



Universidade Estadual Paulista
“Júlio de Mesquita Filho” - UNESP
CAMPUS DE ARARAQUARA



Mayara Conrado Sartori

Determinação de fósforo em biodiesel utilizando eletrodo quimicamente modificado com nanopartículas de ferro

Araraquara
2011

Mayara Conrado Sartori

Determinação de fósforo em biodiesel utilizando eletrodo quimicamente modificado com nanopartículas de ferro

Monografia apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte dos
requisitos para obtenção da graduação em Química.

Orientador: Prof. Dr. Nelson Ramos Stradiotto

Araraquara

2011

Dedico este trabalho a todos que chegaram até aqui comigo.

AGRADECIMENTOS

"Se enxerguei mais longe, foi porque me apoiei nos ombros de gigantes." (Isaac Newton)

Para começar, gostaria de agradecer a UNESP, que me proporcionou esse oportunidade única de crescimento profissional, mas principalmente pessoal.

Pai, mãe e irmã, meu suporte, eu não seria metade do que eu sou hoje sem esses três. Meus maiores presentes na vida. Obrigada pela paciência, amor e apoio incondicionais.

Evelyn, Ana Paula, Lincoln, Gustavo, Lucas e Jandir, aqueles amigos da vida inteira, que eu sei que vão comigo até o fim, não importa onde vai dar. Obrigada por tudo que já passamos juntos, e pelo tanto que vocês me fizeram crescer.

Em especial, gostaria de agradecer à República La Cucaracha, pelos ótimos momentos e pelas pessoas maravilhosas que me permitiu conhecer.

Vittor e Cacau, amigos que, apesar do pouco tempo de convivência, vou levar pro resto da vida. Obrigada por tornarem o caminho até a faculdade mais fácil e divertido.

Mônica, Renato, Flávio (Manaus) e Leonardo, que me adotaram na turma, mesmo eu sendo a 'bixete'. Obrigada pela amizade de sempre, pelas conversas malucas e por fazerem dos meus primeiros anos de faculdade inesquecíveis.

Bruno, Taís Ramos, Vitória, Mariana e Laís, pessoas incríveis que eu tive a sorte da montanha de conhecer. Obrigada pelo o apoio e por todas as risadas. Vocês tornaram tudo muito mais divertido.

Um agradecimento especial à Química Júnior e a todos os amigos maravilhosos que fiz lá. Só eu sei o quanto cresci naquele lugar e com aquelas pessoas.

Tem aquelas pessoas que a gente vai encontrando pelo caminho, que nos fazem crescer cada vez mais. Eu nunca ia conseguir citar todo mundo aqui, mas fica o meu muito obrigada por contribuírem no meu crescimento.

As pessoas que contribuíram diretamente ou indiretamente pro sucesso desse trabalho. Aos professores do IQ, em especial ao meu orientador Professor Nelson Ramos Stradiotto, pela paciência, dedicação, ensinamentos e confiança. Aos colegas do NDCOM, em especial a Tina e ao Leonardo, que me ajudaram muito na realização deste trabalho. Aos meus colegas de sala, em especial Thalita e Felipe, pela parceria de sempre... É, a gente conseguiu!

À PIBIC/CNPq pela bolsa concedida.

E por fim, queria agradecer ao meu avô, Armindo Conrado, um dos meus maiores exemplos, que, onde quer que esteja, sei que olha por mim e me acompanhou até aqui.

“Para ser grande, sê inteiro: nada
Teu exagera ou exclui.
Sê todo em cada coisa. Põe quanto és
No mínimo que fazes.
Assim em cada lago a lua toda
Brilha, porque alta vive.”

- Ricardo Reis

RESUMO

Uma vez que o petróleo é uma fonte esgotável de energia, os combustíveis alternativos vem ganhando cada vez mais notoriedade. Uma opção muito discutida para a substituição dos combustíveis fósseis é o uso de biocombustíveis derivados de óleos ou gorduras, com destaque para o biodiesel. A preparação do biodiesel se dá através da transesterificação, reação de triglicerídeos com álcool de cadeia curta na presença de catalisador, produzindo uma mistura de ésteres de ácido graxo e glicerol. Segundo especificações da ANP (Agência Nacional do Petróleo), o biodiesel pode possuir contaminantes devido ao catalisador ou óleo utilizado em sua síntese, tais como o fósforo, que pode causar danos à conversão catalítica e um significativo aumento significativo na emissão de partículas. Assim, o objetivo do presente trabalho é desenvolver um método alternativo utilizando eletrodos quimicamente modificados com nanopartículas de ferro para determinação de fósforo em biodiesel. Para a formação do filme de nanopartículas de ferro na superfície do eletrodo de carbono vítreo, utilizou-se uma solução contendo sulfato de ferro. O filme foi formado após 10 ciclos sucessivos, com uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} e em um intervalo de potencial de -0,9 a -1,25 V. Para reduzir possíveis óxidos na superfície e ativar o eletrodo, este foi submetido à polarização catódica num potencial de -1,25 V por 15 minutos em uma solução de hidróxido de sódio. Nos voltamogramas cíclicos obtidos no estudo da velocidade de varredura, observa-se um aumento na intensidade das correntes de pico anódica e catódica. A corrente de pico catódica variou linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura, mostrando que o processo eletródico é controlado por difusão. Após sucessivas adições de fosfato observa-se uma variação linear nas correntes de pico, no intervalo de concentração de $1,0 \times 10^{-7}$ a $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Para determinar-se a concentração de fósforo em amostra real, utilizou-se o método de adição de padrão adicionando-se alíquotas de íons fosfato na solução contendo biodiesel de soja extraído com ácido sulfúrico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. A concentração encontrada foi de $(0,502 \pm 0,104)$ ppm de fósforo, obtida através da extrapolação da reta de regressão linear. O método é eficiente, rápido e tolerante a interferentes, além de permitir uma recuperação em termos de concentração de fósforo de $(100,6 \pm 3,7) \%$.

Palavras Chaves: Biodiesel, eletrodo modificado, nanopartículas de ferro, fósforo.

ABSTRACT

Once petroleum is an exhaustible source of energy, alternative fuels are having more prominence. A much discussed option for replacing fossil fuels is the use of biofuels derived from oils or fats, especially biodiesel. The biodiesel preparation is through a reaction named transesterification, a reaction of triglycerides with a short chain alcohol with a catalyst, producing a mixture of fatty acid esters and glycerol. According to ANP (National Petroleum Agency) specifications, biodiesel can have contaminants due to the catalyst or oil used on its synthesis, such as phosphorus, which can damage the catalytic converter and cause significant increase in the particles emission. This project aims to develop an alternative method using chemically modified electrodes with iron nanoparticles for determination of phosphorus in biodiesel. For the formation of the iron nanoparticles film on the surface of a glassy carbon electrode, was used an iron sulfate solution. The film was formed after 10 successive cycles, with a scanning speed of 50 mV s^{-1} and a potential range of $-0,9$ to $-1,25 \text{ V}$. To reduce possible oxides on the surface and activate the electrode, it has been subjected to a cathodic polarization with a potential of $-1,25 \text{ V}$ for 15 minutes in a sodium hydroxide solution. In cyclic voltammograms obtained in the study of the speed of scanning, there is an increase in the intensity of the anodic and cathodic current peaks. The cathodic peak current varied linearly with the square root of scan rate, showing that the electrode is controlled by diffusion. After successive additions of phosphate there is a linear variation in the current peak in the concentration range of $1,0 \times 10^{-7}$ a $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. To determine if the concentration of phosphorus in real sample, the method of adding standard was used by adding aliquots of phosphate ions in the solution containing soy biodiesel extracted with sulfuric acid 1.0 mol L^{-1} . The concentration was $(0,502 \pm 0,104) \text{ ppm}$ of phosphorus, obtained by extrapolating the linear regression line. The method is efficient, fast and tolerant some species. In addition it shows a recovery in terms of concentration of phosphorus equal to $(100,6 \pm 3,7) \%$.

Key words: Biodiesel, modified electrode, iron nanoparticles, phosphorus.

