

MICHELLE DE SOUZA CASTILHO

**Desenvolvimento de metodologias
eletroanalíticas para determinação de
potássio e fósforo em biodiesel**

Tese apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual
Paulista, como parte dos requisitos
para obtenção do título de Doutor
em Química.

Orientador: Prof. Dr. Nelson Ramos Stradiotto

ARARAQUARA

2009

FICHA CATALOGRÁFICA

Castilho, Michelle de Souza

C352d Desenvolvimento de metodologias eletroanalíticas para determinação de potássio e fósforo em biodiesel / Michelle de Souza Castilho. – Araraquara : [s.n], 2009

113f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química

Orientador: Nelson Ramos Stradiotto

1. Química analítica. 2. Eletroanalítica. 3. Biodiesel. 4. Potássio. 5. Fósforo.

I. Título.

Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara


Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação


MICHELLE DE SOUZA CASTILHO


Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química.

Araraquara, 17 de julho de 2009.


BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. Nelson Ramos Stradiotto (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara


Prof. Dr. Cecilio Sadao Fugivara
Instituto de Química – UNESP, Araraquara


Prof. Dr. Lauro Tatsuo Kubota
Instituto de Química – UNICAMP, Campinas


Dr^a Isabel Cristina Serta Fraga
Instituto de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial - INMETRO, Duque de
Caxias-RJ


Prof^a Dr^a Clarisse Maria Sartori Piatnicki
Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto
Alegre - RS

Dedicatória

Aos meus pais Pedro e Maria Antonieta que sempre me incentivaram, amaram e me deram apoio incondicional em todos os momentos de minha vida. A finalização deste trabalho é fruto da semente que vocês plantaram há muitos anos atrás e regaram com muito amor e carinho.

A minha tia Maria José de Souza que é a minha segunda mãe, um verdadeiro presente de Deus, serei eternamente grata por tudo.

Ao meu marido Plínio, que sempre me ajudou em todos os momentos, com suas palavras de incentivo, com paciência, amor, carinho, atenção e uma imensa dedicação.

Aos meus irmãos Amélia e Wellington que sempre torceram muito por mim.

Todos vocês foram essenciais para a finalização de mais uma etapa da minha vida, um sonho que parecia distante e que agora se concretiza

AGRADECIMENTOS

A Deus, que sempre guiou os meus passos e que me dá força, fé e esperança nos momentos mais difíceis.

Ao meu orientador Prof. Dr. Nelson Ramos Stradiotto, por sempre ter acreditado em mim, pela amizade, incentivo, dedicação e pelos ensinamentos científicos e morais que eu levarei comigo para sempre.

Prof^a. Dr^a. Maria Valnice e Prof^a. Dr^a. Hideko pelo convívio agradável, amizade e ajuda prestada através dos seminários de grupo.

Ao Prof. Dr. Marc A. Anderson e Prof^a. Dr^a. Isabel Tejedor que me acolheram tão bem em nosso curto convívio em Madison e por me proporcionar essa inesquecível experiência tanto científica quanto pessoal.

A Jennifer Jackowski e Yuki que tão pacientemente me ajudaram com os experimentos realizados em Madison.

Ao Ricardo Moutinho que me ajudou inúmeras vezes com o empréstimo de equipamentos e na realização de alguns experimentos e também a todos os demais funcionários do Departamento de Química Analítica.

A Valéria, Cátia, Rita, Maria Isabel e a todos os funcionários da biblioteca.

As funcionárias da seção de pós-graduação Wennia, Célia, Patrícia e Sandra.

A Tina Celli pela amizade e pela ajuda prestada em diversas ocasiões.

Aos colegas Leandro e Magno pelo convívio agradável e animado no laboratório.

A todos os colegas do grupo de eletroanalítica em especial Michelle, Thiago, Paula, Diana, Antonio, Paulo Brasil, Daniela, Fabiana e todos os demais que contribuíram direta ou indiretamente para a finalização deste trabalho.

Ao Instituto de Tecnologia do Paraná (Tecpar) por ceder gentilmente as amostras de biodiesel.

A CAPES pela bolsa concedida e ao CNPq por conceder bolsa de doutorado sanduíche no exterior.

Muito obrigada a todos vocês

"Loucura é querer resultados diferentes fazendo tudo exatamente igual"

Albert Einstein

"Embora ninguém possa voltar atrás e fazer um novo começo, qualquer um pode começar agora e fazer um novo fim"

Francisco Cândido Xavier

"Não há nada que atrapalhe mais o desenvolvimento científico do que o desejo de que ele aconteça rápido demais"

George Lichtenberg

RESUMO

Este trabalho descreve metodologias eletroanalíticas para determinação de potássio e fósforo em biodiesel de soja. O potássio existente no biodiesel é proveniente do catalisador (hidróxido de potássio) utilizado na reação de transesterificação. Apesar de ser muito importante na reação, resíduos de potássio no biodiesel podem causar problemas como a formação de partículas sólidas, entupimento dos injetores e corrosão do motor. O fósforo presente no biodiesel é proveniente dos fosfolipídios e sua presença no biodiesel causa danos à conversão catalítica e provoca um aumento na emissão de partículas. Para a determinação potenciométrica de potássio em biodiesel utilizou-se um eletrodo quimicamente modificado com hexacianoferrato de níquel. A curva analítica para a determinação de potássio mostrou um intervalo linear de concentração de $4,0 \times 10^{-5}$ a $1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹, cujo coeficiente angular da reta é 55,2 mV e o limite de detecção igual a $1,9 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. Para a determinação de íons potássio em biodiesel, primeiramente realizou-se extração líquido – líquido com ácido clorídrico 0,10 mol L⁻¹ e a determinação de potássio foi realizada no extrato aquoso, sendo que a concentração de potássio encontrada foi de 0,96 mg kg⁻¹. O fósforo foi determinado em biodiesel por voltametria cíclica utilizando eletrodo de pasta de grafite quimicamente modificado com 12 molibdofosfato. O método apresentou um intervalo linear de concentração de $1,0 \times 10^{-6}$ a $1,5 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ e um limite de detecção igual a $1,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹. Os íons fosfato foram determinados em uma amostra real de biodiesel de soja, utilizando o eletrodo de pasta de grafite modificado com filme de 12 molibdofosfato e a concentração de fosfato encontrada foi igual a $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ com desvio padrão relativo de 5%. Nesse trabalho também foi estudado outro método para a determinação de fósforo em biodiesel, o qual utilizou eletrodo de níquel modificado com nanopartículas de óxido de ferro. Apesar de o fósforo adsorver na superfície do óxido de ferro, outros ânions também podem ser adsorvidos e conseqüentemente interferir na determinação de fósforo.

Palavras chaves: hexacianoferrato. biodiesel. fósforo. potássio. molibdofosfato.

ABSTRACT

This work describes an electroanalytical methodology to determine potassium and phosphorus in biodiesel of soy. The potassium existing in biodiesel is proceeding from the catalyst (potassium hydroxide) used in the transesterification reaction. Although the potassium is very important to the reaction, the presence of potassium's residue in biodiesel can form deposits in fuel injection system components and corrosion of the engine. The phosphorus presents in biodiesel comes from phospholipids and it provokes damages the catalytic conversion and an increase in the emission of particles. For the potentiometric determination of potassium in biodiesel it was used a nickel hexacyanoferrate modified electrode. The analytical curve showed a linear response to potassium ions in the concentration range of $4,0 \times 10^{-5}$ to $1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹, the average slope was 55,2 mV per decade and the limit detection was $1,9 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. The potassium ion was determined in biodiesel, but firstly, liquid-liquid extraction was done using hydrochloric acid 0,10 mol L⁻¹ and the determination it was done in the aqueous extract and the concentration of potassium found was 0,96 mg kg⁻¹. The phosphorus was determined in biodiesel using a 12 molybdophosphate modified carbon paste electrode by cyclic voltammetry. The method showed a linear response in the concentration range of $1,0 \times 10^{-5}$ a $1,5 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ and limit of detection was $4,9 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹. The phosphorus was determined biodiesel using the 12 molybdophosphate modified carbon paste electrode and the concentration found was $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ and the relative standard deviation was 5%. In this work it was studied nickel foil electrode modified with iron oxide nanoparticle to determine phosphorus. Although the phosphorus is adsorbed in iron oxide surface, others anions are adsorbed too and can interfering in the phosphorus analysis.

Keywords: hexacyanoferrate. biodiesel. phosphorus. potassium. molybdophosphate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura do hexacianoferrato de níquel: (A) átomo de metal alcalino.	50
Figura 2: Voltamogramas cíclicos de um eletrodo de carbono vítreo em uma solução contendo ferricianeto de potássio $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, nitrato de níquel $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e nitrato de sódio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em um intervalo de potencial de 0,00 a 0,80 V ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).	51
Figura 3: Voltamograma cíclico para um sistema reversível ⁽⁷⁵⁾	54
Figura 4: Voltamograma cíclico do eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de níquel em solução de potássio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em um intervalo de potencial de 0,40 a 0,80 V ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).	56
Figura 5: Voltamogramas cíclicos do eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de níquel em uma solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em íon potássio em um intervalo de potencial de 0,40 a 0,80 V.	57
Figura 6: Variação da velocidade de varredura em função da corrente de pico em eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de níquel em uma solução de potássio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$	58
Figura 7: Voltamogramas cíclicos do eletrodo modificado com hexacianoferrato de níquel em uma solução de íon potássio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).	60
Figura 8: Curva analítica para determinação de potássio utilizando eletrodo modificado hexacianoferrato de níquel ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).	63
Figura 9: Curva para determinação do coeficiente de seletividade do eletrodo modificado com hexacianoferrato de níquel em solução de amônio $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	64
Figura 10: Curva para determinação do coeficiente de seletividade do eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de níquel em solução de sódio e lítio $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	65
Figura 11: Curva de adição de padrão para determinação de potássio em biodiesel utilizando eletrodo modificado com hexacianoferrato de níquel	68

- Figura 13:** Variação da corrente de pico em função do número de ciclos para o eletrodo de pasta de grafite em uma solução contendo $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de molibdato de amônio contendo $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido sulfúrico, 16% (v/v) de acetona e $7,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de KH_2PO_4 ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$)..... 75
- Figura 14:** Voltamogramas cíclicos do eletrodo modificado com filme de 12 molibdofosfato nas seguintes soluções: **(1)** solução contendo $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de molibdato de amônio, $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido sulfúrico e 16% (v/v) de acetona. **(2)** solução contendo $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de molibdato de amônio, $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido sulfúrico, 16% (v/v) de acetona e $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de KH_2PO_4 ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$)..... 76
- Figura 15** Voltamograma cíclico do eletrodo de pasta de grafite modificado em uma solução contendo $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de molibdato de amônio contendo $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido sulfúrico, 16% (v/v) de acetona e $7,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de KH_2PO_4 num intervalo de potencial de 0,60 a 0,10 V ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$). 77
- Figura 16:** Voltamogramas cíclicos do eletrodo de pasta de grafite modificado com filme de 12 molibdofosfato em uma solução contendo $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de molibdato de amônio, $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido sulfúrico, 16 % (v/v) de acetona e $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de KH_2PO_4 , num intervalo de potencial de 0,60 a 0,10 V..... 78
- Figura 17:** Variação da velocidade de varredura em função da corrente de pico em eletrodo de pasta de grafite modificado eletrodo modificado com filme de 12 molibdofosfato em uma solução contendo $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de molibdato de amônio contendo $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido sulfúrico, 16% (v/v) de acetona e $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de KH_2PO_4 : a) pico I; b) pico II; c) pico III; d) pico IV..... 79
- Figura 18:** Curva analítica para determinação de fósforo utilizando eletrodo modificado 12 molibdofosfato ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$). 80
- Figura 19:** Curva de adição de padrão para determinação de fosfato em biodiesel utilizando eletrodo modificado 12 molibdofosfato ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$). 82
- Figura 20:** Voltamogramas cíclicos do eletrodo de níquel modificado com nanopartículas de óxido de ferro em água deionizada (A) e em solução de NaH_2PO_4 $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (B) ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$). 89
- Figura 21:** Voltamograma cíclico do eletrodo de níquel modificado com nanopartículas de óxido de ferro em solução de NaH_2PO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, em um

intervalo de potencial de -0,20 a 1,0 V em A e intervalo de potencial de -0,50 a 1,0 V em B, ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).	90
Figura 22: Voltamograma cíclico do eletrodo de níquel modificado com nanopartículas de óxido de ferro em solução de NaH_2PO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, em um intervalo de potencial de -0,20 a 1,0 V em A e intervalo de potencial de -0,50 a 1,0 V em B, ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).	91
Figura 23: Voltamogramas cíclicos para o eletrodo de níquel modificado com nanopartículas de óxido de ferro, em um soluções de sulfato, nitrato, perclorato e cloreto todos, os ânions na concentração de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, em um intervalo de potencial de -0,20 a 1,0 V ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).	93
Figura 24: Voltamogramas cíclicos do eletrodo modificado com nanopartículas de óxido de ferro em solução de fósforo $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (A), solução de perclorato $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (B) e em solução de fósforo + perclorato nas concentrações de $1,0 \times 10^{-3}$ e $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ respectivamente (C), em um intervalo de potencial de -0,20 a 1,0 V ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).	94
Figura 25: Voltamogramas cíclicos do eletrodo modificado com nanopartículas de óxido de ferro em solução de fósforo $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (A) e solução de fósforo + perclorato nas concentrações de $1,0 \times 10^{-6}$ e $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ respectivamente (B), em um intervalo de potencial de -0,20 a 1,0 V ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).....	95
Figura 26: Voltamogramas cíclicos do eletrodo de níquel modificado com nanopartículas de óxido de ferro em uma solução de NaH_2PO_4 $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes valores de pH.	97
Figura 27: Voltamogramas cíclicos do eletrodo de níquel modificado com nanopartículas de óxido de ferro em uma solução de NaH_2PO_4 $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes velocidades de varredura.	98
Figura 28: Variação da velocidade de varredura em função da corrente de pico em eletrodo modificado com nanopartículas de óxido de ferro em uma solução de NaH_2PO_4 $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	98
Figura 29: Voltamogramas cíclicos do eletrodo modificado com nanopartículas de óxido de ferro em soluções de fósforo com diferentes concentrações, em um intervalo de potencial de -0,20 a 1,0 V ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).....	100

Figura 30: Voltamogramas cíclicos do eletrodo modificado com nanopartículas de óxido de ferro em soluções de fósforo com diferentes concentrações, em presença de sulfato $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em um intervalo de potencial de -0,20 a 1,0 V ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$)..... 101

Figura 31: Voltamograma cíclico do eletrodo modificado com nanopartículas de óxido de ferro em uma de biodiesel e álcool na proporção 1:1. 102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais exemplos de biocombustíveis	21
Tabela 2: Especificações de alguns óleos vegetais <i>in natura</i> e do óleo diesel.....	23
Tabela 3: Especificação do Biodiesel ⁽¹⁵⁾	38
Tabela 4: Efeito da espessura do filme de hexacianoferrato na resposta potenciométrica para o íon potássio.....	53
Tabela 5: Influência da velocidade de varredura nas características do eletrodo modificado com hexacianoferrato de níquel em uma solução de potássio 0,5 mol L ⁻¹	59
Tabela 6: Coeficientes de seletividade potenciométrica para o eletrodo modificado com hexacianoferrato de níquel.	65
Tabela 7: Concentração de íons potássio (mg / Kg de biodiesel) obtido por diferentes métodos analíticos (três ensaios (n=3))	68

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Reação de transesterificação de triglicerídeos. R, R' e R'' representam as cadeias longas de hidrocarbonetos29

Esquema 2: Reações envolvidas na transesterificação de triglicerídeos33

Esquema 3: Mecanismo aceito para a transesterificação alcalina de triglicerídeos, onde B é uma base de Bronsted.34

Esquema 4: Mecanismo de transesterificação de triglicerídeos em meio ácido.....35

Esquema 5: Mecanismo de adsorção do fósforo em goethita.....96

LISTA DE SÍMBOLOS

Å	Ångström
A	Ampère
C	Concentração
D	Coeficiente de difusão
E	Potencial
E_{ind}	Potencial do eletrodo indicador
E_{ref}	Potencial do eletrodo de referência
E_j	Potencial de junção líquida
E_p	Potencial de pico
$E_{p,a}$	Potencial de pico anódico
$E_{p,c}$	Potencial de pico catódico
f	Coeficiente de atividade
F	Constante de Faraday
I	Força iônica
I_p	Corrente de pico
$I_{p,a}$	Corrente de pico anódica
$I_{p,c}$	Corrente de pico catódica
mV	Milivolts
MHz	Mega Hertz

μ	Mícron
n	Número de elétrons
Q	Quantidade de carga
R	Constante dos gases ideais
v	Velocidade de varredura
v	Volume
V	Volts
Γ	Excesso superficial
t	Tonelada
T	Temperatura

SUMÁRIO

I. INTRODUÇÃO	21
I. 1 Histórico de biocombustíveis	21
I. 2 O programa brasileiro de biodiesel.....	27
I. 3 Biodiesel.....	29
I. 4 Matérias primas para obtenção de biodiesel	31
I. 5 Processo para obtenção do Biodiesel	32
I. 6 Especificações do Biodiesel	36
I. 7 Contaminantes inorgânicos presentes no biodiesel	39
I. 8 Métodos para determinação de contaminantes inorgânicos em biodiesel	40
I. 9 Métodos eletroanalíticos para determinação de potássio	41
I. 10 Métodos eletroanalíticos para determinação de íons fosfato	42
II. OBJETIVOS	45
III. 1 INTRODUÇÃO	47
III. 2 PARTE EXPERIMENTAL.....	48
III. 2.1 Instrumentação	48
III. 2. 2 Reagentes e Soluções	48
III. 2. 3 Procedimento Experimental	49
III. 3. 1 Formação do filme de hexacianoferrato de níquel.....	50
III. 3. 2 Espessura do filme de hexacianoferrato de níquel	52
III. 3. 3 Influência da velocidade de varredura para o íon potássio ...	56
III. 3. 4 Estudo da estabilidade do filme de hexacianoferrato de níquel	59
III. 3. 5 Resposta potenciométrica para os íons potássio	60

III. 3. 6 Estudo da seletividade do eletrodo modificado.....	63
III. 3. 7 Determinação de potássio em amostra de biodiesel.....	66
IV. 1 INTRODUÇÃO	70
IV. 2 PARTE EXPERIMENTAL.....	71
IV. 2. 1 Instrumentação.....	71
III. 2. 2 Reagentes e Soluções	71
III. 2. 3 Preparação do eletrodo modificado	72
III. 2. 4 Procedimento Experimental	72
IV. 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	73
IV. 3. 1 Formação do filme de 12 molibdofosfato.....	73
IV. 3. 2 Influência da velocidade de varredura	77
IV. 3. 3 Influência da concentração de fosfato.....	80
IV. 3. 4 Estudo de interferentes	81
IV. 3. 5 Determinação de fósforo em amostra real de biodiesel.....	81
V.1 INTRODUÇÃO.....	84
V. 2 PARTE EXPERIMENTAL	85
V. 2. 1 Instrumentação	85
V. 2. 2 Reagentes e Soluções	85
V. 2. 3 Procedimento Experimental	86
V. 2. 4 Modificação do Eletrodo	87
V. 3. 1 Influência do íon fosfato	88
V. 3. 2 Escolha do eletrólito suporte.....	91
V. 3. 3 Estudo da estabilidade do eletrodo modificado com nanopartículas de óxido de ferro.....	94
V. 3. 4 Influência da variação de pH	95
V. 3. 7 Aplicação em amostra de biodiesel.....	101

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

I. INTRODUÇÃO

I. 1 Histórico de biocombustíveis

A busca por combustíveis alternativos vem ganhando destaque nas últimas décadas. A substituição dos combustíveis fósseis tem sido motivada por fatores ambientais, econômicos e sociais, uma vez que toda a sociedade depende de seu uso. Nesse contexto, uma alternativa que tem se destacado é o uso de biocombustíveis. Pode-se definir biocombustível como todo produto útil para a geração de energia, obtido total ou parcialmente de biomassa ⁽¹⁾. Na Tabela 1, são apresentados os principais exemplos de biocombustíveis, dentre os quais estão o biodiesel e o bio-óleo, principais combustíveis obtidos a partir de óleos e gorduras.

Tabela 1: Principais exemplos de biocombustíveis

Biocombustível	Matéria prima	Processos de obtenção	Composição química
Carvão vegetal	Madeira	Pirólise	Carbono
Álcool	Açúcares (glicose, amido, celulose etc.)	Fermentação anaeróbica	Etanol (CH ₃ CH ₂ OH)
Biogás	Todo o tipo de biomassa	Fermentação anaeróbica	Hidrocarbonetos leves
Biogás de síntese	Biomassa em geral	Gaseificação	Mistura de vários gases, essencialmente CO e H ₂
Biodiesel	Óleos e gorduras	Esterificação ou transesterificação	Mono-ésteres de ácidos graxos
Bio-óleo	Óleos e gorduras	Craqueamento ou hidrocrackeamento	Mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados

As razões para o interesse pelos biocombustíveis são muitas e variam de um país para outro e também ao longo do tempo, sendo as principais as seguintes: diminuir a dependência externa de petróleo, por razões de segurança de suprimento ou impacto na balança de pagamentos; minimizar os efeitos das emissões veiculares na poluição local, principalmente nas grandes cidades; controlar a concentração de gases de efeito estufa na atmosfera.

A primeira razão acima foi a grande motivadora ⁽²⁾, após os dois choques de petróleo na década de 1970, que incentivou as nações importadoras de petróleo a buscarem alternativas para este insumo fóssil. Floresceram vários programas de desenvolvimento de energias renováveis, de economia de energia, de uso da energia nuclear, do gás natural e do carvão mineral. Este quadro se manteve até meados de 1980, quando os preços internacionais do petróleo caíram a valores em torno de US\$ 12 por barril e aí o interesse pelos substitutos de petróleo arrefeceu devido ao custo dos subsídios necessários para mantê-los no mercado.

Desde a década de 1980 ⁽²⁾ os cientistas passaram a alertar os Governos sobre o fenômeno do aquecimento global, mostrando evidências cada vez mais convincentes de que a temperatura da Terra estava subindo a uma taxa maior do que a esperada pelos registros históricos, devido a ações do homem; a queima de combustíveis fósseis seria a principal causa desse fenômeno e os níveis de dióxido de carbono na atmosfera, o principal gás de efeito estufa, havia subido de 280 ppm (partes por milhão), índice que prevalecia antes da Revolução Industrial, para 380 ppm nos dias de hoje. A Convenção do Clima no Rio de Janeiro, em 1992, e a subsequente assinatura do Protocolo de Quioto, em 1997, oficializaram essas preocupações com o clima global e estabeleceram responsabilidades para as nações signatárias da Convenção Quadro Sobre Mudanças Climáticas das Nações Unidas.

O Protocolo de Quioto foi finalmente ratificado em março de 2005, estabelecendo metas quantitativas para a redução da emissão de gases de efeito estufa pelos países desenvolvidos, referentes aos níveis de 1990. “O primeiro período de verificação será de 2008 a 2012, e os países em desenvolvimento estão fora dessa obrigatoriedade ⁽²⁾.

Com o passar dos anos, inúmeras experiências com biocombustíveis passaram a ser investigadas e aprimoradas, a fim de incorporar competitividade diante dos combustíveis fósseis. Nesse sentido retomou-se a idéia do alemão Rudolph Diesel, que em 1900 ⁽²⁾, levou à exposição internacional de Paris um motor com novo sistema de funcionamento, chamado de “ciclo Diesel”. O motor era movido com óleo de amendoim e, Rudolph acreditava que esse motor poderia ser alimentado com óleos ou gorduras e contribuir para o desenvolvimento da agricultura nos países que os utilizassem. No entanto, devido ao baixo custo e à alta disponibilidade do petróleo na época, este passou a ser o combustível preferencial nesses motores.

A produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel, a partir de óleos vegetais brutos, tem sido alvo de diversos estudos nas últimas décadas. No Brasil, a instituição do Programa Nacional de Óleos Vegetais (OVEG I) ⁽³⁾ permitiu a realização de testes com óleos vegetais de composição química e grau de insaturação variados, cujas características físico-químicas encontram-se parcialmente apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2: Especificações de alguns óleos vegetais *in natura* e do óleo diesel.

Características	Tipo de óleo					
	mamona	babaçu	dendê	soja	piqui	Diesel
Poder calorífico (kcal/kg)	8913	9040	8946	9421	9330	10950
Ponto de névoa (°C)	10	26	31	13	26	0
Índice de cetano	nd	38	38-40	36-39	38	40
Densidade a 25°C	0,9578	0,9156	0,9118	nd	0,9102	0,8497
Viscosidade a 37,8°C (cSt)	285	30,3	36,8	36,8	47,0	2,0-4,3
Destilação a 90% (°C)	nd	349	359	370	nd	338
Teor de cinzas (%)	nd	0,03	0,01	nd	0,01	0,014
Cor (ASTM)	1,0	0,5	1,0	nd	2,0	2,0
Resíduo de carbono Conradson sobre 10% do resíduo seco (%)	nd	0,28	0,54	0,54	nd	0,35

A avaliação da qualidade carburante de óleos vegetais ⁽³⁾ requer a determinação analítica de, principalmente, seu poder calorífico, índice de cetano, curva de destilação, viscosidade e ponto de névoa. Do poder calorífico do biocombustível depende a potência máxima a ser atingida pelo motor em operação, enquanto o índice de cetano define o poder de auto-inflamação e combustão do óleo. Seu valor condiciona o desempenho global do motor, refletindo na partida à frio, ruído e gradiente de pressão. Comparados ao óleo diesel, os óleos vegetais apresentam menor calor de combustão e índice de cetano similar, ao redor de 40 (Tabela 2).

A viscosidade ⁽³⁾, que é a medida da resistência interna ao escoamento de um líquido, constitui outra propriedade intrínseca dos óleos vegetais. É de considerável influência no mecanismo de nebulização, do jato de combustível, ou seja, no funcionamento do sistema de injeção. Esta propriedade também se reflete no processo de combustão, de cuja eficiência dependerá a potência máxima desenvolvida pelo motor. Em relação ao diesel convencional, os óleos vegetais apresentam valores de viscosidade bastante elevados, podendo excedê-lo em até 100 vezes, como no caso do óleo de mamona.

O ponto de névoa ⁽³⁾, que corresponde à temperatura inicial de cristalização do óleo, influencia negativamente o sistema de alimentação do motor, bem como o filtro de combustível, sobretudo quando o motor é acionado sob condições de baixas temperaturas. Esta é, portanto, uma propriedade que desfavorece o uso de óleos vegetais *in natura* em motores do ciclo diesel, particularmente em regiões de clima temperado, pois todos os óleos vegetais até hoje investigados apresentam ponto de névoa superior ao do óleo diesel convencional (Tabela 2). Para evitar os efeitos da solidificação parcial de óleos brutos, deve-se proceder ao seu pré-aquecimento, que pode ser efetuado com a própria água de arrefecimento do motor. Alternativamente, a utilização de aditivos apropriados no óleo vegetal pode conferir-lhe maior fluidez, diminuindo o ponto de névoa e favorecendo o comportamento físico-químico do biocombustível resultante.

Os óleos combustíveis derivados do petróleo ⁽³⁾ são estáveis à temperatura de destilação, mesmo na presença de excesso de oxigênio. Ao contrário, nos óleos vegetais que contêm triacilgliceróis de estrutura predominantemente insaturada,

reações de oxidação podem ser observadas até a temperatura ambiente e o aquecimento a temperaturas próximas a 250° C ocasiona reações complementares de decomposição.

