



Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"  
UNESP – Instituto de Química  
Campus de Araraquara

Tina Rita Celli Zezza

Desenvolvimento de eletrodos modificados para determinação de  
cálcio e magnésio em biodiesel

Dissertação apresentada ao Instituto de  
Química, Universidade Estadual Paulista, como  
parte dos requisitos para obtenção do título de  
Mestre em Química

Orientador: Prof. Dr. Nelson Ramos Stradiotto

Araraquara  
2011

## FICHA CATALOGRÁFICA

Z63d	<p>Zeza, Tina Rita Celli</p> <p>Desenvolvimento de eletrodos modificados para determinação de cálcio e magnésio em biodiesel / Tina Rita Celli Zeza. – Araraquara : [s.n], 2011 94 f. : il.</p> <p>Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química Orientador: Nelson Ramos Stradiotto</p> <p>1. Eletroquímica. 2. Biodiesel. 3. Eletrodos modificados. I. Título.</p>
------	--

**TINA RITA CELLI ZEZZA**

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

Araraquara, 05 de agosto de 2011.

**BANCA EXAMINADORA**



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



Prof. Dr. Marcelo Firmino de Oliveira  
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – USP, Ribeirão Preto



Prof. Dr. Leonardo Luz Okumura  
Universidade Federal de Viçosa – UFV, Viçosa

## DADOS CURRICULARES

### 1. DADOS PESSOAIS

Nome: Tina Rita Celli Zezza

Filiação: Luiz Zezza Neto e Rita Aparecida Celli Zezza

Naturalidade: Araraquara – SP

Nacionalidade: Brasileira

e-mail: tinacelli@uol.com.br

### 2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

#### 2.1 BACHARELADO EM QUÍMICA

Curso de bacharelado em química. Conclusão: dezembro de 2008, no Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP em Araraquara – SP.

#### 2.2 MESTRADO EM QUÍMICA

Curso de Pós-graduação em Química, Área de Concentração: Química Analítica. Conclusão: agosto de 2011 no Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP em Araraquara – SP.

#### 2.3 TRABALHOS SUBMETIDOS:

Zezza, T.R.C; Stradiotto, N.R. Determination of phosphorus in biodiesel using 1:12 phosphomolibdic modified electrode by cyclic voltammetry. **Fuel** – Submetido.

#### 2.4 PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS:

XIX Congresso da SIBAE – Sociedade Iberoamericana de Eletroquímica – 27 de Junho a 02 de Julho de 2010 realizado na Universidad de Alcalá, Alcalá de Henares, Madrid, Espanha. Trabalho intitulado “Determinação de cálcio utilizando redissolução adsortiva com voltametria de onda quadrada em eletrodo de filme de mercúrio” apresentado na forma oral.

33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – 28 a 31 de Maio de 2010 realizado em Águas de Lindóia. Trabalho intitulado “Determinação de magnésio utilizando redissolução adsortiva com voltametria de onda quadrada” apresentado na forma de pôster.

Dedico este trabalho à minha família,  
minha mãe Rita, meu pai Luiz (*sempre presente*) e  
meu marido Émerson. Obrigada pelo amor, carinho e confiança.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por estar presente em todos os momentos de minha vida.

Ao meu pai Luiz, em quem sempre me inspiro e agradeço por ter sido um exemplo de homem, de vida e de sabedoria. A minha mãe Rita, por toda garra, carinho e amor a que sempre dedicou a mim.

Ao meu marido, que esteve presente durante toda minha trajetória acadêmica, me incentivando sempre.

Ao meu orientador Nelson, que além de passar todo seu conhecimento sempre se mostrou um grande amigo.

Aos Professores do grupo eletroanalítica, que sempre contribuíram para meu crescimento.

À todos os professores e funcionários do Instituto de Química.

Aos amigos do grupo eletroanalítica pela convivência diária.

As minhas grandes amigas que participaram de mais esta etapa da minha vida.

À FAPESP (Processo número 2008/56980-5) pela bolsa concedida e aos demais órgãos de fomento pelo apoio financeiro utilizado para a manutenção da infraestrutura do laboratório.

“Quando o viajante se sentou na areia da praia e disse: 'Não há mais que ver', sabia que não era assim. O fim duma viagem é apenas o começo doutra. É preciso ver o que não foi visto, ver outra vez o que se viu já, ver na primavera o que se vira no verão, ver de dia o que se viu de noite, com sol onde primeiramente a chuva caía, ver a seara verde, o fruto maduro, a pedra que mudou de lugar, a sombra que aqui não estava. É preciso voltar aos passos que foram dados, para os repetir, e para traçar caminhos novos ao lado deles. É preciso recomeçar a viagem. Sempre.”

*(José Saramago)*

## RESUMO

O biodiesel pode ser definido como sendo um mono-álquil éster de ácidos graxos derivado de fontes renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais, obtido através de um processo de transesterificação. Essa reação, dificilmente consegue ser quantitativa e, por isso, o biodiesel encontra-se contaminado com outros componentes. O cálcio e o magnésio encontram-se presentes no biodiesel devido ao seu processo de fabricação. O valor máximo de Ca+Mg permitido em amostras de biodiesel estabelecidos pela ANP é de  $5 \text{ mg kg}^{-1}$ . Assim, a presença de cálcio e magnésio no biodiesel deve ser controlada, pois pode degradar o combustível, causar danos ao motor e envenenar os catalisadores automotivos. Devido à isso, foi desenvolvido um método alternativo utilizando eletrodo de pasta de carbono com filme de mercúrio utilizando vermelho de bromopirogalol (BPR) em meio de tampão bórax e tiopentato de sódio (TPS) em meio de tampão fosfato.

Estudos eletroquímicos foram feitos utilizando-se as técnicas de voltametria de onda quadrada e pulso diferencial para ambos íons e ambos agentes complexantes. A formação do complexo Mg(II)-BPR pode ser usada para determinação de magnésio com um limite de detecção de  $9,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  utilizando voltametria de onda quadrada e  $4,8 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$  utilizando voltametria de pulso diferencial. Já a formação do complexo Ca(II)-BPR pode ser usada para determinação de cálcio com um limite de detecção de  $3,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  através da voltametria de onda quadrada e  $3,9 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  para voltametria de pulso diferencial. Utilizando-se tiopentato de sódio foi possível apenas a determinação indireta de magnésio através da formação do complexo Mg(II)-TPS, com um limite de detecção de  $2,9 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  para VOQ e  $3,9 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  para VPD. Através da curva de adição de padrão foi possível determinar cálcio e magnésio em amostras de biodiesel de soja.

Palavras-chave: Biodiesel, cálcio, magnésio, vermelho de bromopirogalol, tiopentato de sódio.



## ABSTRACT

Biodiesel can be defined as a mono-alkyl ester of fatty acids derived from renewable sources such as vegetable oils and animal fats, obtained through a transesterification process. This reaction can hardly be complete and so the biodiesel is contaminated with other compounds. Calcium and magnesium are present in biodiesel due to its manufacturing process. The maximum allowed Ca + Mg in samples of biodiesel is established by the ANP 5mg kg<sup>-1</sup>. Thus, the presence of calcium and magnesium in the biodiesel should be controlled because it can degrade the fuel, causing engine damage and poison the automotive catalyst. Because of this, we developed an alternative method using a carbon paste electrode with mercury film using bromopyrogallol red (BPR) in buffer borax medium and thiopentone sodium (TPS) in a phosphate buffer.

Electrochemical studies were performed using the techniques of square wave voltammetry and differential pulse for both ions and both complexing agents. The formation of the complex Mg(II)-BPR can be used for determination of magnesium with a limit of detection of  $9.0 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> using square wave voltammetry and  $4.8 \times 10^{-9}$  mol L<sup>-1</sup> using a differential pulse voltammetry. The formation of the complex Ca(II)-BPR can be used for the determination of calcium with a limit of detection of  $3.5 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> through the square wave voltammetry and  $3.9 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup> for differential pulse voltammetry. Using thiopentone sodium was possible only indirect determination of magnesium through the formation of the complex Mg(II)-TPS, with a limit of detection of  $2.9 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> to SWV and  $3.9 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> to DPV. Through the curve of standard addition was possible to determine calcium and magnesium in samples of biodiesel.

Keywords: Biodiesel, calcium, magnesium, bromopyrogallol red, thiopentone sodium.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Dependência do potencial de eletrodepósito para a obtenção do filme de mercúrio em eletrodo de pasta de carbono (t = 600s).....	37
Figura 2. Dependência do tempo de eletrodepósito para a obtenção do filme de mercúrio em eletrodo de pasta de carbono (E = -0,8V). .....	38
Figura 3. Estrutura molecular do Vermelho de Bromopirogalol.....	39
Figura 4. Voltamograma de onda quadrada de uma solução contendo (---) $5,0 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> BPR + 0,015 mol L <sup>-1</sup> Bórax e (---) $5,0 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> BPR + 0,015 mol L <sup>-1</sup> Bórax + $4,0 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> Mg(II). .....	42
Figura 5. Voltamograma de onda quadrada de uma solução contendo (---) $5,0 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> BPR + 0,015 mol L <sup>-1</sup> Bórax e (---) $5,0 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> BPR + 0,015 mol L <sup>-1</sup> Bórax + $4,0 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> Ca(II). .....	43
Figura 6. Estudo da influência da frequência na técnica de voltametria de onda quadrada para determinação de magnésio $4,0 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> , em solução de $5,0 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> BPR e 0,015 mol L <sup>-1</sup> Bórax ( $\Delta E = 50$ mV).....	44
Figura 7. Estudo da influência do parâmetro de amplitude de pulso na técnica de voltametria de onda quadrada para determinação de magnésio $4,0 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> , em solução de $5,0 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> BPR e 0,015 mol L <sup>-1</sup> Bórax (f = 90 Hz).....	45
Figura 8. Estudo da influência da frequência na técnica de voltametria de onda quadrada para determinação de cálcio $4,0 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> , em solução de $5,0 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> BPR e 0,015 mol L <sup>-1</sup> Bórax ( $\Delta E = 50$ mV).....	46
Figura 9. Estudo da influência do parâmetro de amplitude de pulso na técnica de voltametria de onda quadrada para determinação de cálcio $4,0 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> , em solução de $5,0 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> BPR e 0,015 mol L <sup>-1</sup> Bórax (f = 90 Hz). .....	47
Figura 10. Estudo do pH utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada em uma solução contendo (■) $4,0 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> Mg(II) e (●) $4,0 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> Ca (II) na presença de $5,0 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> BPR e 0,015 mol L <sup>-1</sup> Bórax.....	48
Figura 11. Efeito do tempo de acúmulo sobre a corrente de pico para (■) $4,0 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> Mg(II) e (●) $4,0 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> Ca (II) em solução de $5,0 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> de BPR e 0,015 mol L <sup>-1</sup> de tampão Bórax, pH = 9,0 utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada (E <sub>ac</sub> = -1,0V)....	49
Figura 12. Efeito do potencial de acúmulo para (■) $4,0 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> Mg(II) e (●) $4,0 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> Ca (II) em solução de $5,0 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> de BPR e 0,015 mol L <sup>-1</sup> de tampão Bórax, pH = 9,0 utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada. ....	50

