biodiesel;

A condutividade elétrica do meio aumenta com o aumento do teor de água no meio, concordando com os resultados obtidos por EIE;

Após a otimização das condições experimentais, o procedimento eletroanalítico proposto (medidas elétricas por EIE) apresentou bons resultados para as amostras de biodiesel, em termos de sensibilidade ($10,3 \Omega/\text{cm}^2 \text{ Kg mg}^{-1}$), exatidão (recuperação de 96,15%) e precisão (CV 1,25 %);

O método foi aplicado com sucesso em amostras reais, certificadas pelo programa interlaboratorial da ANP, e uma comparação dos resultados obtidos pelo método proposto e pelo método Karl Fisher, usando-se o Teste-t de Student (95% de confiança) demonstrou que o método proposto e o oficial são estatisticamente concordantes. Para as duas amostras analisadas, os valores de t_{cal} (-4,03 e -3,74) foram menores que os valores de t_{tab} (4,30). Valores médios de umidade para as duas amostras pelo método proposto (Amostra 1 = 460,6

mg Kg⁻¹ e Amostra 2 = 512,7 mg Kg⁻¹) foram muito próximos dos valores obtidos pelo método oficial de Karl Fisher (Amostra 1 = 486,8 mg Kg⁻¹ e Amostra 2 = 540,6 mg Kg⁻¹);

As características dos resultados obtidos indicam que o procedimento proposto pode ser aplicado para determinação do teor de água em biodiesel.

REFERÊNCIAS

- [1] LIN, L.; LI, X.; CUI, F.; ZHOU, H.; SHEN, X.; DONG, M. Transesterification of Rapessed Oil to Biodiesel on CaO/ α -Fe Hollow Fiber Catalyst: Optimization by Response Surface Methodology. *Bioenerg. Res.* 5:949-957, 2012;
- [2] KHAN, T.M.Y.; ATABANI, A.E.; BADRUDDIN, I.A.; BADARUDIN, A.; KHAYOON, M.S.; TRIWAHYONO, S. Recentscenarioandtechnologiestoutilizenon-edibleoilsfor biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 37, 840–851, 2014;
- [3] RESOLUÇÃO ANP nº 14, DE 11/05/2012 - DOU 18/05/2012. Disponível em: http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml. Acessado em 27/10/2012
- [4] MONTEIRO, M.R.; AMBROZIN, A.R.P.; LIÃO, L.M.; FERREIRA, A.G.F. Critical review on analytical methods for biodiesel characterization. *Talanta* 77, 593–605, 2008;
- [5] CHOI, O.K.; SONG, J.S.; CHA, D.K.; LEE, J.W. Biodiesel production from wet municipal sludge: Evaluation of in situ transesterification using xylene as a cosolvent. *Bioresource Technology*, 166, 51–56, 2014;
- [6] RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. Tecnologias de Produção de Biodiesel. *Rev. Virtual Quim.* 3, 385-405, 2011;
- [7] SINGH, S.P.; SINGH, D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 200–216, 2010;
- [8] ATADASHI, I.M.; AROUA, M.K.; AZIZ, A.A. High quality biodiesel and its diesel engine application: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14, 1999–2008, 2010;
- [9] FERRERO, G.O.; ALMEIDA, M.F.; ALVIM-FERRAZ, M.C.M.; DIAS, J.M. Water-free process for eco-friendly purification of biodiesel obtained using a heterogeneous Ca-based catalyst. *Fuel Processing Technology*, 121, 114–118, 2014;
- [10] ALVES, M.J.; NASCIMENTO, S.M.; PEREIRA, I.G.; MARTINS, M.I.; CARDOSO, V.L.; REIS, M. Biodiesel purification using micro and ultrafiltration membranes. *Renewable Energy* 58, 15-20, 2013;
- [11] GARCEZ, C. A. G.; VIANNA, J. N. S. Brazilian Biodiesel Policy: Social and environmental considerations of sustainability. *Energy*, 34, 645-654, 2009;
- [12] BIODIESEL, Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel>, acessado em 01/02/2014;
- [13] LOBO, I.P.; FERREIRA, S.L.C. BIODIESEL: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Quim. Nova*, Vol. 32, Nº6, 1596-1608, 2009;