Apesar de ser favorável do ponto de vista energético, a utilização direta de óleos vegetais em motores a diesel é muito problemática ⁽⁴⁾ devido a suas propriedades físicas, como alta viscosidade, elevado ponto de névoa e a baixa volatilidade, e características químicas, como o alto grau de insaturação, cujos efeitos no motor limitam a sua possibilidade de uso. Perda de potência, combustão incompleta e a ocorrência de depósitos de carbono e entupimentos no motor são apenas alguns dos problemas que ocorrem. Sendo assim, tentando modificar as propriedades dos óleos vegetais prejudiciais ao motor, alternativas têm sido buscadas. Entre estas, a transesterificação, de fato, tem se apresentado como excelente opção, tendo em vista a simplicidade do processo de obtenção, a abundância da matéria-prima e as características do biocombustível obtido, muito semelhantes às do diesel fóssil.

A mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos ⁽⁵⁾, 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. Para fins energéticos, esta reação foi estudada inicialmente na Bélgica e, em decorrência, surgiu em 1937 a primeira patente relatando a transesterificação de óleos vegetais em uma mistura de ésteres, metílicos ou etílicos de ácidos graxos, utilizando catalisadores básicos, como os hidróxidos de metais alcalinos. Posteriormente, Chavanne, que pode ser considerado o inventor do biodiesel, relatou que foram realizados diversos testes de uso em larga escala, tendo inclusive rodado mais de 20000 km com caminhões usando biodiesel obtido pela transesterificação de óleo de dendê com etanol.

Nessa mesma época, outros países desenvolveram pesquisas. Por exemplo, o Instituto Francês do Petróleo realizou em 1940 diversos testes utilizando a tecnologia belga para produção de biodiesel a partir de dendê e etanol, tendo obtido resultados extremamente satisfatórios. Já pesquisadores americanos desenvolveram um processo utilizando catalisadores ácidos seguidos de catalisadores básicos para

evitar a formação de sabões e viabilizar a transformação de óleos brutos, com índices de acidez elevados, diretamente em biodiesel ⁽⁵⁾.

Com o final da 2ª Guerra Mundial, houve uma normalização no mercado mundial de petróleo, fazendo com que o biodiesel tenha sido temporariamente abandonado. A partir da década de 80, quando sucessivas crises conjunturais ou estruturais fizeram com que pesquisadores e governantes se voltassem mais uma vez para a procura de alternativas renováveis para substituir o petróleo, o biodiesel retornou à cena, como a principal alternativa ao diesel ⁽⁵⁾.

No Brasil, como nos outros países, também na década de 40 ocorreu uma das primeiras tentativas de aproveitamento energético dos óleos e gorduras em motores à combustão interna. Têm-se notícia de estudos e uso de óleos vegetais puros em motores diesel, sendo inclusive proibida a exportação destes para forçar uma queda no seu preço e, assim, viabilizar o seu uso em locomotivas ⁽⁵⁾.

Posteriormente, em resposta ao desabastecimento de petróleo ocorrido nas décadas de 70 e 80, o governo federal criou o Proálcool ⁽⁶⁾. Esse programa foi criado como uma estratégia para reduzir o consumo de gasolina, lançando carros movidos a etanol. O programa fomentava a fabricação de veículos movidos exclusivamente a álcool, extraído da cana-de-açúcar.

Foi um sucesso na década ⁽⁶⁾ de 80, quando 90% dos carros produzidos no Brasil eram movidos a álcool. A dependência exclusiva da cana de açúcar e a inexistência de mercado externo de etanol foram as principais limitações do programa, pois impediam que o governo regulasse o preço do combustível ao consumidor. A sazonalidade da produção e a competição do álcool com o açúcar no mercado externo causavam grandes oscilações de preço. Além disso, a tecnologia incipiente dos motores naquela época também causou rejeição pelos consumidores.

Além do Proálcool também foi criado o Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Carburantes (PRO-ÓLEO) ⁽⁵⁾, elaborado pela Comissão Nacional de Energia, através da Resolução nº 007, de 22 de outubro de 1980. Previa-se a regulamentação de uma mistura de 30% de óleo vegetal ou derivado no óleo diesel e uma substituição integral em longo prazo. No escopo deste programa de governo, foi proposta, como alternativa tecnológica, a transesterificação ou alcoólise de

diversos óleos ou gorduras oriundos da atividade agrícola e do setor extrativista. No entanto, com a queda do preço do petróleo, este foi abandonado em 1986, mas, mesmo após o fim do PROÓLEO como programa de governo, as pesquisas em biodiesel continuaram sendo realizadas por pesquisadores brasileiros.

No final do século XX, o Governo Federal volta a discutir o uso de biodiesel, sendo efetuados vários estudos por comissões interministeriais e em parceria com universidades e centros de pesquisa. Em 2002 ⁽⁵⁾, a etanólise de óleos vegetais foi considerada como a rota principal para um programa de substituição do diesel de petróleo batizado na Portaria MCT nº 702, de 30 de outubro de 2002 como PROBIODIESEL. Foi proposto substituir até 2005 todo o diesel consumido no Brasil por B5 (5% biodiesel e 95% mistura de diesel) e, em quinze anos, por B20. Embora possua limitações tecnológicas quando comparada à metanólise, a etanólise do óleo de soja foi a rota escolhida, devido à grande produção dessas matérias-primas no Brasil.

Deve-se destacar, também, que neste período o biodiesel deixou de ser um combustível puramente experimental e passou para as fases iniciais de produção industrial. Note-se que foi instalada ⁽⁵⁾ a primeira indústria de ésteres de ácidos graxos no Estado de Mato Grosso em novembro de 2000, começando com uma produção de 1.400 t / mês de éster etílico de óleo de soja.

Além dos fatores econômicos e políticos discutidos anteriormente, a partir da década de 90, devido a um aumento da conscientização acerca dos problemas ambientais causados pela queima de combustíveis fósseis, o biodiesel também tem sido apontado como uma alternativa.

I. 2 O programa brasileiro de biodiesel

O Brasil tem em sua geografia ⁽⁷⁾ grandes vantagens agrônomas, por se situar em uma região tropical, com altas taxas de luminosidade e temperaturas médias anuais. Associadas à disponibilidade hídrica e regularidade de chuvas, torna-se o país com maior potencial para produção de energia renovável.

O Brasil explora ⁽⁷⁾ menos de um terço de sua área agricultável, o que constitui a maior fronteira para expansão agrícola do mundo. O potencial é de cerca de 150 milhões de hectares, sendo 90 milhões referentes às novas fronteiras, e outros 60 referentes a terras de pastagens que podem ser convertidas em exploração agrícola em curto prazo. O Programa Biodiesel visa à utilização apenas de terras inadequadas para o plantio de gêneros alimentícios.

Há também a grande diversidade de opções para produção de biodiesel, tais como a palma e o babaçu no norte, a soja, o girassol e o amendoim nas regiões sul, sudeste e centro-oeste, e a mamona, que além de ser a melhor opção do semi-árido nordestino, apresenta-se também como alternativa às demais regiões do país ⁽⁷⁾.

A sinergia entre o complexo oleaginoso ⁽⁷⁾ e o setor de álcool combustível traz a necessidade do aumento na produção de álcool. A produção de biodiesel consome álcool etílico, através da transesterificação por rota etílica, o que gera incremento da demanda pelo produto. Conseqüentemente, o projeto de biodiesel estimula também o desenvolvimento do setor sucroalcooleiro, gerando novos investimentos, emprego e renda.

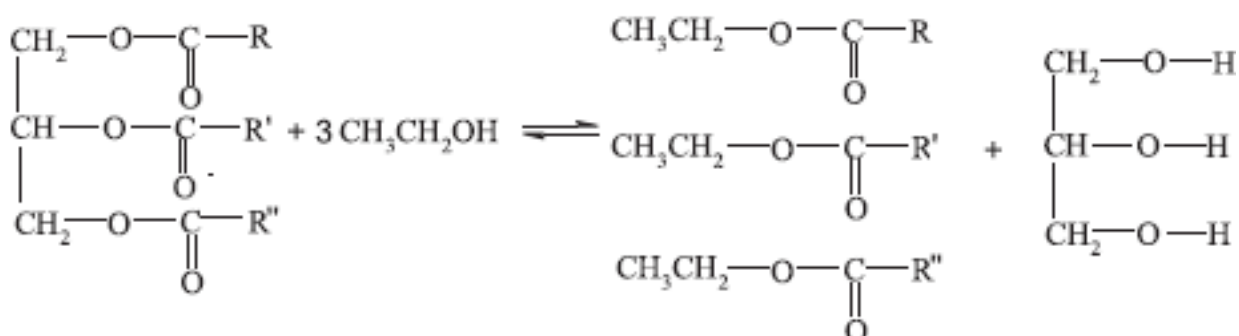
O Brasil conta hoje com uma capacidade de produção de, aproximadamente, 800 milhões de litros, mas nem todas as usinas começaram a operar ⁽⁹⁾. Para incentivar a ampliação dessa produção, foi criada a Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel (RBTB), pelo Ministério da Ciência e Tecnologia, em março de 2005 (MCT, 2007). Hoje, centenas de pesquisadores brasileiros estão investigando as diversas etapas da cadeia de produção do biodiesel: desde a produção agrícola de fontes de óleos e gorduras até as condições de armazenagem e uso do combustível final, incluindo as etapas de extração dos óleos e das gorduras e o seu processamento. Essas pesquisas visam, essencialmente, reduzir custos de produção e viabilizar o uso de matérias-primas brasileiras.

Em 2008, o uso do biodiesel evitou a importação de 1,1 bilhões de litros de diesel de petróleo resultando numa economia de cerca de US\$ 976 milhões, gerando divisas para o País ⁽⁸⁾. Além da diminuição da dependência do diesel importado, o biodiesel traz outros efeitos indiretos de sua produção e uso, como o incremento a economias locais e regionais, tanto na etapa agrícola como na indústria de bens e serviços. Com a ampliação do mercado do biodiesel, milhares de

famílias brasileiras serão beneficiadas, principalmente agricultores do semi-árido brasileiro, com o aumento de renda proveniente do cultivo e comercialização das plantas oleaginosas utilizadas na produção do biodiesel. A produção de biodiesel já gerou cerca de 600 mil postos de trabalho no campo, de acordo com dados do Ministério do Desenvolvimento Agrário.

I. 3 Biodiesel

O biodiesel é um combustível biodegradável derivado ⁽⁹⁾ de fontes renováveis, como óleos vegetais “puros” ou já utilizados e gorduras animais. Pode ser definido como combustível composto de alquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, obtido por diferentes processos, como esterificação ou transesterificação (Esquema 1).



Esquema 1: Reação de transesterificação de triglicerídeos. R, R' e R'' representam as cadeias longas de hidrocarbonetos ⁽¹⁰⁾.

O biodiesel é um combustível utilizado em motores de combustão interna ⁽¹⁾ de ignição por compressão (ciclo diesel), sendo utilizado em diversas aplicações: ônibus, caminhões, entre outras. Motores do ciclo diesel são ditos de ignição por compressão, pois o combustível, vaporizado e misturado com ar, queima pela ação da compressão exercida por um pistão na câmara de combustão ou cilindro.

A diferença desse motor para o do ciclo Otto ⁽¹⁾, que usa gasolina ou álcool como combustível, é que para esse último se faz necessária a produção de uma faísca elétrica para iniciar sua combustão após a compressão, não havendo,

portanto, a combustão espontânea. A vantagem dos motores do ciclo diesel em relação aos de gasolina é a maior potência alcançada pelo primeiro, possibilitando a realização de trabalhos que necessitam de maior força de tração.

O método de obtenção de biodiesel ⁽⁹⁾ que o governo brasileiro incentiva é o de transesterificação (Esquema 1), que consiste na reação química de triglicerídeos com alcoóis de cadeia curta (metanol ou etanol) na presença de um catalisador (ácido, básico ou enzimático), resultando na substituição do grupo éster do glicerol pelo grupo etanol ou metanol. A glicerina é um subproduto da reação, e deve ser purificada antes da venda para se aumentar a eficiência econômica do processo. A produção brasileira de biodiesel deve utilizar o etanol no processo, por ser produzido em abundância e com baixo custo.

A substituição do diesel por biodiesel se justifica principalmente por razões ambientais. Os combustíveis fósseis possuem enxofre na sua composição. Quando estes são queimados, ocorre a formação de óxidos de enxofre (SO_x), que reagem na atmosfera com oxigênio (O₂) e água para formar ácido sulfúrico (H₂SO₄), provocando a chuva ácida. Já o biodiesel não possui enxofre na sua composição, diminuindo, assim, o impacto ambiental do uso de motores a combustão interna.

Além da diminuição drástica ⁽¹⁰⁾ no impacto dos ciclos curtos do carbono e enxofre atmosférico, que é estimada entre 78% e 100%, sabe-se que o uso de biodiesel diminui também a emissão de outros poluentes. Estudos realizados pela Agência de Proteção Ambiental Americana comprovam que a substituição total do diesel pelo biodiesel tem como resultado a diminuição das emissões na ordem de 48% de monóxido de carbono, 67% de hidrocarbonetos não-queimados e 47% de material particulado.

Com respeito ao desempenho, apresenta propriedades superiores ao diesel fóssil, como maiores ponto de fulgor, índice de cetano e poder lubrificante. Por fim, adapta-se ao motor diesel sem a necessidade de modificações mecânicas. Evidentemente, há, também, propriedades indesejáveis. O calor de combustão, por exemplo, é menor do que o do diesel fóssil. Outra desvantagem é sua temperatura de cristalização mais elevada. Em regiões de clima frio ⁽¹¹⁾ pode ocorrer a formação de cristais causando entupimento e mau funcionamento do motor. Há processos, entretanto, que facilmente corrigem o problema.

I. 4 Matérias primas para obtenção de biodiesel

As matérias-primas ⁽⁷⁾ para a produção de biodiesel são: óleos vegetais, gordura animal, óleos e gorduras residuais. Óleos vegetais e gorduras são basicamente compostos de triglicerídeos, ésteres de glicerol e ácidos graxos. O termo monoglicerídeo ou diglicerídeo refere-se ao número de ácidos. No óleo de soja, o ácido predominante é o ácido oléico, no óleo de babaçu, o laurídico e no sebo bovino, o ácido esteárico.

Algumas fontes para extração de óleo vegetal ⁽⁷⁾, com potencial para ser utilizado na produção de biodiesel, são: baga de mamona, polpa do dendê, amêndoa do coco de dendê, amêndoa do coco de babaçu, semente de girassol, amêndoa do coco da praia, caroço de algodão, grão de amendoim, soja, milho, semente de canola, semente de maracujá, polpa de abacate, caroço de oiticica, semente de linhaça, semente de tomate e de nabo forrageiro.

Entre as gorduras animais ⁽⁷⁾, destacam-se o sebo bovino, os óleos de peixes, o óleo de mocotó, a banha de porco, entre outros, são exemplos de gordura animal com potencial para produção de biodiesel. Os óleos e gorduras residuais, resultantes de processamento doméstico, comercial e industrial também podem ser utilizados como matéria prima.

Os óleos de frituras representam grande potencial de oferta. Um levantamento primário da oferta de óleos residuais de frituras, suscetíveis de serem coletados, revela um potencial de oferta no país superior a 30 mil toneladas por ano. Algumas possíveis fontes dos óleos e gorduras residuais são ⁽¹²⁾: lanchonetes e cozinhas industriais, indústrias onde ocorre a fritura de produtos alimentícios, os esgotos municipais onde a nata sobrenadante é rica em matéria graxa, águas residuais de processos de indústrias alimentícias.

A reação de transesterificação ⁽¹¹⁾ é um processo reversível em que o equilíbrio depende da reatividade e da relação molar entre os reagentes. A velocidade da reação diminui na seguinte ordem: CH_3OH > álcool primário > álcool secundário > álcool terciário. Assim, esterificações com alcoóis terciários são as mais lentas. Em presença de catalisadores alcalinos, a espécie química que de fato

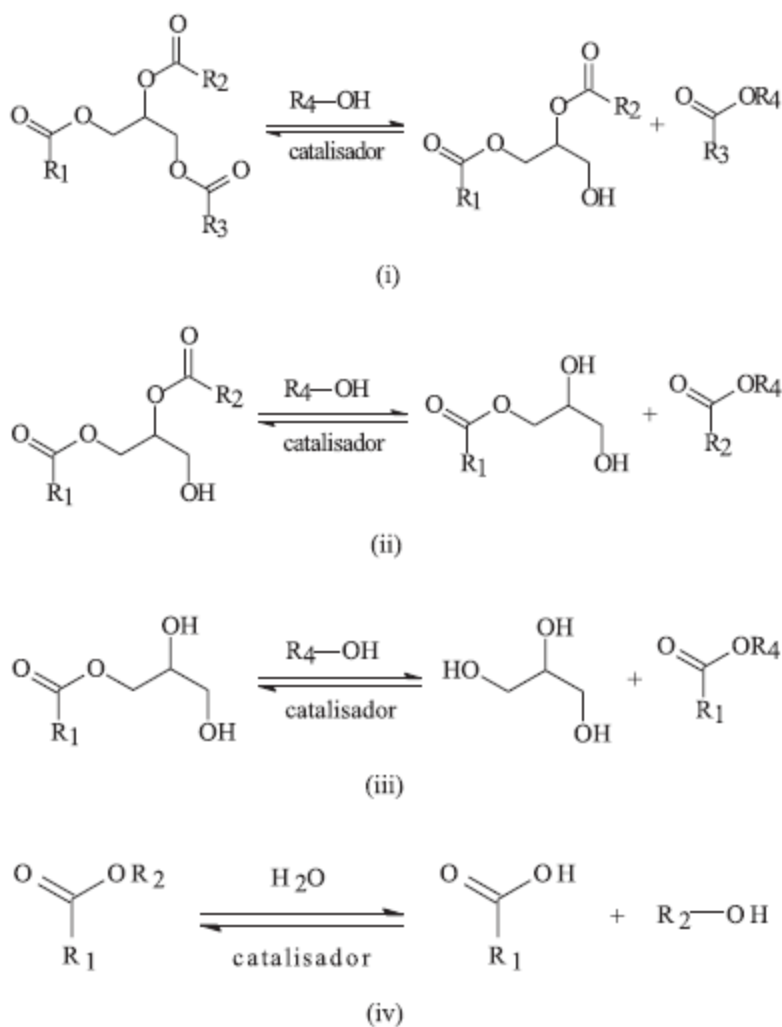
toma parte na reação não é o álcool, mas a sua base conjugada, a qual pode ser melhor solvatada e envolvida pelas moléculas de solvente quando apresentar menor impedimento espacial. A solvatação estabiliza o íon alcóxido e aumenta a acidez do álcool. A utilização de álcoois de cadeia longa favorece a solubilidade entre os ésteres formados e a glicerina gerada como subproduto, prejudicando a separação de fases e diminuindo o rendimento da reação. Os álcoois etílico e metílico são os mais utilizados na alcoólise dos triacilgliceróis em presença de catalisador.

A alcoólise conduzida com álcool metílico ⁽¹¹⁾ apresenta vantagens sobre a rota etílica, pelo fato do metanol apresentar menor teor de água e levar aos ésteres graxos com maior rendimento e velocidade de reação. Grande parte do biodiesel produzido no mundo utiliza metanol como agente transesterificante. Por sua vez, o etanol apresenta a vantagem de não ser tóxico, biodegradável e ser produzido a partir de fontes renováveis. O Brasil não é auto-suficiente em metanol, mas é em etanol devido à grande área disponível para a produção de cana-de-açúcar. Na safra 2007/2008 o Brasil produziu cerca de 22,5 bilhões de litros de etanol a partir da cana de açúcar ⁽¹³⁾.

I. 5 Processo para obtenção do Biodiesel

Transesterificação é um termo geral usado para descrever uma importante classe de reações orgânicas onde um éster é transformado em outro através da troca do resíduo alcóxila ⁽⁴⁾. Quando o éster original reage com um álcool, o processo de transesterificação é denominado alcoólise. Esta reação é reversível e prossegue essencialmente misturando os reagentes. Contudo, a presença de um catalisador (ácido ou base) acelera consideravelmente esta conversão, como também contribui para aumentar o rendimento da mesma.

A reação de transesterificação é composta de três reações consecutivas ⁽¹⁴⁾ e reversíveis, nas quais são formados diglicerídeos e monoglicerídeos como intermediários (ver reações i a iii do Esquema 2). Apesar da estequiometria geral da reação requerer três mols do mono-álcool para cada mol de triglicerídeo, a reversibilidade das reações i, ii e iii (Esquema 2) exige um excesso de álcool no meio reacional para promover um aumento no rendimento em mono-álcoois.



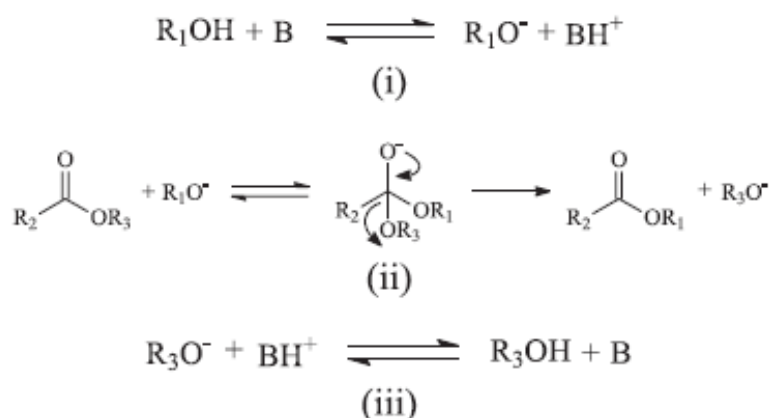
Esquema 2: Reações envolvidas na transesterificação de triglicerídeos

Sabe-se, ainda, que na presença de água é também verificado o equilíbrio entre os diferentes ésteres e seus respectivos ácidos graxos e álcoois (glicerina e/ou mono-álcoois), conforme ilustrado na reação iv do Esquema 2. Dentre os vários tipos de catalisadores estudados para a reação de transesterificação, os mais tradicionais são as bases e ácidos de Bronsted, sendo os principais exemplos os hidróxidos e alcóxidos de metais alcalinos e os ácidos sulfúrico, fosfórico, clorídrico e organossulfônicos.

É reconhecido na literatura que a catálise básica ⁽¹⁴⁾ tem problemas operacionais quando o óleo vegetal apresenta altos teores de ácido graxo livre, pois são formados sabões que, além de consumirem parte do catalisador durante sua formação, acabam gerando emulsões e dificultando a separação dos produtos

(ésteres e glicerina) no final da reação. O mesmo ocorre quando existe quantidade considerável de água no meio reacional, pois, como discutido anteriormente, este contaminante leva à formação de ácidos graxos pela hidrólise dos ésteres presentes. No entanto, os catalisadores básicos tradicionais são largamente utilizados na indústria para obtenção de biodiesel, pois, além de serem menos agressivos aos equipamentos, apresentam atividades até 4.000 vezes superiores às verificadas para os ácidos minerais.

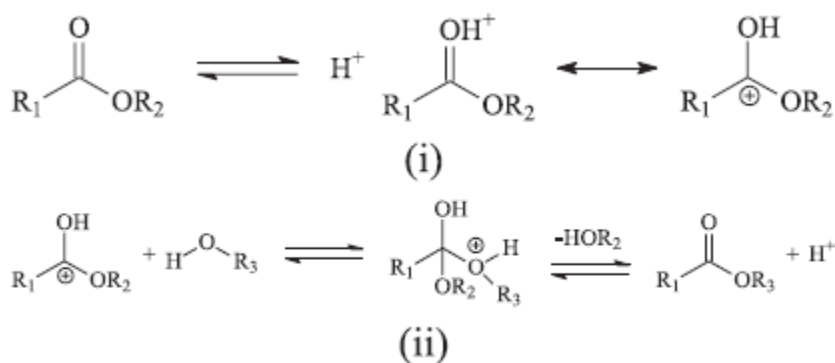
No esquema 3 é mostrado o mecanismo largamente aceito para a transesterificação de triglicerídeos com mono-álcoois em meio alcalino. A espécie ativa é um alcóxido, o qual é formado pela reação do mono-álcool com a base, conforme a reação (i). No caso dos catalisadores básicos mais utilizados industrialmente, os hidróxidos de sódio e potássio, a espécie formada juntamente com o alcóxido é a água, que, como já discutido, levará a reações secundárias de hidrólise e saponificação. Por esta razão, melhores rendimentos são sempre encontrados quando são usados alcóxidos de sódio e potássio diretamente. A utilização de metóxidos tem a vantagem de promover apenas a neutralização dos ácidos graxos livres, enquanto os hidróxidos, além da neutralização, também causam a saponificação dos triglicerídeos diminuindo o rendimento dos ésteres graxos obtidos. Como desvantagem os alcóxidos apresentam a dificuldade de manipulação uma vez que são mais higroscópicos que os hidróxidos, além de mais caros.



Esquema 3: Mecanismo aceito para a transesterificação alcalina de triglicerídeos, onde B é uma base de Bronsted.

Então, uma carbonila, por ex., de um triglicerídeo, sofre um ataque nucleofílico do alcóxido, conforme a reação (ii), formando um intermediário tetraédrico. A partir de um rearranjo deste intermediário, formam-se o éster de monoálcool e o ânion, o qual, após a desprotonação do ácido conjugado da base formado na reação (i), regenera a base de partida e produz, neste caso, um diglicerídeo. Reações similares irão ocorrer com os di-glicerídeos formados, produzindo mono-glicerídeos, os quais, em processos similares, formarão finalmente a glicerina.

No esquema 4 é mostrado o mecanismo aceito para a reação de transesterificação de triglicerídeos com mono-álcoois em meio ácido. Uma carbonila, por ex., de um triglicerídeo, sofre um ataque eletrofílico do H^+ , conforme a reação (i), formando um carbocátion. A seguir, este carbocátion sofre um ataque nucleofílico de uma molécula do mono-álcool, formando um intermediário tetraédrico, conforme a reação (ii). Então, ocorre a eliminação de, neste caso, um di-glicerídeo e um éster graxo do mono-álcool, juntamente com a regeneração da espécie H^+ . Por processos semelhantes serão formados os mono-glicerídeos e a glicerina.



Esquema 4: Mecanismo de transesterificação de triglicerídeos em meio ácido

A alcoólise com catálise ácida requer condições extremas de reação e apresenta rendimentos menores em relação ao processo alcalino. Resíduos do catalisador ácido no biodiesel podem causar problemas de corrosão no motor, além de ocasionar a degradação de ésteres graxos insaturados, promovendo adições eletrofílicas sobre as ligações duplas. A catálise ácida, por outro lado, tem a vantagem de esterificar os ácidos graxos livres e de não formar sabões, o que

aumenta o rendimento da reação e facilita a separação e purificação das fases de biodiesel e glicerol.

Como alternativa aos catalisadores básicos e ácidos tradicionais, diversas novas classes foram propostas nas últimas décadas, tais como enzimas, bases orgânicas, complexos metálicos, aluminossilicatos e óxidos metálicos. Estes estudos visam aperfeiçoar os processos industriais de alcoólise de triglicerídeos, melhorando a atividade, diminuindo a sensibilidade das espécies ativas à presença de ácidos graxos livres e água, facilitando a separação dos produtos no final da reação e possibilitando a recuperação e reutilização dos catalisadores.

O uso de enzimas, tais como as lipases ⁽¹⁴⁾, para alcoólise de triglicerídeos vêm sendo estudado por diversos autores, no sentido de se estabelecerem condições reacionais (solvente, temperatura, pH, tipos de microorganismos que geram as enzimas, etc) que constituam características satisfatórias para alcoólise industrial das mais diversas fontes de triglicerídeos.