Lista de Ilustrações

- Figura 1:** (a) esquema ilustrando um programa de perturbação de potencial e (b) o voltamograma correspondente. 17
- Figura 2:** Voltamogramas cíclicos da eletrodeposição de ferro no eletrodo de carbono vítreo, em solução de FeSO_4 $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$). 24
- Figura 3:** Cronoamperograma do eletrodo de carbono vítreo com ferro eletrodepositado em NaOH $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ($E = -1,25 \text{ V}$). 25
- Figura 4:** Voltamograma cíclico do eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de ferro em solução de NaOH $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, no intervalo de potencial de $-0,5$ a $-1,25 \text{ V}$ ($v = 25 \text{ mV s}^{-1}$). 26
- Figura 5:** Influência da velocidade de varredura sobre o eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de ferro em solução de NaOH $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. 27
- Figura 6:** Variação da velocidade de varredura em função da corrente de pico em eletrodo modificado eletrodo modificado com nanopartículas de ferro em uma solução de NaOH $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. a) I_{p_a} b) $I_{p_{c1}}$. 28
- Figura 7:** Influência da concentração do fósforo no eletrodo quimicamente modificado com filme de nanopartículas de ferro em solução de NaOH $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. 29
- Figura 8:** Dependência da corrente de pico catódica ($I_{p_{c1}}$) com a concentração de fosfato em eletrodo quimicamente modificado com de nanopartículas de ferro em solução de NaOH $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, no intervalo de concentração de fósforo de $1,0 \times 10^{-7}$ a $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. 30
- Figura 9:** Voltamogramas cíclicos da adição de padrão em uma solução contendo biodiesel de soja extraído com $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido sulfúrico. 31
- Figura 10:** Adição de padrão em uma amostra extraída utilizando eletrodo quimicamente modificado com filme de nanopartículas de ferro em uma solução contendo biodiesel de soja extraído com $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido sulfúrico. 32

Lista de Tabelas

Tabela 1: Influência da velocidade de varredura no eletrodo quimicamente modificado com nanopartículas de ferro em solução de NaOH 0,2 mol L ⁻¹ .	27
Tabela 2: Influência da concentração de fosfato no eletrodo quimicamente modificado com filme de nanopartículas de ferro.	29
Tabela 3: Valores encontrados para o estudo da recuperação do método.	33

SUMÁRIO

1	Introdução.....	11
1.1	Contaminantes e métodos de determinação.....	13
1.2	Adsorção de fosfato em substratos de ferro.....	15
1.3	Voltametria cíclica.....	15
1.4	Eletrodos quimicamente modificados.....	17
2	Objetivos.....	18
2.1	Objetivo Geral.....	18
2.2	Objetivos Específicos.....	18
3	Justificativa.....	19
4	Referencial Teórico.....	20
4.1	Formação das nanopartículas de ferro.....	20
5	Materiais e equipamentos.....	21
5.1	Reagentes e soluções.....	21
5.2	Instrumentação.....	21
6	Procedimento Experimental.....	22
7	Resultados e Discussões.....	23
7.1	Formação do filme de nanopartículas de ferro.....	23
7.2	Comportamento ciclovoltagemétrico.....	24
7.3	Influência da velocidade de varredura.....	25
7.4	Estudo influência da concentração de fósforo.....	27
7.5	Determinação de fósforo em amostra de biodiesel de soja.....	30
7.6	Recuperação do Método.....	31
8	Conclusão.....	33
	REFERÊNCIAS.....	34

1 Introdução

Nas últimas décadas, a busca por combustíveis alternativos vem ganhando muito destaque. A substituição dos combustíveis fósseis vem sendo cada vez mais motivada por diferentes fatores ambientais, econômicos e sociais, já que toda a sociedade depende do seu uso. Nesse contexto, uma alternativa que tem se destacado é o uso de biocombustíveis. O termo biocombustível pode ser definido como todo produto útil para a geração de energia, obtido total ou parcialmente de biomassa. Como exemplos principais, podemos citar o biodiesel e o bio-óleo, que podem ser obtidos a partir de óleos e gorduras.¹

No final do século XIX, Rudolph Diesel, inventor do motor à combustão interna que leva seu nome, foi quem iniciou a utilização de petróleo cru e óleo de amendoim em ensaios. Ele acreditava que esse motor poderia ser alimentado com óleos ou gorduras e contribuir para o desenvolvimento da agricultura nos países que os utilizassem. Assim, com o baixo custo do petróleo e sua alta disponibilidade na época, tal combustível passou a ser o mais utilizado nesse tipo de motor.

Os problemas de abastecimento de petróleo no mercado mundial, gerados pelos conflitos armados que se iniciaram na década de 30, junto com a crescente tentativa de países europeus de desenvolverem fontes energéticas alternativas suas colônias tropicais, levaram à busca por soluções viáveis para a substituição do uso dos combustíveis fósseis.²

Como resultado, alguns processos foram estudados³ para a transformação de triglicerídeos e ácidos graxos em combustíveis líquidos, como a transesterificação, a esterificação e o craqueamento. Estes estudos visavam obter derivados com propriedades físico-químicas, tais como a viscosidade e densidade, mais próximas aos combustíveis líquidos usados em motores à combustão dos ciclos otto e diesel, permitindo assim sua mistura no combustível fóssil ou a sua substituição total sem a necessidade de alteração dos motores.

O desabastecimento de petróleo no mercado mundial durante a Segunda Guerra Mundial fez com que pesquisadores de diversos países procurassem por alternativas, sendo que surgiu na Bélgica, a idéia de transesterificar óleos vegetais com etanol para produzir um biocombustível conhecido hoje como biodiesel.

Outro processo estudado foi o craqueamento dos óleos e das gorduras para a produção de um biocombustível chamado de bio-óleo. Diferentemente da transesterificação, que se têm relatos apenas de estudos em bancada e testes-piloto em motores, o craqueamento chegou a ser usado em larga escala, tendo sido na China a principal fonte substitutiva para o petróleo.⁴

Segundo a Lei Nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, biodiesel é um “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”.⁵

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 alcoxila.^{6, 7} Quando o éster original reage com um álcool, o processo de transesterificação é denominado alcoólise. Esta reação é reversível e prossegue essencialmente misturando-se os reagentes. Contudo, a presença de um catalisador (ácido ou base) acelera consideravelmente esta conversão, como também contribui para aumentar o rendimento da mesma.^{6, 8 e 9}

Na transesterificação de óleos vegetais, um triacilglicerídeo reage com um álcool na presença de uma base ou ácido forte, produzindo uma mistura de ésteres de ácidos graxos e glicerol. O processo geral é uma seqüência de três reações consecutivas, na qual mono e diacilglicerídeos são formados como produtos intermediários. Para uma transesterificação estequiometricamente completa, uma proporção molar 3:1 de álcool por triacilglicerídeo é necessária. Entretanto, devido ao caráter reversível da reação, o agente transesterificante (álcool) geralmente é adicionado em excesso contribuindo, assim, para aumentar o rendimento do éster, bem como permitir a sua separação do glicerol formado.¹⁰

Após a reação de transesterificação, os ésteres resultantes devem ser separados do glicerol, dos reagentes em excesso e do catalisador da reação. Isto pode ser feito em dois passos. Primeiro, separa-se o glicerol via decantação ou centrifugação. Seguidamente eliminam-se os sabões, restos de catalisador e do álcool (metanol ou etanol) por um processo de lavagem com água e borbulhação ou utilização de silicato de magnésio, requerendo este último uma filtragem, ou por destilação, que dispensa o uso de produtos químicos para promover a purificação.

Na síntese do biodiesel pode-se usar tanto o etanol como o metanol. No entanto, o metanol tem uma toxicidade muito mais elevada e traz malefícios à saúde, podendo causar, inclusive, cegueira e câncer. O Brasil não é auto-suficiente na produção de metanol e não o utiliza como combustível. O metanol é normalmente encontrado como subproduto da indústria do petróleo. O etanol apresenta a vantagem de não ser tóxico e de ser biodegradável. Deve-se destacar também que o Brasil produz anualmente cerca de 12 bilhões de litros de etanol a partir da cana-de-açúcar e que tem uma capacidade ociosa de mais de dois bilhões de litros por ano.