- [14] ALVES, M.J.; NASCIMENTO, S.M.; PEREIRA, I.G.; MARTINS, M.I.; CARDOSO, V.L.; REIS, M. Biodiesel purification using micro and ultrafiltration membranes. **Renewable Energy** 58, 15-20, 2013;
- [15] MERCER, E.J.; HALAWEISH, F. Determination of Free Glycerol in Biodiesel via Solid-Phase Extraction and **Spectrophotometric Analysis**. **J Am Oil Chem Soc** 88:655–659, 2011;
- [16] SANTOS, A.L.; TAKEUCHI, R.M.; FENGA, P.G.; STRADIOTTO, N.R. Electrochemical Methods in Analysis of Biofuels, Applications and Experiences of Quality Control, Prof. Ognyan Ivanov (Ed.), ISBN: 978-953-307-236-4, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/applications-andexperiences-of-qualitycontrol/lectrochemical-methods-in-analysis-of-biofuels>. (2011)
- [17] YAAKOB, Z.; NARAYANAN, B.N.; PADIKKAPARAMBIL, S.; UNNIK, S.; AKBAR P., M. A review on the oxidation stability of biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 35, 136–153, 2014;
- [18] HOEKMANA, S.K.; BROCHA, A.; ROBBINSA, C.; CENICEROSA, E.; NATARAJAN, M. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 16, 143– 169, 2012;
- [19] SARIN, A.; ARORA, R; SINGH, N.P.; SHARMA, M.; MALHOTRA, R.K. Influence of metal contaminants on oxidation stability of Jatropha biodiesel. **Energy** 34, 1271–1275, 2009;
- [20] AMAIS, R.S.; GARCIA, E.E.; MONTEIRO, M.R.; NÓBREGA, J.A. Determination of Ca, Mg, and Zn in biodiesel microemulsions by FAAS using discrete nebulization. **Fuel** 93, 167–171, 2012;
- [21] ZEZZA, T.R.C.; CASTILHO, M.S.; STRADIOTTO, N.R. Determination of phosphorus in biodiesel using 1:12 phosphomolybdic modified electrode by cyclic voltammetry. **Fuel**, 95, 15–18, 2012;
- [22] JESUS, A.; SILVA, M.M.; VALE, M.G.R. The use of microemulsion for determination of sodium and potassium in biodiesel by flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, 74, 1378–1384, 2008;
- [23] ALMEIDA, J.M.S.; DORNELLAS, R. M.; YOTSUMOTO-NETO, S.; GHISI, M.; FURTADO, J.G.C.; MARQUES, E. P.; AUCÉLIO, R. Q.; MARQUES, A.L.B. A simple electroanalytical procedure for the determination of calcium in biodiesel **Fuel**, 115, 658–665, 2014;
- [24] MARTINIANO, L.C.; ABRANTES, V.R.; NETO, S.Y.; MARQUES, E.P.; FONSECA, T.C.O.; PAIM, L.L.; SOUZA, A.G.; STRADIOTTO, N.R.; AUCÉLIO, R.Q.; CAVALCANTE, G.H.R.; 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**, 103, 1164–1167, 2013;