I. 6 Especificações do Biodiesel

A grande variedade de técnicas de produção de ésteres graxos juntamente com a diversidade de oleaginosas com potencial para produzir o óleo vegetal, torna o processo de obtenção do biodiesel uma prática com muitas variáveis. A complexidade destas variáveis acarreta em óleos com diferentes características, de modo que a determinação de parâmetros e normas que definam padrões de qualidade para o biodiesel obtido tornou-se fundamental. Uma alta pureza do biodiesel é imprescindível, pois os contaminantes presentes no produto final podem deteriorar o combustível, depositarem-se no motor e obstruir o filtro. Tais contaminantes podem ser o material de partida, álcool, catalisador e ácidos graxos livres remanescentes. Outros contaminantes são o glicerol e os intermediários de reação, mono e diacilgliceróis. Além disso, durante a estocagem do biodiesel, alguns problemas como a absorção de umidade e oxidação podem ocorrer, aumentando as possibilidades de impurezas presentes no combustível.

No Brasil o órgão responsável por estabelecer padrões de comercialização, distribuição, qualidade e fiscalização é a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). A resolução ⁽¹⁵⁾ nº 42 de 24/11/2004 estabelece especificações que regulamentam o biodiesel puro (B 100). Na tabela 3 são apresentados as características e os limites estabelecidos pela ANP, bem como os métodos de análise segundo as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), American Society for Testing and Materials (ASTM) e International Organization for Standardization (ISO).

Entre as especificações de natureza física estabelecidas pela ANP estão a viscosidade, ponto de fulgor e temperatura de destilação. Quanto à composição do biodiesel, as características especificadas são índice de acidez, glicerina livre, glicerina total, metanol ou etanol e teor de éster. Com relação à composição, os métodos analíticos instrumentais mais usados são a cromatografia gasosa (CG), cromatografia de permeação em gel (GPC), espectroscopia no infravermelho próximo (NIR), ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-H) e a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

Tabela 3: Especificação do Biodiesel ⁽¹⁵⁾

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Teor de Água, máx. (2)	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15342 (4) (5)	-	EN 14103
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554	-	EN 14108
			15555		EN 14109
			15553		EN 14538
			15556		
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553	-	EN 14538
			15556		
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 (5)	6584	-
			-	(10)	EN 14105
			-	-	(10)
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 (5)	6584	-
			-	(10)	EN 14105
Mono, di, triacilglicerol (7)	% massa	Anotar	15342 (5)	6584	-
			15344 (5)	(10)	-
					EN 14105 (10)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110

I. 7 Contaminantes inorgânicos presentes no biodiesel

Difícilmente qualquer reação química, incluindo a transesterificação, consegue ser completa e por isso normalmente os produtos da reação (ésteres alquílicos) encontram-se contaminados com outros compostos. Esses compostos podem ser os triglicerídeos que não reagiram, álcool, catalisador, mono e diglicerídeos, sabão e glicerol. Todos os ácidos graxos livres que estiverem presentes no meio reacional reagirão com o catalisador alcalino formando sabões. Estes sabões e alguns resíduos do catalisador são removidos durante o processo de lavagem, portanto a presença dos principais contaminantes inorgânicos está relacionada com a eficácia da lavagem.

O sódio existente no catalisador (hidróxido de sódio e potássio) é muito importante para a reação, mas a sua existência no biodiesel pode causar problemas ⁽¹⁶⁾, tais como, a formação de compostos de sódio e potássio, bem como partículas sólidas causando o entupimento dos injetores, fenômenos de corrosão do motor e também quando o combustível é queimado no motor, o restante do sabão ou do catalisador será convertido à cinzas.

Segundo a resolução numero 7 de 19 de março de 2008 ⁽¹⁵⁾ estabelecida pela ANP, a concentração máxima permitida para íons sódio mais íons potássio é de 5 mg / kg. O método oficial utilizado para a determinação tanto de íons sódio quanto dos íons potássio utiliza a técnica de espectrometria de absorção atômica.

O nível de fósforo ⁽¹⁶⁾ encontrado no biodiesel depende do grau de refinamento do óleo usado na reação de transesterificação, pois tanto os óleos vegetais quanto animais possuem aproximadamente 0,2% de fosfolipídios, que são lipídios que contém moléculas de fosfato em suas estruturas. Assim sendo óleos inteiramente refinados possuem um índice de fósforo de somente alguns ppm, ao passo que óleos não refinados possuem teores de fósforo acima de 100 ppm, o qual corresponde a um índice de fosfatídios acima de 0,25%.

A concentração máxima permitida de fósforo ⁽¹⁵⁾ em biodiesel é de 10 ppm, pois o fósforo causa danos à conversão catalítica e provoca um aumento na emissão de partículas. Segundo a resolução numero 7 de 19 de março de 2008 estabelecida

pela ANP, o método oficial para determinação de fósforo em biodiesel utiliza a técnica de espectrometria de emissão com plasma indutivamente acoplado.

I. 8 Métodos para determinação de contaminantes inorgânicos em biodiesel

Edlund e seus colaboradores ⁽¹⁷⁾ determinaram cálcio, potássio, sódio, magnésio e fósforo em amostras de biodiesel por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado. O limite de detecção encontrado para os íons sódio e potássio são respectivamente 1,4 e 7,1 $\mu\text{g} / \text{kg}$.

Santos e seus colaboradores ⁽¹⁸⁾ desenvolveram um método para determinação de cálcio, fósforo, magnésio, potássio e sódio em biodiesel utilizando a técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado. Os limites de detecção obtidos em $\mu\text{g} \text{g}^{-1}$, considerando 2,5 g de amostra em um volume final de 25 mL, foram: 0,03 para Ca; 0,5 para P; 0,005 para Mg; 0,3 para K e 0,1 para Na. Os resultados das recuperações encontradas estiveram no intervalo de 82 a 114% para todos os analitos.

No método desenvolvido por Jesus et al. ⁽¹⁹⁾, utilizou-se microemulsão para a determinação de potássio e sódio em biodiesel por espectrometria de absorção atômica. O método foi aplicado para biodiesel de diferentes fontes, tais como soja, girassol e gordura animal. Os limites de detecção encontrados foram de 25 $\mu\text{g} \text{L}^{-1}$ e 28 $\mu\text{g} \text{L}^{-1}$ para sódio e potássio respectivamente.

Oliveira et al. ⁽²⁰⁾ determinaram sódio em biodiesel por espectrometria de emissão atômica com chama. Dois métodos para quantificação de sódio foram utilizados: adição de padrão e adição de padrão externo. Para todas as determinações o padrão externo foi escolhido como um método de calibração e o limite de detecção e de quantificação foram para o sódio foi 1,3 e 4,3 $\text{mg} \text{kg}^{-1}$ de biodiesel respectivamente. A exatidão do método foi testada através do teste de recuperação, cujos resultados variaram de 93 a 110%. O desvio padrão relativo foi menor do que 4% para todos os casos.

Métodos para determinação simultânea de enxofre ⁽²¹⁾, fósforo, magnésio, cálcio, sódio e potássio em biodiesel por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado foram desenvolvidos por Manny e Andrew. Ambos os métodos apresentaram boa recuperação para todos os elementos determinados.

Um novo método para determinação de sódio e potássio em biodiesel por espectrometria de absorção atômica por chama foi desenvolvido por Nowka ⁽²²⁾. Em 3 diferentes amostras de biodiesel as concentrações de sódio detectadas foram entre 0,09 – 1,21 mg / kg e para o potássio foram entre 1,24 – 4,85 mg / kg.

Wu et al. ⁽²³⁾ determinaram fósforo em biodiesel por fotometria utilizando azul de molibdênio. A amostra de biodiesel foi manipulada de tal forma que o tempo de carbonização e de incineração foi diminuído. Determinou-se fósforo em amostras de biodiesel obtido de diferentes óleos vegetais (milho, algodão, soja, amendoim...) e em todos os casos a concentração de fósforo encontrada foi menor do que 5 mg / kg.

I. 9 Métodos eletroanalíticos para determinação de potássio

Os íons potássio têm sido determinados em diferentes matrizes por diferentes técnicas, tais como, termogravimétrica ⁽²⁴⁾, espectrométrica de emissão com plasma indutivamente acoplado ⁽²⁵⁾, turbidimétrica em análise por injeção em fluxo ^(26,27), espectrofotométrica ⁽²⁸⁾, cromatográfica ⁽²⁹⁾ e eletroanalítica ⁽³⁰⁻⁴⁷⁾. Dentre os métodos eletroanalíticos encontrados na literatura, cabe salientar alguns significativamente importantes, tais como os eletrodos de íon seletivo ⁽³⁸⁻⁴²⁾, os quais se destacam devido a sua alta seletividade.

Os eletrodos modificados com filmes de hexacianoferratos, também podem ser usados na análise de íons potássio. Dentre esses, vale destacar o método desenvolvido por Eftekhari que utiliza um eletrodo quimicamente modificado com um filme de hexacianoferrato de prata ⁽⁴²⁾ como um sensor potenciométrico para a determinação de íons potássio. Este método apresenta um intervalo linear de concentração de $8,0 \times 10^{-5}$ a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ com um limite de detecção de $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Mortimer et al. determinaram a concentração de íons potássio em xaropes comerciais, através da técnica de potenciometria direta utilizando eletrodo modificado com filme de hexacianoferrato de níquel (II) utilizando detecção potenciométrica ⁽⁴³⁾. O eletrodo modificado mostrou uma resposta linear no intervalo de concentração de $1,0 \times 10^{-3}$ a $2,0 \text{ mol L}^{-1}$, com um limite de detecção de $3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Huang et al ⁽⁴⁶⁾, desenvolveram um método para a determinação simultânea de sódio e potássio por voltametria de adsorção com um eletrodo de gota pendente de mercúrio. O dibenzo-18-crown-6 adicionado na solução forma um complexo com os íons potássio o qual é reduzido no eletrodo de gota pendente de mercúrio. A corrente dos dois picos é proporcional às concentrações de sódio e potássio num intervalo de $1,0 \times 10^{-8}$ a $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e $2,0 \times 10^{-9}$ a $4,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ respectivamente. Os limites de detecção são de $5,0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ e $6,0 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ respectivamente para sódio e potássio.

Os íons potássio e sódio ⁽⁴⁷⁾ foram determinados em solventes não aquosos por redissolução voltamétrica com radio freqüência num campo eletromagnético. A eficiência da irradiação depende da freqüência e da natureza do solvente. Os limites de detecção encontrados para os íons sódio e potássio foram $8,0 \times 10^{-8}$ e $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ respectivamente, em presença de $0,02 \text{ mol L}^{-1} [(C_4H_9)(4)N]I$ em dimetilformamida com uma freqüência de 55 MHz.

I. 10 Métodos eletroanalíticos para determinação de íons fosfato

O fósforo presente no biodiesel se encontra na forma de fosfato, pois este é derivado dos fosfolipídios presentes neste combustível. Sendo assim, verificou-se na literatura que existem vários métodos para determinação de íons fosfato em diferentes matrizes, tais como cromatográficos ⁽⁴⁸⁾, espectrofotométricos ^(49,50) e eletroanalíticos ⁽⁵¹⁻⁶⁶⁾.

Dentre os vários métodos eletroanalíticos usados para determinação de íon fosfato pode-se citar o método desenvolvido por Fogg e Bsebsu ⁽⁵²⁾ que determinaram fosfato como β - heteropolimolibdato em um eletrodo de carbono

vítreo, utilizando a técnica de voltametria de pulso diferencial. O 12- molibdofosfato produz uma onda anódica no eletrodo de carbono vítreo, sendo esta usada como base do método para determinação de fosfato.

Osakai et al ⁽⁵³⁾ desenvolveram um sensor utilizando a formação eletroquímica de um heteropoliânion na interface entre uma amostra de solução aquosa e solução de nitrobenzeno contendo o ânion hexamolibdato, sendo a corrente voltamétrica proporcional a concentração de fosfato num intervalo de $2,0 \times 10^{-5}$ a $5,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹.

Biossensores também têm sido utilizados para a determinação de fosfato, o método proposto por Cosnier et al ⁽⁶⁴⁾ consiste em um eletrodo de platina modificado com um filme de polifenol contendo duas enzimas, a fosfatase alcalina e a glicose oxidase. O método mostrou-se eficiente para determinação de fosfato, apresentando um limite de detecção de $4,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹.

Um eletrodo de pasta de carbono modificado ⁽⁶⁷⁾ com um filme de 12 molibdofosfato foi preparado por deposição eletroquímica para determinação de fósforo, num intervalo linear de concentração de 0,4 a 25 $\mu\text{g mL}^{-1}$ e limite de detecção de 0,04 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

CAPITULO II

OBJETIVOS

II. OBJETIVOS

Tendo em vista a importância do biodiesel como combustível alternativo e sabendo que a presença de contaminantes inorgânicos, como o sódio e o potássio provenientes de resíduos de catalisador, podem causar o entupimento dos injetores e corrosão do motor, assim como a presença de fósforo ocasiona danos à conversão catalítica e um aumento na emissão de partículas, o presente trabalho tem como objetivo, desenvolver metodologias eletroanalíticas utilizando eletrodos quimicamente modificados com hexacianoferrato de níquel para a determinação de potássio e 12 molibdofosfato e óxido de ferro para determinação de fósforo em biodiesel.

CAPITULO III

DETERMINAÇÃO DE

POTÁSSIO UTILIZANDO

ELETRODO MODIFICADO

COM HEXACIANO Ferrato

DE NÍQUEL

III. 1 INTRODUÇÃO

Apesar de a história da Química ⁽⁶⁸⁾ de hexacianoferratos (HCF) datar de 1704 com o descobrimento do azul da Prússia (“Prussian Blue”, PB) somente recentemente tem havido um maior conhecimento das características eletroquímicas dos HCF, especialmente daqueles em que os filmes são “insolúveis” em solução.

Férri-ferrocianeto e seus análogos (substituídos com cobre, níquel, cobalto, molibdênio, vanádio, etc.) têm contribuído para incrementar o número de trabalhos versando sobre a modificação eletroquímica das superfícies dos mais variados materiais de eletrodo. Este interesse tem aumentado na medida em que se obtém filmes com características eletroquímicas muito bem definidas tanto em nível dos processos de oxidação-redução e propriedades de troca-iônica quanto da intercalação de componentes.

A química dos hexacianoferrato de metais ⁽⁶⁹⁾ é similar à intercalação ou inserção química, para que ocorra a reação de oxidação-redução é necessário que haja difusão dos íons dentro e fora da estrutura cúbica dos hexacianoferratos, sendo assim o mesmo funciona como um trocador iônico, permitindo aplicações como sensor potenciométrico.

A forma reduzida do azul da Prússia apresenta atividade catalítica para a redução do oxigênio molecular e peróxido de hidrogênio em meio ácido ⁽⁷⁰⁾. Para o filme com hexacianoferrato de cobalto, Lin e Jan ⁽⁷¹⁾ apresentaram um sensor para peróxido de hidrogênio sem a interferência dos ácidos ascórbico e úrico.

Os eletrodos modificados com hexacianoferrato de níquel, além de sua aplicação como sensor potenciométrico ^(69,43), também são utilizados como sensor amperométrico ^(72,73) para determinação de diversas substâncias. Dentre essas aplicações, podemos citar Shankaran e Narayanan ⁽⁷²⁾ que desenvolveram um sensor amperométrico para determinação de hidrazina em água, baseado em eletrodo modificado com hexacianoferrato de níquel. O método proposto possui um intervalo de $4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ a $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e um limite de detecção de $9,6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

III. 2 PARTE EXPERIMENTAL

III. 2.1 Instrumentação

As medidas voltamétricas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato Auto-Lab modelo PGSTAT 30, utilizando uma célula convencional de 25 mL contendo três eletrodos, sendo o de trabalho de carbono vítreo de área igual a $0,07 \text{ cm}^2$, o auxiliar de platina e o de referência de calomelano saturado da Analion. Para a determinação de potássio em biodiesel foi utilizada a técnica de potenciometria direta, empregando um potenciômetro da analyzer 455 Corning.

III. 2. 2 Reagentes e Soluções

A solução de ferricianeto de potássio (Merck) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi preparada dissolvendo-se 0,82 g de ferricianeto em um béquer contendo 15 mL de água deionizada e em seguida a solução foi transferida para um balão de 25 mL onde foi adicionada água deionizada até o menisco. O mesmo procedimento foi utilizado para a preparação de solução de nitrato de níquel (Merck) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, ou seja, pesaram-se 0,73 g de nitrato de níquel, dissolveu-se em água deionizada e transferiu-se para um balão de 25 mL, completando-se o menisco com água deionizada.

A solução de ferricianeto de potássio $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ contendo nitrato de níquel $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e nitrato de sódio (Mallinckrodt) $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ foi preparada dissolvendo-se 2,12 g de nitrato de sódio em um béquer contendo 15 mL de água deionizada, em seguida após o sal ter se dissolvido o conteúdo do béquer foi transferido para um balão de 25 mL e adicionados 250 μL de ferricianeto de potássio $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e 250 μL de nitrato de níquel $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Adicionou-se então água deionizada até o menisco.

No preparo da solução de cloreto de potássio (Merck) $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ dissolveu-se 1,86 g de cloreto de potássio em água deionizada. A solução foi transferida para um balão volumétrico de 25 mL e o volume completado com água deionizada.

III. 2. 3 Procedimento Experimental

Antes de iniciar os experimentos o eletrodo de carbono vítreo foi polido em alumina $1,0 \mu\text{m}$ e em seguida lavado com água deionizada para se obter uma superfície limpa e livre de possíveis impurezas.

O filme de hexacianoferrato de níquel formou-se na superfície do eletrodo de carbono vítreo após ciclagens sucessivas numa solução de ferricianeto de potássio $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ contendo nitrato de níquel $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e nitrato de sódio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, num intervalo de potencial de 0,00 a 0,80 V, com uma velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .

Antes de realizar as medidas potenciométricas o eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de hexacianoferrato de níquel foi colocado em uma solução de cloreto de potássio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ onde se aplicou um potencial de 0,70 V durante 10 min.

Para a determinação potenciométrica do íon potássio em biodiesel utilizando o eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de hexacianoferrato de níquel, realizou-se inicialmente uma extração líquido-líquido com ácido clorídrico $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Adicionaram-se três porções de 3,0 mL de HCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ em 9,0 mL de biodiesel em um funil de separação, após cada adição de HCl na amostra de biodiesel que se encontrava em um funil de separação, agitou-se a mistura por cerca de 1 min, esperou-se a decantação do extrato aquoso e em seguida retirou-se à parte aquosa. Esse procedimento foi repetido por mais duas vezes utilizando a mesma amostra de biodiesel, depois de recolher os 3 extratos aquosos, os mesmos foram colocados em um balão volumétrico de 10 mL e o volume foi completado com água deionizada. Em seguida a solução foi transferida para um béquer de 15 mL onde foi realizada a determinação potenciométrica de íons potássio.

III. 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

III. 3. 1 Formação do filme de hexacianoferrato de níquel

Os complexos de hexacianoferrato de níquel ⁽⁷⁴⁾ possuem uma estrutura cúbica (Figura 1), onde os átomos de metais (Fe ,Ni) se encontram ligados aos grupos cianeto. Os átomos de ferro e níquel se encontram nos vértices do cubo alternadamente, de modo que todos os átomos de ferro estão coordenados exclusivamente com o carbono e todos os átomos de níquel ao nitrogênio. O centro do cubo é ocupado por cátions de metais alcalinos para manter a neutralidade de cargas. Segundo Bagkar et al ⁽³¹⁾, o cubo mostrado na Figura 1 possui uma altura igual 3,2 Å, o qual permite somente a passagem de cátions com raios de hidratação pequenos como o potássio e o cézio, bloqueando cátions com raio de hidratação maiores como o sódio. Sabendo-se a altura do cubo e o raio hidratado dos íons de metais alcalinos verifica-se que a ordem de preferência de metais alcalinos (A) para ocupar o centro do cubo é: Cs> Rb > K>> Na.

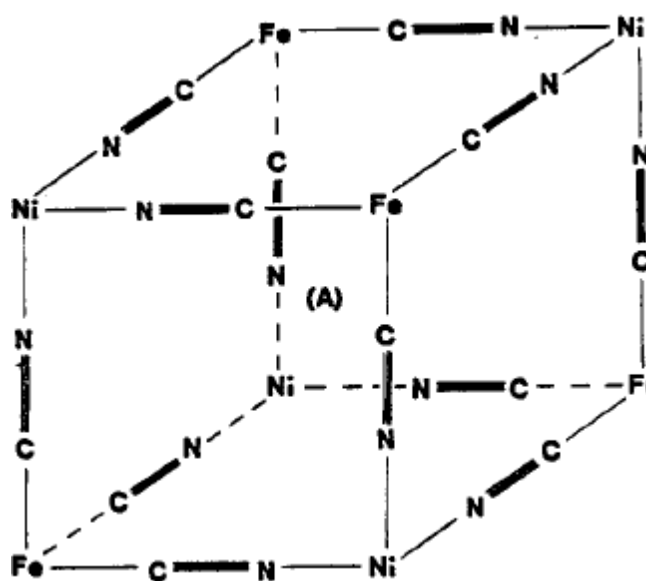


Figura 1: Estrutura do hexacianoferrato de níquel: (A) átomo de metal alcalino.

A Figura 2 ilustra a formação do filme de hexacianoferrato de níquel na superfície do eletrodo de carbono vítreo, através de sucessivas varreduras em um intervalo de potencial de 0,00 a 0,80 V em uma solução contendo ferricianeto de potássio $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, nitrato de níquel $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e nitrato de sódio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, com uma velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} . Analisando os voltamogramas cíclicos, observa-se que as correntes de pico anódica e catódica aumentam com o aumento do número de ciclos, pois a cada ciclo ocorre a formação de uma nova camada de filme de hexacianoferrato de níquel na superfície do eletrodo de carbono vítreo. Os voltamogramas cíclicos apresentam um pico anódico no potencial de 0,35 V e um pico catódico no potencial de 0,33 V, os quais aparecem devido à reação ilustrada abaixo, onde os átomos de Fe (III) do ferricianeto são reduzidos a Fe (II) durante a varredura catódica. Após o pico anódico que ocorreu em 0,35 V, observou-se que na região de potencial em torno de 0,45 V ocorre uma compensação de cargas devido à presença dos íons potássio em solução.

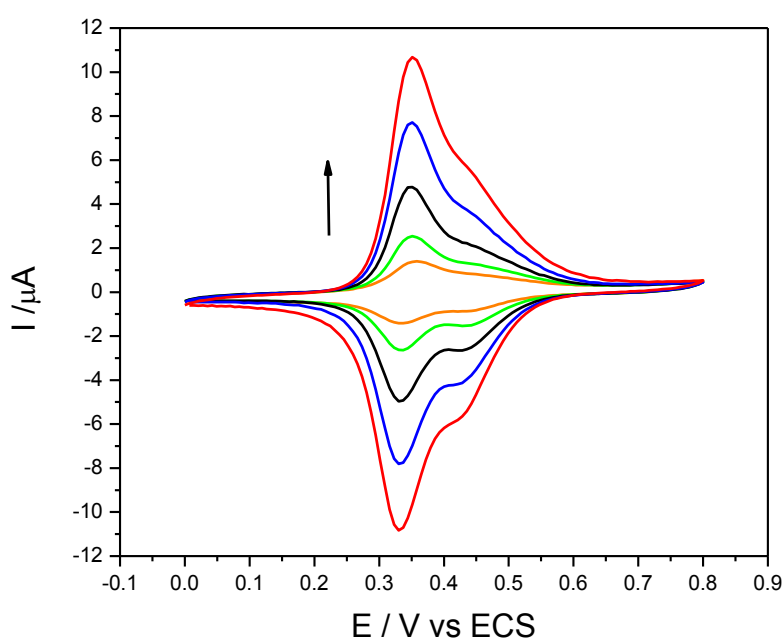
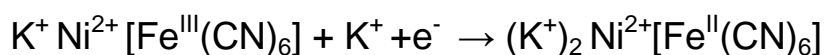


Figura 2: Voltamogramas cíclicos de um eletrodo de carbono vítreo em uma solução contendo ferricianeto de potássio $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, nitrato de níquel $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e nitrato de sódio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em um intervalo de potencial de 0,00 a 0,80 V ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

III. 3. 2 Espessura do filme de hexacianoferrato de níquel

A espessura do filme depositado ⁽⁷⁵⁾ na superfície do eletrodo de carbono vítreo pode ser expressa através da relação entre a carga do material, o número de mols envolvidos e a área do eletrodo através da equação 1.

$$\Gamma = \frac{Q}{nFA} \quad [1]$$

onde Γ é a concentração superficial em mol / cm², Q é a carga obtida pela integração do pico de oxidação ou redução, n é o número de elétrons envolvidos, F a constante de Faraday e A é a área do eletrodo. Sendo assim, para cada voltamograma obtido a partir de diferentes varreduras sucessivas (Figura 2), calculou-se o excesso superficial de acordo com a equação 1.

Sabendo-se que a espessura do filme varia com o número de ciclos, realizaram-se curvas analíticas utilizando o eletrodo modificado com hexacianoferrato de níquel em diferentes espessuras, com o intuito de estabelecer em qual espessura o filme apresenta melhores resultados, tais como limite de detecção, intervalo linear de concentração e coeficiente angular. A Tabela 4 mostra os intervalos lineares de concentração, os limites de detecção e os coeficientes angulares das curvas para cada espessura estudada. Analisando a tabela verifica-se que após 20 ciclos completos, correspondente a um valor de espessura igual a 6,8 nmol cm⁻², obtém-se a melhor correlação entre o limite de detecção (1,9 x 10⁻⁵ mol L⁻¹) e o coeficiente angular da curva analítica que foi igual a 55,2 mV.

Tabela 4: Efeito da espessura do filme de hexacianoferrato na resposta potenciométrica para o íon potássio

Concentração superficial (nmol cm ⁻²)	Intervalo linear de concentração (mol L ⁻¹)	Limite de detecção (mol L ⁻¹)	Coeficiente angular (mV)
1,5	2,0 x 10 ⁻⁵ – 1,0 x 10 ⁻²	1,9 x 10 ⁻⁵	47,1
2,8	6,0 x 10 ⁻⁵ – 1,0 x 10 ⁻²	2,1 x 10 ⁻⁵	48,7
6,8	4,0 x 10 ⁻⁵ – 1,0 x 10 ⁻²	1,9 x 10 ⁻⁵	55,2
10	7,0 x 10 ⁻⁵ – 1,0 x 10 ⁻²	2,2 x 10 ⁻⁵	54,1

Em voltametria, a corrente de pico é dada pela Equação 2, denominada de Randles-Sevcik ⁽⁷⁵⁾.

$$I_p = 2,69 \cdot 10^{-5} n^{3/2} ACD^{1/2} v^{1/2} \quad [2]$$

onde i_p é a corrente de pico em amperes; n é o número de elétrons envolvidos na reação redox; A é a área do eletrodo (cm²); D é o coeficiente difusional (cm²s⁻¹); C é a concentração das espécies reduzidas ou oxidadas (mol cm⁻³); v é a velocidade de varredura (V s⁻¹).

De acordo com a Equação 2, se todas as outras condições forem mantidas constantes, a corrente de pico deverá ser proporcional à raiz quadrada da velocidade de varredura para sistemas reversíveis com controle difusional. Para a técnica de voltametria cíclica com reações reversíveis pode-se também considerar as seguintes equações ⁽⁷⁵⁾:

$$E_{p,a} - E_{p,c} = \frac{57,0 \text{ (mV)}}{n} \quad [3]$$

$$\frac{|I_{p,a}|}{|I_{p,c}|} = 1,0 \quad [4]$$

Onde $E_{p,a}$ e $E_{p,c}$ representam os potenciais de pico anódico e catódico respectivamente. $I_{p,a}$ e $I_{p,c}$ são as correntes de pico anódica e catódica respectivamente.