O biodiesel apresenta muitas vantagens quando comparado ao diesel. A primeira delas é que é energia renovável. As terras cultiváveis podem produzir uma enorme variedade de oleaginosas como fonte de matéria-prima; é constituído por carbono neutro, ou seja, o combustível tem origem renovável ao invés da fóssil. Desta forma, sua obtenção e queima não contribuem para o aumento das emissões de CO₂ na atmosfera, zerando assim o balanço de massa entre emissão de gases dos veículos e absorção dos mesmos pelas plantas; contribui para a geração de empregos no setor primário, que no Brasil é de suma importância para o desenvolvimento social. Com isso, evita o êxodo do trabalhador no campo, reduzindo o inchaço das grandes cidades e favorecendo o ciclo da economia auto-sustentável essencial para a autonomia do país; nenhuma modificação nos atuais motores do tipo ciclo diesel faz-se necessária para misturas de biodiesel com diesel de até 20%, sendo que percentuais acima de 20% requerem avaliações mais elaboradas do desempenho do motor.

A produção e o uso do biodiesel no Brasil propiciam o desenvolvimento de uma fonte energética sustentável sob os aspectos ambiental, econômico e social e também trazem a perspectiva da redução das importações de óleo diesel, gerando divisas para o País.

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 são 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.

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

1.1 Contaminantes e métodos de determinação

O nível de fósforo 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 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 42 (29 de novembro de 2004) estabelecida pela Agência Nacional do Petróleo (ANP)⁵, o método oficial para determinação de fósforo em biodiesel utiliza a técnica de espectrometria de emissão com plasma acoplado.

Além do método oficial, na literatura existem vários métodos de determinação de fósforo, tais como cromatográficos^{11,14}, espectrofotométricos^{12,13} e eletroanalíticos¹⁵⁻²⁷.

Dentre os vários métodos eletroanalíticos usados para determinação de fosfato podemos citar o método desenvolvido por Fogg e Bsebsu¹⁵ que determinou fosfato como b-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 al¹⁶ 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.

Guanghan et al¹⁷ prepararam um eletrodo de pasta de carbono modificado com um filme de 1:12 fosfomolibdico por deposição eletroquímica para determinação de fósforo, num intervalo linear de concentração de 0,4 a 25 mg mL⁻¹ com um limite de detecção de 0,04 mg mL⁻¹.

Biossensores também têm sido utilizados para a determinação de fosfato, o método proposto por Su et al¹⁸ 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.

Os íons fosfatos também podem ser determinados utilizando eletrodos de íon seletivo¹⁹⁻²⁷ dentre estes se destaca um método¹⁹ que utiliza eletrodo íon seletivo de vidro, cujo limite de é de $2,2 \times 10^{-7}$ g mL⁻¹, com um coeficiente de variação de 0,3%.

Cumprе salientar também, o trabalho de De Marco²⁰ o qual utilizou um eletrodo de fio de cobalto para determinação potenciométrica de fosfato em soluções de nutrientes hidropônicos no intervalo linear de concentração de $5,0 \times 10^{-4}$ a $1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹.

1.2 Adsorção de fosfato em substratos de ferro

Na literatura existem alguns estudos sobre adsorção de fosfato em substratos de ferro e seu óxidos²⁸⁻³². No trabalho de Chitrakar et al²⁸, pequenos cristais de hidróxidos de ferro como a goetita (α -FeOOH) e akaganeita (β -FeOOH) foram sintetizados de modo a avaliar a adsorção de fosfato nestes. Os ciclos de adsorção/dessorção de fosfato mostraram que a akaganeita é um excelente adsorvente, mesmo depois de 10 ciclos, e sua estabilidade química é boa.

1.3 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica é uma importante técnica eletroanalítica. Encontra grande aplicabilidade no estudo de reações redox, na determinação de intermediários de reação e na observação e no acompanhamento de reações envolvendo produtos formados nos eletrodos. Em primeiro lugar, a varredura de potencial é realizada em uma direção e, em seguida na outra, enquanto a corrente é medida. Um experimento envolvendo voltametria cíclica pode empregar um ciclo inteiro, um ciclo parcial ou ainda vários ciclos.

Esta é normalmente utilizada em estudos iniciais de sistemas para facilitar a rápida detecção da presença de reações químicas acopladas ao processo de transferência de carga. Utilizando-se como variáveis a velocidade de varredura e os potenciais inicial e final, é possível identificar processos de oxidação, redução e de adsorção/dessorção além de determinar se estes acontecem em uma ou nas várias etapas ou ainda se correspondem a um processo reversível ou irreversível.

Um sistema pode ser considerado reversível quando segue alguns critérios, tais como: possuir pico reverso; potencial de pico (E_p) ser constante e independente da velocidade de varredura (v); a diferença entre os potenciais de picos anódicos e catódicos (ΔE_p) for igual a $\frac{59,0}{n}$ mV; o módulo da razão entre as correntes de pico anódicas e catódicas for igual a 1 e quando a corrente de pico (I_p) for proporcional a raiz quadrada da velocidade de varredura.

Quando um sistema é considerado reversível, através de um voltamograma podem-se estimar alguns parâmetros, tais como: potencial padrão formal do par redox – E^0 ; o número de mols de elétrons envolvidos na reação – n ; o coeficiente de difusão da substância eletroativa – D e verificar se existem adsorção de produtos e/ou reagentes. Pode-se ainda obter parâmetros termodinâmicos como a variação da energia livre de Gibbs – ΔG^0 ; a variação da entropia –

ΔS° ; a variação da entalpia – ΔH° e parâmetros cinéticos. Como a escala de tempo desse método varia dentro de um grande intervalo aplica-se às reações relativamente lentas e as reações rápidas.

A técnica de voltametria consiste em medir a corrente que flui por um sistema quando se aplica uma rampa de potencial. Esta corrente que flui em cada tempo é a medida direta da velocidade da reação na superfície do eletrodo, que depende de dois processos, da chegada ou saída do material na superfície (transporte de massa ou matéria) e da velocidade de transferência de carga. Deste modo o transporte de massa, pode ocorrer das seguintes maneiras:

- Migração: movimento das cargas sob a influência de um campo elétrico, ou seja, potencial elétrico;
- Difusão: movimento das espécies sob a influência de um gradiente de potencial químico, ou seja, gradiente de atividade;
- Convecção: agitação ou transporte hidrodinâmico.

Na técnica de voltametria cíclica aplica-se um potencial ao eletrodo de trabalho, imerso no sistema em estudo, de modo linear e contínuo em função do tempo e, num dado potencial (ou tempo) inverte-se o sentido da varredura retornando ao potencial inicial ou a outro qualquer. Esta forma de perturbação é simétrica se as duas varreduras (direta e inversa) forem feitas à mesma velocidade.

As curvas obtidas como resposta a essa perturbação são curvas do tipo corrente-potencial (ou tempo, pois estão relacionadas), cujas formas dependerão da característica do sistema, tais como reversibilidade ou não e presença de reações químicas acopladas. A Figura 1 mostra este programa de perturbação de potencial e sua respectiva resposta para um sistema reversível.

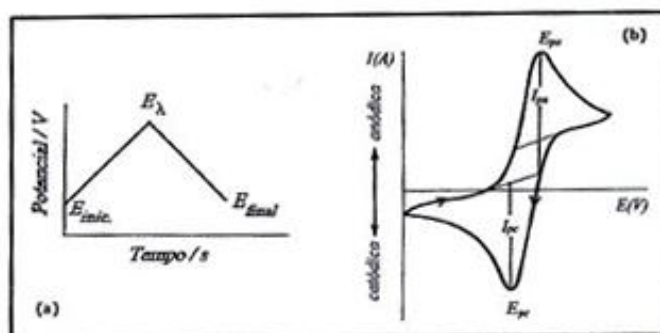


Figura 1: (a) esquema ilustrando um programa de perturbação de potencial e (b) o voltamograma correspondente.

Os parâmetros importantes são:

- O potencial inicial – E_i ;
- A direção da varredura inicial;
- A velocidade de varredura – v ;
- O potencial máximo – E_{max} ;
- O potencial mínimo – E_{min} ;
- O potencial final – E_f .

A característica básica do voltamograma é o aparecimento de uma corrente de pico para um potencial característico da reação que ocorre na superfície do eletrodo. A posição e a forma de um dado pico dependem de fatores tais como: a velocidade de varredura, o material do eletrodo, a composição da solução e a concentração dos reagentes.