- [25] CHÝLKOVÁ, J.; TOMÁSKOVÁ, M.; MIKYSEK, T.; SELESOVSKÁ, R.; JEHLICKA, J. Voltammetric Determination of BHT Antioxidant at Gold Electrode in Biodiesel. **Electroanalysis** 24, 6, 1374 – 1379, 2012;
- [26] ARANDA, P.R.; GÁSQUEZ, J.A.; OLSINA, R.A.; MARTINEZ, L.D.; GIL, R.A. Method development for Cd and Hg determination in biodiesel by electrothermal atomic absorption spectrometry with emulsion sample introduction. **Talanta** 101, 353–356, 2012;
- [27] KAIL, B.W.; LINK, D.D.; MORREALE, B.D. Determination of Free Fatty Acids and Triglycerides by Gas Chromatography Using Selective Esterification Reactions. **Journal of Chromatographic Science** 50:934–939, 2012;
- [28] LISSITSYNA, K.; HUERTAS, S.; MORALES, R.; QUINTERO, L.C; POLO, L.M. Determination of Trace Levels of Fatty Acid Methyl Esters in Aviation Fuel by GC GC–FID and Comparison with the Reference GC–MS. **Method. Chromatographia** 75, 1319–1325, 2012;
- [29] OLIVEIRA, L.C.C.; VIEIRA, M.A.; RIBEIRO, A.S.; LISBOA, M.T.; GONÇALVES, R.A.; CAMPOS, R.C. Determination of silicon in vegetable oil and biodiesel by High-resolution continuum source atomic absorption spectrometry using sample dilution with xylene. **Energy Fuels** 26, 7041-7044, 2012;
- [30] LYRA, F.H.; CARNEIRO, M.T.W.B.; RANDÃO, G.P.; PESSOA, H.M.; CASTRO, E.V. Determination of Na, K, Ca and Mg in biodiesel samples by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) using microemulsion as sample preparation. **Microchemical Journal** 96, 180–185, 2010;
- [31] CAMPOS, R.C.; CORREIA, C.L.T.; VIEIRA, F.; SAINT'PIERRE, T.D. OLIVEIRA, A.C.; GONÇALVES, R. Direct determination of P in biodiesel by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B** 66, 352–355, 2011;
- [32] NUNES, L.S.; BARBOSA, J.T.P.; FERNANDES, A.P.; LEMOS, V.A.; SANTOS, W.N.L.; KORN, M.G.A.; TEIXEIRA, L.S.G. Multi-element determination of Cu, Fe, Ni and Zn content in vegetable oils samples by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry and microemulsion sample preparation. **Spectrophotometric Analysis. J Am Oil Chem Soc** 88:655–659, 2011;
- [33] SILVA, D.G.; PORTUGAL, L.A.; SERRA, A.M.; FERREIRA, S.L.; CERDÀ, V. Determination of mercury in rice by MSFIA and cold vapour atomic fluorescence spectrometry. **Talanta** 77 593–605, 2008;
- [34] CHAVES, E.S.; SANTOS, E.J.; ARAUJO, R.G.O.; OLIVEIRA, J.V.; FRESCURA, V.L.A.; CURTIUS, A.J. Metals and phosphorus determination in vegetable seeds used in the production of biodiesel by ICP OES and ICP-MS. **Energy** 44, 347-351, 2012;
- [35] SITKOA, R.; ZAWISZAA, B.; KOWALEWSKAB, Z.; KOCOTA, K.; POLOWNIAKA, M. Fast and simple method for determination of fatty acid methyl esters (FAME) in biodiesel blends using X-ray spectrometry. **Microchemical Journal** 99, 267–272, 2011;