Algumas vezes em voltametria cíclica não é possível definir a linha de base com precisão suficiente de modo a medir $I_{p,a}$. Contudo, para a obtenção de resultados mais precisos, deve-se aplicar a seguinte expressão em termos de corrente do pico (Equação 5) medida desde o eixo de corrente $(I_{p,a})_0$ e da corrente no potencial de inversão $(I_{\lambda})_0$ (Figura 3) ⁽⁷⁵⁾.

$$\frac{I_{p,a}}{I_{p,c}} = \frac{(I_{p,a})_0}{I_{p,c}} + \frac{0,485 (I_{\lambda})_0}{I_{p,c}} + 0,086 \quad [5]$$

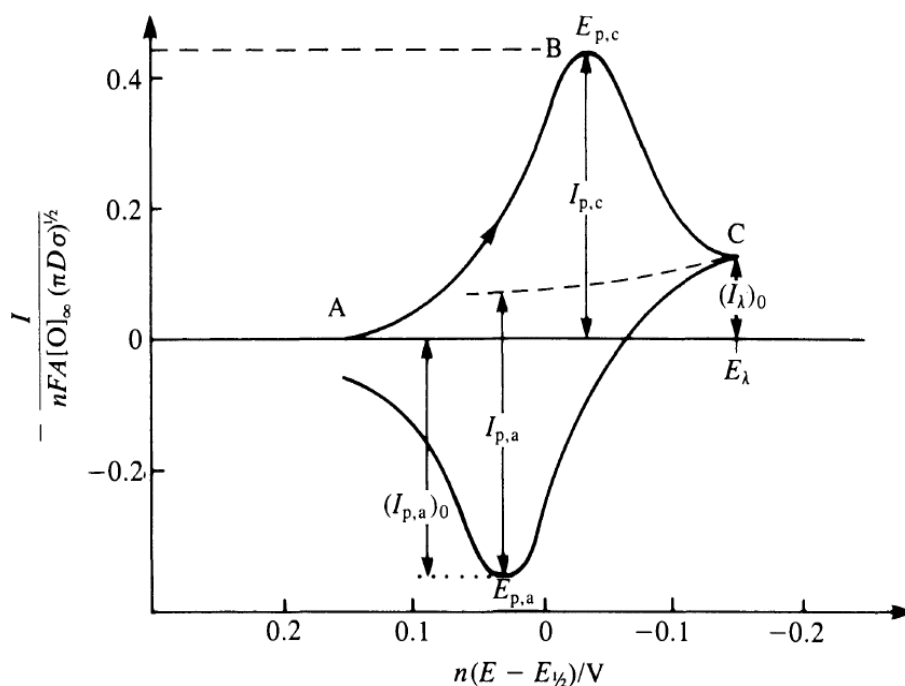


Figura 3: Voltamograma cíclico para um sistema reversível ⁽⁷⁵⁾

Os processos de transferência eletrônica reversível também podem ser controlados por adsorção, neste caso a corrente de pico irá variar linearmente em função da velocidade de varredura de acordo com a Equação 6, onde Γ é a concentração superficial, v é a velocidade de varredura e A é a área do eletrodo

$$I_{p,c} = \frac{-n^2 F^2 v A \Gamma}{4RT} \quad [6]$$

A Figura 4 representa um voltamograma cíclico do eletrodo modificado com hexacianoferrato de níquel em uma solução contendo cloreto de potássio $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, com uma velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} , num intervalo de potencial de $0,40$ a $0,80 \text{ V}$. Neste voltamograma cíclico é possível verificar que o sistema apresenta um pico anódico em $0,61 \text{ V}$ e um pico catódico em $0,60 \text{ V}$. A reação que ocorre em cada um dos picos está representada abaixo.



De acordo com a reação acima, verifica-se que o ferro do filme de hexacianoferrato é oxidado a ferro (III) durante a varredura anódica e reduzido a ferro (II) durante a varredura catódica com a incorporação de íons potássio presentes na solução

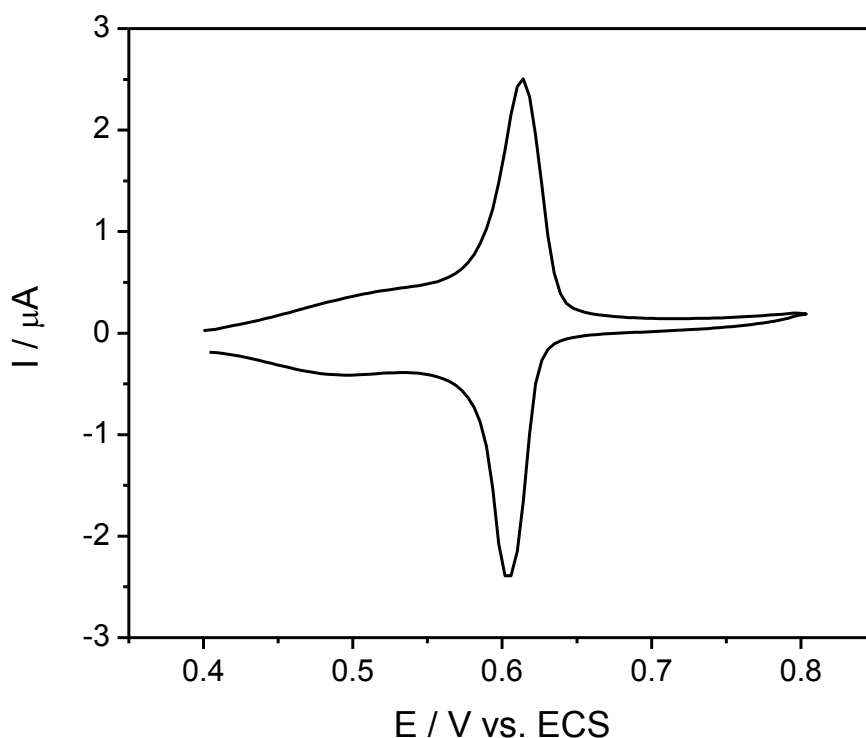


Figura 4: Voltamograma cíclico do eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de níquel em solução de potássio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em um intervalo de potencial de 0,40 a 0,80 V ($v= 100 \text{ mV s}^{-1}$).

III. 3. 3 Influência da velocidade de varredura para o íon potássio

O estudo da influência da velocidade de varredura foi realizado em uma solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto de potássio, utilizando o eletrodo modificado com hexacianoferrato de níquel em diferentes velocidades de varredura ($20 - 200 \text{ mV s}^{-1}$). Ao analisarem-se os voltamogramas cíclicos obtidos (Figura 5), observa-se que as correntes de pico sofreram um aumento proporcional ao aumento da velocidade de varredura.

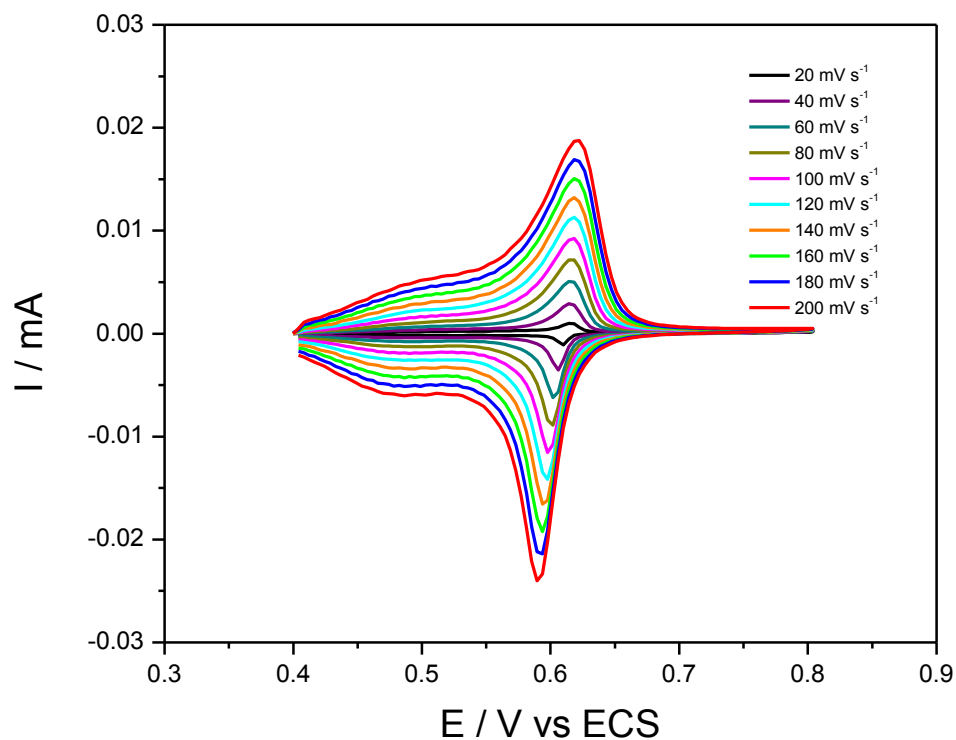


Figura 5: Voltamogramas cíclicos do eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de níquel em uma solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em íon potássio em um intervalo de potencial de 0,40 a 0,80 V.

Para cada voltamograma cíclico obtido através da variação da velocidade de varredura (Figura 5), foram calculadas as correntes de pico e os valores obtidos foram utilizados para a construção do gráfico representado pela Figura 6.

Analisando a Figura 6, é possível observar que tanto a corrente de pico anódica quanto a catódica, varia linearmente em função da velocidade de varredura, mostrando que o processo eletródico possui um comportamento adsorptivo.

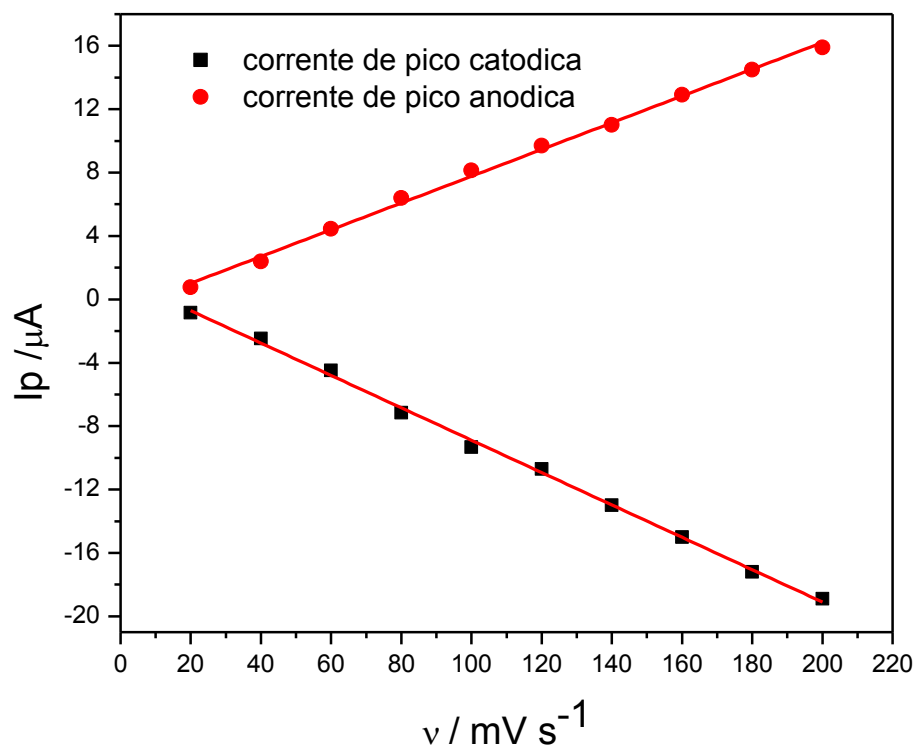


Figura 6: Variação da velocidade de varredura em função da corrente de pico em eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de níquel em uma solução de potássio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Os valores das correntes de pico e potencial de pico para o eletrodo modificado em solução de potássio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes velocidades de varredura são mostrados na Tabela 5. A relação I_{pa} / I_{pc} é aproximadamente 1,0 para todos os valores de velocidade estudados e o potencial de pico permaneceu constante com o aumento da velocidade de varredura, indicando que o processo de transferência eletrônica é reversível.

Tabela 5: Influência da velocidade de varredura nas características do eletrodo modificado com hexacianoferrato de níquel em uma solução de potássio 0,5 mol L⁻¹.

$v / \text{mV s}^{-1}$	$I_{pa} / \mu\text{A}$	I_{pa} / I_{pc}	E_{pa} / V	E_{pc} / V	$ E_{pa} - E_{pc} $
0	0,77	1,09	0,62	0,59	0,03
40	2,39	1,03	0,62	0,59	0,03
60	4,45	1,01	0,62	0,59	0,03
80	6,40	1,05	0,62	0,59	0,03
100	8,13	1,12	0,62	0,59	0,03
120	9,7	1,10	0,62	0,59	0,03
140	11,0	1,18	0,62	0,60	0,02
160	12,9	1,16	0,62	0,60	0,02
180	14,5	1,18	0,61	0,60	0,01
200	15,4	1,19	0,61	0,61	0,00

III. 3. 4 Estudo da estabilidade do filme de hexacianoferrato de níquel

Para verificar a estabilidade do filme de hexacianoferrato de níquel, realizou-se um estudo que consistiu em fazer sucessivas ciclagens em uma solução de cloreto de potássio 0,5 mol L⁻¹. Analisando a Figura 7 é possível visualizar um pequeno decréscimo na corrente de pico após 100 ciclos, ou seja, após 100 ciclos a corrente de pico diminuiu apenas 3,3%, indicando que o eletrodo modificado com hexacianoferrato de níquel apresenta elevada estabilidade.

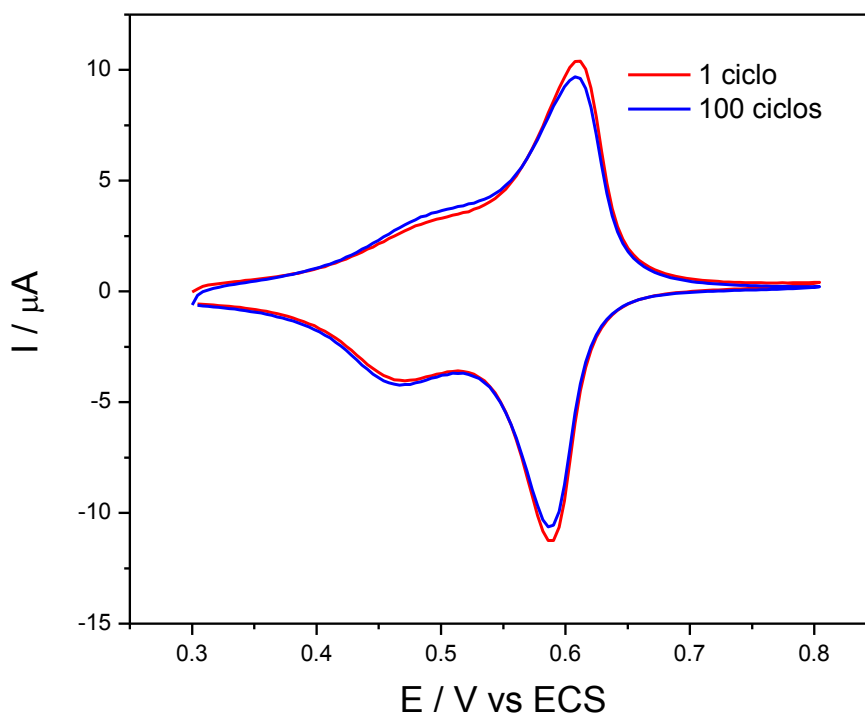


Figura 7: Voltamogramas cíclicos do eletrodo modificado com hexacianoferrato de níquel em uma solução de íon potássio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

III. 3. 5 Resposta potenciométrica para os íons potássio

Os métodos potenciométricos ⁽⁷⁶⁾ de análise são baseados em medidas de potencial de células eletroquímicas na ausência de correntes apreciáveis. A determinação de um íon ou molécula por medida potenciométrica direta é rápida e simples, necessitando somente uma comparação do potencial desenvolvido pelo eletrodo indicador na solução-teste com o seu potencial quando imerso em uma ou mais soluções-padrão. As medidas potenciométricas diretas são facilmente adaptáveis para o monitoramento contínuo e automático de atividade de íons.

Para as medidas potenciométricas diretas, o potencial de uma célula pode então ser expresso como uma soma dos potenciais do eletrodo indicador, do eletrodo de referência e do potencial de junção, como mostrado na equação 7:

$$E_{\text{célula}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} + E_j \quad [7]$$

O primeiro termo dessa equação, E_{ind} , que significa potencial do eletrodo indicador, contém informações sobre o analito, pois este varia em função da atividade do analito de acordo com a equação de Nernst (equação 8). O termo E_{ref} corresponde ao potencial do eletrodo de referência, pois o eletrodo de referência ideal deve possuir um potencial exatamente conhecido, constante e completamente insensível à composição da solução do analito.

Na equação 8 o eletrodo indicador é um eletrodo de membrana, ou seja, baseia-se na seletividade da passagem de espécies carregadas de uma fase para outra, conduzindo à ocorrência de uma diferença de potencial, onde E_m é o potencial de membrana para o íon (i), z é a carga e a_i^α é a atividade da espécie i em solução.

$$E_m = \text{constante} + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i^\alpha \quad [8]$$

Para realizarmos uma determinação potenciométrica de um analito, devemos medir o potencial da célula, corrigi-lo em virtude dos potenciais de referência e de junção líquida e calcular a concentração do analito a partir do potencial do eletrodo indicador. Estritamente, o potencial de uma célula galvânica está relacionado à atividade do analito. Somente por meio de calibração adequada podemos determinar a concentração da espécie de interesse.

Para determinações potenciométricas, o potencial varia linearmente em função do logaritmo da atividade do analito e não da concentração. A atividade, a_A do componente A é proporcional a sua concentração efetiva $[A]$ e pode ser expressa por ⁽⁷⁷⁾:

$$a_A = f_A \times [A] \quad [9]$$

Onde f_A é denominado coeficiente de atividade, quantidade adimensional, que varia de acordo com a concentração. O coeficiente de atividade varia de acordo com a concentração. Esta variação é um tanto complexa; o coeficiente de atividade de um íon específico depende da concentração de todos os componentes iônicos em solução. Como uma medida deste último, Lewis e Randall introduziram uma grandeza física denominada força iônica, I , que pode ser definida como a

intensidade de íons em solução. A força iônica é igual a semi-soma dos produtos da concentração de cada íon multiplicado pelo quadrado de uma carga (equação 10).

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2 \quad [10]$$

onde C_i é a concentração do i ésimo componente, e Z_i é sua carga.

A correlação entre os coeficientes de atividade e força iônica pode ser deduzida a partir das equações quantitativas da teoria de Debye-Huckel, cuja expressão simplificada para soluções aquosas diluídas a temperatura ambiente (298K), é descrita pela equação 11:

$$\log f_i = -0,509 z_i^2 \sqrt{I} \quad [11]$$

Sendo assim, todas as medidas potenciométricas utilizando o eletrodo modificado com hexacianoferrato de níquel foram realizadas em soluções contendo HCl 0,1 mol L⁻¹ para manter a força iônica da solução constante.

A resposta potenciométrica do eletrodo quimicamente modificado com hexacianoferrato de níquel para o íon potássio foi testada, medindo o potencial do eletrodo para uma série de soluções de íon potássio em diferentes concentrações (Figura 8) O coeficiente angular médio foi 56 mV por década, ou seja, ligeiramente menor que o valor de Nernst. O limite de detecção foi calculado de acordo com o recomendado pela IUPAC ⁽⁷⁸⁾, o qual estabelece que o limite de detecção é a intersecção entre os dois segmentos de reta mostrados na Figura 8, cujo valor encontrado é igual a 1,9 x 10⁻⁵ mol L⁻¹. O eletrodo modificado exibiu uma resposta linear para os íons potássio em um intervalo de concentrações entre 4,0 x 10⁻⁵ a 1,0 x 10⁻² mol L⁻¹.

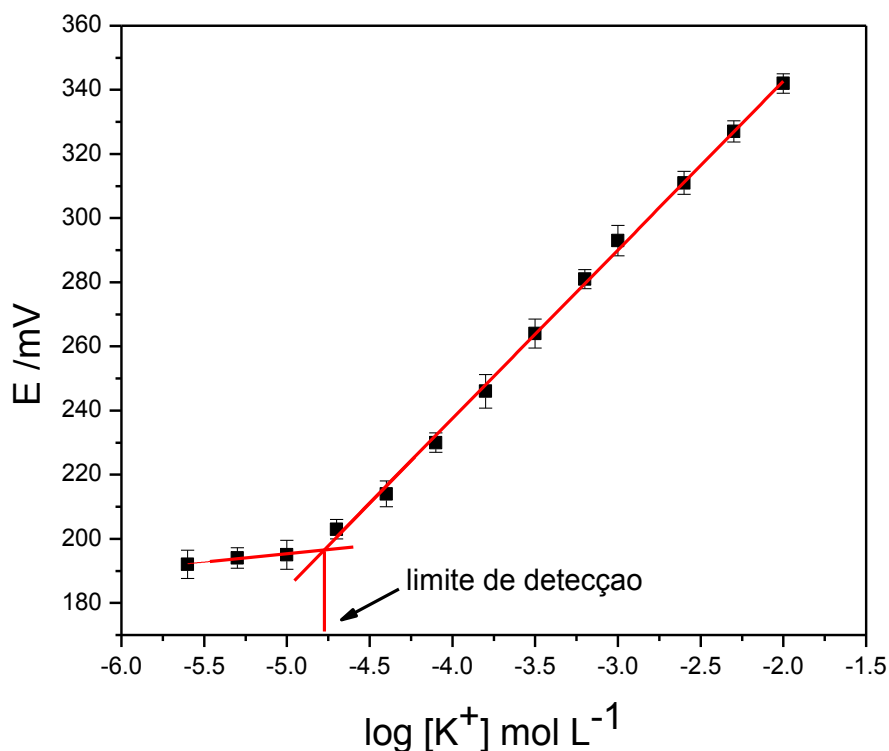


Figura 8: Curva analítica para determinação de potássio utilizando eletrodo modificado hexacianoferrato de níquel ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

III. 3. 6 Estudo da seletividade do eletrodo modificado

Para estudar a seletividade do eletrodo modificado com filme de hexacianoferrato de níquel, calcularam-se os coeficientes de seletividade potenciométrica ($K_{A,B}^{\text{pot}}$) para os íons amônio, lítio e sódio de acordo com o método recomendado pela IUPAC ⁽⁷⁹⁾, no qual a concentração do íon interferente (a_B) é mantida constante e varia-se a concentração do íon primário (a_A).

A Figura 9 foi obtida variando-se a concentração de íons potássio em um intervalo de concentração de $1,0 \times 10^{-5}$ a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na presença de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de amônio. O valor de a_A é obtido através da intersecção entre os dois segmentos de reta mostrados na figura 10. O valor de a_A é usado para calcular $K_{A,B}^{\text{pot}}$ segundo a equação 12:

$$K_{A,B}^{\text{pot}} = a_A / (a_B)^{z_A/z_B} \quad [12]$$

Onde Z_A e Z_B são as cargas dos íons positiva ou negativa, em módulo.

A Figura 10 representa as curvas obtidas para determinação do coeficiente de seletividade potenciométrica do eletrodo modificado com hexacianoferrato de níquel em relação aos íons sódio e lítio, cujas concentrações foram mantidas constantes ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e a concentração de potássio variou em um intervalo de concentração de $5,0 \times 10^{-6}$ a $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

Os resultados obtidos para o cálculo dos coeficientes de seletividade para os íons amônio, lítio e sódio são mostrados na tabela 6. Para íons de cargas iguais valores de $K_{A,B}^{\text{pot}} < 1$ indicam a preferência do eletrodo pelo íon primário e valores de $K_{A,B}^{\text{pot}} > 1$ indicam preferência para o íon interferente.

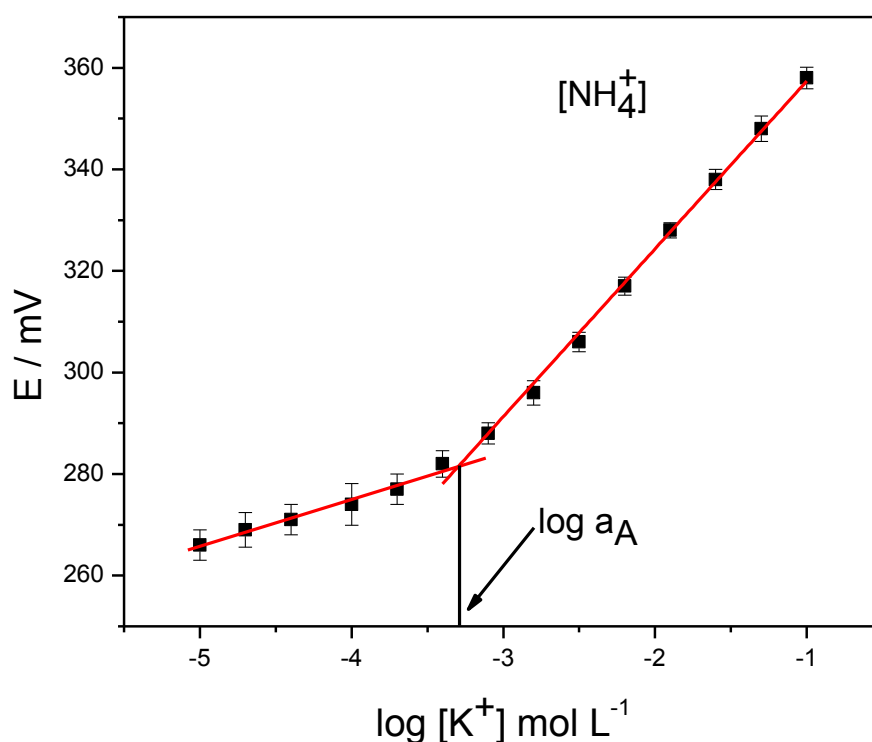


Figura 9: Curva para determinação do coeficiente de seletividade do eletrodo modificado com hexacianoferrato de níquel em solução de amônio $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

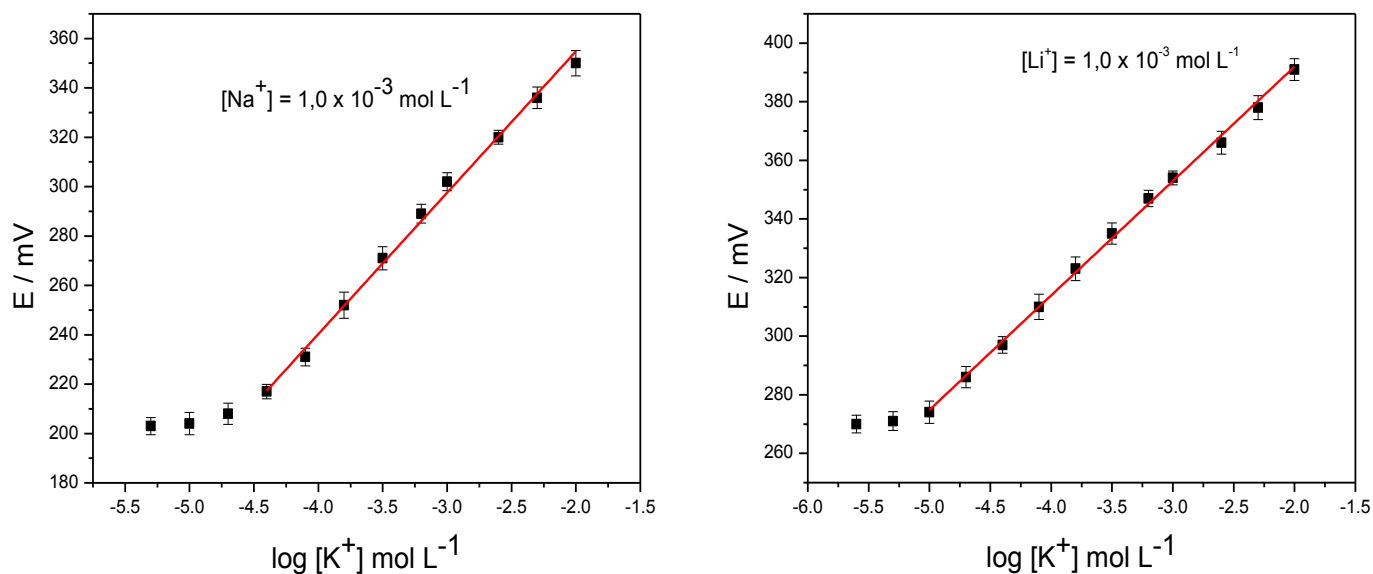


Figura 10: Curva para determinação do coeficiente de seletividade do eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de níquel em solução de sódio e lítio $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

De acordo com os dados da tabela 6, verifica-se que os coeficientes de seletividade são menores do que 1 para os três íons interferentes estudados (sódio, lítio, amônio). Sendo assim, é possível afirmar que o eletrodo modificado com hexacianoferrato de níquel é seletivo ao íon potássio. Os íons sódio estão presentes no biodiesel devido a seu uso como catalisador da reação, mas segundo o valor do coeficiente de seletividade obtido em relação a este íon, verifica-se que é possível fazer a determinação de potássio em presença de íons sódio.