- Figura 13. Voltamograma de onda quadrada obtido para magnésio em solução de BPR  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e tampão bórax  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  (pH = 9,0). (---)  $7,0 \times 10^{-5}$ ; (---)  $9,0 \times 10^{-5}$ ; (---)  $2,0 \times 10^{-4}$ ; (---)  $4,0 \times 10^{-4}$ ; (---)  $6,0 \times 10^{-4}$ ; (---)  $8,0 \times 10^{-4}$ ; (---)  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Curva analítica inserida..... 51
- Figura 14. Voltamograma de onda quadrada obtido para cálcio em solução de BPR  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e tampão bórax  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  (pH = 9,0). (---)  $5,0 \times 10^{-5}$ ; (---)  $7,0 \times 10^{-5}$ ; (---)  $9,0 \times 10^{-5}$ ; (---)  $2,0 \times 10^{-4}$ ; (---)  $4,0 \times 10^{-4}$ ; (---)  $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . Curva analítica inserida..... 52
- Figura 15. Voltamograma de pulso diferencial de uma solução contendo (---)  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  BPR +  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  Bórax e (---)  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  BPR +  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  Bórax +  $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  Mg(II). ..... 53
- Figura 16. Voltamograma de pulso diferencial de uma solução contendo (---)  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  BPR +  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  Bórax e (---)  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  BPR +  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  Bórax +  $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  Ca(II). ..... 53
- Figura 17. Estudo da influência do parâmetro de amplitude de pulso na técnica de voltametria de pulso diferencial para determinação de magnésio  $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , em solução de  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  BPR e  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  Bórax ( $u = 10 \text{ mV s}^{-1}$ )..... 55
- Figura 18. Estudo da influência da velocidade de varredura na técnica de voltametria de pulso diferencial para determinação de magnésio  $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , em solução de  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  BPR e  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  Bórax ( $\Delta E = 50 \text{ mV}$ )..... 56
- Figura 19. Estudo da influência do parâmetro de amplitude de pulso na técnica de voltametria de pulso diferencial para determinação de cálcio  $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , em solução de  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  BPR e  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  Bórax ( $u = 10 \text{ mV s}^{-1}$ )..... 57
- Figura 20. Estudo da influência da velocidade de varredura na técnica de voltametria de pulso diferencial para determinação de cálcio  $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , em solução de  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  BPR e  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  Bórax ( $\Delta E = 50 \text{ mV}$ ). ..... 58
- Figura 21. Estudo do pH em uma solução contendo (■)  $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  Mg(II) e (●)  $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  Ca(II) na presença de  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  BPR e  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  Bórax..... 59
- Figura 22. Efeito do tempo de acúmulo sobre a corrente de pico para (■)  $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  Mg(II) e (●)  $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  Ca (II) em solução de  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de BPR e  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  de tampão Bórax, pH = 9,0..... 60
- Figura 23. Efeito do potencial de acúmulo para (■)  $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  Mg(II) e (●)  $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  Ca (II) em solução de  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de BPR e  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  de tampão Bórax, pH = 9,0. . 61
- Figura 24. Voltamograma de pulso diferencial obtido para magnésio em solução de BPR  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e tampão bórax  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  (pH = 9,0). (---)  $2,0 \times 10^{-7}$ ; (---)  $4,0 \times 10^{-7}$ ; (---)  $6,0 \times 10^{-7}$ ; (---)  $8,0 \times 10^{-7}$ ; (---)  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ . Curva analítica inserida. .... 62

- Figura 25. Voltamograma de pulso diferencial obtido para cálcio em solução de BPR  $5,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> e tampão bórax  $0,015$  mol L<sup>-1</sup> (pH = 9,0). (---)  $6,0 \times 10^{-7}$ ; (---)  $8,0 \times 10^{-7}$ ; (---)  $1,0 \times 10^{-6}$ ; (---)  $3,0 \times 10^{-6}$ ; (---)  $5,0 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>. Curva analítica inserida. .... 63
- Figura 26. Estudo da interferência de cálcio para  $5,0 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> Mg(II) em solução de  $5,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de BPR e  $0,015$  mol L<sup>-1</sup> de tampão Bórax, pH = 9,0. .... 65
- Figura 27. Estudo da interferência de magnésio para  $5,0 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> Ca(II) em solução de  $5,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de BPR e  $0,015$  mol L<sup>-1</sup> de tampão Bórax, pH = 9,0. .... 65
- Figura 28. Voltamograma de onda quadrada para a (---) amostra de biodiesel de soja na ausência de BPR e (---) amostra de biodiesel de soja em meio de  $5,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de BPR e  $0,015$  mol L<sup>-1</sup> de tampão bórax (pH=9,0). .... 67
- Figura 29. Voltamograma de pulso diferencial para a (---) amostra de biodiesel de soja na ausência de BPR e (---) amostra de biodiesel de soja em meio de  $5,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de BPR e  $0,015$  mol L<sup>-1</sup> de tampão bórax (pH=9,0). .... 68
- Figura 30. Estrutura molecular do Tiopentato de Sódio. .... 70
- Figura 31. Voltamograma de onda quadrada de uma solução contendo (---)  $0,05$  mol L<sup>-1</sup> tampão fosfato +  $3,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> TPS e (---)  $0,05$  mol L<sup>-1</sup> tampão fosfato +  $3,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> TPS +  $1,0 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> Mg(II). .... 73
- Figura 32. Voltamograma de onda quadrada de uma solução contendo (---)  $0,05$  mol L<sup>-1</sup> tampão fosfato +  $3,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> TPS e (---)  $0,05$  mol L<sup>-1</sup> tampão fosfato +  $3,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> TPS +  $1,0 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> Ca(II). .... 73
- Figura 33. Estudo da influência da frequência na técnica de voltametria de onda quadrada para determinação de magnésio  $1,0 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>, em solução de  $0,05$  mol L<sup>-1</sup> tampão fosfato +  $3,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> TPS ( $\Delta E = 50$  mV). .... 75
- Figura 34. Estudo da influência do parâmetro de amplitude de pulso na técnica de voltametria de onda quadrada para determinação de magnésio  $1,0 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>, em solução de  $0,05$  mol L<sup>-1</sup> tampão fosfato +  $3,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> TPS ( $f = 60$  Hz). .... 75
- Figura 35. Voltamograma de pulso diferencial de uma solução contendo (---)  $0,05$  mol L<sup>-1</sup> tampão fosfato +  $3,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> TPS e (---)  $0,05$  mol L<sup>-1</sup> tampão fosfato +  $3,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> TPS +  $1,0 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> Mg(II). .... 76
- Figura 36. Voltamograma de pulso diferencial de uma solução contendo (---)  $0,05$  mol L<sup>-1</sup> tampão fosfato +  $3,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> TPS e (---)  $0,05$  mol L<sup>-1</sup> tampão fosfato +  $3,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> TPS +  $1,0 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> Ca(II). .... 77
- Figura 37. Estudo da influência do parâmetro de amplitude de pulso na técnica de voltametria de pulso diferencial para determinação de magnésio  $1,0 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>, em solução de  $0,05$  mol L<sup>-1</sup> tampão fosfato e  $3,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> TPS ( $\nu = 10$  mV s<sup>-1</sup>). .... 78

- Figura 38. Estudo da influência da velocidade de varredura na técnica de voltametria de pulso diferencial para determinação de magnésio  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , em solução de  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  tampão fosfato e  $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  TPS ( $\Delta E = 50 \text{ mV}$ ). ..... 79
- Figura 39. Estudo do pH em uma solução contendo  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ Mg(II)}$  na presença de  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  tampão fosfato +  $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  TPS. (■) Estudos utilizando a técnica de Voltametria de Onda Quadrada e (●) Voltametria de Pulso Diferencial. .... 80
- Figura 40. Efeito do tempo de acúmulo sobre a corrente de pico para  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ Mg(II)}$  na presença de  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  tampão fosfato +  $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  TPS, pH = 10,7. (■) Estudos utilizando a técnica de Voltametria de Onda Quadrada e (●) Voltametria de Pulso Diferencial. .... 81
- Figura 41. Efeito do potencial de acúmulo sobre a corrente de pico para  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ Mg(II)}$  na presença de  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  tampão fosfato +  $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  TPS, pH = 10,7. (■) Estudos utilizando a técnica de Voltametria de Onda Quadrada e (●) Voltametria de Pulso Diferencial. .... 82
- Figura 42. Voltamograma de onda quadrada obtido para magnésio em solução de  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  tampão fosfato +  $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  TPS (pH = 10,7). (---)  $6,0 \times 10^{-7}$ ; (---)  $8,0 \times 10^{-7}$ ; (---)  $1,0 \times 10^{-6}$ ; (---)  $3,0 \times 10^{-6}$ ; (---)  $5,0 \times 10^{-6}$ ; (---)  $7,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ . Curva analítica inserida. .... 83
- Figura 43. Voltamograma de pulso diferencial obtido para magnésio em solução de  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  tampão fosfato +  $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  TPS, pH = 10,7 (---)  $6,0 \times 10^{-7}$ ; (---)  $8,0 \times 10^{-7}$ ; (---)  $1,0 \times 10^{-6}$ ; (---)  $3,0 \times 10^{-6}$ ; (---)  $5,0 \times 10^{-6}$ ; (---)  $7,0 \times 10^{-6}$ ; (---)  $9,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ . Curva analítica inserida. .... 84
- Figura 44. Voltamograma de onda quadrada para determinação de magnésio em biodiesel utilizando eletrodo de pasta de carbono com filme de mercúrio em meio de  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  tampão fosfato e  $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  TPS (pH = 10,7). (—) amostra real; (—) 0,7; (—)  $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de magnésio. Curva de adição de padrão inserida. .... 86
- Figura 45. Voltamograma de pulso diferencial para determinação de magnésio em biodiesel utilizando eletrodo de pasta de carbono com filme de mercúrio em meio de  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  tampão fosfato e  $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  TPS (pH = 10,7). (—) amostra real; (—) 0,7; (—)  $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de magnésio. Curva de adição de padrão inserida. .... 86

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais exemplos de biocombustíveis.....	18
Tabela 2. Principais parâmetros voltamétricos obtidos através das curvas analíticas.....	63
Tabela 3. Resultados obtidos em amostra de biodiesel de soja.....	69
Tabela 4. Principais parâmetros voltamétricos obtidos através das curvas analíticas.....	84
Tabela 5. Valores encontrados para o estudo da recuperação do método.....	87

## SUMÁRIO

1	Introdução .....	18
1.1	Biocombustíveis .....	18
1.2	Biodiesel .....	20
1.3	Matérias primas para obtenção do Biodiesel .....	22
1.4	Especificações do Biodiesel .....	23
1.5	Contaminantes inorgânicos presentes no Biodiesel .....	25
1.6	Métodos para determinação de contaminantes inorgânicos em Biodiesel .....	26
1.7	Métodos eletroanalíticos para determinação de cálcio e magnésio .....	27
1.8	Eletrodo de filme de mercúrio .....	29
1.9	Técnicas Voltamétricas.....	30
1.9.1	Voltametria de Redissolução Adsorptiva .....	32
1.9.2	Voltametria de Onda Quadrada .....	30
1.9.3	Voltametria de Pulso Diferencial.....	32
2	Objetivos .....	34
3	Parte Experimental.....	35
3.1.1	Instrumentação .....	35
3.1.2	Reagentes e soluções .....	35
3.1.3	Preparação do eletrodo .....	35
3.2	Resultados e Discussão .....	36
3.2.1	Potencial de Eletrodeposição .....	36
3.2.2	Tempo de Eletrodeposição .....	37
4	Determinação de Magnésio e Cálcio utilizando Vermelho de Bromopirgalol .....	39
4.1	Introdução.....	39
4.2	Parte Experimental.....	40
4.2.1	Instrumentação .....	40
4.2.2	Reagente e Soluções .....	40

4.2.3	Procedimento Experimental .....	40
4.3	Resultados e Discussões.....	41
4.3.1	Comportamento eletroquímico .....	41
5	Otimização das Técnicas Voltamétricas .....	43
5.1	Voltametria de Onda Quadrada .....	43
5.1.1	Otimização das condições experimentais .....	47
5.1.2	Desenvolvimento da Metodologia Eletroanalítica.....	48
5.2	Voltametria de Pulso Diferencial.....	54
5.2.1	Otimização das condições experimentais .....	58
5.2.2	Desenvolvimento da Metodologia Eletroanalítica.....	59
5.2.3	Estudo de Interferentes .....	64
5.2.4	Determinação de cálcio e magnésio em amostra real de Biodiesel de soja .....	66
6	Determinação de Magnésio e Cálcio utilizando Tiopentato de Sódio .....	70
6.1	Introdução.....	70
6.2	Parte Experimental.....	70
6.2.1	Instrumentação .....	70
6.2.2	Reagente e Soluções .....	71
6.2.3	Procedimento Experimental .....	71
6.3	Resultados e Discussões.....	72
6.3.1	Comportamento eletroquímico .....	72
7	Otimização das técnicas voltamétricas .....	74
7.1	Voltametria de Onda Quadrada .....	74
7.2	Voltametria de Pulso Diferencial.....	77
7.3	Otimização das condições experimentais.....	79
7.3.1	Estudo do pH .....	79
7.3.2	Desenvolvimento da Metodologia Eletroanalítica.....	80
7.3.3	Determinação de magnésio em amostra real de Biodiesel de soja .....	85



8	Conclusão .....	88
	Referências.....	86

# 1 Introdução

## 1.1 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 da biomassa (OLIVEIRA; SUAREZ; SANTOS, 2008). A Tabela 1 apresenta alguns dos principais exemplos de biocombustíveis, dentre os quais se destacam o biodiesel e o bio-óleo, principais combustíveis obtidos a partir de óleos e gorduras.