1.4 Eletrodos quimicamente modificados

Uma área de pesquisa ativa na eletroquímica é o desenvolvimento de eletrodos que são produzidos por meio de modificação química de vários substratos condutores. Tais eletrodos podem, em princípio, ser produzidos para desempenhar várias funções. As modificações incluem a presença de substratos adsorvidos irreversivelmente com funcionalidades desejadas, ligação covalente de componentes à superfície e recobrimento do eletrodo com filmes poliméricos de outras substâncias.

Os eletrodos modificados apresentam inúmeras aplicações potenciais. Entretanto, o emprego analítico mais importante desses eletrodos se dá na forma de sensores analíticos que são preparados para serem seletivos ante uma determinada espécie ou grupo funcional.

2 Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Estudar um método alternativo de determinação de fósforo em biodiesel utilizando um eletrodo quimicamente modificado com nanopartículas de ferro.

2.2 Objetivos Específicos

- I. Formação e estabilização de um filme de nanopartículas de ferro sobre a superfície de um eletrodo de carbono vítreo;
- II. Analisar as características do eletrodo utilizando a voltametria cíclica;
- III. Estudar a influência da concentração de fósforo no eletrodo modificado com nanopartículas de ferro;
- IV. Aplicar o método em amostras de biodiesel.

3 Justificativa

O biodiesel é um importante combustível alternativo, que, possui vantagens em relação ao diesel comum por ser uma energia renovável. Como citado acima, a presença de contaminantes inorgânicos, tais como fósforo, ocasiona danos à conversão catalítica e provoca aumento na emissão de partículas. Além disso, os métodos oficiais de análise de fósforo em biodiesel envolvem equipamentos bastante dispendiosos.

Sendo assim, através dessa pesquisa procurou-se desenvolver um método alternativo para detecção de fósforo em biodiesel.

4 Referencial Teórico

O referencial teórico do presente trabalho baseou-se em estudos de métodos de determinação de fósforo e também na formação de filmes de nanopartículas de ferro. Alguns referenciais já foram citados na introdução.

4.1 Formação das nanopartículas de ferro

Estudos de Chen et al³³ demonstram a formação de nanopartículas de ferro no formato cúbico, preparadas por deposição eletroquímica sob condições de voltametria cíclica. Além disso, utilizou diferentes técnicas para caracterização do eletrodo desenvolvido.

Os resultados demonstraram que as nanopartículas de ferro se dispersam discretamente no substrato de carbono vítreo e confirmou que os nanocubos sintetizados eram cristais de ferro puro.

O método proposto por Chen et al³³ foi utilizado para a formação das nanopartículas de ferro para posterior determinação de fósforo em amostras de biodiesel.

5 Materiais e equipamentos

5.1 Reagentes e soluções

Para a modificação do eletrodo de carbono vítreo e posteriores estudos de velocidade e intervalo de potencial foram utilizados os seguintes reagentes: sulfato de ferro (II) e hidróxido de sódio, com graus de pureza elevados.

Para a formação das nanopartículas de ferro, preparou-se uma solução de sulfato de ferro (II) $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ dissolvendo-se $0,3038 \text{ g}$ do sal em água deionizada e transferiu-se para um balão de 100 mL . Em seguida, para a formação do óxido de ferro, preparou-se uma solução $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ de hidróxido de sódio dissolvendo-se $0,7999 \text{ g}$ do sal em 100 mL de água deionizada.

Preparou-se duas soluções de dihidrogeno fosfato de potássio. A primeira, de concentração $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, foi preparada dissolvendo-se $0,0136 \text{ g}$ do sal em 100 mL de água. Já a segunda, de concentração $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, foi preparada dissolvendo-se $0,1361 \text{ g}$ do sal na mesma quantidade de água.

Para a extração, preparou-se uma solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido sulfúrico a partir do ácido concentrado (18 mol L^{-1}), utilizando-se um volume de $2,8 \text{ mL}$.

A amostra analisada foi biodiesel de óleo soja degomado sintetizado com metanol.

5.2 Instrumentação

As técnicas utilizadas no desenvolvimento do método proposto foram voltametria cíclica e cronoamperometria.

Para as medidas eletroquímicas utilizou-se um potenciostato/ galvanostato Auto-Lab modelo PGSTAT 30, utilizando uma célula de 10 mL contendo três eletrodos, sendo o de trabalho de carbono vítreo de diâmetro igual a $3,0 \text{ mm}$, o auxiliar de platina e o de referência de Ag/AgCl da Analion.

6 Procedimento Experimental

O eletrodo quimicamente modificado com nanopartículas de ferro foi preparado primeiramente por eletrodeposição, através da técnica de voltametria cíclica, utilizando-se a solução de sulfato de ferro (II) $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ previamente preparada. Para isso, realizaram-se dez ciclos sucessivos em um intervalo de potencial de $-0,90$ a $-1,25 \text{ V}$.

Em seguida, utilizando-se a solução de hidróxido de sódio $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, com a técnica de polarização catódica (cronoamperometria) a um potencial de $-1,25 \text{ V}$, durante 15 minutos.

Após a formação das nanopartículas de ferro sobre o eletrodo de carbono vítreo, realizaram-se os estudos de intervalo de potencial e velocidade, utilizando-se a técnica de voltametria cíclica em solução de hidróxido de sódio $0,20 \text{ mol L}^{-1}$.

Após definidas as melhores condições de formação e ação do filme, a técnica de voltametria cíclica foi estudada para a caracterização do filme de nanopartículas de ferro visando o conhecimento de suas propriedades.

Para o estudo da influência da concentração de fósforo, também foi utilizada a técnica de voltametria cíclica.

Para a análise de íons fosfato em biodiesel, realizou-se uma extração líquido-líquido em meio ácido. Em um funil de separação colocou-se 10 mL de biodiesel B100 em 10 mL de ácido sulfúrico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ agitou-se, e após aproximadamente 30 minutos, houve separação das fases, e, para as medidas, utilizou-se o extrato aquoso com o pH ajustado para 14 com hidróxido de sódio.

7 Resultados e Discussões

7.1 Formação do filme de nanopartículas de ferro

As nanopartículas de ferro foram eletroquimicamente depositadas no eletrodo de carbono vítreo pela técnica de voltametria cíclica em solução de FeSO_4 $0,02 \text{ mol L}^{-1}$. Para isso, realizaram-se dez ciclos sucessivos em um intervalo de potencial de $-0,90$ a $-1,25 \text{ V}$, com velocidade de 50 mV s^{-1} . Os voltamogramas cíclicos obtidos durante a eletrodeposição do ferro no carbono vítreo são mostrados na Figura 2.

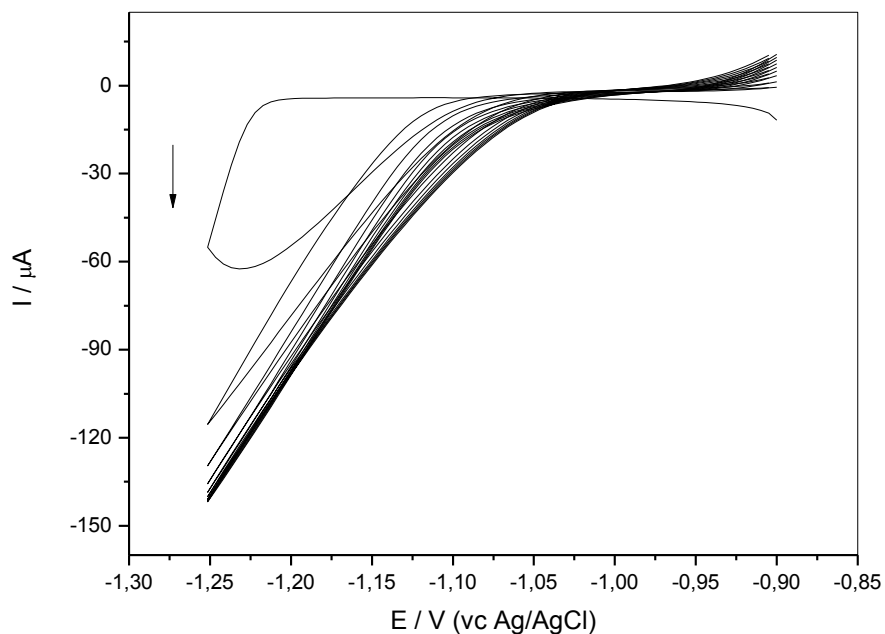


Figura 2: Voltamogramas cíclicos da eletrodeposição de ferro no eletrodo de carbono vítreo, em solução de FeSO_4 $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$).