Tabela 6: Coeficientes de seletividade potenciometria para o eletrodo modificado com hexacianoferrato de níquel.

Íon interferente	$K_{A,B}^{\text{pot}}$
Sódio	$1,0 \times 10^{-2}$
Lítio	$8,9 \times 10^{-3}$
Amônio	$5,0 \times 10^{-1}$

III. 3. 7 Determinação de potássio em amostra de biodiesel

Para a determinação potenciométrica da concentração de íons potássio presentes na amostra de biodiesel de soja, utilizando o eletrodo modificado com hexacianoferrato de níquel, realizou-se primeiramente uma extração líquido-líquido com ácido clorídrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

A extração líquido - líquido é uma técnica ⁽⁸⁰⁾ em que uma solução é colocada em contato com um segundo solvente, essencialmente imiscível com o primeiro, a fim de efetuar uma transferência de um ou mais solutos para o segundo solvente. As separações que podem ser efetuadas são simples, limpas, rápidas e práticas.

Para um soluto A distribuído entre duas fases imiscíveis a e b, a lei de distribuição de Nernst estabelece que, desde que o estado molecular seja o mesmo em ambos os líquidos e que a temperatura seja constante:

$$K_D = [A]_a / [A]_b \quad [13]$$

Onde K_D é uma constante conhecida como coeficiente de distribuição, $[A]_a$ é a concentração do soluto A no solvente a e $[A]_b$ é a concentração do soluto A no solvente b.

Um problema encontrado frequentemente na prática é a determinação de qual o método mais eficiente para se remover uma substância, quantitativamente, da solução. Pode-se mostrar que se $V \text{ cm}^3$ de uma solução aquosa contendo $x_0 \text{ g}$ de um soluto for extraída n vezes com porções de $v \text{ cm}^3$ de um dado solvente, a massa do soluto, x_n , que permanece na camada aquosa será dado pela expressão.

$$X_n = x_0(DV / DV + v)^n \quad [14]$$

Onde D é a razão da distribuição entre a água e o solvente considerado. Portanto o melhor método de extração com um dado volume de líquido de extração é empregar várias frações do líquido, em vez de utilizar toda a quantidade numa única extração. Baseado neste princípio, para a análise de íons potássio em biodiesel, foram adicionadas três porções de $3,0 \text{ mL}$ de $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em $9,0 \text{ mL}$ de biodiesel de soja, com o objetivo de aumentar a quantidade de potássio extraído.

Para a extração do potássio da amostra de biodiesel, utilizou-se uma solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ como agente extrator, pois este reage com os vestígios de KOH provenientes do catalisador, originando KCl o qual é facilmente removido da fase do biodiesel.

A determinação potenciométrica foi realizada no extrato aquoso através do método da adição de padrão, utilizando o eletrodo modificado com hexacianoferrato de níquel com espessura de 6,8 nmol cm⁻².

As concentrações de potássio em estudo foram obtidas através do procedimento gráfico fundamentado ⁽⁸¹⁾ na Equação 15:

$$(V_0 + V_S) 10^{E/S} = 10^{K/S} V_0 C_X + 10^{K/S} V_S C_S \quad [15]$$

onde V_0 é o volume inicial da amostra de concentração desconhecida; V_S é o volume do padrão adicionado; E é a leitura em volts do potencial; K é a constante característica do eletrodo; C_X é a concentração desconhecida na amostra; C_S é a concentração do padrão

$$S = (\beta RT / nF) \ln 10 \quad [16]$$

onde β = constante de valor igual a 1 para eletrodo com resposta nerstiana (que segue a equação de Nernst), R = constante dos gases; T = temperatura (K); n = carga do íon a ser detectado; F = constante de Faraday.

A curva de adição de padrão (Figura 11) para determinação de potássio em biodiesel foi construída a partir da equação 20. O gráfico de $(V_0 + V_S) 10^{E/S}$ contra V_S gera uma reta com coeficiente angular (m) igual a $10^{K/S} C_S$ e uma interseção com o eixo x igual a $V_0 C_X$. O valor de V_0 foi 10 mL e foram adicionados 5 alíquotas de solução de cloreto de potássio $1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹. O valor de S , necessário para a construção da curva de adição de padrão, é o coeficiente angular da curva analítica (potencial vs log[K⁺]) obtida ao adicionar potássio no extrato aquoso da amostra de biodiesel.

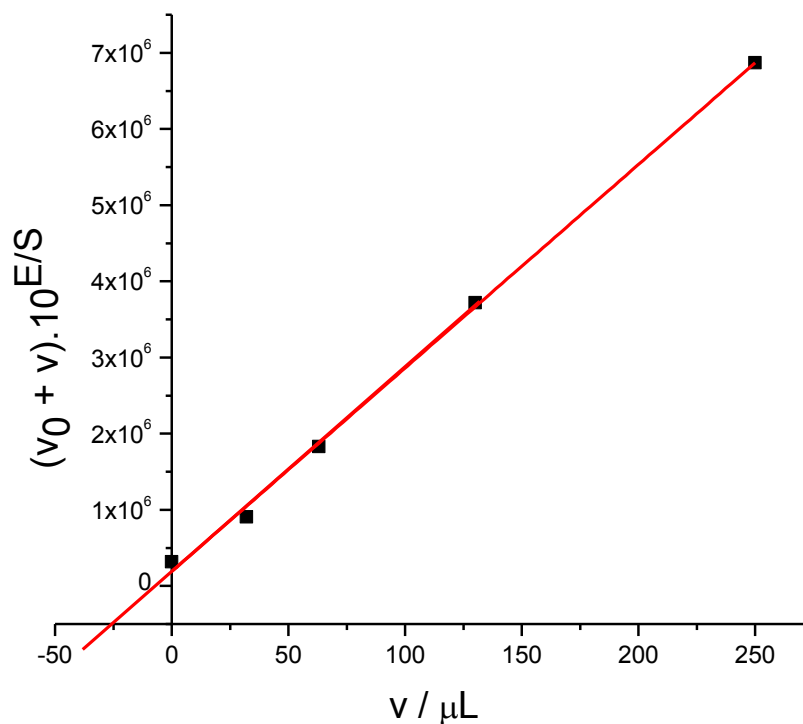


Figura 11: Curva de adição de padrão para determinação de potássio em biodiesel utilizando eletrodo modificado com hexacianoferrato de níquel

O método desenvolvido foi comparado com fotometria de chama e os resultados obtidos são mostrados na tabela 7. Ambos os métodos mostraram boa reprodutibilidade e baixos desvios padrão, entretanto, o método potenciométrico possui vantagens como fácil operação e baixo custo.

Tabela 7: Concentração de íons potássio (mg / Kg de biodiesel) obtido por diferentes métodos analíticos (três ensaios (n=3))

Método	Amostra de biodiesel (mg / Kg)
Potenciometria	$0,96 \pm 0,06$
Fotometria de Chama	$0,93 \pm 0,04$

CAPITULO IV

DETERMINAÇÃO DE

FÓSFORO UTILIZANDO

ELETRODO

MODIFICADO COM 12

MOLIBDOFOSFATO

IV. 1 INTRODUÇÃO

Os polioxometalatos ⁽⁸²⁾ (de forma geral $[M_xO_y]^{m-}$ ou $[X_zM_xO_y]^{n-}$, $z \leq x$, $M = Mo, W, V, Nb, Ta$ e x variável), são ânions que se podem estruturalmente visualizar como agregados obtidos a partir da condensação de poliedros metal-oxigênio.

O primeiro polioxometalato que se conhece foi preparado em 1826 quando Berzelius obteve um precipitado amarelo da reação entre molibdato de amônio e ácido fosfórico, o 12 molibdofosfato de amônio. A partir dessa descoberta, diversos polioxomolibdatos ($M=Mo$) e polioxotungstatos ($M=W$) foram referidos, sendo valorizada a sua aplicação em Química Analítica, para determinações gravimétricas tais como as de fósforo e silício.

Nos últimos anos, houve um reconhecimento da importância dos eletrodos modificados com polioxometalatos devido as suas propriedades eletroquímicas, eletrocatalítica e estabilidade térmica ⁽⁸³⁾.

Utilizando a técnica de voltametria, verifica-se que o 12 molibdofosfato ocasiona um pico anódico nos eletrodos de carbono vítreo, o qual tem sido a base de métodos para a determinação de fosfato ⁽⁵²⁾. Dentre as aplicações eletroanalíticas dos eletrodos modificados com 12 molibdofosfato destaca-se o método desenvolvido por Guanghai, para determinação de fósforo ⁽⁵⁴⁾ e o desenvolvido por Wang que utilizou eletrodo modificado com 12 molibdofosfato na oxidação eletrocatalítica de ácido ascórbico ⁽⁸⁴⁾.

Sun et al ⁽⁸⁵⁾ desenvolveram um eletrodo de ouro quimicamente modificado com 12 molibdofosfato para determinação amperométrica de peróxido de hidrogênio, o qual foi determinado em análise por injeção em fluxo. O método apresentou um intervalo linear de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ a $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, com um limite de detecção igual a $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

IV. 2 PARTE EXPERIMENTAL

IV. 2. 1 Instrumentação

Todas as medidas voltamétricas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato Auto-Lab modelo PGSTAT 30, utilizando uma célula convencional de 25 mL contendo três eletrodos, sendo o de trabalho de pasta de grafite de área igual a $0,13 \text{ cm}^2$, o auxiliar de platina e o de referência de calomelano saturado da Analion.

III. 2. 2 Reagentes e Soluções

A solução de contendo $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em fósforo foi preparada dissolvendo 0,0170 g de KH_2PO_4 (Synth) em um béquer contendo 15 mL de água deionizada e em seguida a solução foi transferida para um balão de 25 mL onde foi adicionada água deionizada até o menisco. Antes de pesar o KH_2PO_4 , este foi seco em uma estufa a uma temperatura de $105 \text{ }^\circ\text{C}$ por duas horas.

A solução de molibdato de amônio (Synth) $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ contem $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido sulfúrico (J T Baker), 16 % (v/v) de acetona (Merck) e $7,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de KH_2PO_4 . Primeiramente dissolveu-se 0,0927g de molibdato de amônio em um béquer contendo 15 mL de água deionizada, em seguida adicionou-se 680 μL de ácido sulfúrico concentrado, 4,0 mL de acetona e 375 μL de KH_2PO_4 $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida transferiu-se esta solução para um balão de 25 mL e completou-se o menisco com água deionizada.

III. 2. 3 Preparação do eletrodo modificado

Para a construção do eletrodo de pasta de grafite, primeiramente misturou-se em um cadinho 0,50 g de grafite em pó com 20 μL de nujol, o qual foi utilizado como aglutinante. A mistura foi colocada em um tubo de vidro cujo diâmetro interno é 0,40 cm e inseriu-se um fio de cobre para estabelecer o contato elétrico. Antes de ser mergulhado na solução de modificação, o eletrodo foi polido em papel manteiga para se obter uma superfície lisa. Após este procedimento, o mesmo foi mergulhado em uma solução contendo molibdato, ácido sulfúrico, acetona e fósforo para a formação do filme de 12 molibdofosfato na superfície do eletrodo de pasta de grafite por voltametria cíclica.

III. 2. 4 Procedimento Experimental

O filme de 12 molibdofosfato formou-se na superfície do eletrodo de pasta de grafite após sucessivas varreduras em uma solução contendo $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de molibdato de amônio contendo $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido sulfúrico, 16 % (v/v) de acetona e $7,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de KH_2PO_4 num intervalo de potencial de 0,60 a 0,10 V, com uma velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .

Para a determinação voltamétrica de fósforo em biodiesel utilizando o eletrodo de pasta de grafite modificado com filme de 12 molibdofosfato, realizou-se inicialmente uma extração líquido-líquido com ácido sulfúrico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Adicionaram-se três porções de 4,0 mL de ácido sulfúrico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em 12 mL de biodiesel. Após cada adição de ácido sulfúrico na amostra de biodiesel que se encontrava em um funil de separação, agitou-se a mistura por cerca de 1 minuto, esperou-se a decantação do extrato aquoso e em seguida retirou-se a parte aquosa. Esse procedimento foi repetido por mais duas vezes utilizando a mesma amostra de biodiesel, depois de recolher os 3 extratos aquosos, os mesmos foram transferidos para um balão volumétrico de 25,00 mL onde foram adicionados 4,0 mL de acetona e 0,0927g de molibdato de amônio, em seguida completou-se o volume com água deionizada.

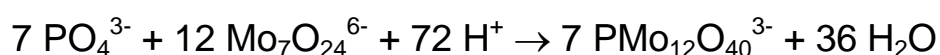
IV. 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV. 3. 1 Formação do filme de 12 molibdofosfato

A Figura 12 ilustra a formação do filme de 12 molibdofosfato na superfície do eletrodo de pasta de grafite, em uma solução contendo $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de molibdato de amônio contendo $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido sulfúrico, 16 % (v/v) de acetona e $7,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de KH_2PO_4 , em um intervalo de potencial de 0,60 a 0,10 V e com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .

A solução de modificação foi acidificada com ácido sulfúrico, pois o pH exerce forte influencia no comportamento eletroquímico do eletrodo modificado com 12 molibdofosfato ⁽⁶⁷⁾. Ao se aumentar o pH, os picos do voltamograma cíclico do eletrodo modificado movem-se para potenciais mais negativos e, para valores maiores do que 10, ocorre a destruição do filme formado na superfície do eletrodo. O 12 molibdofosfato é instável em soluções neutras e em meio alcalino ocorre uma série de processos de hidrólise ⁽⁸⁴⁾. A acetona foi usada para estabilização do filme formado, pois esta previne que os β - fosfomolibdatos sejam convertidos em α - fosfomolibdatos ⁽⁵²⁾.

A reação de formação do anion ($\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$) em meio ácido é mostrada abaixo:



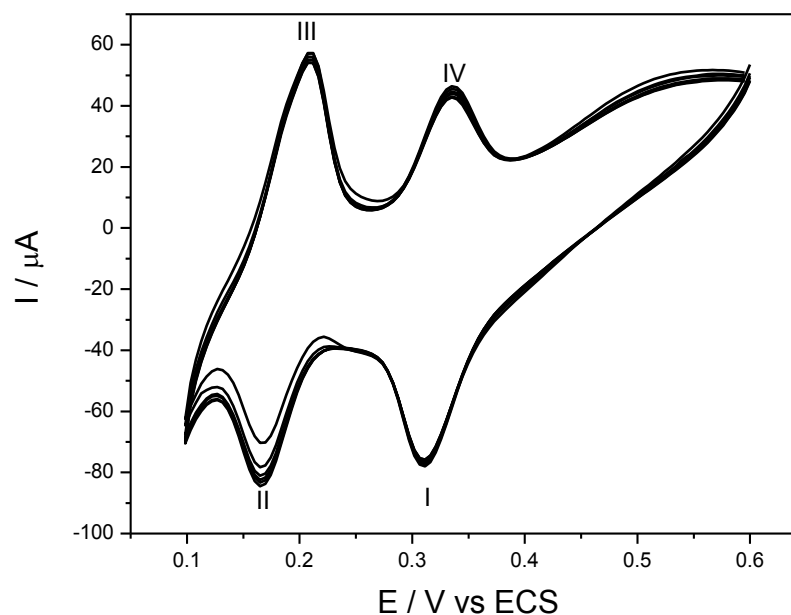


Figura 12: Voltamogramas cíclicos do eletrodo de pasta de grafite em uma solução contendo $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de molibdato de amônio contendo $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido sulfúrico, 16% (v/v) de acetona e $7,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de KH_2PO_4 em um intervalo de potencial de 0,60 a 0,10 V ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

A Figura 13 ilustra a variação da corrente de pico em função do número de ciclos, pois a cada ciclo formada uma nova camada de 12 molibdofosfato é formada na superfície do eletrodo. Após 7 ciclos, é possível verificar que a corrente de pico se torna constante, indicando que a quantidade de 12 molibdofosfato depositado na superfície do eletrodo é máxima. Este comportamento ocorre com todos os picos mostrados no voltamograma da Figura 13, porém, para a construção da curva ilustrada na Figura 13 foi utilizado o pico (III).

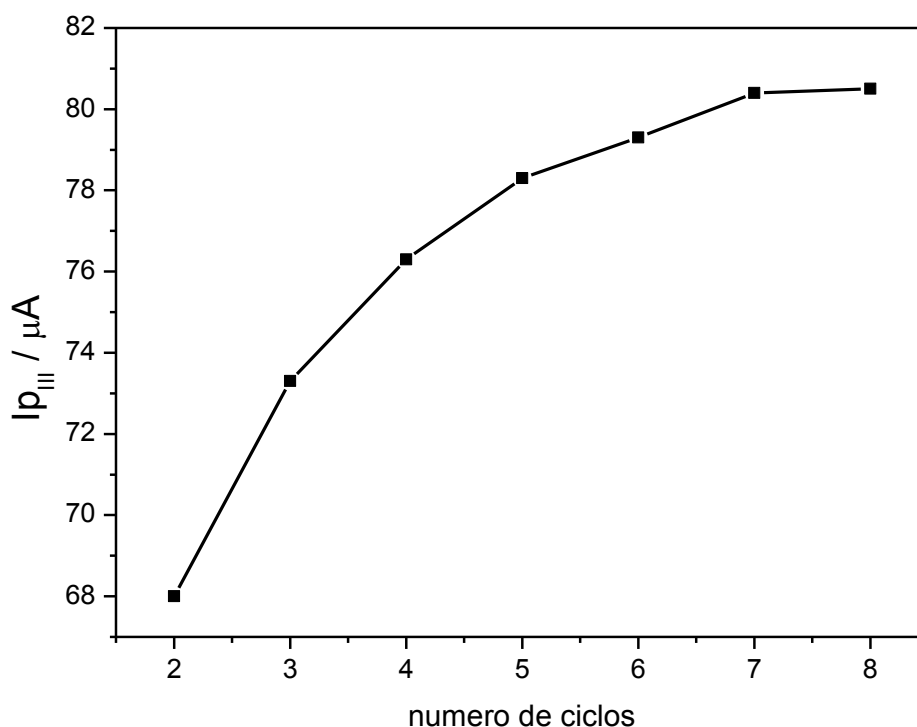


Figura 13: Variação da corrente de pico em função do número de ciclos para o eletrodo de pasta de grafite em uma solução contendo $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de molibdato de amônio contendo $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido sulfúrico, 16% (v/v) de acetona e $7,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de KH_2PO_4 ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

Para verificar o comportamento voltamétrico do eletrodo quimicamente modificado com 12 molibdofosfato na ausência e na presença de fósforo, realizou-se primeiramente uma varredura cíclica do eletrodo modificado em uma solução contendo molibdato de amônio, acetona e ácido sulfúrico, o qual está representado pelo voltamograma cíclico (1) da Figura 14. Em seguida adicionou-se KH_2PO_4 a esta mesma solução de modo que a concentração final de fósforo fosse igual a $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Após a adição de H_2PO_4^- , verificou-se um aumento da corrente de todos os picos (voltamograma 2 da Figura 14). Este fato ocorreu devido à formação de uma nova camada de filme de 12 molibdofosfato na superfície do eletrodo de pasta de grafite.

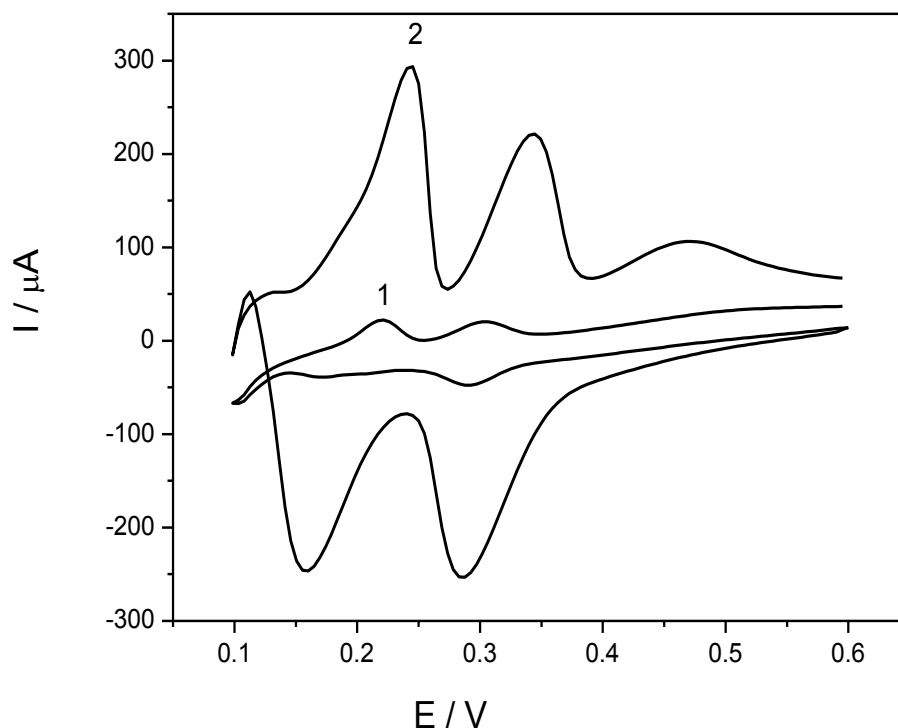


Figura 14: Voltamogramas cíclicos do eletrodo modificado com filme de 12 molibdofosfato nas seguintes soluções: **(1)** solução contendo $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de molibdato de amônio, $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido sulfúrico e 16% (v/v) de acetona. **(2)** solução contendo $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de molibdato de amônio, $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido sulfúrico, 16% (v/v) de acetona e $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de KH_2PO_4 ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

A Figura 15 ilustra um voltamograma cíclico do eletrodo modificado com 12 molibdofosfato em uma solução contendo $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de molibdato de amônio, $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido sulfúrico, 16 % (v/v) de acetona e $7,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de KH_2PO_4 , num intervalo de potencial de 0,6 a 0,1 V com uma velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} , após sete varreduras sucessivas. Através do voltamograma calculou-se a relação $E_{pa} - E_{pc}$ para os picos (I ,IV) e (II , III) e os valores encontrados foram 26 mV e 27 mV respectivamente. Sendo assim, a partir da equação $E_{pa} - E_{pc} = (57,0)$

mV / n, foi possível calcular o número de elétrons envolvidos na redução que foi igual a 2 para cada etapa. Sendo assim verifica-se que as reações de redução envolvida na formação do filme de 12 molibdofosfato são descritas abaixo:

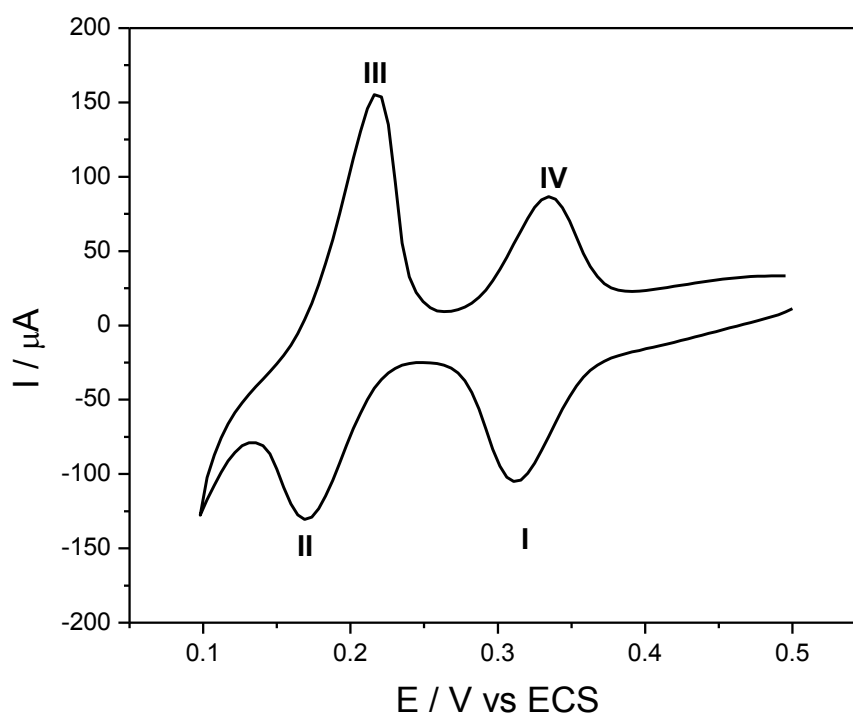
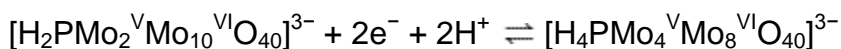
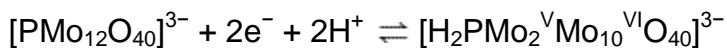


Figura 15 Voltamograma cíclico do eletrodo de pasta de grafite modificado em uma solução contendo $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de molibdato de amônio contendo $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido sulfúrico, 16% (v/v) de acetona e $7,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de KH_2PO_4 num intervalo de potencial de 0,60 a 0,10 V ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

IV. 3. 2 Influência da velocidade de varredura

O estudo da influência da velocidade de varredura foi realizado em uma solução $7,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em fósforo, $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de molibdato de amônio, 4% de acetona e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido sulfúrico utilizando o eletrodo modificado com 12

molibdofosfato. Os voltamogramas cíclicos obtidos para diferentes velocidades de varreduras ($40 - 200 \text{ mV s}^{-1}$) estão ilustrados na Figura 16. A corrente de pico variou linearmente em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para todos os picos (Figura 17), com coeficiente de correlação para os picos I, II, III e IV igual a 0,9991, 0,9986, 0,9987 e 0,9986 respectivamente mostrando que o processo eletródico é controlado por difusão.

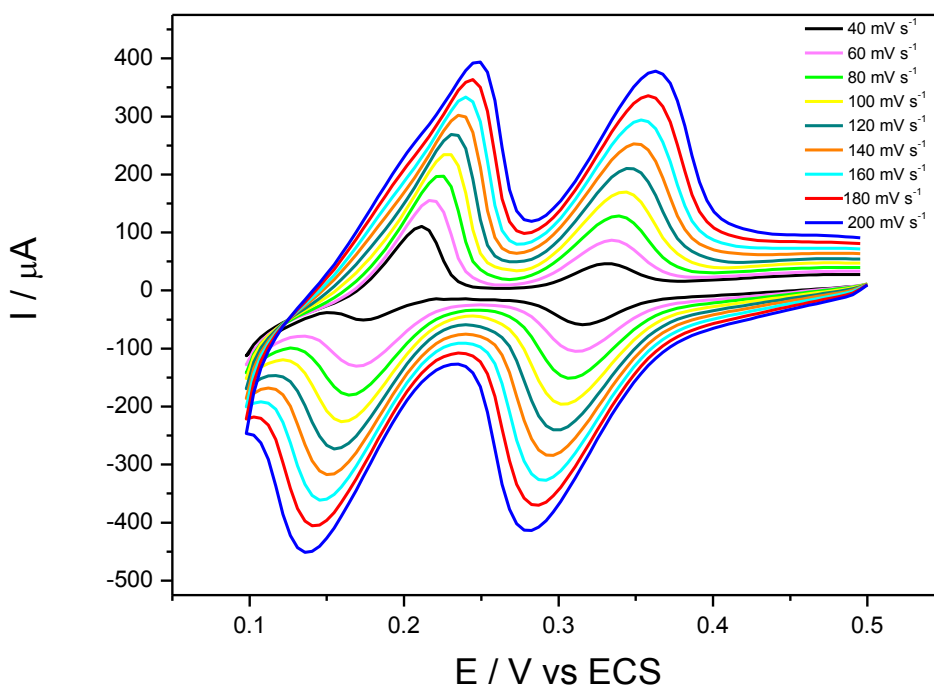


Figura 16: Voltamogramas cíclicos do eletrodo de pasta de grafite modificado com filme de 12 molibdofosfato em uma solução contendo $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de molibdato de amônio, $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido sulfúrico, 16 % (v/v) de acetona e $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de KH_2PO_4 , num intervalo de potencial de 0,60 a 0,10 V.