- [36] BAIG, A.; PASZTI, M.; FLORA, T.T. A simple and green analytical method for acid number analysis of biodiesel and biodiesel blends based on potentiometric technique. **Electroanalysis** 24, 6, 1374 – 1379, 2012;
- [37] MARTINIANO, L.C.; ABRANTES, V.R.; NETO, S.Y.; MARQUES, E.P.; FONSECA, T.C.O.; PAIM, L.L.; SOUZA, A.G.; STRADIOTTO, N.R.; AUCÉLIO, R.Q.; CAVALCANTE, G.H.R; MARQUES, AL.B.. Direct simultaneous determination of Pb(II) and Cu(II) in biodiesel by anodic stripping voltammetry at a mercury-film electrode using microemulsions. **Microchemical Journal** 99, 267–272, 2011;
- [38] SHULTZ, S; **Calibration of permittivity sensors to measure contaminants in water and in biodiesel fuel. Thesis of Master, Kansas State University - Manhattan, Kansas, 2009.**
- [39] SOUZA, L. L; **Uso da voltametria cíclica e da espectroscopia de impedância eletroquímica na determinação da área superficial ativa de eletrodos modificados à base de carbono.** Dissertação de Mestrado, São Paulo-SP, 2011;
- [40] MENG, X.; SEDMAN, J.; VAN DE VOORT, F.R. Improving the determination of moisture in edible oils by FTIR spectroscopy using acetonitrile extraction. **Food Chemistry**, 135, 722–729, 2012;
- [41] BOCKEL, W. J. **Metodologia analítica para determinação de ácidos graxos em óleo vegetal.** Tese de Doutorado, UFRS, Porto Alegre – RS, 2009.
- [42] SOUZA, L. L; **Uso da voltametria cíclica e da espectroscopia de impedância eletroquímica na determinação da área superficial ativa de eletrodos modificados à base de carbono.** Dissertação de Mestrado, São Paulo-SP, 2011;
- [43] CARVALHO, L.A; ANDRADE, A. R.; “Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em anôdos dimensionalmente estáveis”. **Quim. Nova**, Vol. 29, N°4, 796-804, 2006;
- [44] PATACAS, R.C. **Desenvolvimento, caracterização e otimização de um biossensor amperométrico para a determinação de nitrato baseado em microinterfaces gelificadas.** Dissertação de Mestrado, Universidade do Porto – 2007.
- [45] CASTRO, Suelen de. **Sensor de umidade: caracterização e desenvolvimento de dispositivo eletrônico.** Itajubá, MG. Dissertação de Mestrado
- [46] SOTTA, D.; BERNARD, J.; SAUVANT-MOYNOT, V. Application of electrochemical impedance spectroscopy to the study of ionic transport in polymer-based electrolytes. **Science Direct**, 69, 207-214, 2010;
- [47] TLILI, C.; REYBIER, K.; GÉLOËN, A.; PONSONNET, L.; MARTELET, C.; OUADA, H.B.; LAGARDE, M.; JAFFREZIC-RENAULT, N. Fibroblast cells: a sensing bioelement for glucose detection by impedance spectroscopy. **Anal. Chem.**, 75, 3340, 2003;
- [48] WOLYNEC, S. Técnicas eletroquímicas em corrosão. **EdUSP**, São Paulo –SP. 2003

- [49] KUNG, Y, CHENG, T.; CHEN, R. L C. Impedimetric sensing of the ethanol and water contents in gasohol with a flow-through carbon electrode pair **Meas. Sci. Technol.** 24, 105-107, 2013;
- [50] KUNG, Y.; HSIEH, B.; CHENG, T.; HUANG, C.; CHEN, R. Impedimetric sensing of the biodiesel contents in diesel fuels with a carbono paste electrode pair **Fuel**, 102, 724–728, 2012;
- [51] PERINI, N.; PRADO, A.R.; SAD, C.M.S.; CASTRO, E.V.R.; FREITAS, M.B.J.G. Electrochemical impedance spectroscopy for in situ petroleum analysis and water-in-oil emulsion characterization **Fuel**, 91, 224-228, 2012;
- [52] AKITA, A.H.; FUGIVARA, C.S.; AOKI, I.V.; BENEDETTI, A.V. Using the Electrochemical Impedance Spectroscopy to Characterize Carbon Steel in Biodiesel Medium **ECS Transactions**, 43, 71-77, 2012;
- [53] LAU, C-Y.; XU, J.; SHIU, K-K. Effects of solvent composition on the preparation and electroanalytical behaviors of polypyrrole modified electrodes. **Electrochimica Acta**, 72, 143– 149, 2012;
- [54] ORAZEN, M.E. TRIBOLLET, B. **Electrochemical Impedance Spectroscopy**, 1 st ed., Jonh Wiley & Sons Inc: New Jersey , 2008.
- [55] M'PEKO, J-C.; REIS, D.L.S.; SOUSA, J.E.; CAIRES, A.R.L. Evaluation of the dielectric properties of biodiesel fuels produced from different vegetable oil feedstocks through electrochemical impedance spectroscopy. **International Journal of Hydrogen Energy**, 38, 9355-9359, 2013
- [56] BRETT C. M. A., BRETT, A. M. O., Eletrochemistry Principies, Methods e applicatons. Oxford University Press, 1ª edição, 1993.
- [57] FERREIRA, A. AP. P.; FUGIVARA, C.S.; YAMANAKA, H.; BENEDETTI, A.V.; Biosensors for Health, Environment and Biosecurity, SERRA, P.A. Editors, Rijeka, Croatia: INTECH open acces Publisher, p.183, 2011;
- [58] JAFARI, H.; IDRIS, M.H.; OURDJINI, A.; RAHIMI, H.; GHOBADIAN, B. EIS study of corrosion behavior of metallic materials in ethanol blended gasoline containing water as a contaminant. **Fuel**, 90, 1181–1187, 2011;
- [59] VAN DE VOORT, F.R.; SEDMAN J.; YAYLAYAN V.; SAINT LAURENT C.; MUCCIARDI C. Quantitative determination of moisture in lubricants by Fourier transform infrared spectroscopy. **Appl Spectrosc.** 58(2):193-8, 2004;
- [60] VAN DE VOORT, F.R.; SEDMAN J.; COCCIARDI R.; JUNEAU S. An automated FTIR method for the routine quantitative determination of moisture in lubricants: An alternative to Karl Fischer titration. **Talanta**, 15;72(1):289-95, 2007;
- [61] LUCHO, A. M. S. **Síntese, análise e caracterização do filme polimérico da eletrorredução do furfural sobre platina em acetonitrila**. Tese de Doutorado (UFRS), 2003;