No primeiro ciclo, a corrente de redução permanece pequena até $1,23 \text{ V}$ no sentido negativo do potencial de varredura e é então aumentada rapidamente. Um rápido aumento na corrente catódica é observado no segundo ciclo, onde é ainda maior que a do primeiro ciclo. Com esses resultados, pode-se sugerir que a nucleação do ferro na superfície de carbono vítreo é difícil, e que o crescimento das partículas de ferro é acelerado depois que o núcleo de ferro é formado.³³

Em seguida, o eletrodo foi submetido à polarização catódica num potencial de $-1,25\text{ V}$ por 15 minutos em uma solução de $\text{NaOH } 0,2\text{ mol L}^{-1}$ (Figura 3) de modo a formar óxidos na superfície do eletrodo.

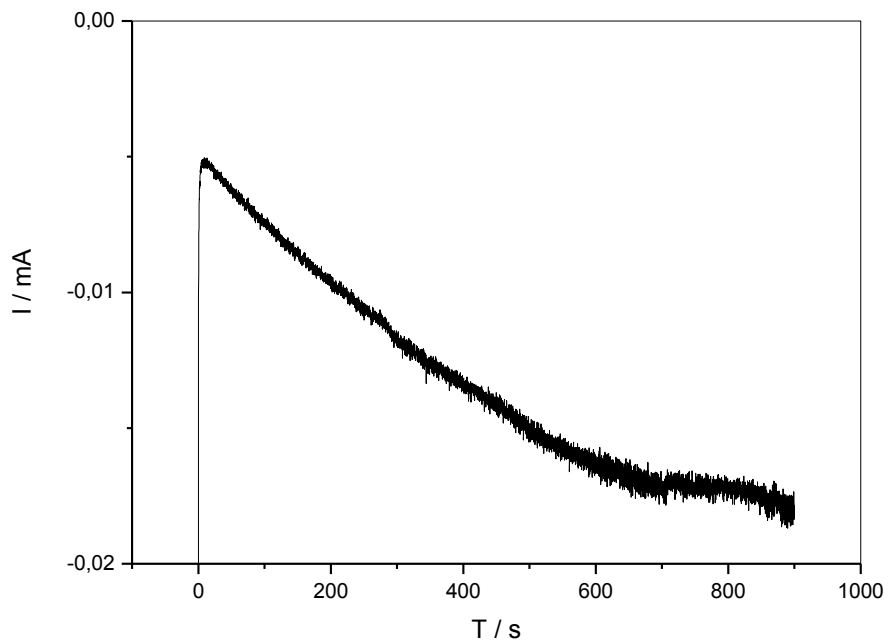


Figura 3: Cronoamperograma do eletrodo de carbono vítreo com ferro eletrodepositado em $\text{NaOH } 0,2\text{ mol L}^{-1}$ ($E = -1,25\text{ V}$).

7.2 Comportamento ciclovoltagemétrico

O estudo do comportamento ciclovoltagemétrico foi realizado em solução de $\text{NaOH } 0,2\text{ mol L}^{-1}$ com velocidade de 25 mV s^{-1} . O intervalo de potencial estudado foi de $-0,5$ a $-1,25\text{ V}$. O voltamograma cíclico obtido está ilustrado na Figura 4.

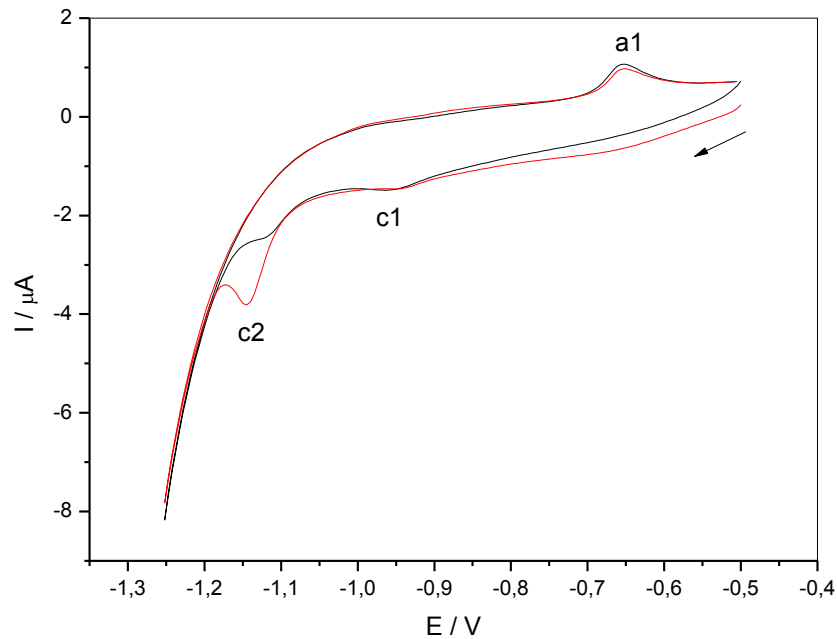
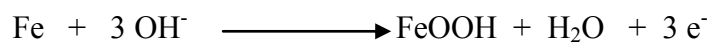


Figura 4: Voltamograma cíclico do eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de ferro em solução de NaOH $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, no intervalo de potencial de $-0,5$ a $-1,25 \text{ V}$ ($v = 25 \text{ mV s}^{-1}$).

Um pico de oxidação (a1) aparece em torno de $E = -0,59 \text{ V}$, referente à oxidação do Fe^0 a Fe^{3+} , enquanto dois picos de redução, aparecem em torno de $E = -1,02 \text{ V}$ (c1) e $E = -1,17 \text{ V}$ (c2), que correspondem à redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} e Fe^{2+} a Fe^0 , respectivamente. O processo anódico pode ser descrito como³³:



7.3 Influência da velocidade de varredura

O estudo da velocidade de varredura foi realizado na solução de NaOH $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, no intervalo de potencial de $-0,5 \text{ V}$ a $-1,25 \text{ V}$. Os voltamogramas cíclicos obtidos para diferentes velocidades de varredura estão ilustrados na Figura 5.

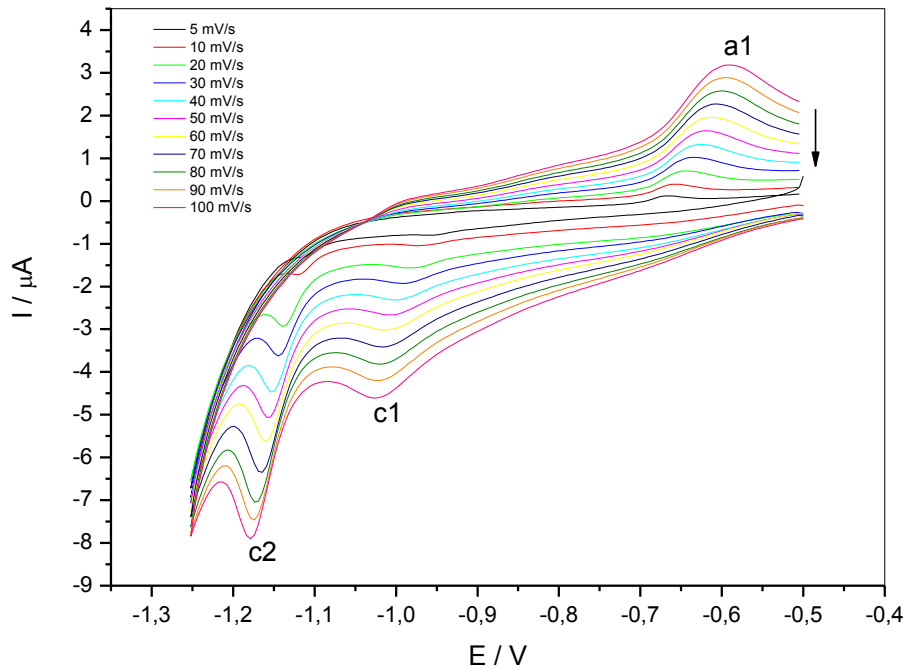


Figura 5: Influência da velocidade de varredura sobre o eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de ferro em solução de NaOH $0,2 \text{ mol L}^{-1}$.