**Tabela 1.** Principais exemplos de biocombustíveis.

<b>Biocombustível</b>	<b>Matéria prima</b>	<b>Processos de obtenção</b>	<b>Composição química</b>
Carvão vegetal	Madeira	Pirólise	Carbono
Álcool	Açúcares (glicose, amido, celulose etc.)	Fermentação anaeróbica	Etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ )
Biogás	Todo o tipo de biomassa	Fermentação anaeróbica	Hidrocarbonetos leves Mistura de vários gases,
Biogás de síntese	Biomassa em geral	Gaseificação	essencialmente $\text{CO}$ e $\text{H}_2$
Biodiesel	Óleos e gorduras	Esterificação ou transesterificação	Mono-ésteres de ácidos graxos Mistura de
Bio-óleo	Óleos e gorduras	Craqueamento ou hidrocrackeamento	hidrocarbonetos e compostos oxigenados

As principais razões para o interesse pelos biocombustíveis são muitas, podendo-se citar: diminuição da dependência externa de petróleo, por razões de segurança de suprimento ou impacto na balança de pagamentos; minimização dos

efeitos das emissões veiculares na poluição local, principalmente nas grandes cidades; controle da concentração de gases de efeito estufa na atmosfera apesar de variar de um país para outro e mudar periodicamente.

Inúmeras experiências com bicombustíveis passaram a ser investigadas e aprimoradas, a fim de incorporar competitividade diante dos combustíveis fósseis. A história do aproveitamento de óleos e gorduras e seus derivados começam no final do século XIX, quando Rudolph Diesel (LEITE; LEAL, 2007), inventor do motor à combustão interna que leva seu nome, utilizou em seus ensaios, petróleo cru e óleo de amendoim. No entanto, devido ao baixo custo e à alta disponibilidade do petróleo na época, este passou a ser o combustível preferencial nesses motores.

Com o passar do tempo, tanto o motor quanto o combustível foram evoluindo na busca de maior eficiência e menor custo, a tal ponto que, atualmente, não mais é possível utilizar petróleo ou óleos vegetais in natura diretamente. Os problemas de abastecimento de petróleo no mercado mundial, gerados pelos conflitos armados que se iniciaram na década de 30 (SHAY, 1993), aliados à tentativa de países europeus de desenvolverem alternativas energéticas para as suas colônias tropicais, levaram à busca por soluções viáveis para a substituição do combustível fóssil.

Como resultado, alguns processos foram estudados (CHANG; WAN, 1947) para a transformação de triglicerídeos e ácidos graxos em combustíveis líquidos. 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.

A mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, conhecida hoje como biodiesel, pode ser obtida pela transesterificação de triacilglicerídeos com metanol ou etanol. O biodiesel pode, ainda, ser obtido pela esterificação de ácidos graxos com álcool de cadeia curta. Para fins energéticos, esta reação foi estudada inicialmente na Bélgica (SUAREZ; MENEGHETTI, 2007) 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.

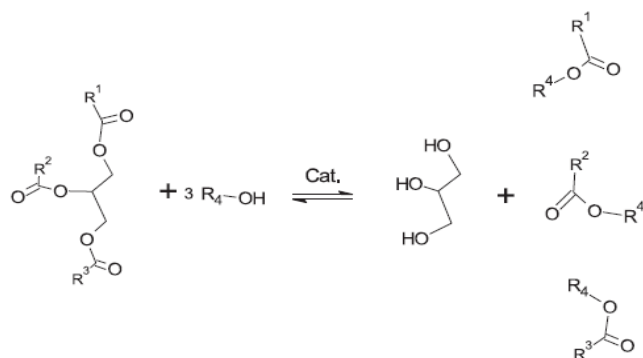
Nessa mesma época, outros países desenvolveram pesquisas. No Brasil o quadro não foi diferente. Durante a década de 40 surgiram as primeiras tentativas de exploração de óleos e gorduras como fonte de energia. São diversos os registros de estudos acerca do uso de óleos vegetais puros em motores (BORGES, 1944) ou de hidrocarbonetos produzidos pelo craqueamento térmico de triglicerídeos.

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, sucessivas crises fizeram com que pesquisadores e governantes se voltassem mais uma vez para a procura de alternativas renováveis para substituir o petróleo e o biodiesel retornou à cena, como a principal alternativa ao diesel.

É importante ressaltar que o uso de biocombustíveis não é somente uma alternativa economicamente vantajosa, mas também envolve aspectos sociais e ambientais: (i) o biodiesel é biodegradável; (ii) é produzido a partir de matérias primas renováveis; (iii) é praticamente isento de enxofre; (iv) diminui a emissão de particulados; (v) as emissões de CO<sub>2</sub> são quase completamente absorvidas durante o cultivo da oleaginosa e (vi) aumenta a vida útil do motor graças à sua capacidade superior de lubrificação (POUSA; SANTOS; SUAREZ,). Hoje, em países como Brasil, França, Alemanha, Áustria e Estados Unidos, a produção e o uso comercial do biodiesel já é uma realidade.

## **1.2 Biodiesel**

O biodiesel pode ser definido como sendo um mono-álquil éster de ácidos graxos derivado de fontes renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais (MONYEM; VAN, 2001), obtido através de um processo de transesterificação (Esquema 1), no qual ocorre a transformação de triglicerídeos em moléculas menores de ésteres de ácidos graxos. Encontra-se registrado como combustível e como aditivo para combustíveis e pode ser usado puro a 100% (B100), em mistura com o diesel de petróleo (B20), ou numa proporção baixa como aditivo de 1 a 5% (RAMOS; COSTA; ROSSI; ZAGONEL, 2000); sua utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores do ciclo diesel, sem haver a necessidade de nenhuma modificação no motor (LUE; YEH; WU, 2001).



**Esquema 1.** Reação de transesterificação de triglicerídeos.

O biodiesel é um combustível utilizado em motores de combustão interna (ciclo Diesel), sendo utilizado em diversas aplicações: ônibus, caminhões, automóveis, motores estacionários, 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, que usa gasolina ou álcool como combustível, é que para esse último se faz necessária à 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 (SILVA; FREITAS, 2008) 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 utiliza o etanol no processo, por ser produzido em abundância e com baixo custo, é consideravelmente menos tóxico, é renovável e produz biodiesel com maior número de cetano e lubrificidade.

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<sub>x</sub>), que reagem na atmosfera

com oxigênio ( $O_2$ ) e água para formar ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), provocando a chuva ácida. Já o biodiesel que é praticamente isento de enxofre na sua composição, diminui o impacto ambiental do uso de motores a combustão interna.

Além da diminuição drástica 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.

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 do diesel fóssil. Outra desvantagem é sua temperatura de cristalização mais elevada. Em regiões de clima frio pode ocorrer a formação de cristais causando entupimento e mau funcionamento do motor.

### ***1.3 Matérias primas para obtenção do Biodiesel***

As matérias-primas 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 que podem ser utilizadas: 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, semente de canola, semente de maracujá, polpa de abacate, caroço de oiticica, semente de linhaça, semente de tomate e de nabo forrajeiro.

Entre as gorduras animais, destacam-se o sebo bovino, os óleos de peixes, o óleo de mocotó, a banha de porco, entre outros, que 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.

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: 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 (BIODIESEL BR, 2011).

Na síntese do biodiesel pode-se usar tanto o etanol quanto o metanol. A vantagem do metanol em relação ao etanol é apresentar menor teor de água e produzir ésteres graxos com maior rendimento e alta 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 sim 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 (UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA DE AÇÚCAR, 2011).

#### **1.4 Especificações do Biodiesel**

Para garantir a qualidade do biodiesel é necessário estabelecer padrões de qualidade, objetivando fixar teores limites dos contaminantes que não venham prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho, a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio. Devem ser monitoradas também possíveis degradações do produto durante o processo de estocagem.

A Áustria foi o primeiro país a definir e aprovar os padrões de qualidade para biodiesel. Subsequentemente, padrões de qualidade foram sendo estabelecidos em outros países. Atualmente o padrão de qualidade americano, elaborado pela ASTM (American Society of Testing and Materials), através da norma ASTM D6751, e o estabelecido na União Européia através da norma EN 14214 do Comitê Europeu de Normalização (Comité Européen de Normalisation - CEN) figuram como os mais conhecidos e são geralmente usados como referência ou base para outros padrões (KNOTHE, 2005).

No Brasil, a Lei 11097/05 instituiu a obrigatoriedade da adição de 2% de biodiesel ao diesel (mistura B2) a partir de janeiro de 2008 e torna obrigatórias as misturas de 5% até 2013. Antecipando as previsões, 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), que aumentou de 4% para 5% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel (CONSELHO NACIONAL DE POLÍTICA ENERGÉTICA, 2011). Esta medida, além de fortalecer a indústria nacional e reduzir a participação do diesel mineral na matriz energética nacional, visa também escoar a produção nacional de biodiesel.

As especificações do B100, a ser misturado com o diesel mineral, são estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), através da Resolução nº 7, de 19/03/2008 (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2011) que substituiu a Resolução nº 42 de 2004 (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2011), tornando os critérios de avaliação da qualidade do biodiesel brasileiro mais restritivos.

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.

Entre as especificações de natureza física estabelecidas pela ANP está 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), espectroscopia de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-H) e a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).



## **1.5 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 componentes. Esses componentes podem ser os triacilgliceróis que não reagiram, álcool, catalisador, mono e diacilgliceróis, glicerol, fósforo, potássio, sódio, cálcio, magnésio, entre outros. 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 cálcio e o magnésio são metais alcalino-terrosos, ocupando o quinto e o sexto lugar em abundância na crosta terrestre. Devido ao seu processo de fabricação – ou através dos insumos utilizados; dos catalisadores; através da água de lavagem durante o processo de purificação do combustível ou ainda remoção incompleta do sabão – alguns íons como cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) e magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), podem estar presentes em amostras de biodiesel e o monitoramento desses elementos nos combustíveis é de fundamental importância, pois eles podem causar corrosão, entupimentos em motores, formação de cinzas nas câmaras de combustão, além de causar risco à saúde humana e ao meio ambiente.

Segundo a Resolução nº. 7 da ANP, o biodiesel deve seguir algumas especificações, dentre as quais, na característica cálcio e magnésio combinados, o valor limite é de  $5 \text{ mg kg}^{-1}$  de biodiesel, sendo que os métodos oficiais utilizados na especificação são ABNT NBR – 15553 (Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação dos teores de cálcio, magnésio, sódio, fósforo e potássio por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado – ICP-OES) e 15556 (Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres Metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação de sódio, potássio, magnésio e cálcio por espectrometria de absorção atômica) e EN 14538 (Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de teor de cálcio e magnésio por Espectrometria de Emissão de Plasma). Essas técnicas necessitam de uma instrumentação complexa e de pessoas altamente especializadas para sua manipulação.

Os sensores químicos são dispositivos pequenos, robustos, portáteis, de fácil manipulação e não necessitam da adição contínua de reagentes para a sua operação podendo, assim, fornecer informações confiáveis continuamente. Portanto, o sensor químico tem sido um elemento chave na instrumentação analítica dispensando, em muitos casos, a utilização de aparelhos complexos e a necessidade de uma infraestrutura de suporte. Os sensores eletroquímicos têm apresentado maior desenvolvimento nos últimos anos, devido à crescente necessidade de testes analíticos simples, rápidos e baratos para a determinação de importantes componentes químicos e biológicos em concentrações muito baixas.

### **1.6 Métodos para determinação de contaminantes inorgânicos em Biodiesel**

De acordo com uma revisão na literatura, os métodos espectrométricos (de emissão ou absorção) são os majoritários para análise de cálcio e magnésio em biodiesel.

Edlund e seus colaboradores (EDLUND; VISSER; HEITLAND, 2002) 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 1,4 e 7,1  $\mu\text{g kg}^{-1}$  respectivamente.

Santos (SANTOS, 2007) desenvolveu 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  $\mu\text{g g}^{-1}$ , 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. Todas as recuperações estiveram no intervalo de 82 a 114% para todos os analitos.

No método desenvolvido por Jesus et al. (JESUS; SILVA; VALE, 2008), 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  $\mu\text{g L}^{-1}$  e 28  $\mu\text{g L}^{-1}$  para sódio e potássio respectivamente.

Oliveira (OLIVEIRA, 2009) determinou 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 mg kg<sup>-1</sup> 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 que 4% para todos os casos.

Um método de determinação simultânea de enxofre, fósforo, magnésio, cálcio, sódio e potássio em biodiesel por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado foi desenvolvido por Manny (MANNY, 2008). Este método apresentou 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 (NOWKA, 2003). Em três diferentes amostras de biodiesel as concentrações de sódio detectadas foram de 0,09 – 1,21 mg kg<sup>-1</sup> e para o potássio foram de 1,24 – 4,85 mg kg<sup>-1</sup>.

Wu et al. (WU; WANG; XUAN, 2004) 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 amostras de biodiesel obtido por diferentes óleos vegetais (milho, algodão, soja, amendoim) e em todos os casos a concentração de fósforo encontrada foi menor que 5 mg kg<sup>-1</sup>.