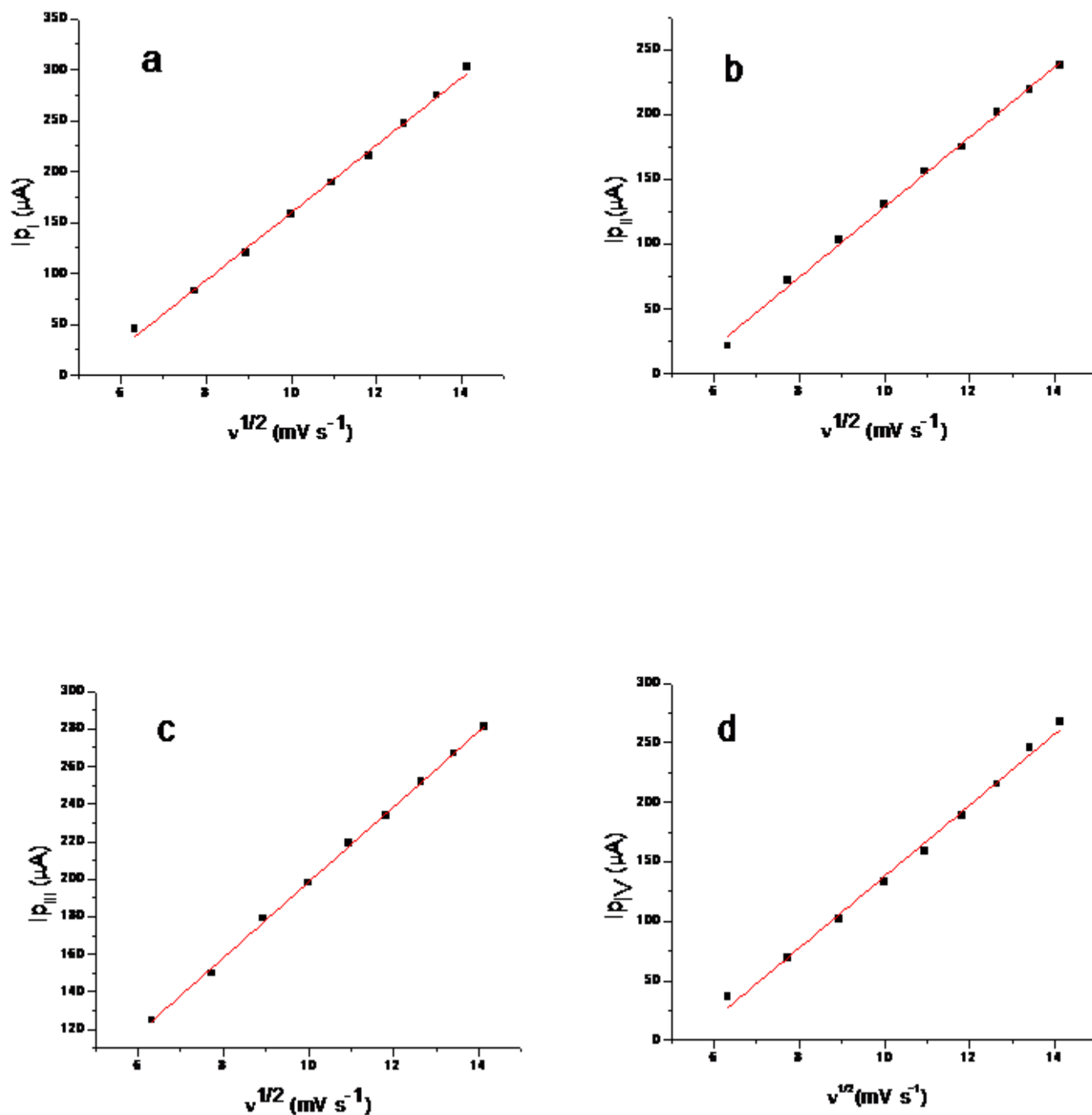


Figura 17: Variação da velocidade de varredura em função da corrente de pico em eletrodo de pasta de grafite modificado eletrodo modificado com filme de 12 molibdofosfato em uma solução contendo $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de molibdato de amônio contendo $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido sulfúrico, 16% (v/v) de acetona e $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de KH_2PO_4 : a) pico I; b) pico II; c) pico III; d) pico IV

IV. 3. 3 Influência da concentração do íon fosfato

Estudos da variação da concentração de fosfato utilizando o eletrodo de pasta de grafite modificado com 12 molibdofosfato feito após 7 ciclos em uma velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} . Todos os picos aumentaram linearmente com o aumento da concentração de fosfato, sendo que o pico (III) apresentou um menor limite de detecção e melhor coeficiente de correlação, sendo assim esse pico foi usado para a determinação de fosfato.

A Figura 18, mostra a curva analítica para o íon fosfato num intervalo linear de concentração de $1,0 \times 10^{-6}$ a $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, cuja equação da reta é igual a $i_p = (5,0 \times 10^{-5} + 3,7 C)$, tendo um coeficiente de correlação de 0,9970 e limite de detecção igual $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

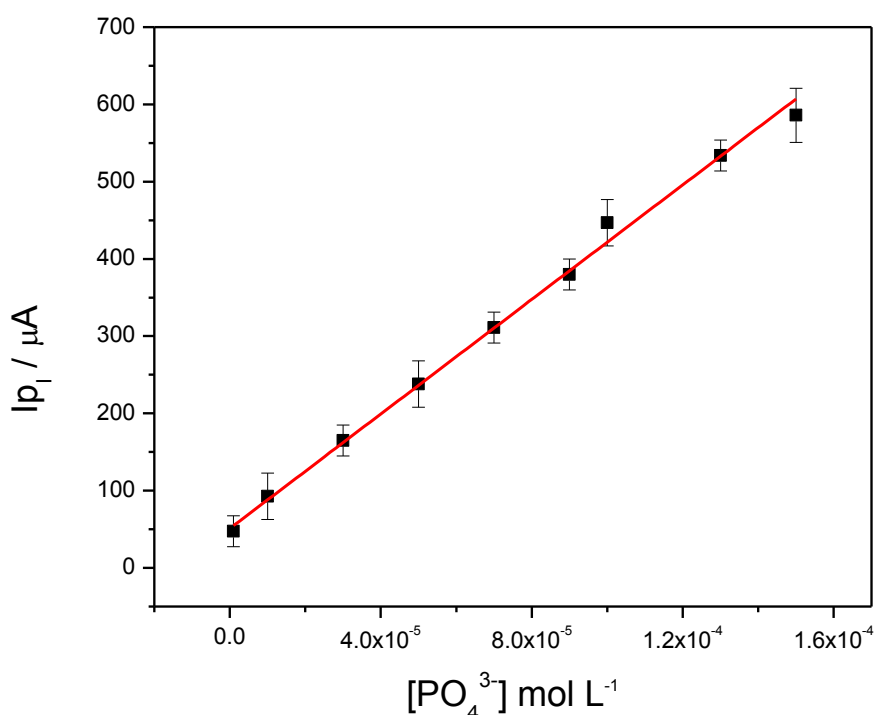


Figura 18: Curva analítica para determinação de fósforo utilizando eletrodo modificado 12 molibdofosfato ($v= 100 \text{ mV s}^{-1}$).

IV. 3. 4 Estudo de interferentes

Segundo Quintana et al ⁽⁶⁶⁾, o maior problema na determinação de fosfato seria a presença de silicato, pois estes formam complexos com o 12 molibdofosfato, similares aos do fosfato, podendo causar uma significativa interferência. No entanto este íon não é problema na determinação de fosfato em biodiesel porque o biodiesel é praticamente isento de silicato.

IV. 3. 5 Determinação de fósforo em amostra real de biodiesel

O íon fosfato foi determinado em uma amostra de biodiesel, fazendo-se primeiramente extração líquido- líquido com ácido sulfúrico 1,0 mol L⁻¹. O ácido sulfúrico além de ser componente essencial para a formação do filme de 12 molibdofosfato na superfície do eletrodo de pasta de grafite e contribuir para a formação de picos bem definidos, foi escolhido como agente extrator porque o fósforo presente no biodiesel é originado dos fosfolipídios oriundos do óleo vegetal utilizado para a obtenção de biodiesel. Estes fosfolipídios em presença de ácido forte libera o fósforo na forma de fosfato, o qual foi determinado utilizando o método proposto.

A determinação voltamétrica foi realizada no extrato aquoso através do método da adição de padrão, utilizando o eletrodo de pasta de grafite modificado com 12 molibdofosfato formado a partir de 7 ciclos completos.

A Figura 19 representa uma curva de adição de padrão, na qual foram feitas 5 adições de solução padrão de fosfato. A curva apresentou um coeficiente de correlação igual a 0,9995 e através da mesma foi possível calcular a concentração de fosfato na amostra de biodiesel de soja que foi igual a $1,6 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ com um desvio padrão relativo de 5%.

O método desenvolvido para determinação de fósforo em biodiesel utilizando eletrodo modificado com 12 molibdofosfato não foi comparado com outra técnica, para verificar a exatidão do método. Sendo assim, realizou-se um teste de

recuperação, ou seja, adicionou-se uma quantidade conhecida de fósforo na amostra de biodiesel e depois foi realizada a determinação com o método proposto e os resultados comparados com o valor adicionado. Após a realização do teste, obteve-se uma recuperação de 99,3%.

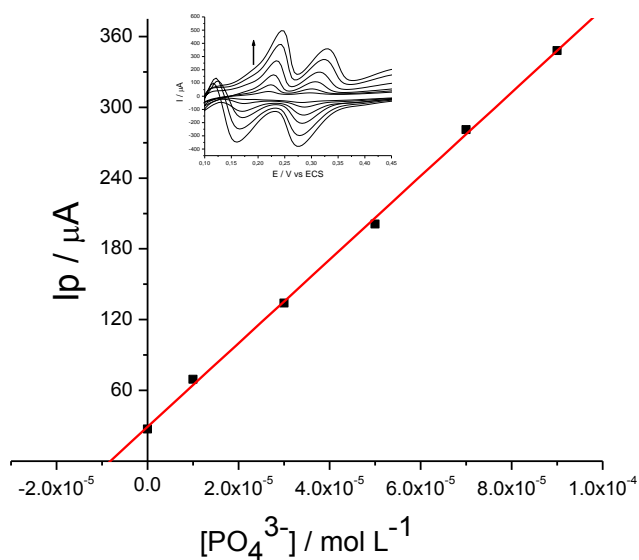


Figura 19: Curva de adição de padrão para determinação de fosfato em biodiesel utilizando eletrodo modificado 12 molibdofosfato ($v= 100 \text{ mV s}^{-1}$).

CAPITULO V

DETERMINAÇÃO DE

FÓSFORO UTILIZANDO

NANOPARTÍCULAS DE

ÓXIDO DE FERRO

V.1 INTRODUÇÃO

O campo da nanociência e nanotecnologia compreende dimensões na ordem de 1 a 100 nm o que possibilita entender, controlar e explorar a matéria em seu momento de origem contribuindo, desta forma, para intervir no processo original e decidir em que etapa de crescimento se presta uma dada estrutura ou sistema em desenvolvimento em função de suas propriedades físicas e químicas.

O emprego de micro e nanomateriais na Eletroquímica ⁽⁸⁶⁾ remonta de longa data. A utilização de eletrodos de discos com dimensões microscópicas na ordem de 100 nm a 10 μm constitui a mais importante fronteira na Eletroquímica moderna. Estes micro e nanodispositivos permitem investigação de processos eletroquímicos em sistemas anteriormente não possíveis, quando de seu estudo utilizando os macro eletrodos. Exemplos de oportunidades únicas, fornecidas por estas micro e nanoestruturas, incluem a possibilidade de estudos eletroquímicos em meio que apresenta alta resistividade, como os solventes orgânicos, soluções com baixos teores de eletrólitos de suporte ou na sua completa ausência, além de permitirem investigação de processos cinéticos que ocorrem em dimensões ultra-microscópicas.

Os óxidos-oxihidróxidos ⁽⁸⁷⁾ são materiais abundantes na natureza e possuem muitas aplicações científicas, participando em numerosos processos industriais e ambientais. Para maior simplicidade, todos esses óxidos-oxihidróxidos serão chamados aqui de “óxidos de ferro”.

Óxidos de ferro possuem diferentes formas cristalinas que lhes conferem uma variedade de propriedades físicas e químicas, dependendo de sua composição química e estrutura do cristal. Entre os mais importantes estão a magnetita (Fe_3O_4) e goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$). A goethita é o óxido de ferro mais abundante e termodinamicamente estável, estando presente em solos e sedimentos de clima frio.

A adsorção de ânions em óxidos de ferro é muito importante para a regulação da concentração de certos ânions em águas naturais. A adsorção de ânions nesses óxidos depende da afinidade, da concentração e do pH. Existem vários artigos na literatura que descrevem a adsorção de ânions em óxidos de ferro ⁽⁸⁸⁻⁹²⁾. Dentre estes podemos citar o desenvolvido por Gao e Mucci ⁽⁹³⁾, que estudaram a adsorção de fósforo e arsenato em goethita em soluções de NaCl 0,7 mol L⁻¹, em um intervalo de pH de 3 a 10. Através destes estudos, eles observaram que a adsorção decresce com o aumento do pH em ambos os casos.

Diversos estudos eletroquímicos também foram realizados com o objetivo entender o comportamento desses óxidos de ferro em superfícies de eletrodos ⁽⁹⁴⁻⁹⁷⁾. Dentre esses estudos, podemos citar Fang et al que utilizou um eletrodo de ouro modificado com nanopartículas de Fe₃O₄ para aplicação como sensor voltamétrico de dopamina ⁽⁹⁵⁾.

V. 2 PARTE EXPERIMENTAL

V. 2. 1 Instrumentação

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato EGG PAR (Princeton Applied Research), utilizando uma célula convencional de 25 mL contendo três eletrodos, sendo o de trabalho uma placa de níquel de área igual a 9,24 cm², um fio de platina como eletrodo auxiliar e como eletrodo de referência um eletrodo de calomelano saturado da Analion.

V. 2. 2 Reagentes e Soluções

A solução de Fe(NO₃)₃ · 9H₂O foi preparada dissolvendo-se 40,4 g do mesmo (Fluka) em um béquer contendo 350 mL de água deionizada e em seguida a solução foi transferida para um balão de 500 mL onde foi adicionada água deionizada até completar o menisco.

Para o preparo da solução de bicarbonato de sódio $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ dissolveu-se $9,96 \text{ g}$ de NaHCO_3 (Fisher) em um béquer contendo 200 mL de água deionizada, em seguida a solução foi transferida para um balão de 500 mL onde o menisco foi completado com água deionizada.

A solução de NaH_2PO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ foi preparada dissolvendo-se $0,69 \text{ g}$ (Fluka) do mesmo em um béquer contendo 15 mL de água deionizada. Em seguida esta solução foi transferida para um balão de 25 mL e o menisco completado com água deionizada.

Para o preparo da solução de NaNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ dissolveu-se $0,212 \text{ g}$ de NaNO_3 (Fisher) em um béquer contendo 15 mL de água deionizada, em seguida a solução foi transferida para um balão de 25 mL onde o menisco foi completado com água deionizada.

O mesmo procedimento foi seguido para o preparo de soluções de Na_2SO_4 (Fluka), $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Fluka) e NaCl (Fluka) $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, no qual as massas de reagentes dissolvidas em 15 mL de água deionizada foram $0,355 \text{ g}$, $0,351 \text{ g}$ e $0,146 \text{ g}$ respectivamente. Posteriormente, cada uma das soluções destes sais foram transferidas para um balão volumétrico de 25 mL e os volumes completados com água deionizada até o menisco.

V. 2. 3 Procedimento Experimental

Para a preparação da solução sol gel, inicialmente dissolveu-se $40,4 \text{ g}$ de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em 500 mL de água deionizada. Esta solução foi colocada em um frasco erlenmeyer, e titulada com 500 mL de bicarbonato de sódio $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ com uma velocidade de gotejamento de 3 mL min^{-1} . Após a titulação, manteve-se a agitação por mais 2 horas.

Após a agitação a solução foi colocada em duas garrafas de teflon de 500 mL e introduzida no forno de microondas, a solução foi aquecida por 45 segundos e em seguida retirada para uma breve agitação com uma espátula, após a agitação a

solução foi novamente colocada no forno de microondas e o procedimento repetido a cada 45 segundos, até que se iniciasse o borbulhamento da solução.

Após esse processo de aquecimento, as garrafas de teflon contendo a solução sol gel, foram imersas em banho de gelo até atingir a temperatura ambiente.

Para o processo de diálise, a solução sol gel foi colocada em bolsas de membrana molecular porosa com capacidade para 250 mL de solução e fechada com prendedores. Foram adicionados 200 mL de solução sol gel em cada bolsa, pois o volume aumenta após o processo de diálise. Essas bolsas foram colocadas em um recipiente contendo 16,00 L de água deionizada em pH = 4,0 ajustado com ácido nítrico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, mantidos sob agitação constante por 20 horas.

Após esse processo a solução sol gel foi removida das bolsas e colocada em um único frasco para a realização do processo de concentração, o qual ocorreu utilizando o equipamento Spectrum com uma coluna de 100 kD. A solução foi concentrada até que seu volume diminuiu-se em torno de 5 vezes (cerca de 200 mL).

V. 2. 4 Modificação do Eletrodo com óxido de ferro

Como eletrodo de trabalho foi utilizada uma placa de níquel de $9,24 \text{ cm}^2$ de área. Primeiramente, a placa de níquel foi lixada, em seguida lavada com água deionizada e após, imersa em uma solução de hidróxido de sódio $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ por 15 minutos e foi enxaguada com água deionizada.

Após o processo de limpeza, o eletrodo de níquel foi modificado utilizando a técnica de dip-coating na solução sol gel. Após o processo de dip-coating deixou-se o eletrodo secar à temperatura ambiente e em seguida o mesmo foi colocado em um forno e aquecido a $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas para sinterizar o óxido formado.

V. 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

V. 3. 1 Influência do íon fosfato

A Figura 21 A representa um voltamograma cíclico do eletrodo de níquel modificado com nanopartículas de óxido de ferro em água deionizada e a Figura 1 B em uma solução contendo NaH_2PO_4 $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, com uma velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} , num intervalo de potencial de $-0,45$ a $0,80 \text{ V}$. No voltamograma cíclico mostrado na Figura 20 A, verifica-se a ausência de picos de oxidação e redução, no entanto, ao analisar a Figura 20 B é possível observar que o sistema apresenta um pico anódico em $-0,05 \text{ V}$. Esse pico anódico ocorre porque o Fe (III) da goetita (FeOOH) é reduzido a Fe (II) ao se aplicar um potencial negativo e reoxidado a Fe(III) durante a varredura anódica com adsorção de íons fosfato provenientes da solução.

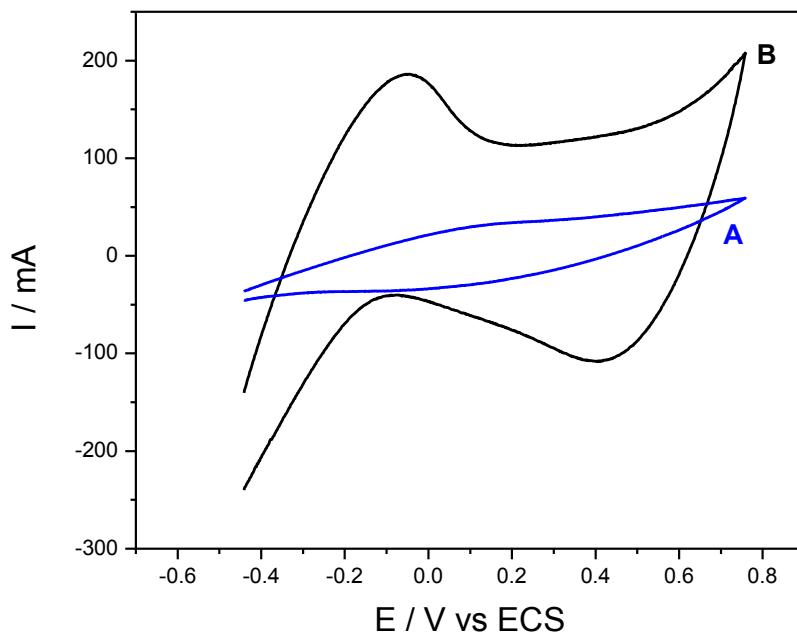


Figura 20: Voltamogramas cíclicos do eletrodo de níquel modificado com nanopartículas de óxido de ferro em água deionizada (A) e em solução de NaH_2PO_4 $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (B) ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

Sabendo se que o ferro necessita ser reduzido e depois reoxidado para que se possa observar o pico de oxidação, aumentou-se o intervalo de potencial (Figura 21), ou seja, na Figura 21 A o intervalo de potencial foi de $-0,20 \text{ V}$ a $1,0 \text{ V}$ e no voltamograma cíclico representado pela Figura 21 B, aumentou-se o intervalo de potencial começando a varredura em $-0,50 \text{ V}$. Ao se alterar o intervalo de potencial, verificou-se um aumento significativo da corrente de pico (Figura 21 B), pois quanto mais negativo o potencial maior será a quantidade de ferro (goethita) reduzido e conseqüentemente maior o pico de oxidação que corresponde à reoxidação do ferro reduzido na varredura catódica.

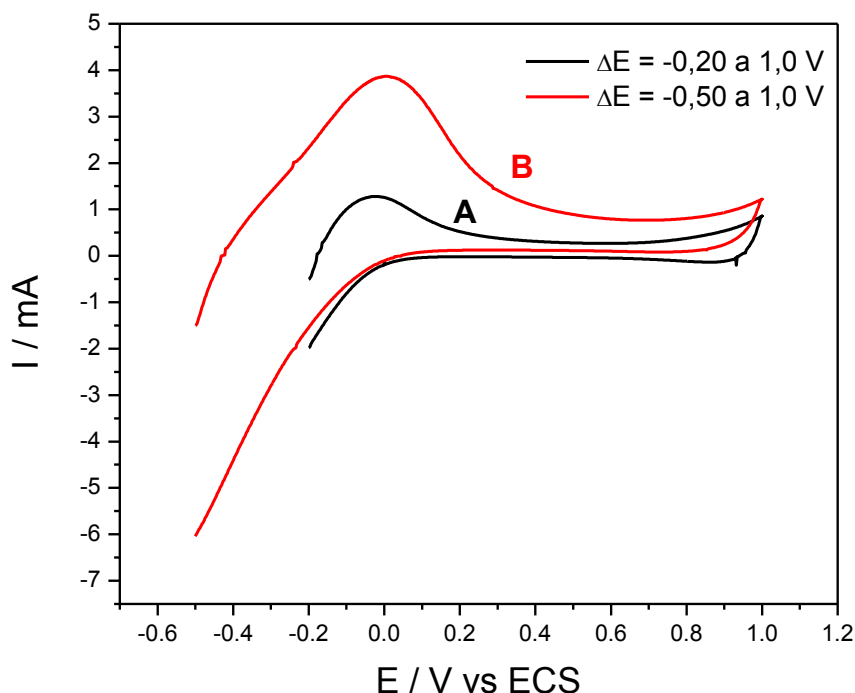
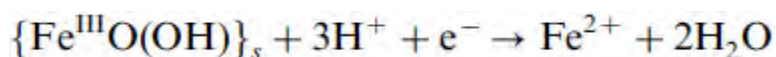


Figura 21: Voltamograma cíclico do eletrodo de níquel modificado com nanopartículas de óxido de ferro em solução de NaH_2PO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, em um intervalo de potencial de $-0,20$ a $1,0 \text{ V}$ em A e intervalo de potencial de $-0,50$ a $1,0 \text{ V}$ em B, ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

Para avaliar a influência do potencial aplicado, realizaram-se outros experimentos aumentando o intervalo de potencial, ou seja, começando a varredura em potenciais mais negativos e observou-se um grande aumento da corrente de pico (Figura 22 B), comparando o resultado obtido com o voltamograma cíclico cujo intervalo de potencial iniciou-se em $-0,50 \text{ V}$ (Figura 22 A). Podemos concluir que quanto mais negativo o potencial aplicado, maior será o pico de oxidação, mas ao iniciar-se a varredura de potencial em valores mais negativos que $-0,80 \text{ V}$, o eletrodo modificado perde sua coloração, ou seja, ocorre remoção das nanopartículas de goethita da superfície do eletrodo de níquel. Isto ocorreu porque toda a goethita foi reduzida a Fe (II) de acordo com a reação abaixo:



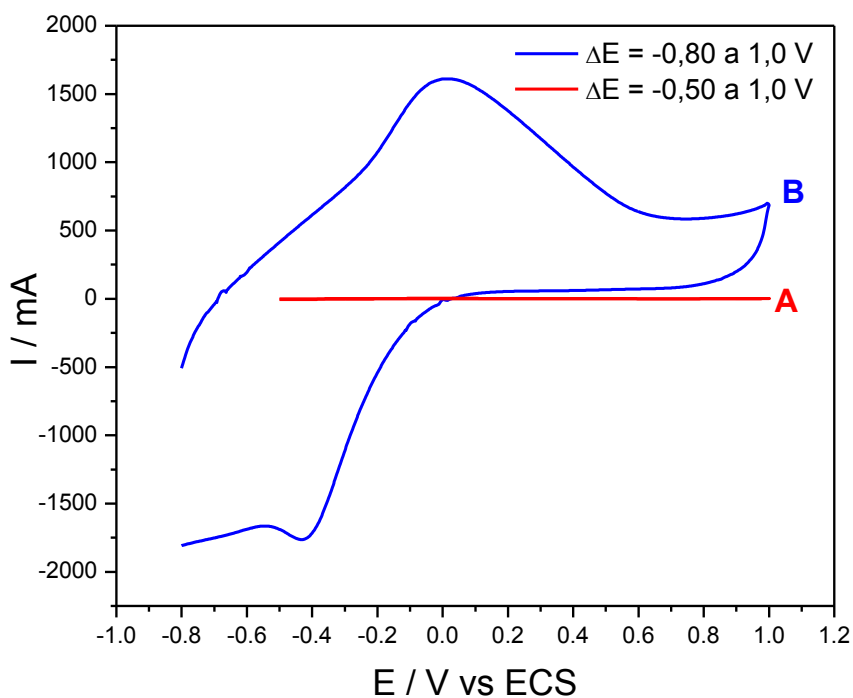


Figura 22: Voltamograma cíclico do eletrodo de níquel modificado com nanopartículas de óxido de ferro em solução de NaH_2PO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, em um intervalo de potencial de $-0,20$ a $1,0 \text{ V}$ em A e intervalo de potencial de $-0,50$ a $1,0 \text{ V}$ em B, ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

V. 3. 2 Escolha do eletrólito suporte

Em sistemas eletroquímicos o eletrólito suporte ⁽⁹⁸⁾ é um eletrólito que, adicionado em altas concentrações (cerca de cem vezes maior que a da espécie eletroativa), pode conferir à solução e à interface (do tipo metal-solução) em estudo uma série de propriedades, tais como: manter os coeficientes de atividade das espécies eletroativas praticamente constantes, tornar o número de transporte da espécie eletroativa praticamente igual a zero, diminuir a espessura da dupla camada elétrica, manter o coeficiente de difusão da espécie eletroativa constante e aumentar a condutividade da solução.