Conforme pode-se observar na Figura 5, ocorre um aumento nas intensidades das correntes de pico anódica e catódicas com o aumento da velocidade de varredura.

Tabela 1: Influência da velocidade de varredura no eletrodo quimicamente modificado com nanopartículas de ferro em solução de NaOH $0,2 \text{ mol L}^{-1}$.

$v / \text{mV.s}^{-1}$	$I_{pa1} / \mu\text{A}$	E_{pa1} / V	$I_{pc2} / \mu\text{A}$	E_{pc2} / V
5	1,28	- 0,671	-	-
10	2,27	- 0,661	- 1,84	- 1,115
20	3,79	- 0,647	- 5,84	- 1,135
30	5,25	- 0,637	- 7,90	- 1,140
40	6,50	- 0,632	- 1,10	- 1,149
50	7,63	- 0,627	- 1,33	- 1,154
60	8,67	- 0,617	- 1,48	- 1,159
70	9,60	- 0,612	- 1,74	- 1,164
80	1,04	- 0,607	- 1,99	- 1,169
90	1,10	- 0,603	- 1,99	- 1,174
100	1,14	- 0,603	- 2,07	- 1,174

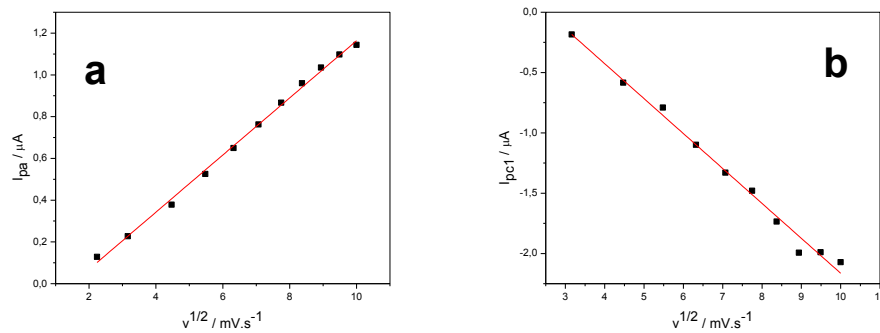


Figura 6: Variação da velocidade de varredura em função da corrente de pico em eletrodo modificado com nanopartículas de ferro em uma solução de NaOH $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. a) $I_{p_{a1}}$ b) $I_{p_{c2}}$.

As correntes de pico variam linearmente em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para a_1 e c_2 (Figura 6), indicando que o processo eletródico é controlado por difusão. Os coeficientes de correlação linear para os picos a_1 e c_2 com suas respectivas equações de reta são mostrados a seguir.

$$I_{p_{a1}} = - 2,05 + 1,37 v^{1/2} \quad r=0,9972$$

$$I_{p_{c2}} = 7,31 - 2,90 v^{1/2} \quad r=0,9896$$

7.4 Estudo influência da concentração de fósforo

Para verificar a influência da concentração de fósforo no eletrodo quimicamente modificado com nanopartículas de ferro adicionaram-se alíquotas de diferentes concentrações da solução de fósforo.

Após a formação do filme de nanopartículas de ferro, foram feitas sucessivas adições de solução de fósforo, realizando-se voltametria cíclica no intervalo de potencial e velocidade de varredura previamente definidos ($v = 25 \text{ mV s}^{-1}$, intervalo de potencial de 0 a -1,25 V).

Os procedimentos foram realizados em triplicata. De acordo com os voltamogramas mostrados na Figura 7, observa-se que houve um aumento nas correntes de pico em a_1 e c_1 e diminuição em a_2 e c_2 após as sucessivas adições de íons fosfato.

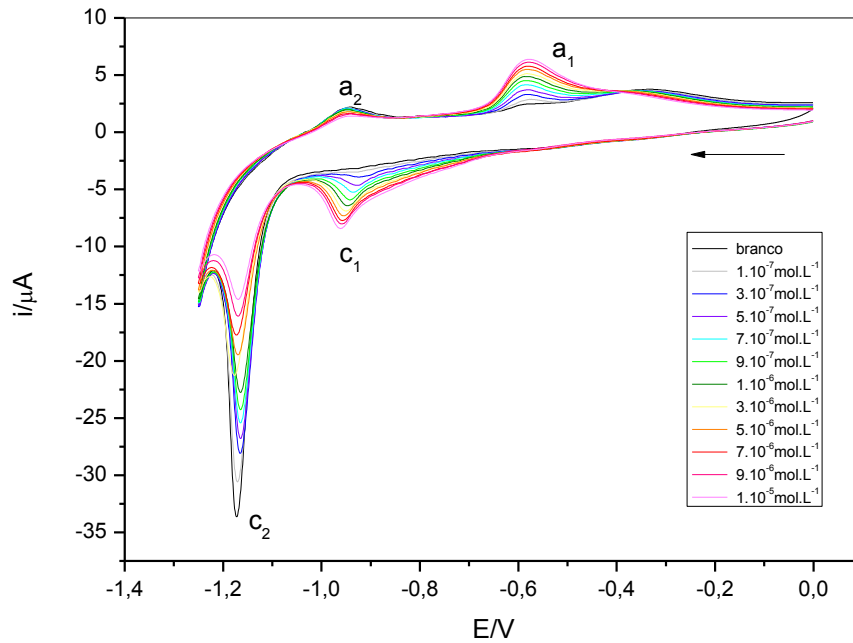


Figura 7: Influência da concentração do fósforo no eletrodo quimicamente modificado com filme de nanopartículas de ferro em solução de NaOH $0,2 \text{ mol L}^{-1}$.

Os dados obtidos de correntes de pico em cada adição das diferentes concentrações de íons fosfato estão na Tabela 2 e, a partir destes resultados, construiu-se duas curvas analíticas conforme exposto na Figura 8.

Tabela 2: Influência da concentração de fosfato no eletrodo quimicamente modificado com filme de nanopartículas de ferro.

$[\text{KH}_2\text{PO}_4] / \mu\text{mol L}^{-1}$	$\text{Ip}_{a1} / \mu\text{A}$	$\text{Ip}_{a2} / \mu\text{A}$	$-\text{Ip}_{c1} / \mu\text{A}$	$-\text{Ip}_{c2} / \mu\text{A}$
0	$1,24 \times 10^{-5}$	$1,61 \times 10^{-5}$	-	$2,42 \times 10^{-4}$
1×10^{-7}	$1,03 \times 10^{-5}$	$1,49 \times 10^{-5}$	$2,68 \times 10^{-6}$	$2,10 \times 10^{-4}$
3×10^{-7}	$1,09 \times 10^{-5}$	$1,59 \times 10^{-5}$	$4,70 \times 10^{-6}$	$1,87 \times 10^{-4}$
5×10^{-7}	$1,42 \times 10^{-5}$	$1,42 \times 10^{-5}$	$1,00 \times 10^{-5}$	$1,74 \times 10^{-4}$
7×10^{-7}	$1,80 \times 10^{-5}$	$1,61 \times 10^{-5}$	$1,47 \times 10^{-5}$	$1,61 \times 10^{-4}$
9×10^{-7}	$2,06 \times 10^{-5}$	$1,55 \times 10^{-5}$	$1,89 \times 10^{-5}$	$1,49 \times 10^{-4}$
1×10^{-6}	$3,29 \times 10^{-5}$	$1,62 \times 10^{-5}$	$2,56 \times 10^{-5}$	$1,35 \times 10^{-4}$
3×10^{-6}	$3,68 \times 10^{-5}$	$1,45 \times 10^{-5}$	$3,03 \times 10^{-5}$	$1,15 \times 10^{-4}$
5×10^{-6}	$3,85 \times 10^{-5}$	$1,46 \times 10^{-5}$	$3,23 \times 10^{-5}$	$1,02 \times 10^{-4}$
7×10^{-6}	$4,19 \times 10^{-5}$	$1,22 \times 10^{-5}$	$3,60 \times 10^{-5}$	$8,54 \times 10^{-5}$
9×10^{-6}	$4,42 \times 10^{-5}$	$1,15 \times 10^{-5}$	$3,94 \times 10^{-5}$	$7,31 \times 10^{-5}$
1×10^{-5}	$4,90 \times 10^{-5}$	$1,35 \times 10^{-6}$	$4,16 \times 10^{-5}$	$6,16 \times 10^{-6}$