### **1.7 Métodos eletroanalíticos para determinação de cálcio e magnésio**

Dentre os vários métodos eletroanalíticos para determinação de cálcio e magnésio pode-se citar o método desenvolvido por Zheng et al. (ZHENG; ZHANG; YANG, 2007) que utilizaram um líquido iônico (1-pentil-3-metilimidazolhexafluorofosfato) em eletrodo de pasta de carbono para determinar cálcio. As respostas eletroquímicas do cálcio foram investigadas no eletrodo de pasta de carbono com o líquido iônico (IL-CPE) e no eletrodo tradicional de pasta de carbono (T-CPE). Os resultados mostraram a superioridade do IL-CPE em termos de maior sensibilidade, mais rápido e melhor reversibilidade de transferência eletrônica. A dependência da corrente de pico foi linear na faixa de  $8,0 \times 10^{-7}$  a  $1,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>, com limite de detecção de  $4,0 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>, utilizando voltametria de pulso diferencial.

Zhang et al. (ZHANG; WANG; JIA; XU; ZENG, 2008) utilizaram o poli-*o*-fenilenodiamina e nanotubos de carbono (PoPD/MWNTs) para modificar o eletrodo de

carbono vítreo e identificar íons cálcio. As propriedades eletroquímicas do eletrodo modificado foram caracterizadas por voltametria cíclica. O comportamento eletroquímico do cálcio no eletrodo modificado também foi investigado. O aumento nas correntes de pico do cálcio no eletrodo modificado é atribuído ao efeito causado pela propriedade eletrocatalítica do poli-ofenilenodiamina e dos nanotubos de carbono. A corrente de pico de redução aumenta linearmente com a concentração de cálcio apresentando um limite de detecção de  $0,035 \mu\text{mol L}^{-1}$ .

Shamsipur et al. (SHAMSIPUR; KHAYATIAN; KAZEMI; NIKNAM; SHARGHI, 2001) sintetizaram o 1,4-diazo-2,3;8,9-dibenzo-7,10- dioxaciclododecano-5,12-diona e utilizaram-na em eletrodo de pasta de carbono para determinação potenciométrica de cálcio. O intervalo linear abrangeu uma ampla faixa de concentração de  $1,3 \times 10^{-6}$  a  $3,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  tendo um limite de detecção de 0,032 ppm.

Zhou et al. (ZHOU; WANG; ZENG; LU; ZHEN, 2006) determinaram magnésio em meio de hidróxido de potássio utilizando o complexo Mg(II)-bromopirogalol – Mg(II)-BPR, de cor vermelha, o qual produz uma onda polarográfica em -1,30V. O intervalo linear de concentração para o magnésio foi de 0,05 à  $2 \mu\text{g mL}^{-1}$  e o limite de detecção foi de  $0,012 \mu\text{g mL}^{-1}$ . Este método mostra que a onda polarográfica do complexo advém da redução do complexo Mg(II)-BPR. Este método é sensível, seletivo, de fácil execução e também poder ser determinado por espectrofotometria.

Farghaly (FARGHALY, 2004) utilizou a voltametria de redissolução adsortiva de onda quadrada para determinação indireta de magnésio com tiopentato de sódio (TPS) em eletrodo de pasta de carbono com filme de mercúrio. Observa-se que o aumento da corrente de pico catódica, em condição alcalina foi linear com o aumento da concentração de magnésio (0,14 a 2,16 ppb) com um limite de detecção de 0,14 ppb.

Outro método que utiliza a voltametria de redissolução adsortiva de onda quadrada em carbono vítreo foi o método desenvolvido por El-Maali et al. (EL-MAALI; EL-HADY; EL-HAMID; SELIEM, 2000), que determinaram magnésio em presença de cloreto de tetrametilamonio (TMAC). Antes das medidas foi feita uma pré-concentração em potencial de -0,8 V. O limite de detecção alcançado foi de  $0,4 \text{ nmol L}^{-1}$ .

Downard et al. (DOWNARD; HART; POWELL; XU, 1992) determinaram magnésio por sistema de injeção de fluxo através da formação do complexo magnésio-eriocromo negro T (EBT) em pH=11,5. A medição amperométrica em +0,175 V foi

feita em excesso de EBT em eletrodo de carbono vítreo. O intervalo linear para o magnésio foi de 0,027 a 1,8 mg kg<sup>-1</sup>.

Chesney et al. (CHESNEY; BRYCE ; BATSANOV ; HOWARD ; GOLDENBERG, 1998) desenvolveram um sensor eletroquímico para determinação de cálcio e magnésio através de derivados do ferroceno em solução de acetonitrila utilizando a técnica de voltametria cíclica. É interessante salientar que, mesmo em grande excesso de outros sais metálicos, não ocorre interferência na determinação dos íons em questão.

Booth et al. (BOOTH; FLEET; WIN; WEST, 1969) utilizaram procedimentos polarográficos, com dois eletrodos diferentes para determinar cálcio e magnésio. No primeiro, a soma, cálcio e magnésio, são determinados a partir da diminuição da altura da onda anódica de EDTA, e, de forma semelhante, apenas o cálcio é determinado utilizando o EGTA, um derivado do EDTA. Os dois procedimentos mostraram-se satisfatórios para determinação de cálcio e magnésio combinados e de cálcio isolado.

Como citado acima, dentre os vários métodos encontrados na literatura para determinação de cálcio e magnésio, destacam-se os métodos eletroquímicos. Na área eletroquímica, os eletrodos quimicamente modificados possuem algumas vantagens, contribuindo no desenvolvimento de inúmeras aplicações eletroanalíticas, dentre as quais se incluem os sensores eletroquímicos. As propriedades dos eletrodos modificados dependem da formação e das características do filme formado na superfície do eletrodo. As principais vantagens dos eletrodos quimicamente modificados são sua detectibilidade e seletividade.

### **1.8 Eletrodo de filme de mercúrio**

O eletrodo gotejante de mercúrio (EGM) consiste em um dos dispositivos mais utilizados nas análises envolvendo métodos voltamétricos. Sua ampla utilização pode ser explicada por uma seqüência de propriedades físico-químicas favoráveis, dentre as quais pode ser citada, a uniformidade da área da gota, a área geométrica igual à área superficial, facilidade na renovação da gota de mercúrio, um maior intervalo de potencial de redução, maior estabilidade das espécies reduzidas na superfície da gota, formando amálgamas com o mercúrio, dentre outras.

Entretanto, algumas desvantagens do EGM podem ser citadas, como a toxicidade deste metal para o ser humano, uma baixa relação área superficial/volume, instabilidade da gota em relação ao fluxo de solução e a pequenas variações de temperatura. Tais desvantagens têm impulsionado o desenvolvimento de eletrodos alternativos ao gotejador de mercúrio, para análises voltamétricas.

Dentre estes, o eletrodo filme de mercúrio (EFM) vem sendo bastante utilizado em análises voltamétricas nos últimos anos.

O eletrodo filme de mercúrio consiste em uma camada muito fina de mercúrio eletrodepositado em um eletrodo sólido convencional, como ouro, platina, grafite ou carbono vítreo. Este tipo de eletrodo oferece algumas vantagens em relação ao EGM como uma elevada relação área superficial/volume, propiciando uma maior concentração de metal no amálgama durante a etapa de deposição, apresentando uma elevada sensibilidade. Adicionalmente, este tipo de eletrodo pode sofrer agitação vigorosa ou ser acoplado a sistemas em fluxo, ampliando sua aplicabilidade em análises de traços.

Um procedimento simples para o cálculo da espessura ( $\Gamma$ ) do filme formado na superfície do eletrodo é descrito na literatura (OSTERYOUNG; CHRISTIE, 1974).

$$\Gamma = \frac{2,43 \cdot i \cdot t}{r^2} \quad (1)$$

no qual o produto  $i \cdot t$  constitui a quantidade de carga elétrica utilizada na confecção do filme, medida em coulombs (C), sendo  $r$  o raio do eletrodo (cm) e o resultado final  $L$  expresso em nm. Utilizando-se este procedimento, as espessuras do filme de mercúrio comumente reportadas na literatura estão compreendidas entre 0,5 e 500 nm.

## **1.9 Técnicas Voltamétricas**

### **1.9.1 Voltametria de Onda Quadrada**

A voltametria é uma técnica eletroquímica onde as informações qualitativas e quantitativas de uma espécie química são obtidas a partir do registro de curvas corrente-potencial, feitas durante a oxidação/redução dessa espécie em uma cela eletroquímica

constituída de pelo menos dois eletrodos, sendo um deles o eletrodo de trabalho e o outro um eletrodo de superfície relativamente grande (usualmente o eletrodo de referência). O potencial é aplicado entre os dois eletrodos em forma de varredura, isto é, variando-o a uma velocidade constante em função do tempo. O potencial e a corrente resultante são registrados simultaneamente e a curva obtida é chamada de voltamograma.

Uma técnica muito conveniente do ponto de vista analítico que tem sido incorporada em diversos instrumentos comerciais é a voltametria de onda quadrada (SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003). Esta técnica pode ser usada para realizarem-se experimentos de um modo bem mais rápido do que se usando a técnica de pulso diferencial, com sensibilidade semelhante, pois nesta técnica também ocorrem compensações da corrente capacitiva. Um experimento típico que requer cerca de três minutos para ser feito pela voltametria de pulso diferencial pode ser feito em segundos pela voltametria de onda quadrada.

A programação de potencial usada na voltametria de onda quadrada é feita da seguinte forma: uma onda quadrada simétrica é superposta sobre uma rampa de potencial em forma de degraus de tal forma que o pulso direto da onda quadrada coincida com o início do degrau da rampa. O pulso reverso da onda quadrada por sua vez coincide com a metade da etapa da rampa em degraus.

A medida de corrente na voltametria de onda quadrada é feita amostrando-se a mesma duas vezes durante cada ciclo da onda quadrada, uma vez no final do pulso direto e a outra no final do pulso reverso. A técnica discrimina a corrente capacitiva em razão de sua diminuição mais rápida do que a corrente faradaica, e fazendo-se a amostragem da corrente perto do final da duração do pulso, como no caso da técnica de pulso diferencial. A diferença da corrente entre as duas amostragens é registrada em função do potencial da rampa em degraus. De modo semelhante à técnica de pulso diferencial, a voltametria de onda quadrada produz picos para processos faradaicos, cuja altura é proporcional à concentração da espécie eletroativa.

Quanto às frequências usadas em voltametria de onda quadrada, elas encontram-se tipicamente na região de 10 a 120 Hz. Dentro desta faixa de frequências, as medidas podem ser feitas com velocidades cem vezes maiores que nas técnicas de pulso.

### 1.9.2 Voltametria de Pulso Diferencial

Na voltametria de pulso diferencial (KOUNAVES, 1997), pulsos de amplitude fixos sobrepostos a uma rampa de potencial crescente são aplicados ao eletrodo de trabalho. A corrente é medida duas vezes, uma antes da aplicação do pulso e outra ao final do pulso. A primeira corrente é instrumentalmente subtraída da segunda, e a diferença das correntes é plotada versus o potencial aplicado, o voltamograma resultante consiste de picos de corrente de forma gaussiana, cuja área deste pico é diretamente proporcional à concentração do analito.

O pico de potencial ( $E_p$ ) pode também ser usado para identificar as espécies, uma vez que estes picos aparecem próximos ao potencial de meia-onda da correspondente análise polarográfica. O objetivo de se fazer duas leituras da corrente e se trabalhar com a diferença entre elas, é fazer a correção da corrente capacitiva. À medida que se aplica o pulso, ocorre um decréscimo da contribuição da corrente capacitiva e da corrente faradaica, mas a corrente capacitiva diminui exponencialmente, enquanto que a corrente faradaica diminui linearmente, assim, escolhendo um tempo apropriado para se fazer a segunda leitura, faz-se a leitura da corrente total a um valor de corrente onde a contribuição da corrente capacitiva pode ser desconsiderada.

Assim, desvinculando o valor da primeira leitura de corrente da segunda, obtém-se uma minimização da contribuição da corrente de fundo. Esta correção de correntes possibilitada pelo módulo de pulso diferencial permite obter limites de detecção da ordem de  $10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup>.

### 1.9.3 Voltametria de Redissolução Adsorvida

A voltametria de redissolução adsorvida tem sido empregada em uma grande variedade de compostos de interesse químico devido à forte tendência que estas moléculas possuem de se adsorverem na superfície do eletrodo de mercúrio, desde que estas tenham propriedades superfície-ativas, para poderem ser adsorvidas na superfície do eletrodo de trabalho (SKOOG, 1992). A Voltametria de Redissolução Adsorvida é caracterizada por ser realizada em três etapas: pré-concentração, equilíbrio e redissolução.