O eletrólito suporte deve, em princípio, apresentar as seguintes características: alta solubilidade, alto grau de ionização e ser estável química e eletroquimicamente no solvente a ser empregado. Entenda-se por estabilidade química do eletrólito suporte quando suas espécies químicas não reagirem com outras espécies presentes na solução (eletroativas ou não), enquanto a estabilidade eletroquímica implica em admitir que o eletrólito não seja oxidado nem reduzido eletroliticamente em toda a faixa de potencial de interesse a que as interfaces em estudo forem submetidas.

Em meios aquosos são muito empregados, como eletrólito suporte, sais que, além das propriedades acima mencionadas, não apresentem hidrólise significativa e nem formem complexos com os íons em solução. Podem ser citados, em meio aquoso, os percloratos, nitratos e sulfatos de sódio e de potássio. Os cloretos de metais alcalinos podem ser utilizados, mas é preciso lembrar a forte tendência dos íons cloreto em formar complexos com íons metálicos, em particular, os de metais de transição. Em meios aquosos ácidos destacam-se, como eletrólito suporte, os ácidos perclórico, sulfúrico e nítrico, além do ácido clorídrico, com as restrições acima citadas. Em meios aquosos alcalinos dá-se preferência aos hidróxidos de sódio e de potássio. Alguns autores consideram eletrólito suporte um sistema tamponante como, por exemplo, citrato, fosfato, acetato, borato, quando se faz necessário manter constante, além da força iônica, o pH da solução aquosa.

Para selecionar um eletrólito suporte para análise voltamétrica de fósforo utilizando eletrodo modificado com nanopartículas de óxido de ferro, realizaram-se varreduras cíclicas com eletrodo modificado em diferentes soluções de sais. A Figura 23 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo modificado em perclorato de sódio $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, sulfato de sódio $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, cloreto de sódio $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e nitrato de sódio $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ em um intervalo de potencial de $-0,20 \text{ V}$ a $1,0 \text{ V}$ e uma velocidade de varredura igual a 100 mV s^{-1} .

Todos os voltamogramas obtidos para o eletrodo modificado em diferentes soluções de sais apresentaram um pico anódico, evidenciando que nenhum deles poderiam ser utilizados como eletrólito suporte, pois os mesmos poderiam causar uma interferência na determinação de fósforo.

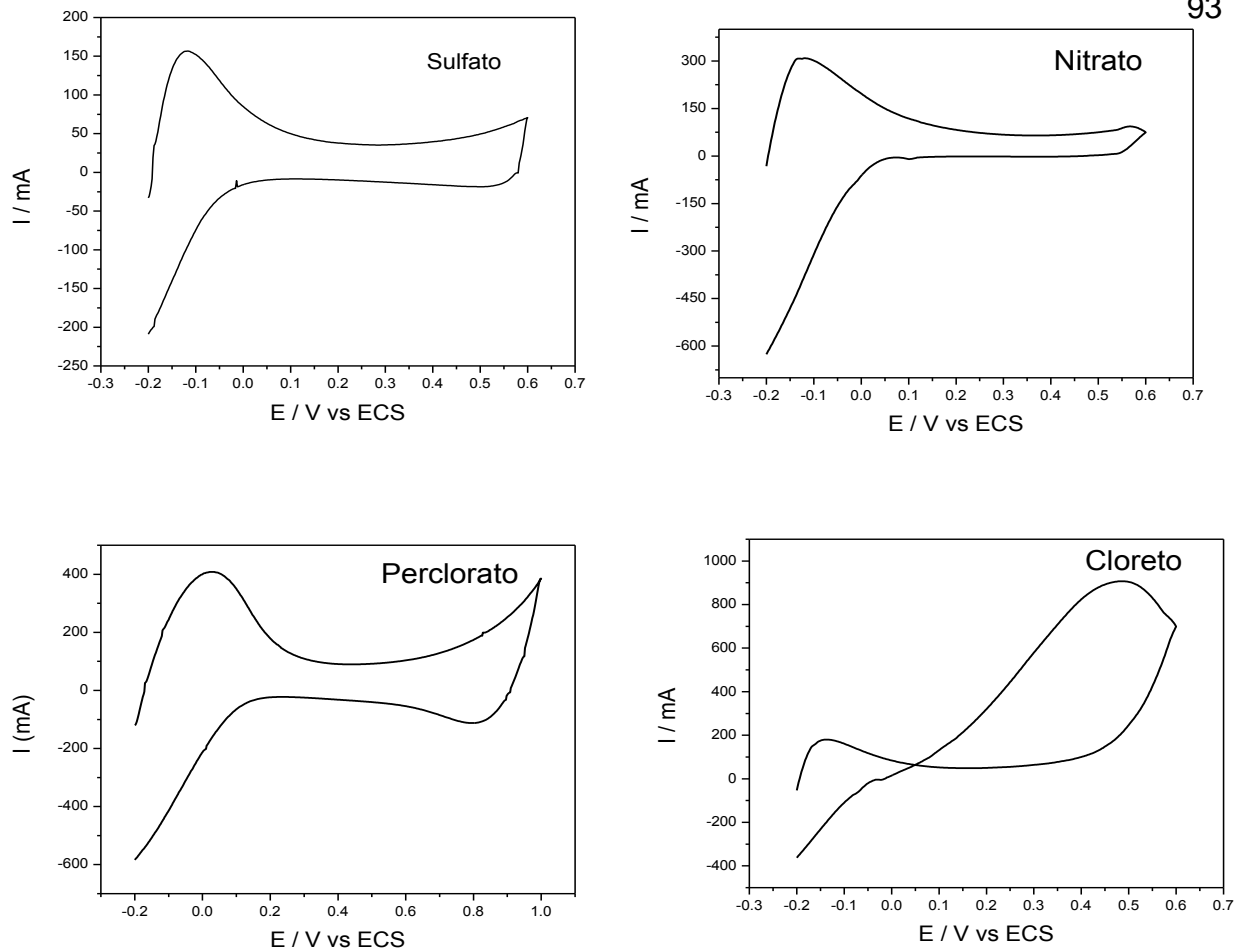


Figura 23: Voltamogramas cíclicos para o eletrodo de níquel modificado com nanopartículas de óxido de ferro, em um soluções de sulfato, nitrato, perclorato e cloreto todos, os ânions na concentração de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, em um intervalo de potencial de $-0,20$ a $1,0 \text{ V}$ ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

Ainda como o objetivo de verificar o grau de interferência dos ânions na análise de potássio, realizou-se um estudo para verificar se na presença de fósforo os sais acima estudados como possíveis eletrólitos suporte apresentam picos no mesmo potencial. O voltamograma cíclico representado pela Figura 24 A representa o eletrodo modificado em uma solução aquosa de fosfato $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, a Figura 24 B mostra o eletrodo modificado em uma solução aquosa contendo somente perclorato $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e o voltamograma (Figura 24 C) mostra o eletrodo modificado em uma solução aquosa contendo perclorato $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e fosfato $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Analisando o voltamograma é possível observar que o eletrodo modificado em solução de fosfato sem a presença de perclorato apresenta um pico em $0,31 \text{ V}$ e na presença de perclorato o potencial de pico é $0,03 \text{ V}$. O mesmo comportamento foi observado ao se utilizar outros ânions como o sulfato, nitrato e

cloreto como eletrólito suporte. Por essa razão não foi possível utilizar nenhum sal como eletrólito suporte, pois como a concentração no eletrólito suporte deve ser em torno de 100 vezes mais concentrado do que o analito, qualquer ânion utilizado provoca um aumento significativo na corrente de pico.

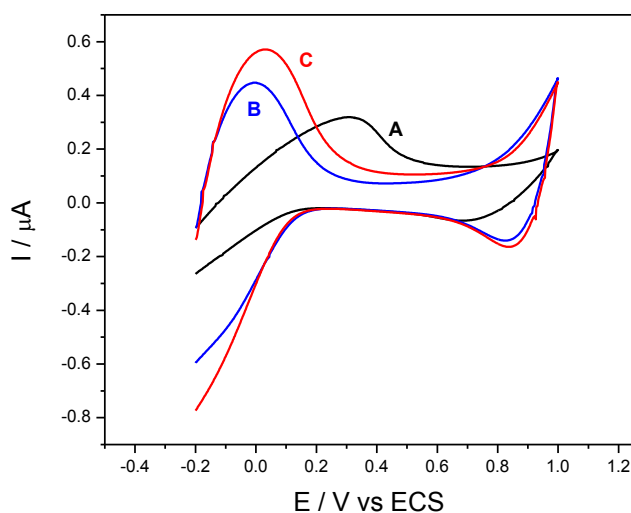


Figura 24: Voltamogramas cíclicos do eletrodo modificado com nanopartículas de óxido de ferro em solução de fósforo $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (A), solução de perclorato $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (B) e em solução de fósforo + perclorato nas concentrações de $1,0 \times 10^{-3}$ e $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ respectivamente (C), em um intervalo de potencial de -0,20 a 1,0 V ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

V. 3. 3 Estudo da estabilidade do eletrodo modificado com nanopartículas de óxido de ferro

Com o objetivo de verificar a estabilidade do eletrodo de níquel modificado com nanopartículas de óxido de ferro, realizaram-se sucessivas varreduras em uma solução $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de fósforo (Figura 25 A). Analisando o voltamograma cíclico obtido, verifica-se que a corrente de pico varia mudando-se o número de ciclos em uma mesma solução de fósforo. O ideal seria que as correntes de pico fossem iguais, independente do número de varreduras sucessivas, pois a concentração de fósforo não foi alterada.

A Figura 25 B, representa o voltamograma cíclico do eletrodo modificado com nanopartículas de óxido de ferro em uma solução de fósforo $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$

utilizando perclorato $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte. Analisando o voltamograma (Figura 25 B), observa-se que a corrente de pico manteve-se praticamente inalterada, conferindo uma maior estabilidade ao eletrodo. No entanto, na prática não é possível utilizar qualquer tipo de ânion como eletrólito suporte devido aos problemas de interferência discutidos anteriormente.

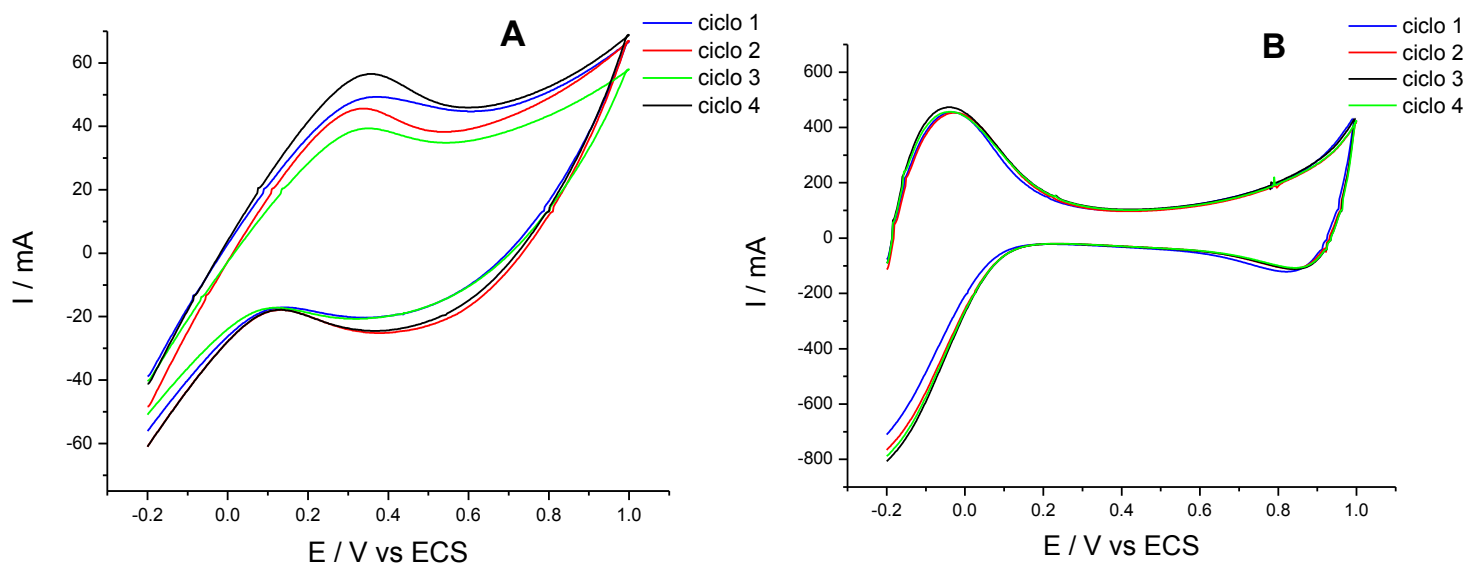


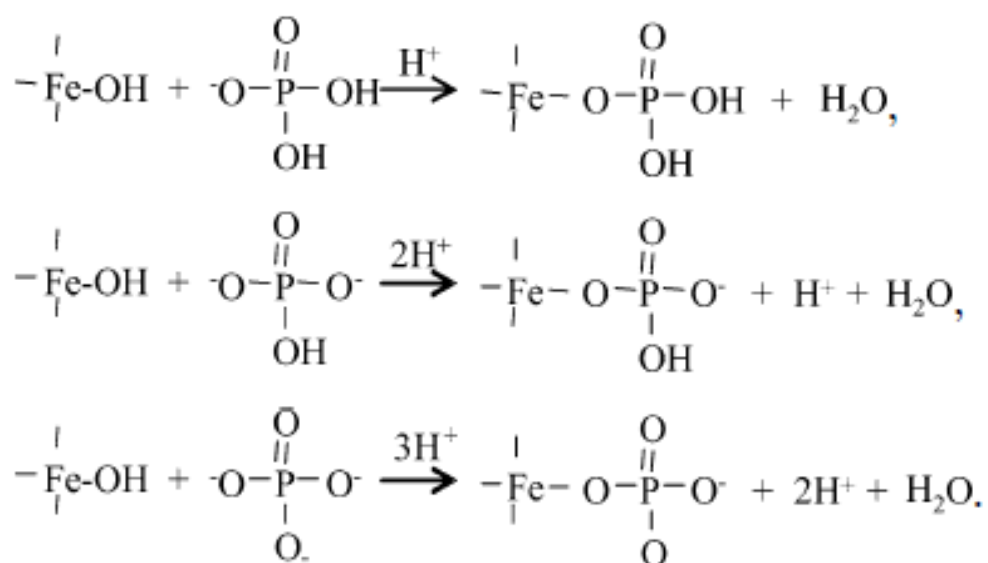
Figura 25: Voltamogramas cíclicos do eletrodo modificado com nanopartículas de óxido de ferro em solução de fósforo $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (A) e solução de fósforo + perclorato nas concentrações de $1,0 \times 10^{-6}$ e $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ respectivamente (B), em um intervalo de potencial de -0,20 a 1,0 V ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

V. 3. 4 Influência da variação de pH

O estudo da variação do pH realizado é mostrado na Figura 26, verifica-se que os maiores valores de corrente ocorrem entre os valores de pH 4,0 e 5,5. Isso acontece porque em valores de pH levemente ácidos ocorre a geração de cargas positivas na superfície do óxido de ferro devido ao processo de protonação, (esquema 5) propiciando uma maior adsorção de íons fosfatos. Mas em altas concentrações de íon hidrônio (baixos valores de pH) pode ocorrer dissolução do óxido de ferro.

Já em valores de pH maiores do que 5,5 a corrente de pico sofre um decréscimo porque há um aumento na quantidade de cargas negativas na superfície do eletrodo modificado e conseqüentemente uma diminuição na adsorção de íons fosfato.

O pH das soluções foi ajustado utilizando ácido clorídrico 0,10 mol L⁻¹ e NaOH 0,10 mol L⁻¹. Como as medidas voltamétricas foram realizadas sem a utilização de eletrólito suporte devido a problemas de interferência, verificou-se que ao adicionar pequenas quantidades de ácido clorídrico 0,10 mol L⁻¹ para o ajuste do pH, o mesmo ocasiona um pequeno acréscimo na corrente de pico devido a presença dos íons cloretos.



Esquema 5: Mecanismo de adsorção do fósforo em goethita.

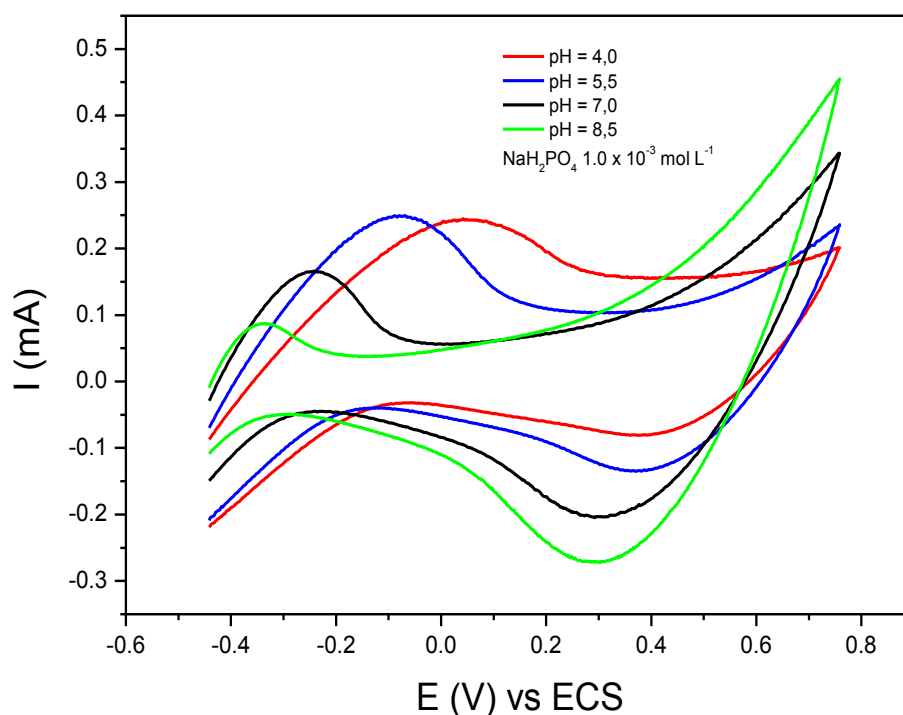


Figura 26: Voltamogramas cíclicos do eletrodo de níquel modificado com nanopartículas de óxido de ferro em uma solução de NaH_2PO_4 $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes valores de pH.

V. 3. 5 Influência da velocidade de varredura para o fósforo

O estudo da influência da velocidade de varredura foi realizado em uma solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de NaH_2PO_4 , utilizando o eletrodo de níquel modificado com nanopartículas de óxido de ferro. A Figura 27 mostra os voltamogramas cíclicos do eletrodo modificado com nanopartículas de óxido de ferro em uma solução de fosfato $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes velocidades de varreduras ($20 - 120 \text{ mV s}^{-1}$). Analisando a Figura 28, verifica-se que a corrente de pico variou linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura, o que caracteriza um processo controlado por difusão.

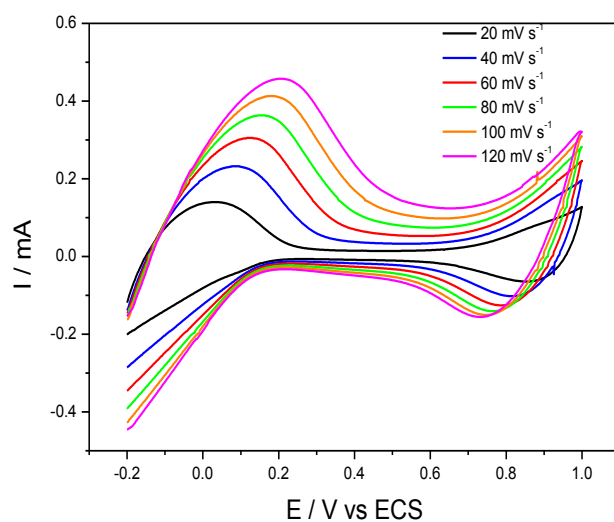


Figura 27: Voltamogramas cíclicos do eletrodo de níquel modificado com nanopartículas de óxido de ferro em uma solução de NaH_2PO_4 $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes velocidades de varredura.

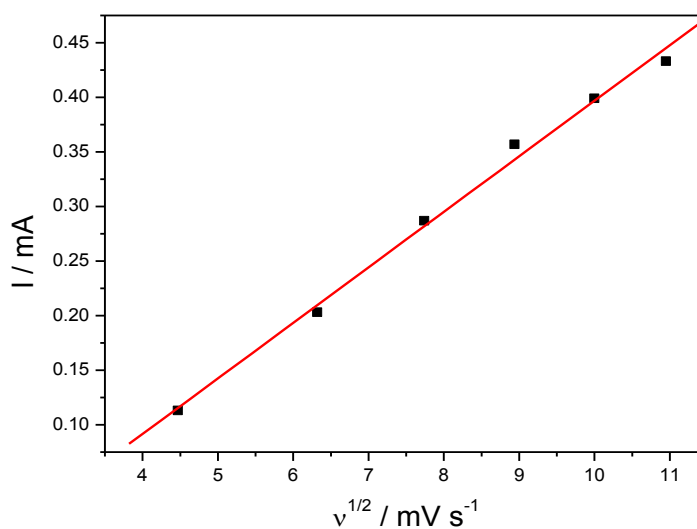


Figura 28: Variação da velocidade de varredura em função da corrente de pico em eletrodo modificado com nanopartículas de óxido de ferro em uma solução de NaH_2PO_4 $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

V. 3. 6 Estudo da concentração

Os estudos da variação da concentração de fosfato utilizando o eletrodo de níquel modificado com nanopartículas de óxido de ferro, foi realizado em um intervalo de concentração de $4,0 \times 10^{-5}$ a $1,2 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ com velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹ em um intervalo de -0,20 V a 0,80 V, sem a utilização de eletrólito suporte, ou seja, o fósforo foi adicionado em água deionizada.

A Figura 29 mostra que os voltamogramas cíclicos apresentam alta corrente capacitiva, com picos mal definidos, dificultando o cálculo das correntes de pico. De acordo com a Figura 29, verifica-se também que houve um aumento não linear da corrente de pico em função da concentração de fósforo. Esses experimentos foram realizados inúmeras vezes e todos os voltamogramas apresentaram resultados semelhantes, as correntes de pico aumentaram não linearmente com o aumento da concentração e em alguns casos ocorreu decréscimo da corrente de pico, ao invés de aumentar com a concentração. Essas constatações podem ser explicadas pelo fato de trabalhar-se em meio sem eletrólito suporte, o que ocasiona correntes capacitivas altas, e também ao fato de que o óxido de ferro é reduzido a Fe (II) durante a varredura catódica, sendo assim, pode ocorrer gradativa destruição do eletrodo devido à redução do modificador. Isto pode ser comprovado, pois o eletrodo modificado perdeu gradualmente sua coloração características e as correntes de picos para uma mesma solução decaiu após esse eletrodo ser utilizado inúmeras vezes.

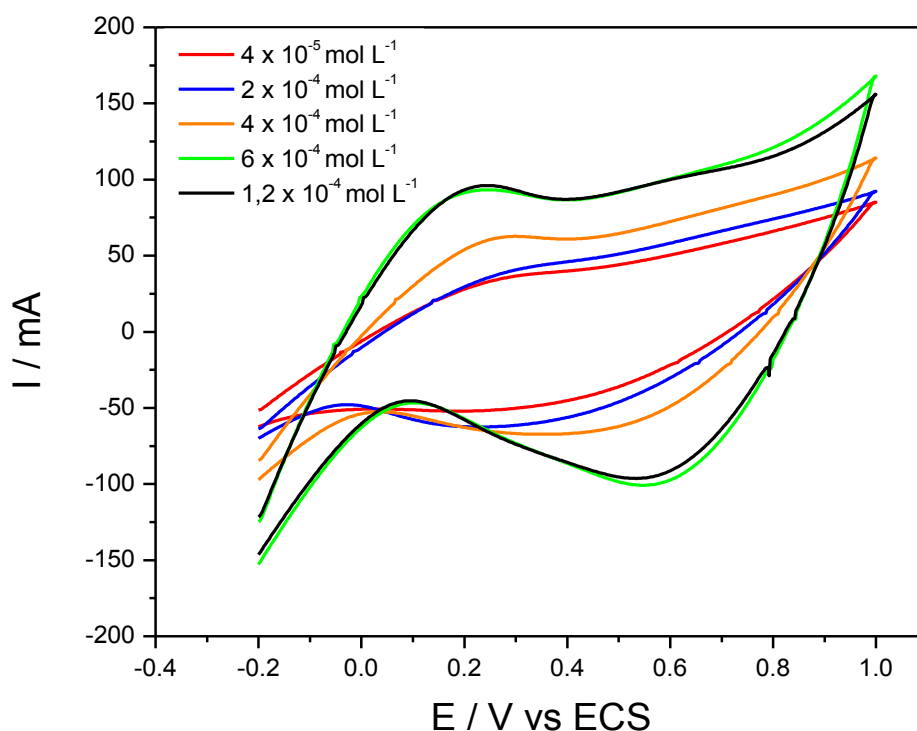


Figura 29: Voltamogramas cíclicos do eletrodo modificado com nanopartículas de óxido de ferro em soluções de fósforo com diferentes concentrações, em um intervalo de potencial de -0,20 a 1,0 V ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

A Figura 30 representa voltamogramas cíclicos obtidos para diferentes concentrações de fósforo, em presença de sulfato $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Na presença de sulfato como eletrólito, mesmo que em uma concentração abaixo do ideal para um eletrólito suporte que deve ser 100 vezes mais concentrado que o analito, observou-se uma maior estabilidade e picos mais definidos. Contudo, apesar da corrente de pico aumentar com a adição de fósforo (Figura 30) não é possível obter parâmetros como a sensibilidade amperométrica, limite de detecção e intervalo linear com um certo grau de confiabilidade, pois o valor da corrente de pico é um somatório entre

os valores da corrente resultante do fósforo adicionado e do ânion proveniente do eletrólito, além do mais o eletrodo possui baixa repetitividade.