Os picos a_1 , c_1 e c_2 exibem relação linear entre a corrente de pico e a concentração de fósforo no intervalo de $1,0 \times 10^{-7}$ a $1,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹. As equações de reta e os coeficientes de correlação são mostrados a seguir:

- Intervalo de $1,0 \times 10^{-7}$ a $1,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹:

$$I_{p_{a1}} = 7,88 \times 10^{-6} + 13,9 c \quad r = 0,9503$$

$$I_{p_{c1}} = 1,53 \times 10^{-6} - 24,5 c \quad r = 0,9499$$

$$I_{p_{c2}} = 2,14 \times 10^{-4} - 76,9 c \quad r = 0,9915$$

A partir das equações acima, vê-se que $I_{p_{c1}}$ apresenta melhores resultados levando-se em conta os valores dos coeficientes de correlação. Além disso, $I_{p_{c1}}$ apresenta limite de detecção de $0,529 \mu\text{mol L}^{-1}$ ou $5,024 \times 10^{-2}$ ppm e sensibilidade de $76,9 \mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$. Devido isso, para construção das curvas analíticas, utilizou-se a corrente de pico $I_{p_{c2}}$, conforme observado na Figura 7, que apresenta uma boa linearidade para os intervalos de concentração já citados.

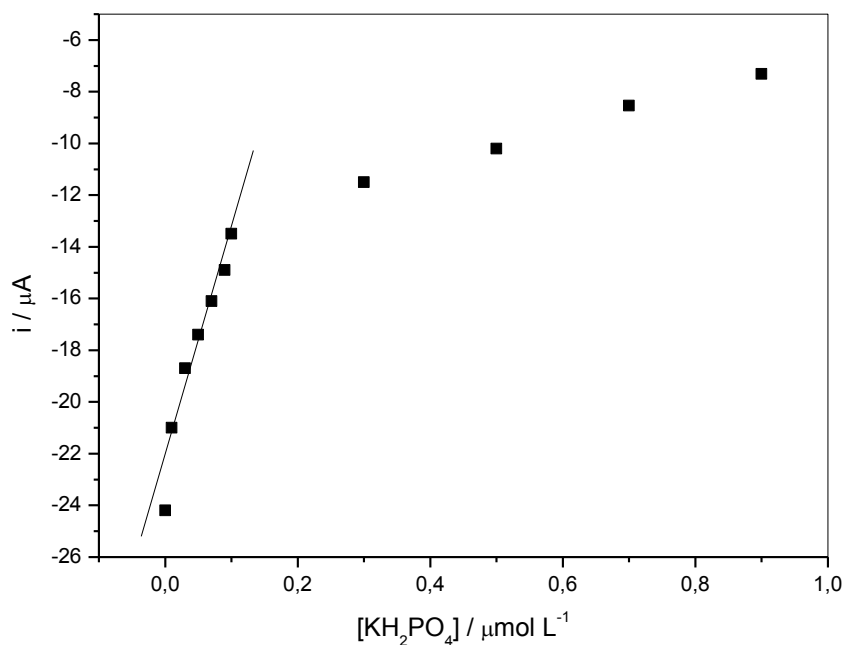


Figura 8: Dependência da corrente de pico catódica ($I_{p_{c1}}$) com a concentração de fosfato em eletrodo quimicamente modificado com de nanopartículas de ferro em solução de NaOH $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, no intervalo de concentração de fósforo de $1,0 \times 10^{-7}$ a $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹.

7.5 Determinação de fósforo em amostra de biodiesel de soja

O ácido sulfúrico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ foi utilizado, como solvente extrator, pois o fósforo presente no biodiesel é originado dos fosfolipídios que em presença de ácido forte, libera o fósforo na forma de fosfato, o qual foi determinado utilizando o método proposto.

A determinação foi realizada no extrato aquoso através do método da adição de padrão foi realizada em triplicata.

Os voltamogramas cíclicos das sucessivas adições estão ilustrados na Figura 9 e a determinação voltamétrica realizada no extrato aquoso através do método da adição de padrão utilizando o eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de nanopartículas de ferro é mostrado na Figura 10.

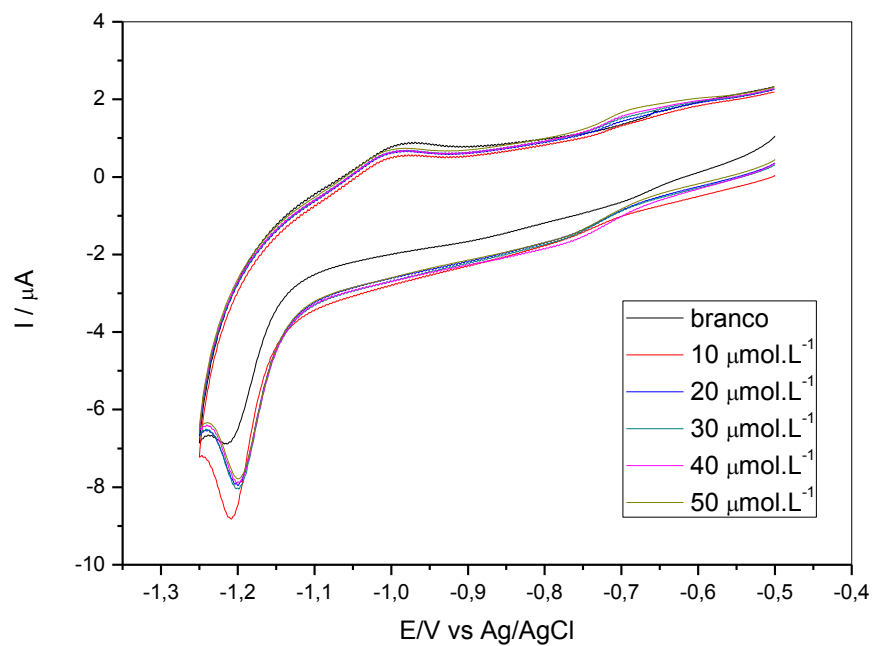


Figura 9: Voltamogramas cíclicos da adição de padrão em uma solução contendo biodiesel de soja extraído com $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido sulfúrico.

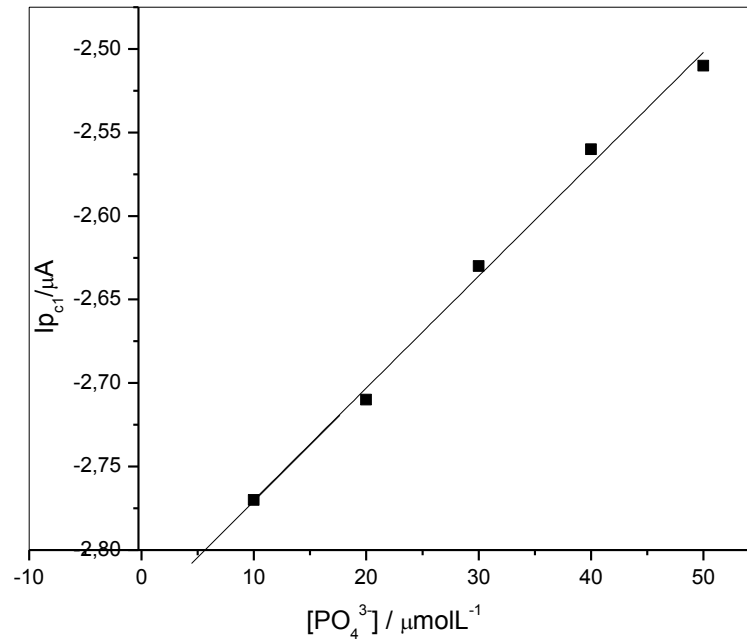


Figura 10: Adição de padrão em uma amostra extraída utilizando eletrodo quimicamente modificado com filme de nanopartículas de ferro em uma solução contendo biodiesel de soja extraído com $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido sulfúrico.