A primeira etapa é a etapa de deposição (pré-concentração), em que a espécie é pré-concentrada na superfície do eletrodo sem a ocorrência de transferência de elétrons, devido a aplicação de um potencial de deposição ( $E_{ac}$ ) durante um determinado tempo ( $t_{ac}$ ) e sob agitação. A agitação faz com que o transporte de massa por convecção mantenha a concentração da espécie junto à superfície do eletrodo igual a do seio da solução. Essa agitação deve ser feita à velocidade constante. Esta etapa é seguida por um tempo de repouso, para que a concentração da espécie depositada se homogenize, entrando em equilíbrio na superfície do eletrodo. No caso de eletrodos de filme de mercúrio, este tempo é entre 5 e 10 segundos (BALLOTTIN, 2011).

Finalmente ocorre a etapa de redissolução. Nesta, faz-se a varredura de potencial em que o voltamograma é registrado, obtendo-se o sinal analítico de acordo com a técnica voltamétrica escolhida. (BARD; FAULKNER, 2001).

## 2 Objetivos

Tendo em vista a importância do biodiesel como combustível alternativo e considerando que a presença de contaminantes inorgânicos, tais como cálcio e magnésio, ocasionam entupimentos em motores e causam riscos ao meio ambiente, aliado ao fato da necessidade de desenvolver um método alternativo que assegure uma melhor qualidade dos biocombustíveis, o objetivo da presente dissertação é desenvolver um método utilizando eletrodos com filme de mercúrio para determinação de cálcio e magnésio em biodiesel utilizando vermelho de bromopirogalol (BPR) e tiopentato de sódio (TPS).

## 3 Parte Experimental

### 3.1.1 Instrumentação

No desenvolvimento do método proposto para a preparação do eletrodo com filme de mercúrio foi utilizada a técnica de cronoamperometria.

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato Auto-Lab modelo PGSTAT 30, utilizando uma célula de 25 mL contendo três eletrodos, sendo o de trabalho de pasta de carbono de diâmetro igual a 3,0 mm, o auxiliar de platina e o de referência de Ag/AgCl da Metrohm.

### 3.1.2 Reagentes e soluções

Para a obtenção do filme de mercúrio sobre a superfície do eletrodo de pasta de carbono, foi utilizada uma solução  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de nitrato de mercúrio (II) sendo o sal de mercúrio (Merck), de pureza correspondente ao grau analítico, dissolvido em solução de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de nitrato de potássio (Merck) e  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido nítrico (Qhemis).

### 3.1.3 Preparação do eletrodo

A pasta de carbono foi preparada por uma mistura de pó de grafite (Aldrich Chemical Company) com óleo mineral (Sigma-Aldrich). A pasta de carbono foi homogeneizada (0,5 g de grafite com 0,2 mL de óleo mineral) e introduzida no eletrodo de trabalho, com fio metálico como conexão. A superfície do eletrodo de pasta de carbono era renovada mecanicamente a cada medida.

Inicialmente foi obtido um filme de mercúrio sobre o eletrodo de pasta de carbono utilizando-se procedimentos convencionais descritos na literatura (JORGENSEN; STETTER, 1982), sendo adicionado à célula eletroquímica, 25 mL de solução de nitrato de mercúrio em meio de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{KNO}_3$  e  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{HNO}_3$ , obtendo-se uma solução de  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em íons mercúrio. A solução foi previamente desoxigenada por intermédio de fluxo de gás nitrogênio por um intervalo de 15 minutos. Posteriormente, foi aplicado um potencial de  $-0,8\text{V}$  vs. Ag/AgCl por um tempo de 10 minutos, sendo monitorada a corrente elétrica resultante em função do tempo, utilizando a técnica de cronoamperometria.

## **3.2 Resultados e Discussão**

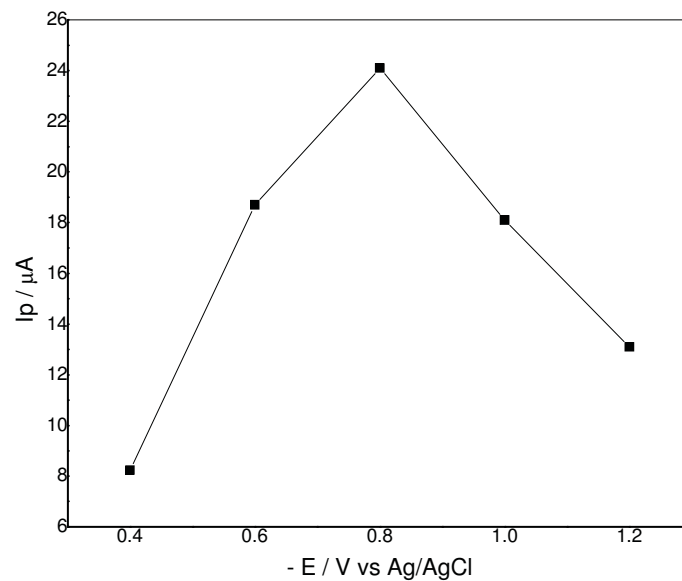
Primeiramente, foi realizado o estudo para otimização dos parâmetros operacionais, como potencial aplicado e tempo de depósito, para obtenção das melhores condições do filme de mercúrio na superfície do eletrodo de pasta de carbono. Estes estudos foram realizados utilizando  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  em meio de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{KNO}_3$  e  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{HNO}_3$ , utilizando a técnica de cronoamperometria.

Para obter as melhores condições para o depósito do filme de mercúrio para interação com os compostos de cálcio e magnésio, após a confecção do filme, o mesmo foi adicionado na célula voltamétrica contendo o eletrólito suporte e solução de magnésio  $3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . As mesmas condições foram utilizadas para os estudos com cálcio.

Utilizando-se a equação 1 calculou-se a espessura do filme de mercúrio sobre a superfície do eletrodo de pasta de carbono obtendo-se assim um valor de  $104 \pm 0,001 \text{ nm}$ .

### **3.2.1 Potencial de Eletrodeposição**

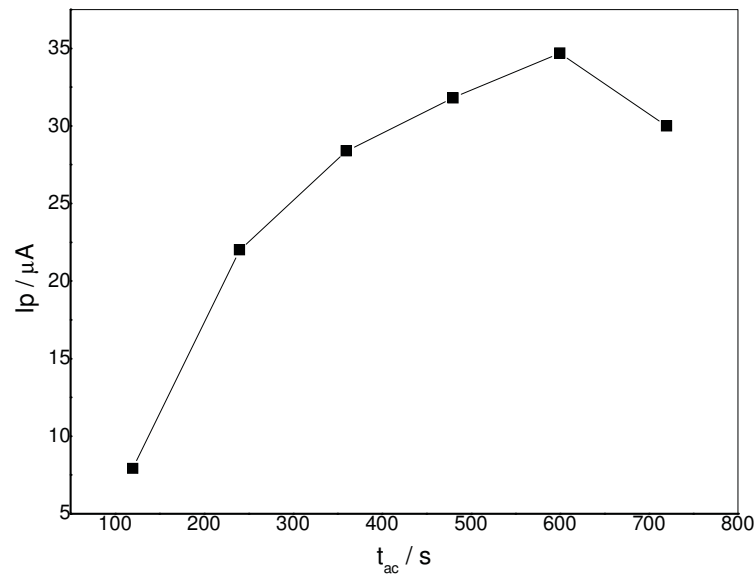
Para uma homogeneidade ideal da formação do filme de mercúrio, foi realizado um estudo de aplicação do melhor potencial de depósito. Foram aplicados os potenciais no intervalo de  $-0,4$  a  $-1,2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  (Figura 1). Analisando os resultados, observa-se um valor crescente para a corrente de pico até  $-0,8\text{V}$ , no entanto, para valores de potencial mais negativos que  $-0,8\text{V}$ , ocorre uma diminuição na intensidade da corrente de pico, devido à proximidade do potencial de eletrodeposição e do potencial de redução dos complexos.



**Figura 1.** Dependência do potencial de eletrodeposição para a obtenção do filme de mercúrio em eletrodo de pasta de carbono ( $t = 600s$ ).

### 3.2.2 Tempo de Eletrodeposição

O estudo do tempo de depósito do filme de mercúrio sobre a superfície do eletrodo de pasta de carbono foi realizado em um intervalo de 120 a 720 s (Figura 2). Os resultados mostraram uma variação crescente da corrente de pico com o tempo de deposição em um intervalo de 120 a 600 s. No entanto, após 600 s a intensidade do sinal fica praticamente constante, com uma leve diminuição na intensidade do sinal da corrente de pico decorrente, possivelmente da saturação da superfície do eletrodo de pasta de carbono com filme de mercúrio.



**Figura 2.** Dependência do tempo de eletrodeposição para a obtenção do filme de mercúrio em eletrodo de pasta de carbono ( $E = -0,8V$ ).

Após a otimização dos parâmetros operacionais para o melhor depósito do filme de mercúrio no eletrodo de pasta de carbono, foram realizados os estudos para determinação de cálcio e magnésio utilizando vermelho de bromopirgalol (BPR) e tiopentato de sódio (TPS) utilizando as técnicas de voltametria de onda quadrada e pulso diferencial.

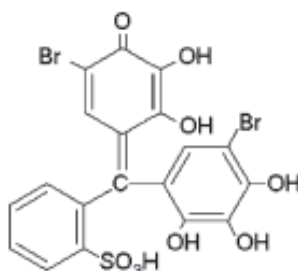
## 4 Determinação de Magnésio e Cálcio utilizando Vermelho de Bromopirogalol

### 4.1 Introdução

Sais de cálcio e magnésio podem ser utilizados como catalisadores ou agentes secantes no processo de produção do biodiesel e podem ser incorporados ao produto final caso não sejam eficientemente removidos. A presença destes íons metálicos no biodiesel deve ser controlada, pois pode causar danos ao motor e envenenar os catalisadores automotivos, além de prejuízos ao meio ambiente.

Vários métodos estão disponíveis na literatura (BENAMOR; AGUERSSIF, 2008) para determinar a concentração total de cálcio e magnésio. Alguns deles envolvem métodos colorimétricos e/ou complexométricos, determinações estas, baseadas na formação de compostos coloridos de cálcio e magnésio utilizando agentes complexantes.

O vermelho de bromopirogalol (BPR) é um indicador usado como reagente cromogênico sensível a íons metálicos (GUO; LI; XIAO; HE, 2005). O BPR é uma estrutura rígida, policíclica, conjugada e planar (Figura 3) e é utilizado, com sucesso, para determinação de íons metálicos como magnésio e cálcio através da formação de complexos coloridos (HUANG; ZHANG; ZHANG; XU; LI, 1998).



**Figura 3.** Estrutura molecular do Vermelho de Bromopirogalol.

## **4.2 Parte Experimental**

### **4.2.1 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 carbono com filme de mercúrio (preparação descrita na seção 3.2.2) de diâmetro igual a 3,0 mm, o auxiliar de platina e o de referência de Ag/AgCl da Metrohm.

### **4.2.2 Reagente e Soluções**

A solução de BPR  $5,0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> foi preparada dissolvendo-se 0,0144g de vermelho de bromopirogalol (C<sub>19</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S – Sigma-Aldrich) em mínima quantidade de etanol (Qhemis). Em seguida a solução foi transferida para um balão de 5 mL em que foi adicionado água deionizada até completar o menisco.

Para o preparo da solução 0,15 mol L<sup>-1</sup> de tetraborato de sódio (Bórax) – (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O – Vetec), utilizado como tampão, dissolveu-se 5,72 g do sal em 100 mL de água deionizada, sendo que o pH dessa solução foi ajustado a 9,00, com hidróxido de sódio 0,2 mol L<sup>-1</sup>.

As soluções estoque de magnésio e cálcio 1000 mg L<sup>-1</sup> previamente padronizadas com EDTA e indicador Eriocromo T para magnésio e EDTA e indicador Calcon para cálcio, foram preparadas pela dissolução de MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Vetec) e CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (Vetec) em água deionizada, respectivamente.

### **4.2.3 Procedimento Experimental**

Diferentes quantidades da solução estoque de magnésio e cálcio foram adicionadas, separadamente, a uma cela eletroquímica contendo 1,5 mL de  $5,0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> da solução de BPR e 1,5 mL da solução tampão. Em seguida, essa solução foi diluída até um volume final de 15 mL e desoxigenada com N<sub>2</sub> por 15 minutos.

Os estudos eletroquímicos foram feitos utilizando-se a técnica de voltametria de onda quadrada e pulso diferencial varrendo-se em um potencial de -0,9 a -1,5 V. A formação do complexo Mg(II)-BPR pode ser usada para determinação de magnésio enquanto a formação do complexo Ca(II)-BPR pode ser usada para determinação de cálcio.