- [62] HUBBARD, A.T.; CAO, E.Y.; STERN, D.A. Surface analysis of electrodes by ultra-high vacuum techniques: acetonitrile solvent chemisorption AT Pt(111). *Electrochem. Acta*, 39, 8/9, 1007-1014, 1994;
- [63] RUDNEVA, A.V.; MOLODKINAA, E.B.; DANILOVA, A.I.; POLUKAROVA, Y.M.; BERNAB, A.; FELIU, J.M. Adsorption behavior of acetonitrile on platinum and gold electrodes of various structures in solution of 0.5M H₂SO₄. *Electrochimica Acta*, 54, 3692–3699, 2009;
- [64] AL-ALAWI A.; VAN DE VOORT F.R.; SEDMAN J. A new Fourier transform infrared method for the determination of moisture in edible oils.
- [65] CHIREA, M. Electron Transfer at Gold Nanostar Assemblies: A Study of Shape Stability and Surface Density Influence. *Catalysts*, 3, 288-309, 2013;
- [66] Pang, H.; Wei, C.; Li, X.; Li, G.; Ma, Y.; Li, S.; Chen, J.; Zhang, J. Microwave-assisted synthesis of NiS₂ nanostructures for supercapacitors and cocatalytic enhancing photocatalytic H₂ production. *Scientific Reports*, 4, 3577, DOI: 10.1038/srep03577, 2013;
- [67] Pang, H.; Deng, J.; Du, J.; Li, S.; Li, J.; Ma, Y.; Zhang, J; Chen, J. Porous nanocubic Mn₃O₄–Co₃O₄ composites and their application as electrochemical supercapacitors. *Dalton Trans.*, 41, 10175–10181, 10175, 2012;
- [68] Tan, X.; Zhou, Z.; Cheng, M. M.-C. Electrowetting on dielectric experiments using graphene. *Nanotechnology*, 23, 37550, 2012;
- [69] MIRGHANI, M.E.S.; KABBASHI, N.A.; ALAM, M.Z.; QUDSIEH, I.Y.; ALKATIB, M.F.R. Rapid Method for the Determination of Moisture Content in Biodiesel Using FTIR Spectroscopy. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 88, 1897-1904, 2011.
- [70] YUAN, X.-Z.; SONG, C.; WANG, H.; ZHANG, J. Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells: Fundamentals and Applications. ISBN 978-1-84882-845-2 DOI 10.1007/978-1-84882-846-9, **Springer**, 2010.