Conforme exposto na Figura 10, tem-se que a concentração de fosfato na amostra de biodiesel analisada é de $5,29 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, obtida através da extrapolação da reta de regressão linear. Convertendo este valor pra unidades de ppm, obtém-se uma concentração de $0,502 \pm 0,104 \text{ ppm}$, a qual é menor que a permitida pela Resolução nº 42 da ANP, que determina que o nível máximo de fósforo em biodiesel é de 10 ppm.

7.6 Recuperação do Método

A Tabela 3 mostra os valores encontrados para o estudo da recuperação do método estudado. A partir da recuperação de cada ponto da curva de adição de padrão obteve-se uma recuperação média para o método igual a $(100,6 \pm 3,7) \%$.

Tabela 3: Valores encontrados para o estudo da recuperação do método.

[PO₄³⁻] / μmol L⁻¹ – adicionada	[PO₄³⁻] / μmol L⁻¹ - encontrada	Recuperação / %
10,0	10,1	101,0
20,0	21,1	105,5
30,0	29,2	97,3
40,0	38,7	96,8
50,0	51,3	102,6

8 Conclusão

Na análise do comportamento ciclovoltamétrico do eletrodo, pode-se observar um pico de oxidação em torno de $E = -0,59$ V e dois picos de redução em torno de $E = -1,17$ V e $E = -1,02$ V.

Pela análise da influência da velocidade de varredura, observa-se que as correntes de pico variam linearmente em função da raiz quadrada da velocidade de varredura, evidenciando que o processo eletródico é controlado por difusão.

O estudo da variação da concentração de fosfato utilizando o eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de ferro mostrou que os picos variaram linearmente com o aumento da concentração de fosfato, sendo que o pico catódico 2 (c2) apresentou melhor coeficiente de correlação, sensibilidade de $76,9 \mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$ e limite de detecção da ordem de $0,529 \mu\text{mol L}^{-1}$ ou $5,024 \times 10^{-2}$ ppm. A curva analítica para o íon fosfato apresentou intervalo linear de concentração de $1,0 \times 10^{-7}$ a $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

Os íons fosfato foram determinados em uma amostra real de biodiesel, utilizando o eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de nanopartículas de ferro e a concentração de fosfato encontrada foi igual a $0,502 \pm 0,104$ ppm, valor este menor que o permitido pela Resolução n° 42 da ANP. O método mostrou-se satisfatório, uma vez que a recuperação de fósforo no biodiesel de soja foi de $(100,6 \pm 3,7) \%$.

REFERÊNCIAS

- [1] OLIVEIRA, F. C. C.; SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, W. L. P. Biodiesel: Possibilidades e desafios. **Química Nova na Escola**. n. 28, p. 3-8, Maio. 2008. Disponível em < <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc28/02-QS-1707.pdf>>. Acesso em: 21 nov. 2011.
- [2] SHAY, E. G. **Biomass and Bioenergy**. v. 4, p. 227, 1993.
- [3] SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. 70º aniversário do biodiesel em 2007: Evolução histórica e situação atual no Brasil. **Química Nova**. v. 30, n. 8, p. 2068-2071, 2007. Disponível em < <http://www.scielo.br/pdf/qn/v30n8/a47v30n8.pdf>>. Acesso em: 21 nov. 2011.
- [4] CHANG, C.C. e WAN, S.W. China's motor fuels from tung oil. **Ind. Eng.Chem.** v. 39, p. 1543-1548, 1947.
- [5] Disponível em < <http://www.anp.gov.br/>>. Acesso em: 30 nov. 2011.
- [6] SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; Vargas, R. M.; **J. Braz. Chem. Soc.** 1998, 9, 199.
- [7] VOLLHARDT, K. P. C.; SCHORE, N. E.; **Química Orgânica: Estrutura e Função**, Bookman: Porto Alegre, 2004.
- [8] MEHER, L. C.; Sagar, D. V.; NAIK, S. N.; **Renew. Sustain. Energy Rev.** 10, 248, 2004.
- [9] MA, F.; HANNA, M. A.; **Bioresour. Technol.** 1999, 70, 1.
- [10] Disponível em: <http://journeytoforever.org/biodiesel_make.html>. Acesso em 21 nov. 2011.
- [11] DE MEDICINA, H. L.; GUTIERREZ, E.; GONZALEZ, G.; MARIN, J.; ANDUEZA, E. 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.
- [12] 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.
- [13] EL – 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.
- [14] HENIN, O.; BARBIER, B.; BRACK, A. Determination of phosphate and pyrophosphate ions by capillary electrophoresis. **Analytical Biochemistry**, v. 270, n. 1, 181-184, 1999.

- [15] 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.
- [16] OSAKAI, T.; HIMENO, S.; SAITO, A.; KATANO, H. A voltammetric phosphate sensor based on heteropolyanion formation at the nitrobenzene water interface. **Electroanalysis**, v. 5, n. 3, p. 215-219, 1993.
- [17] GUANGHAN, L.; XIAOGANG, Wu.; YANHUA, Lan.; SHENLAI, Yao. Studies on 1:12 phosphomolybdic heteropoly anion film modified carbon paste electrode. **Talanta**, v. 49, p. 511-515, 1999.
- [18] SU, Y. S.; MASCINI, M. AP – 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.
- [19] DERKASOVA, V. G.; KARELI N, V. A.; MOSKALENKO, L. A.; POTAPOVA, T. M. Potentiometric determination of phosphate ions with a glass electrode. **Zhurnal Analiticheskoi Kimii**, v. 14, n. 5, p. 873-876, 1989.
- [20] DE 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, 1215-1221.
- [21] CHEN, Z. L.; GRIERSON, P.; ADAMS, M. A. Direct determination of phosphate in soil. Direct determination of phosphate in soil extracts by potentiometric flow injection using a cobalt wire electrode. **Analytica Chimica Acta**, v. 363, n. 2-3, 191-197.
- [22] NIKIFOROVA, T. G.; RUSSKIKH, YaV. Use of voltammetry for determination of phosphate and sulfate anions in aqueous media. **Zhurnal Analiticheskoi Kimii**, v. 50, n. 3, p. 315-318, 1995.
- [23] CONRATH, N.; GRUENDIG, B.; HUEWEL, S.; CAMMANN, K. A novel enzyme sensor for the determination of inorganic phosphate. **Analytica Chimica Acta**, v. 309, n. 1-3, p. 47-52, 1995.
- [24] KWAN, R. C. H.; LEUNG, H. F.; HON, P. Y. T.; BARFORD, J. P.; RENNEBERG, R. 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.
- [25] IKEBUKURO, K.; NISHIDA, R.; YAMAMOTO, H.; ARIKAWA, Y.; NAKAMURA, H.; SUZUKI, M.; KUBO, I.; TAKEUCHI, T.; KARUBE, I. A novel biosensor system for the determination of phosphate. **Journal of biotechnology**, v. 48, n. 1-2, p. 67-72, 1996.

- [26] 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.
- [27] COSNIER, S.; GONDRAN, C.; WATELET, J. C.; DE GIOVANI, W.; FURRIEL, R. P. M.; LEONE, F. A. An bienzyme electrode (alkaline phosphatase polyphenol oxidase) for the amperometric determination of phosphate. **Analytical Chemistry**, v. 70, n. 18, 3952-3956, 1998.
- [28] CHITRAKAR, R.; TEZUKA, S.; SONODA, A.; SAKANE, K.; OOI, K.; HIROTSU, T. Phosphate adsorption on synthetic goethite and akaganeite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 298, p. 602-608, 2006.
- [29] ANTELO, J.; AVENA, M.; FIOL, S.; LÓPEZ, R.; ARCE, F. 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, p. 476-486, 2005.
- [30] GEELHOED, J. S.; HIEMSTRA, T.; RIEMSDIJK, W. H. V. Phosphate and sulfate adsorption on goethite: Single anion and competitive adsorption. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 61, n. 12, p. 2389-2396, 1997.
- [31] 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.
- [32] ZHONG, B.; STANFORTH, R.; WU, S.; CHEN, J. P. Proton interaction in phosphate adsorption onto goethite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 308, p. 40-48, 2007.
- [33] CHEN, Y. X.; CHEN, S. P.; CHEN, Q. S.; ZHOU, X. Y.; SUN, S. G. Electrochemical preparation of iron cuboid nanoparticles and their catalytic properties for nitrate reduction. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 6938-6943, 2008.