### 4.3 Resultados e Discussões

#### 4.3.1 Comportamento eletroquímico

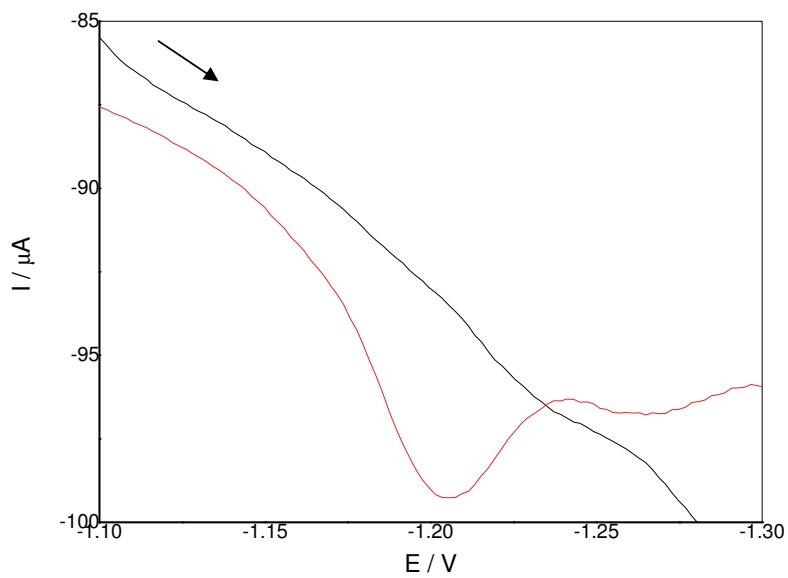
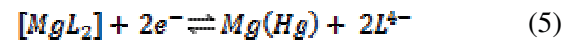
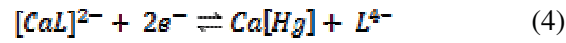
Na literatura é descrito um método sensível e seletivo para determinar magnésio e cálcio utilizando o reagente cromogênico BPR na técnica de espectrofotometria. Experimentos mostraram que o BPR em contato com Mg(II) e Ca(II) formam um composto azul em pH = 9,0 com absorvância máxima em aproximadamente 550 nm. Os resultados mostraram que este método é bom para a determinação de magnésio e cálcio devido sua sensibilidade, seletividade além de ser simples e não apresentar interferência de outros íons metálicos.

A composição dos complexos foi determinada pelos métodos de variação contínua e de razão molar, segundo consta na literatura, proposto por Benamor et al (BENAMOR; AGUERSSIF, 2008). Os valores da relação entre metal:ligante para os métodos de variação contínua e razão molar indicam uma razão de 1:1 e 1:2 para Ca(II) e Mg(II) respectivamente. Ao considerar a relação de distribuição das espécies em diferentes valores de pH, pode-se supor que a forma molecular do reagente ( $L^{4-}$ ) é a espécie predominante na faixa alcalina de complexação. Nesta faixa de pH, pode-se assumir que os complexos de Mg e Ca apresentam as seguintes equações:

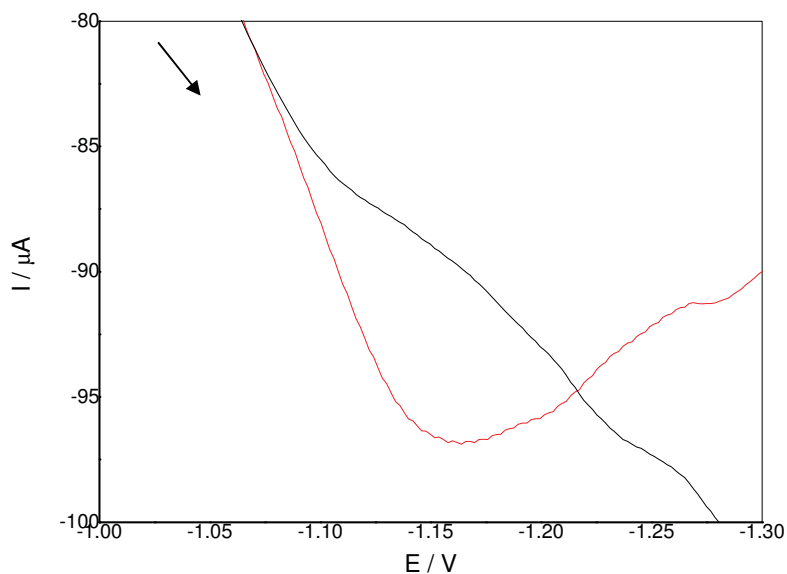


O complexo Mg(II)-BPR adsorvido no eletrodo de pasta de carbono com filme de mercúrio produz um pico catódico em aproximadamente -1,20V (Figura 4). O potencial de redução do magnésio é em torno de -2,40 V, logo a presença do pico em -1,20 V não é devido à redução do Mg(II) e sim à redução do complexo Mg(II)-BPR. Através da Figura 5, observa-se o voltamograma do complexo Ca(II)-BPR. O potencial de redução do íon cálcio é de -2,90 V, e o pico apresentado em aproximadamente -1,15V é referente à redução do complexo Ca(II)-BPR.

As equações abaixo ilustram os produtos formados após a redução dos complexos:



**Figura 4.** Voltamograma de onda quadrada de uma solução contendo (---)  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  BPR +  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  Bórax e (---)  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  BPR +  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  Bórax +  $4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  Mg(II).



**Figura 5.** Voltamograma de onda quadrada de uma solução contendo (---)  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  BPR +  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  Bórax e (---)  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  BPR +  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  Bórax +  $4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  Ca(II).

## 5 Otimização das Técnicas Voltamétricas

### 5.1 Voltametria de Onda Quadrada

Previamente aos estudos analíticos utilizando esta técnica, foi realizado um estudo de otimização dos parâmetros operacionais da técnica para o complexo Mg(II)-BPR. O primeiro parâmetro otimizado foi a frequência de aplicação dos pulsos.

A otimização deste parâmetro é de fundamental importância, pois para a maioria dos processos eletroquímicos, a corrente de pico é diretamente proporcional ao seu valor. Assim, com a maximização do valor de  $f$ , aumenta-se, conseqüentemente, a sensibilidade da técnica experimental. A equação da corrente de pico é dada por:

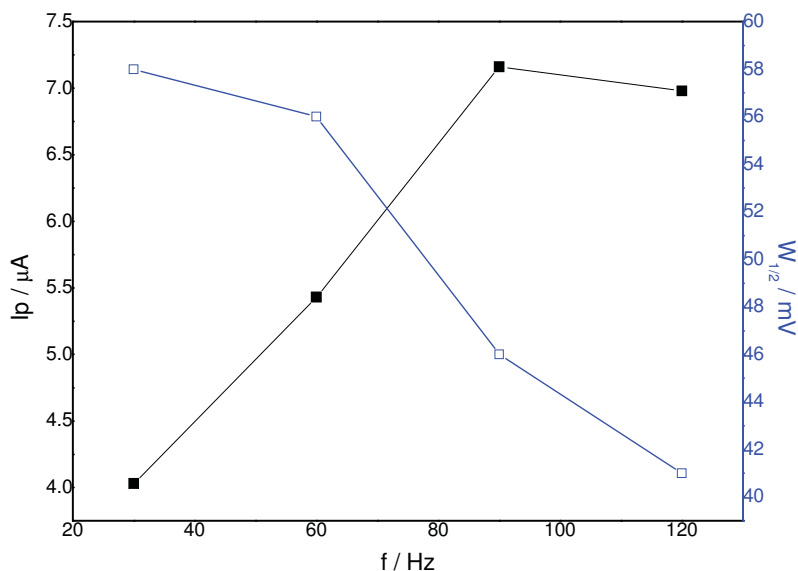
$$I_p = \text{constante } n^x \Delta E_s f \Delta E_p^y t_0^{1/2} A^* \quad (6)$$

Foram obtidos voltamogramas em diferentes valores de frequência de pulso ( $f$ ), sendo a variação de  $I_p$  e  $W_{1/2}$  com este parâmetro apresentada na Figura 6.

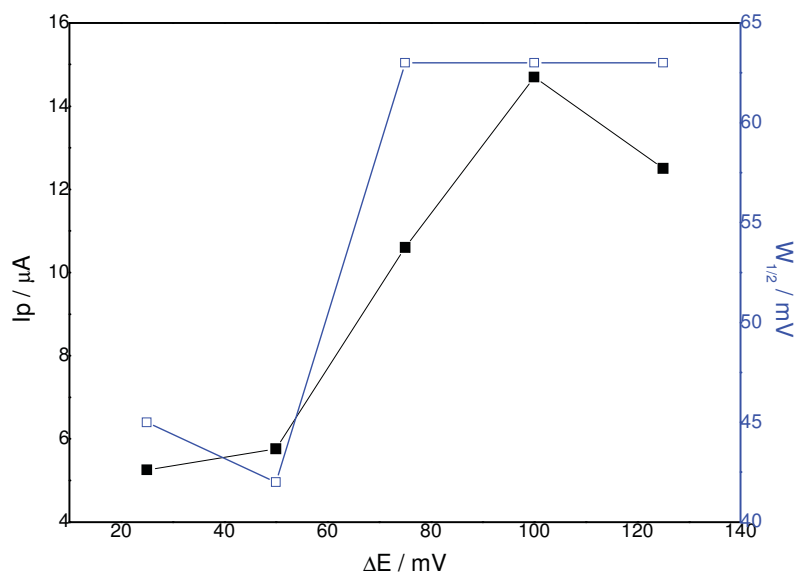
A influência da variação da frequência de aplicação dos pulsos de potencial ( $f$ ) foi investigada no intervalo de 30 a 120 Hz na resposta de  $I_p$  e  $W_{1/2}$  mantendo-se os demais parâmetros constantes. Conforme é observado na Figura 6, a  $I_p$  aumenta proporcionalmente ao aumento de  $f$  e  $W_{1/2}$  diminui com o aumento de  $f$  até 90 Hz e partir deste valor,  $W_{1/2}$  tende a se manter constante. Assim, a frequência de 90 Hz foi escolhida por apresentar um alto valor de  $I_p$  e um baixo valor de  $W_{1/2}$ .

Após essa etapa de otimização da frequência, o segundo parâmetro a ser otimizado foi a amplitude de pulso ( $\Delta E$ ), sendo a otimização realizada variando este parâmetro no intervalo de 25 a 125 mV. Os demais parâmetros foram mantidos constantes. A Figura 7 apresenta a variação de  $I_p$  e  $W_{1/2}$  em função de  $\Delta E$ .

Nesse estudo há um aumento na intensidade de corrente de pico para magnésio em função do aumento de  $\Delta E$ . Entretanto, optou-se pela amplitude de 50 mV por apresentar melhor resolução da onda voltamétrica, com largura do pico a meia altura ( $W_{1/2}$ ) menor com relação aos outros valores de  $\Delta E$ .

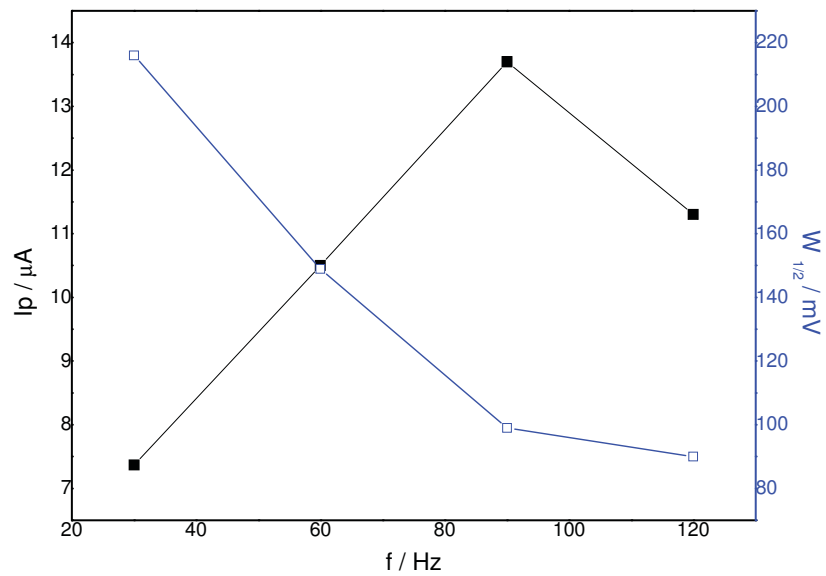


**Figura 6.** Estudo da influência da frequência na técnica de voltametria de onda quadrada para determinação de magnésio  $4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , em solução de  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  BPR e  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  Bórax ( $\Delta E = 50 \text{ mV}$ ).