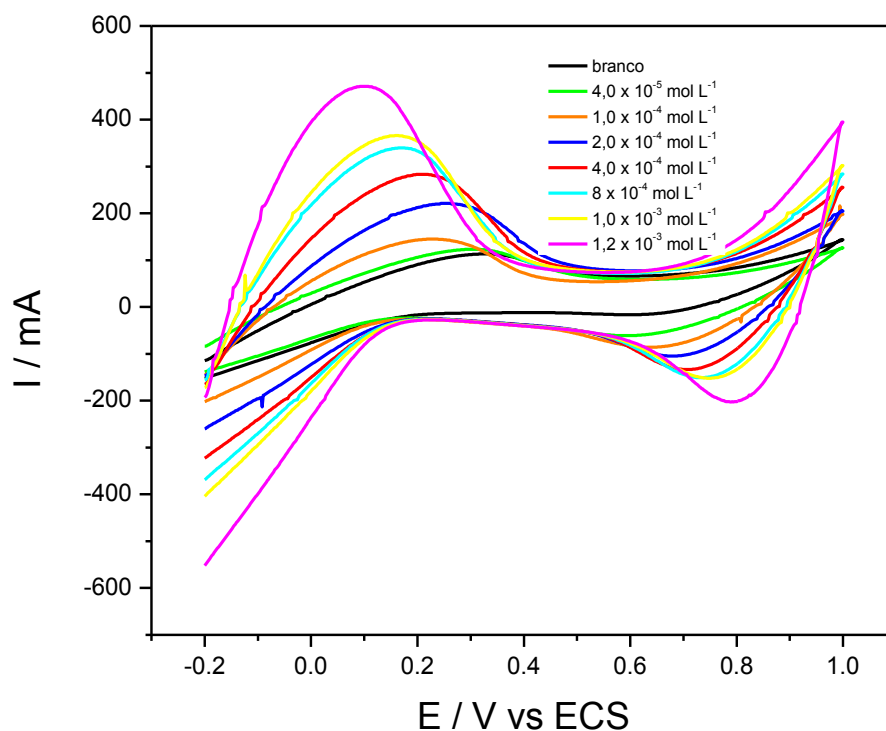


Figura 30: Voltamogramas cíclicos do eletrodo modificado com nanopartículas de óxido de ferro em soluções de fósforo com diferentes concentrações, em presença de sulfato $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em um intervalo de potencial de $-0,20$ a $1,0 \text{ V}$ ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

V. 3. 7 Aplicação em amostra de biodiesel

Apesar dos problemas descritos anteriormente para obtenção de uma curva analítica para o fósforo, tentou-se aplicar o eletrodo modificado em uma amostra de biodiesel para determinação de fosfato. Primeiramente o eletrodo modificado foi inserido diretamente em biodiesel de soja e realizou-se uma varredura cíclica em um intervalo de potencial de $-0,20 \text{ V}$ a $0,80 \text{ V}$, com uma velocidade de 100 mV s^{-1} . Ao

realizar-se este experimento, não foi possível obter um voltamograma cíclico, pois foram observados somente ruídos, provavelmente devido à baixa condutividade do biodiesel.

Para aumentar a condutividade da solução e eliminar os ruídos, adicionou-se álcool etílico na amostra de biodiesel de soja na proporção 1:1. Analisando a Figura 31 verifica-se ausência de picos, este fato pode ter ocorrido devido à ausência de fósforo na amostra de biodiesel, ou porque o eletrodo não é capaz de detectar o fósforo orgânico, visto que a presença de fósforo em biodiesel é proveniente dos fosfolipídios. O ideal seria fazer extração líquido – líquido com ácido sulfúrico para liberar o grupo fosfato presente no fosfolipídio. Como a extração é feita utilizando uma solução de ácido sulfúrico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, não foi possível realizar este procedimento, pois o mesmo ocasiona um grande aumento na corrente de pico, devido a adsorção de sulfato na goethita.

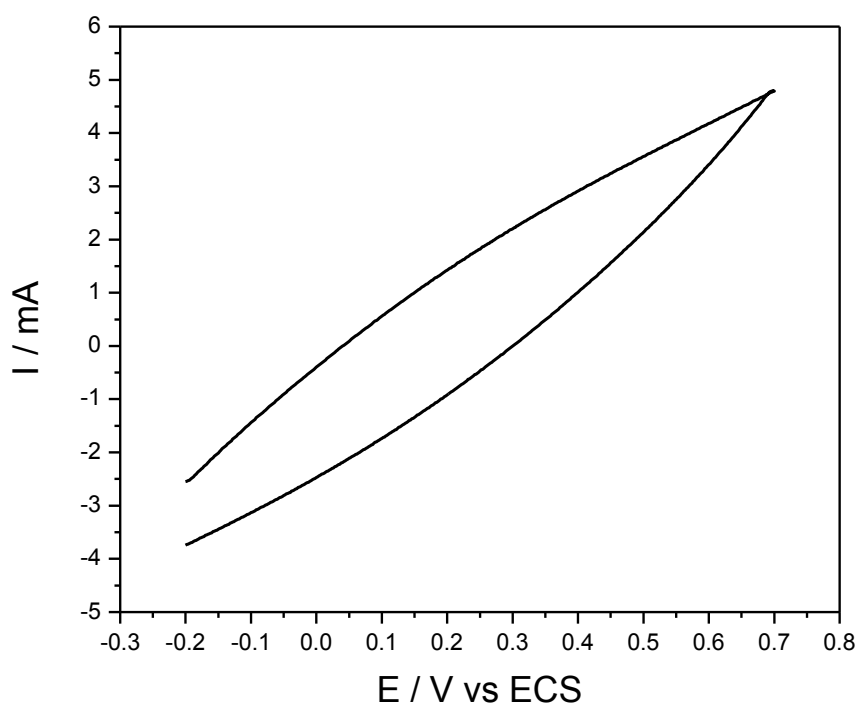


Figura 31: Voltamograma cíclico do eletrodo modificado com nanopartículas de óxido de ferro em uma de biodiesel e álcool na proporção 1:1.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

VI CONCLUSÕES

O presente trabalho mostrou uma metodologia eletroanalítica para determinação de potássio e fósforo em biodiesel.

Os íons potássio foram determinados utilizando a técnica de potenciometria direta com eletrodo quimicamente modificado com hexacianoferrato de níquel em amostra de biodiesel de soja. Os filmes de hexacianoferrato de níquel são estáveis e mostram resultados reprodutíveis e com baixos valores de desvios.

O estudo da variação da concentração de potássio em função do potencial mostrou que o intervalo linear ocorre num intervalo de concentração de $4,0 \times 10^{-5}$ – $1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹, cujo coeficiente angular da reta é 55,2 e um limite de detecção de $1,9 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹.

O eletrodo modificado com hexacianoferrato possui boa seletividade ao potássio, visto que os coeficientes de seletividade calculados mostraram a preferência ao potássio em relação aos demais cátions estudados, isto ocorre devido à estrutura cúbica dos hexacianoferratos que só permite a passagem de cátions com pequeno raio de hidratação.

A concentração de potássio encontrada na amostra de biodiesel de soja foi 0,96 mg kg⁻¹. Esse valor se encontra abaixo do limite máximo estabelecido pela ANP que é de 5 mg kg⁻¹ para sódio + potássio. O método proposto foi comparado com fotometria de chama e apresentou resultados semelhantes, no entanto o método potenciométrico apresenta a vantagem de ser de fácil operação e baixo custo.

O fósforo foi determinado em biodiesel por voltametria cíclica utilizando eletrodo modificado com 12 molibdofosfato. Uma das maiores vantagens em se usar esse método é sua seletividade, pois somente os silicatos formam complexos semelhantes ao do fósforo com o 12 molibdofosfato. O método proposto apresentou um limite de detecção igual a $1,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ e a concentração de fósforo encontrada na amostra foi igual a $1,6 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ com um desvio padrão relativo de 5%. Como o método não foi comparado com outra técnica, realizou-se um teste de

recuperação, ou seja adicionou-se uma quantidade conhecida de fósforo na amostra de biodiesel e obteve-se uma recuperação de 99,3%.

O eletrodo modificado com nanopartículas de óxido de ferro foi utilizado para determinação voltamétrica de fósforo em biodiesel. O óxido de ferro formado na superfície do eletrodo foi a goethita, mas apesar do ferro adsorver na superfície da goethita, não foi possível obter resultados satisfatórios utilizando este tipo de eletrodo, e nem o uso de eletrólito suporte, devido a interferência dos ânions em geral, o que ocasionou correntes capacitivas altas. Outro problema encontrado foi em relação à repetitividade, pois em baixas concentrações de fósforo a corrente de pico varia para uma mesma concentração e muitas vezes não se observa o aumento da mesma quando são adicionadas pequenas quantidades de fósforo em solução. Portanto, não foi possível determinar fósforo em biodiesel utilizando eletrodo modificado com nanopartículas de óxido de ferro, utilizando a técnica de voltametria cíclica, primeiramente porque não foi possível a construção de uma curva analítica e também porque se observa ausência de picos quando o eletrodo é submetido a varredura cíclica em biodiesel.

Sendo assim, os métodos propostos para a determinação de fósforo e potássio em biodiesel utilizando os eletrodos modificados com hexacianoferrato de níquel para potássio e 12 molibdofosfato para fósforo mostraram se satisfatórios, com a vantagem de serem de baixo custo e também seletivos ao analito.

REFERÊNCIAS

- 1 OLIVEIRA, F. C. C. Biodiesel: possibilidades e desafios. **Química Nova na Escola**, v. 28, 2008. Disponível em: < <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc28/02-QS-1707.pdf> >. Acesso em: 13 maio 2009.
- 2 LEITE, R. C. C.; LEAL, M. R. G. L. V. O bicomcombustível no Brasil. **Novos Estudos**, v. 78, n. 1, p. 15-21, 2007.
- 3 COSTA NETO, P. R. et al. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 531-537, 2000.
- 4 GERIS, R. et al. Biodiesel de soja – Reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1369-1373, 2007.
- 5 SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. 70^o Aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 2068-2071, 2007.
- 6 GOLDEMBERG, J. et al. Ethanol learning curve-the brazilian experience. **Biomass and Bioenergy**, v. 26, n. 3, p. 301-304, 2004.
- 7 Biodiesel br. **Biodiesel no Brasil**. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/brasil/biodiesel-brasil.htm>>. Acesso em: 12 maio 2009.
- 8 Agência Nacional do Petróleo e o Biodiesel. **Biodiesel**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel.asp>>. Acesso em: 12 maio 2009.
- 9 SILVA, P. R. F.; FREITAS, T. F. S. de. Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível. **Ciência Rural**, v. 38, n. 3, p. 843-851, 2008.
- 10 OLIVEIRA, F. C. C. **Modelos de calibração multivariada associados à espectroscopia vibracional para análise de mistura diesel – óleos vegetais**. 2006. 120 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2006.

11 FONTOURA, L. A. M. A química, os processos de obtenção e as especificações do biodiesel. **Revista Analytica**, v. 33, 2008. Disponível em: <http://www.revistaanalytica.com.br/analytica/artigos_pdf/33/art07.pdf>. Acesso em: 12 maio 2009.

12 CADERNO DE ALTOS ESTUDO: biodiesel e inclusão social. Revisão bibliográfica e estado da arte. Disponível em: <http://www.camara.gov.br/internet/infdoc/Publicacoes/html/pdf/Biodiesel03.pdf>>. Acesso em: 12 maio 2009.

13 União da indústria de cana de açúcar. **Produção de etanol no Brasil**. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/dadosCotacao/estatistica/>>. Acesso em: 12 maio 2009.

14 SUAREZ, P. A. Z. et al. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 667-676, 2007.

15 Agência Nacional do Petróleo, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS. **Biodiesel**: especificações. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/mar%C3%A7o/ranp%207%20-%202008.xml?f=templates\\$fn=document-frame.htm\\$3.0\\$q=\\$x=\\$nc=6637](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/mar%C3%A7o/ranp%207%20-%202008.xml?f=templates$fn=document-frame.htm$3.0$q=$x=$nc=6637)>. Acesso em: 19 maio 2009.

16 MITTELBAACH, M. Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: specifications and quality control of biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 56, n. 1, p. 7-11, 1996.

17 EDLUND, M.; VISSER, H.; HEITLAND, P. Analysis of biodiesel by argon–oxygen mixed-gas inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 17, n. 3, p. 232-235, 2002.

18 SANTOS, E. 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**, v. 22, n. 10, p. 1300-1303, 2007.

19 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**, v. 74, p. 1378-1384, 2008.

20 OLIVEIRA, A. P. et al. Determination of sodium in biodiesel by flame atomic emission spectrometry using dry decomposition for the sample preparation. **Fuel**, v. 88, n. 4, p. 764-766, 2009.

21 MANNY, A. The determination of phosphorus sulfur, sodium, potassium, calcium, and magnesium in biodiesel. **Spectroscopy**, v. 47, 2008. Disponível em: < <http://spectroscopyonline.findanalytichem.com/spectroscopy/ICP-MS/The-Determination-of-Phosphorus-Sulfur-Sodium-Pota/ArticleStandard/Article/detail/557696>>. Acesso em: 19 maio 2009.

22 NOWKA, R. Determination of alkali metal elements in biodiesel using flame atomic emission spectrometry: a real alternative to ICP-OES. **Labor-Fachzeitschrift**, v. 47, n. 5, p. 518-520, 2003.

23 WU, M. X.; WANG, J.; XUAN, H. Spectrophotometric determination of microamounts of phosphorus in biodiesel fuels by phospho-molybdenum blue. **Jiangsu Gongye Xueyuan Xuebao**, v. 16, n. 2, p. 23-25, 2004.

24 ADAMCZYK, D.; CYGANISKI, A. Thermogravimetric method for simultaneous determination of potassium and ammonium by thermal decomposition of nitritocobaltates(III) of alkali metals. **Chemia Analityczna**, v. 49, n. 3, p. 17-326, 2004.

25 LI, Y. H.; VANSICKLE, H. Evaluation of matrix effects and mathematical correction for the accurate determination of potassium in environmental water samples by axially viewed ICP-OES. **Atomic Spectroscopy**, v. 25, n. 1, p. 21-29, 2004.

26 VICENTE, S. et al. Exploitation of tandem streams for carry-over compensation in flow analysis I. Turbidimetric determination of potassium in fertilizers. **Analytica Chimica Acta**, v. 438, n. 1-2, p. 3-9, 2001.

27 TORRES, J. R. D.; TUBINO, M. Turbidimetric determination of potassium by flow-injection analysis. **Analytical Letters**, v. 27, n. 8, p. 1625-1636, 1994.

28 DVORKIN, V. I. et al. Tetra-15-crown-5-phthalocyaninatocobalt as a reagent for the spectrophotometric determination of potassium and sodium in chloroform-ethanol-water solutions. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 57, n. 6, p. 552-556, 2002.

29 XU, Q. et al. Monolithic ODS-silica gel column for determination of hydrogen, sodium, ammonium and potassium in acid rain by ion chromatography. **Chromatographia**, v. 57, n. 1-2, p. 19-22, 2003.

30 ENGEL, D.; GRABNER, E. W. Copper hexacyanoferrate-modified glassy carbon: a novel type of potassium-selective electrode. **Berichte der Bunsengesellschaft fuer Physikalische Chemie**, v. 89, n. 9, p. 982-986, 1985.

31 BAGKAR, N. et al. Self-assembled films of nickel hexacyanoferrate: electrochemical properties and application in potassium ion sensing. **Thin Solid Films**, v. 497, n. 1-2, p. 259-266, 2006.

32 THOMSEN, K. N.; BALDWIN, R. P. Amperometric detection of nonelectroactive cations in flow systems at a cupric hexacyanoferrate electrode. **Analytical Chemistry**, n. 61, v. 23, p. 2594-2598, 1989.

33 KRISHNAN, V.; XIDIS, A. L.; NEFF, V. D. Prussian blue solid-state films and membranes as potassium ion-selective electrodes. **Analytica Chimica Acta**, v. 239, n. 1, p. 7-12, 1990.

34 HO, K. C.; LIN, C. L. A novel potassium ion sensing based on prussian blue thin films. **Sensor and Actuators, B: Chemical**, v. 76, n. 1-3, p. 512-518, 2001.

35 XU, J. J.; FANG, H. Q.; CHEN, H. Y. The electrochemical characteristics of an inorganic monolayer film modified gold electrode and its molecular recognition of alkali metal cation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 426, n. 1-2, p. 139-143, 1997.

36 KHANDAR, A. et al. Highly selective ion-sensitive electrodes based on dibenzo-crown ethers containing functional groups for the determination of potassium in biological fluids. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 58, n. 2, p. 183-185, 2003.

37 MASCINI, M.; MARRAZZA, G. Improved potentiometric determination of potassium in whole blood and serum with a valinomycin-treated silicone rubber tubular electrode. **Analytica Chimica Acta**, v. 231, n. 1, p. 125-128, 1990.

38 DIAZ, C. et al. Double-membrane ion-selective electrode for the potentiometric determination of potassium. **Microchemistry Journal**, v. 39, n. 3, p. 289-297, 1989.

39 QUAGRAINE, E. K.; GADZEKPO, V. P.Y. Studies of potassium ion-selective electrodes based on salicylaldehyde. **Discovery and Innovation**, v. 10, n. 1-2, p. 41-45, 1998.

40 EGOROV, V. V. et al. Determination of potassium by direct potentiometric titration with the use of a K^+ -ion-selective electrode. **Industrial Laboratory**, v. 55, n. 11, p. 1234-1237, 1989.

41 ARIDA, H. A.; AGLAN, R. F. A solid-state potassium selective electrode based on potassium zinc ferrocyanide ion exchange. **Analytical Letters**, v. 23, n.5, p. 895-907, 2003.

42 EFTEKHARI, A. Silver hexacyanoferrate film directly modified electrode as a potentiometric sensor for potassium ion. **Analytical Letters**, v. 36, n. 2, p. 263-276, 2003.

43 MORTIMER, R. J. et al. Potentiometric determination of potassium cations using a nickel(II) hexacyanoferrate-modified electrode. **Talanta**, v. 49, n. 2, p. 271-275, 1999.

44 PYRASCH, M. et al. Self-assembled films of prussian blue and analogues: optical and electrochemical properties and application as ion-sieving membranes. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 1, p. 245-254, 2003.

45 JIN, W. et al. Self-assembled films of prussian blue and analogues: structure and morphology, elemental composition, film growth, and nanosieving of ions. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 44, p. 12062-12070, 2003.

46 HUANG, H. L. et al. Simultaneous determination of sodium(I) and potassium(I) by adsorption voltammetry. **Chemistry Letters**, v. 26, n. 3, p. 227-228, 1997.

47 STAS, I. E.; NEDYAKINA, I. A.; SHIPUNOV, B. P. Determination of potassium and sodium in nonaqueous solvents by stripping voltammetry in a radio-frequency electromagnetic field. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 58, n. 10, p. 959-964, 2003.

48 MEDICINA, H. L. et al. Determination of phosphate and sulphide in natural waters in the presence of high sulphate concentrations by chromatography under isocratic conditions. **Journal of Chromatography**, v. 739, n. 1-2, p. 207-215, 1996.

49 NAGAI, M.; SUGIYAMA, M.; HORI, T. Sensitive spectrophotometric determination of phosphate using silica – gel collectors. **Analytical Sciences**, v. 20, n. 2, p. 341-344, 2004.

50 SAYED, A. A. Y.; HUSSEIN, Y. Z.; MOHAMMED, M. A. Simultaneous determination of phosphate and silicate by first – derivative spectrophotometry. **Analytical Sciences**, v. 17, n. 12, 1461-1464, 2001.

51 HENIN, O.; BARBIER, B.; BRACK, A. Determination of phosphate and pyrophosphate ions by capillary electrophoresis. **Analytical Biochemistry**, v. 270, n. 1, p. 181-184, 1999.

52 FOGG, A. G.; BSEBSU, N. K.; BIRCH, B. J. Differential pulse anodic voltammetric determination of phosphate, silicate, arsenate and germanate as beta – heteropolymolybdates at a stationary glass carbon electrode. **Talanta**, v. 28, n. 7, p. 473-476, 1981.

53 OSAKAI, T. et al. A voltammetric phosphate sensor based on heteropolyanion formation at the nitrobenzene water interface. **Electroanalysis**, v. 5, n. 3, p. 215-219, 1993.

54 GUANGHAN, L. et al. Studies on 1:12 phosphomolybdic heteropoly anion film modified carbon paste electrode. **Talanta**, v. 49, n. 3, p. 511-515, 1999.

55 SU, Y. S.; MASCINI, M. A. P. GOD biosensor based on a modified poly (phenol) film electrode and its application in the determination of low levels of phosphate. **Analytical Letters**, v. 28, n. 8, p. 1359-1378, 1995.

56 DERKASOVA, V. G. et al. Potenciometric determination of phosphate ions with a glass electrode. **Zhurnal Analiticheskoi Kimii**, v. 14, n. 5, p. 873-876, 1989.

57 MARCO, R.; PHAN, C. Determination of phosphate in hydroponic nutrient solutions using flow injection potentiometry and a cobalt wire phosphate ion selective electrode. **Talanta**, v. 60, n. 6, p.1215-1221, 2003.

58 CHEN, Z. L.; GRIERSON, P.; ADAMS, M. A. Direct determination of phosphate in soil extracts by potentiometric flow injection using a cobalt wire electrode. **Analytica Chimica Acta**, v. 363, n. 2-3, p. 191-197, 1998.

59 NIKIFOROVA, T. G.; RUSSKIKH, Y. V. Use of voltammetry for determination of phosphate and sulfate anions in aqueous media. **Zhurnal Analiticheskoi Kimii**, v. 50, n. 3, p. 315-318, 1995.

60 CONRATH, N. et al. A novel enzyme sensor for the determination of inorganic phosphate. **Analytica Chimica Acta**, v. 309, n. 1-3, p. 47-52, 1995.

61 KWAN, R. C. H. et al. A screen – printed biosensor using pyruvate oxidase for rapid determination of phosphate in synthetic wastewater. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 66, n. 4, p. 377-383, 2005.

62 IKEBUKURO, K. et al. A novel biosensor system for the determination of phosphate. **Journal of Biotechnology**, v. 48, n. 1-2, p. 67-72, 1996.

63 COX, J. A.; CHENG, K. H. Determination of phosphate by cathodic stripping voltammetry at a glassy carbon electrode. **Analytical Letters**, v. 7, n. 10, p. 659-670, 1974.

64 COSNIER, S. et al. An bienzyme electrode (alkaline phosphatase polyphenol oxidase) for the amperometric determination of phosphate. **Analytical Chemistry**, v. 70, n. 18, p. 3952-3956, 1998.

65 CARPENTER, N. G.; HODGSON, A.; PLETCHER, D. Microelectrode procedures for the determination of silicate and phosphate in waters – fundamental studies. **Electroanalysis**, v. 9, n. 17, p. 1311-1317, 1997.

66 QUINTANA, J. C. et al. Investigation of amperometric detection of phosphate application in seawater and cyanobacterial biofilm samples. **Talanta**, v. 63, n.3, p. 567-574, 2004.

67 DONG, S.; JIN, Z. 1:12 phosphomolybdic anion modified glassy carbon electrode. **Journal Society Chemical Communication**, v. 24, n.1, p. 1871-1872, 1987.

68 MATTOS, I. L. Filmes de metal hexacianoferrato: uma ferramenta em química analítica. **Química Nova**, v. 24, n. 2, p. 200-205, 2001.

69 GIORGETTI, M. et al. Nickel hexacyanoferrate membrane as a coated wire cation-selective electrode. **Analyst**, v. 126, n. 2, p. 2168-2171, 2001.

70 GORDON, L. et al. Selective detection in flow analysis based on the combination of immobilized enzymes and chemically modified electrodes. **Analytica Chimica Acta**, v. 250, p. 201-248, 1991.

71 LIN, M. S.; JAN, B. I. Determination of hydrogen peroxide by utilizing a cobalt (II) hexacyanoferrate-modified glass carbon electrode as a chemical sensor. **Electroanalysis**, v. 9, n. 4, p. 340-344, 1997.

72 SHANKARAN, D. R.; NARAYANAN, S. S. Amperometric sensor for hydrazine determination based on mechanically immobilized nickel hexacyanoferrate modified electrode. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 37, n. 11, p. 1149-1153, 2001.

73 SHANKARAN, D. R.; NARAYANAN, S. S. Evaluation of a mechanically immobilized nickel hexacyanoferrate electrode as an amperometric sensor for thiosulfate determination. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v.365, p. 663-665, 1999.

74 SCHNEEMEYER, L. F.; SPENGLER, S. E.; MURPHY, D. W. Ion Selectivity in nickel hexacyanoferrate films on electrode surfaces. **Inorganic Chemistry**, v. 24, n. 19, p. 3044-3046, 1985.

75 OLIVEIRA, A. M. B.; BRETT, C. **Eletroquímica, princípios, métodos e aplicações**. 6.ed. Coimbra: Almedina, 1993. p. 191-213.

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

77 VOGEL, A. I. **Química analítica qualitativa**. 5. ed. São Paulo: Mestre Jou, 1981.

78 BUCK, R. P.; LINDNER, E. Recommendations for nomenclature of ion selective electrodes. **Pure Applied Chemistry**, v. 66, n.12, p. 2527-2536, 1994.

79 UMEZAWA, Y.; UMEZAWA, K.; SATO, H. Selectivity coefficients for ion-selective electrodes: recommended methods for reporting $K_{A,B}^{pot}$ values. **Pure Applied Chemistry**, v. 67, n. 3, p.507-518, 1995.

80 VOGEL, A. I. **Análise química quantitativa**. 5.ed. Rio de Janeiro: Guanabara koogan, 1992.

81 HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005.

82 GAMELAS, J. et al. **Os polioxometalatos do anião de kegglin às nanocápsulas**. Disponível em:

<http://www.spq.pt/boletim/docs/BoletimSPQ_090_045_09.pdf>. Acesso em: 29 maio 2009.

83 WANG, L. et al. Renewable PMo12-based inorganic-organic hybrid material bulk-modified carbon paste electrode: preparation, electrochemistry and electrocatalysis. **Electroanalysis**, v. 14, n. 15-16, p.1116-1121, 2002.

84 WANG, P. et al. Sol-gel-derived, polishable, 1:12-phosphomolybdic acid-modified ceramic-carbon electrode and its electrocatalytic oxidation of ascorbic acid. **Analytica Chimica Acta**, v. 424, n. 1, p. 51-56, 2000.

85 SUN, C. et al. Fabrication of multilayer films containing 1:12 phosphomolybdic anions on the surface of a gold electrode based on electrostatic interaction and its application as an electrochemical detector in flow injection amperometric detection of hydrogen peroxide. **Journal of the Electroanalytical Chemistry**, v. 435, n. 1-2, p. 63-68, 1997.

86 PEREIRA, F. C. et al. Aplicações de nanoelectrodos como sensores na química analítica. **Química Nova**, v. 29, n. 5, p. 1054-1060, 2006.

87 MARTINEZ, L. et al. Electrochemical growth of diverse iron oxide (Fe_3O_4 , α - FeOOH , and γ - FeOOH) thin films by electrodeposition potential tuning. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 154, n. 3, p. D126-D133, 2007.

88 CHITRAKAR, R. et al. Phosphate adsorption on synthetic goethite and akaganeite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 298, n. 2, p. 602-608, 2006.

89 DAOU, T. J. et al. Phosphate adsorption properties of magnetite-based nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 1, p. 4494-4505, 2007.

90 RIETRA, R. P. J. J.; HIEMSTRA, T.; RIEMSDIJK, W. H. V. Electrolyte anion affinity and its effect on oxyanion adsorption on goethite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 229, n. 1, p. 199-206, 2000.

91 ANTELO, J. et al. Effects of pH and ionic strength on the adsorption of phosphate and arsenate at the goethite–water interface. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 285, n. 2, p. 476-486, 2005.

91 ZHONG, B. et al. Proton interaction in phosphate adsorption onto goethite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 308, n. 1, p. 40-48, 2007.

92 GEELHOED, J. S. et al. Phosphate and sulfate adsorption on goethite: single anion and competitive adsorption. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 61, n. 12, p. 2389-2396, 1997.

93 GAO, Y.; MUCCI, A. Acid base reactions, phosphate and arsenate complexation, and their competitive adsorption at the surface of goethite in 0.7 M NaCl solution. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 65, n. 14, p. 2361-2378, 2001.

94 DUBOIS, E.; CHEVALET, J. Electrochemical reduction of iron oxide nanoparticles on mercury. **Langmuir**, v. 19, n. 26, p. 10892-10900, 2003.

95 FANG, B. et al. Fabrication of Fe₃O₄ nanoparticles modified electrode and its application for voltammetric sensing of dopamine. **Electroanalysis**, v. 17, n. 9, p.744-748, 2005.

96 CUMMINGS, C. Y. Direct reversible voltammetry and electrocatalysis with surface-stabilised Fe₂O₃ redox states. **Electrochemistry Communications**, v. 10, n. 11, p. 1773-1776, 2008.

97 HASSE, U.; NIEBEN, J.; SCHOLZ, F. Atomic force microscopy of the electrochemical reductive dissolution of sub-micrometer sized crystals of goethite immobilized on gold electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 556, n. 1, p. 13-22, 2003.

98 AGOSTINHO, S. M. L. et al. O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 813-817, 2004.