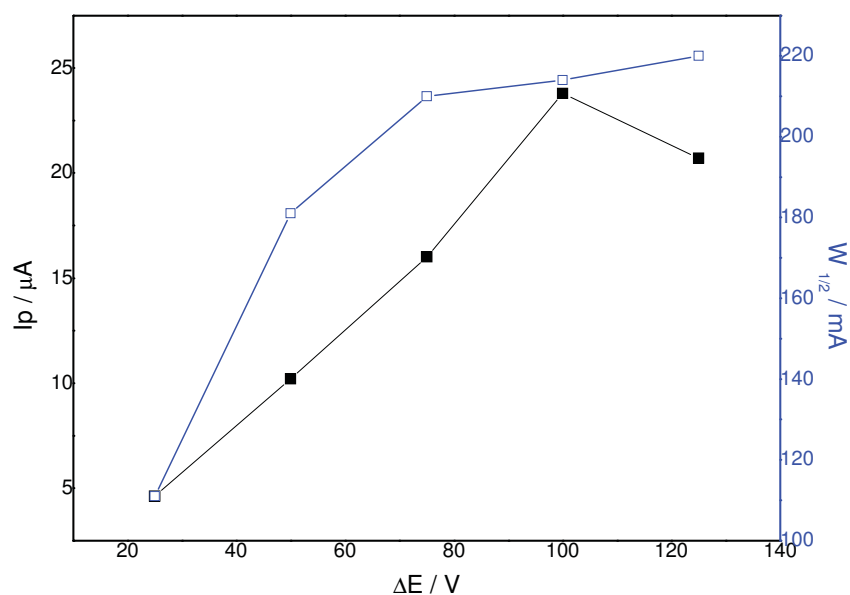
**Figura 7.** Estudo da influência do parâmetro de amplitude de pulso na técnica de voltametria de onda quadrada para determinação de magnésio  $4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , em solução de  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  BPR e  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  Bórax ( $f = 90 \text{ Hz}$ ).

Da mesma forma que para o complexo Mg(II)-BPR, previamente aos estudos analíticos utilizando esta técnica, foi realizada uma otimização dos parâmetros para o complexo Ca(II)-BPR utilizando a mesma metodologia e critérios adotados para ao complexo Mg(II)-BPR. O primeiro parâmetro otimizado foi a frequência, sendo a variação de  $I_p$  e  $W_{1/2}$  com este parâmetro apresentada na Figura 8.



**Figura 8.** Estudo da influência da frequência na técnica de voltametria de onda quadrada para determinação de cálcio  $4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , em solução de  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  BPR e  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  Bórax ( $\Delta E = 50 \text{ mV}$ ).

A Figura 8 mostra um aumento de  $I_p$  com  $f$  e  $W_{1/2}$  diminui com o aumento de  $f$  até 90 Hz e a partir deste valor,  $W_{1/2}$  tende a manter constante. Assim, a frequência de 90 Hz foi escolhida por apresentar um alto valor de  $I_p$  e um baixo valor de  $W_{1/2}$ . Após ter sido encontrada a frequência ideal, o segundo parâmetro otimizado foi a amplitude de pulso, a Figura 9 apresenta a variação de  $I_p$  e  $W_{1/2}$  em função de  $\Delta E$ .



**Figura 9.** Estudo da influência do parâmetro de amplitude de pulso na técnica de voltametria de onda quadrada para determinação de cálcio  $4,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>, em solução de  $5,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> BPR e  $0,015$  mol L<sup>-1</sup> Bórax ( $f = 90$  Hz).

A Figura 9 mostra que o pico voltamétrico sofre um alargamento brusco para valores de  $\Delta E$  maiores do que 50 mV. Embora a corrente de pico aumente com o aumento de  $\Delta E$ , o valor escolhido para ser utilizados nos demais estudos foi 50 mV de amplitude de pulso devido uma melhor resolução do pico.

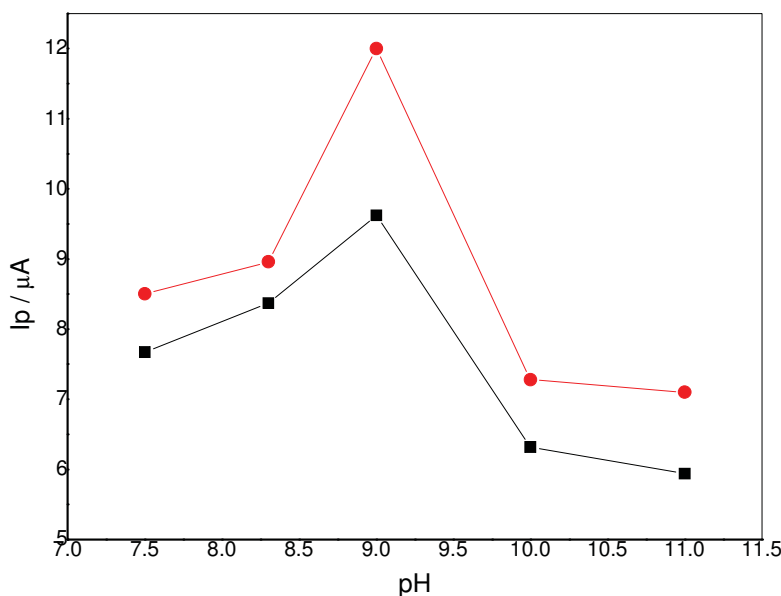
## 5.1.1 Otimização das condições experimentais

### 5.1.1.1 Estudo do pH

A fim de encontrar o pH ótimo na redução dos complexos, foi investigado o efeito do pH na faixa de 7-11. A formação do complexo da reação entre Mg(II), Ca(II) e BPR dependem do pH.

Através Figura 10, pode-se observar que, em pH = 9,0 existe uma maior intensidade de corrente de pico para magnésio e cálcio, dados estes que estão em concordância com a literatura no tocante ao máximo de absorvância (AFKHAMI; MADRAKIAN; ABBASI-TARIGHAT, 2008). Acima desse valor, devido ao aumento

dos íons hidroxila no meio reacional, ocorre um aumento na instabilidade do complexo formado.



**Figura 10.** Estudo do pH utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada em uma solução contendo (■)  $4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  Mg(II) e (●)  $4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  Ca (II) na presença de  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  BPR e  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  Bórax.

## 5.1.2 Desenvolvimento da Metodologia Eletroanalítica

### 5.1.2.1 Estudo do tempo e potencial de acúmulo

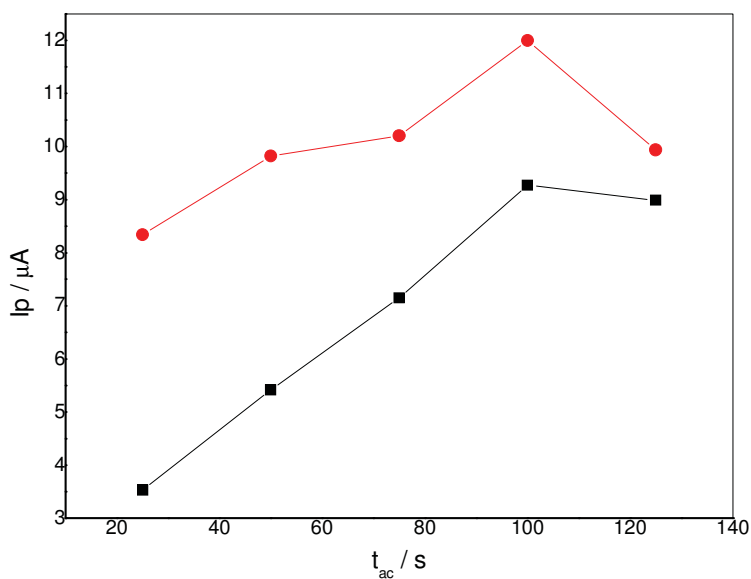
A influência do tempo de acúmulo sobre a corrente de pico obtida de voltamogramas correspondentes a  $4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de magnésio e cálcio em solução de BPR  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e tampão bórax  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  foi investigada no intervalo de 25 a 125 segundos, com  $E_{ac} = -1,0 \text{ V}$ . A Figura 11 mostra que a corrente de pico, para ambos os íons aumentou com o tempo de acúmulo. Observa-se claramente que os complexos Mg(II)-BPR e Ca(II)-BPR em solução podem ser acumulados na superfície do eletrodo durante esse período de tempo de acumulação.

No início, a corrente de pico aumenta com o tempo de pré-concentração, indicando que, quanto maior o tempo de acúmulo, maior quantidade do complexo foi adsorvida e maior a corrente de pico obtida. Contudo, após um período de acumulação de 100s, a corrente de pico tende a ficar constante, demonstrando que a área superficial do

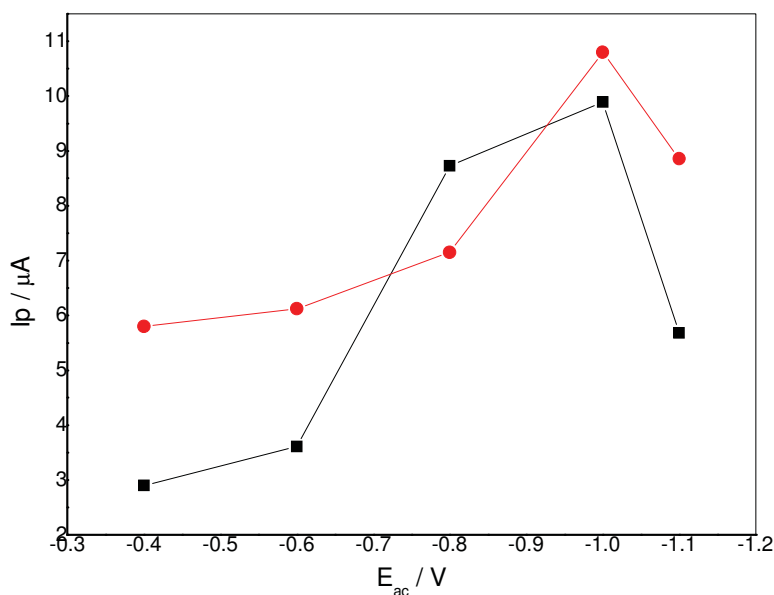


eletrodo foi completamente recoberta pelo complexo formado. Portanto, um tempo de acumulação de 100 s foi utilizado para os demais estudos.

Os estudos da influência do potencial de acúmulo sobre as intensidades das correntes de pico foram investigados no intervalo de -0,4 a -1,1 V, e mostrados na Figura 12. A análise desta figura mostra que após 100 segundos de depósito em solução  $4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  magnésio e  $4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  cálcio com BPR  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e tampão bórax  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  exibem maior corrente de pico em potencial de acúmulo de -1,0 V, o qual foi escolhido como melhor potencial de acúmulo para estudos posteriores. Pode-se observar que após o potencial de -1,0 V ocorre uma intensa diminuição na corrente de pico. Isso ocorre, porque os complexos se reduzem em um potencial aproximado de -1,20 V.



**Figura 11.** Efeito do tempo de acúmulo sobre a corrente de pico para (■)  $4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  Mg(II) e (●)  $4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  Ca (II) em solução de  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de BPR e  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  de tampão Bórax, pH = 9,0 utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada ( $E_{ac} = -1,0V$ ).



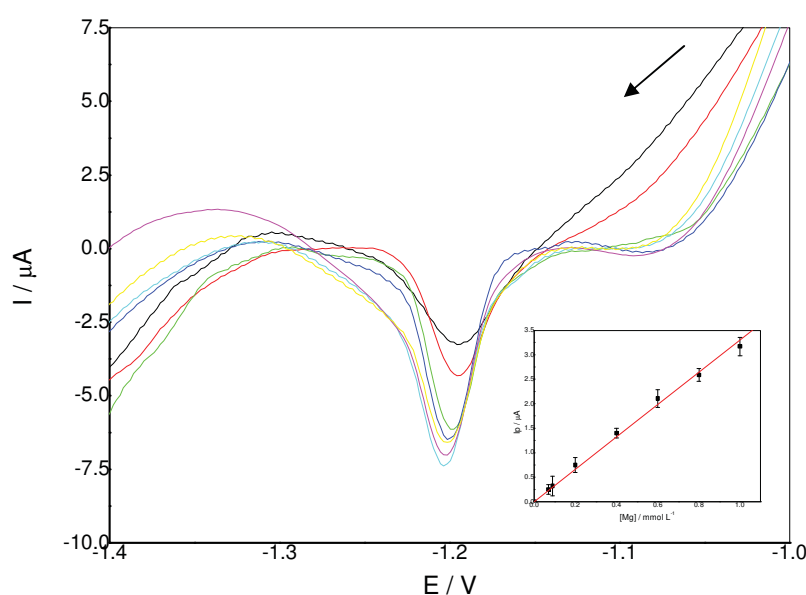
**Figura 12.** Efeito do potencial de acúmulo para (■)  $4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ Mg(II)}$  e (●)  $4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ Ca(II)}$  em solução de  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de BPR e  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  de tampão Bórax,  $\text{pH} = 9,0$  utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada.

### 5.1.2.2 Influência da concentração de Mg(II)

Utilizando-se as melhores condições experimentais para formação do complexo Mg(II)-BPR em eletrodo de pasta de carbono com filme de mercúrio e um  $E_{ac} = -1,0 \text{ V}$  e  $t_{ac} = 100 \text{ s}$ , construiu-se uma curva analítica no intervalo de  $7,0 \times 10^{-5}$  a  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de magnésio em solução de BPR  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e tampão bórax  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{pH} = 9,0$ ), cuja curva analítica está mostrada na Figura 13.

Os valores de  $I_p$  aumentaram linearmente com a concentração de Mg(II) em todo intervalo investigado. Verificou-se que a linearidade da curva analítica obedece à seguinte equação:  $I_p (\mu A) = 1,1 \times 10^{-9} + 3,3 \times 10^{-3} \cdot C_{\text{Mg(II)}}$  (onde,  $C = \text{mmol L}^{-1}$ ), com coeficiente de correlação linear igual a 0,9989. A partir da curva analítica, foram obtidos os seguintes parâmetros analíticos: sensibilidade ( $S$ ), que corresponde ao coeficiente angular da curva analítica, limite de detecção ( $LD$ ) e limite de quantificação ( $LQ$ ). Os valores obtidos para  $S$ ,  $LD$  e  $LQ$  foram respectivamente:  $3,3 \times 10^{-3} \mu A \text{ mol}^{-1} \text{ L}$ ;  $9,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  e  $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .

Para a obtenção de LD foi utilizada a seguinte equação:  $LD = 3sb/S$ , onde  $sb$  é o desvio de 3 medidas do branco de, no mínimo três curvas padrões construídas contendo concentrações do analito próximas a do suposto limite de quantificação e  $S$  é a inclinação da curva analítica. Já, para obtenção do LQ foi utilizada a equação  $LQ = 10sb/S$ , em que  $sb$  é o desvio de 3 medidas do branco de, no mínimo três curvas padrões construídas contendo concentrações próximas as do suposto limite de quantificação e  $S$  é a inclinação da curva analítica.



**Figura 13.** Voltamograma de onda quadrada obtido para magnésio em solução de BPR  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e tampão bórax  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{pH} = 9,0$ ). (---)  $7,0 \times 10^{-5}$ ; (---)  $9,0 \times 10^{-5}$ ; (---)  $2,0 \times 10^{-4}$ ; (---)  $4,0 \times 10^{-4}$ ; (---)  $6,0 \times 10^{-4}$ ; (---)  $8,0 \times 10^{-4}$ ; (---)  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Curva analítica inserida.

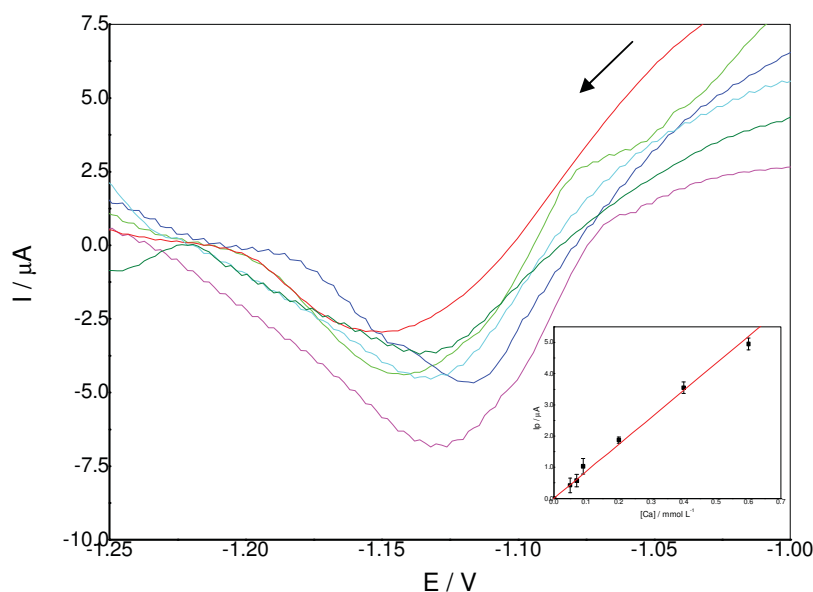
### 5.1.2.3 Influência da concentração de Ca(II)

Utilizando-se  $E_{ac} = -1,0 \text{ V}$  e  $t_{ac} = 100 \text{ s}$  que foram as melhores condições experimentais para formação do complexo Ca(II)-BPR em eletrodo de pasta de carbono com filme de mercúrio, construiu-se uma curva analítica no intervalo de  $5,0 \times 10^{-5}$  a  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de cálcio em solução de BPR  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e tampão bórax  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{pH} = 9,0$ ).

A Figura 14 apresenta a curva analítica registrados em diferentes concentrações de cálcio. Empregando-se a técnica de voltametria de onda quadrada para o complexo Ca(II)-BPR, foi verificada uma relação linear entre  $I_p$  e a concentração de Ca(II) no

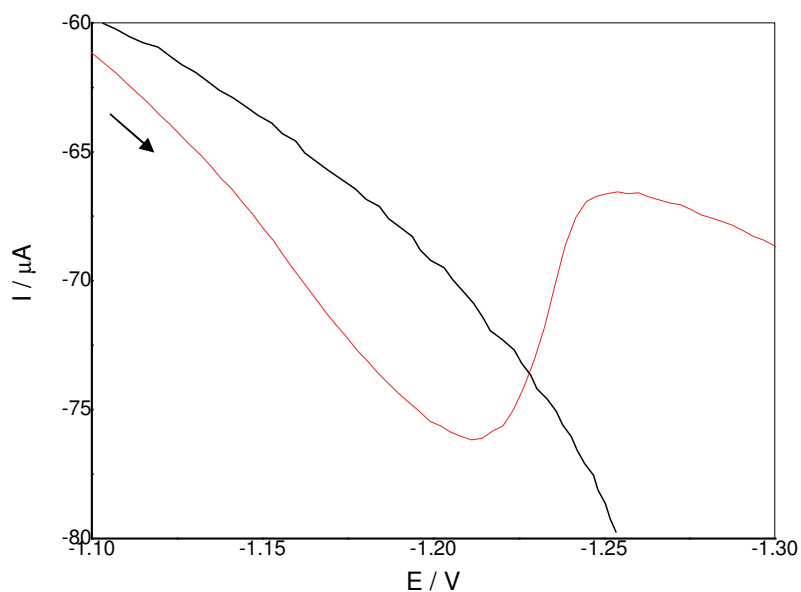
intervalo de  $5,0 \times 10^{-5}$  a  $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  sendo que a partir deste valor de concentração verificou-se um desvio negativo da linearidade.

A linearidade entre  $I_p$  e concentração de  $\text{Ca(II)}$  obedece à seguinte equação:  $I_p (\mu\text{A}) = 4,5 \times 10^{-6} + 8,2 \times 10^{-3} \cdot C_{\text{Ca(II)}}$  (onde,  $C = \text{mmol L}^{-1}$ ), com coeficiente de correlação linear igual a 0,9983. O valor de  $S$  obtido foi de  $8,2 \times 10^{-3} \mu\text{A mol}^{-1} \text{ L}$ , com LD igual a  $3,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  e LQ igual a  $1,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .

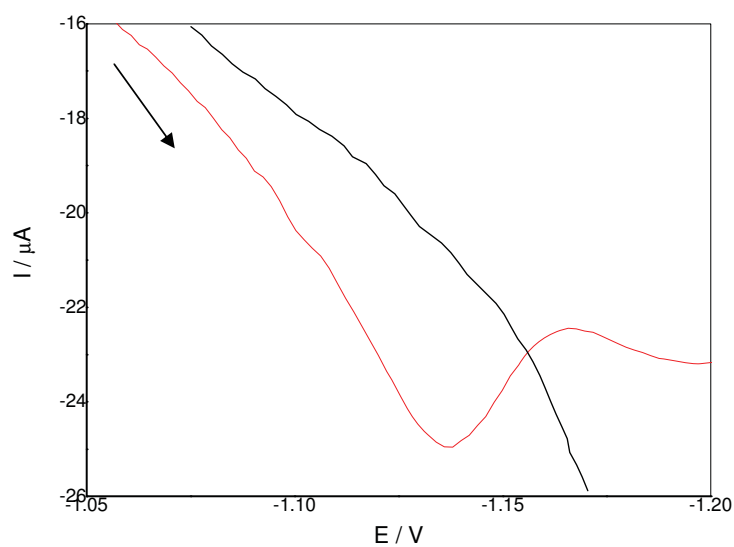


**Figura 14.** Voltamograma de onda quadrada obtido para cálcio em solução de BPR  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e tampão bórax  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{pH} = 9,0$ ). (---)  $5,0 \times 10^{-5}$ ; (---)  $7,0 \times 10^{-5}$ ; (---)  $9,0 \times 10^{-5}$ ; (---)  $2,0 \times 10^{-4}$ ; (---)  $4,0 \times 10^{-4}$ ; (---)  $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . Curva analítica inserida.

Da mesma forma que na técnica de voltametria de onda quadrada, os complexos de cálcio e magnésio com BPR apresentam um pico de redução quando adsorvidos no eletrodo de pasta carbono com filme de mercúrio quando submetidos à técnica de voltametria de pulso diferencial. O complexo  $\text{Mg(II)-BPR}$  produz um pico catódico em aproximadamente  $-1,20\text{V}$  (Figura 15), enquanto que o complexo  $\text{Ca(II)-BPR}$  apresenta um pico catódico em aproximadamente  $-1,15\text{V}$  (Figura 16).



**Figura 15.** Voltamograma de pulso diferencial de uma solução contendo (---)  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  BPR +  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  Bórax e (---)  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  BPR +  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  Bórax +  $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  Mg(II).



**Figura 16.** Voltamograma de pulso diferencial de uma solução contendo (---)  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  BPR +  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  Bórax e (---)  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  BPR +  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  Bórax +  $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  Ca(II).

## 5.2 Voltametria de Pulso Diferencial

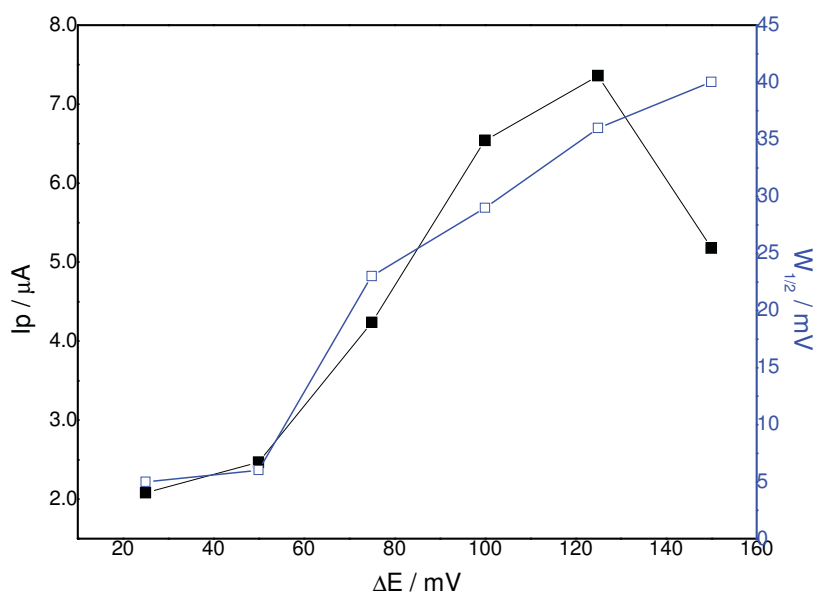
Previamente ao emprego analítico da técnica de voltametria de pulso diferencial, foi realizado um estudo de otimização dos parâmetros operacionais da técnica para o complexo Mg(II)-BPR. Foram otimizados os seguintes parâmetros: amplitude de pulso ( $\Delta E$ ) e velocidade de varredura ( $v$ ).

A amplitude de pulso afeta a corrente de pico, conforme pode ser visto na equação desenvolvida por Parry e Osteryoung (BOND, 1980).

$$I_p = [(n^2 F^2 A C) / (4RT)] \times [D / (\pi t)]^{1/2} \Delta E \quad (7)$$

Desta equação pode ser claramente visto que  $I_p$  é proporcional à concentração da espécie eletroativa e também à amplitude do pulso. Aumentando-se a amplitude do pulso aumenta-se o valor da corrente, sendo então maior a sensibilidade. Entretanto, um aumento da amplitude provoca um aumento na largura do pico, reduzindo a resolução. Portanto, a escolha da amplitude deve ser um compromisso entre o aumento da sensibilidade e a perda de resolução.

O primeiro parâmetro otimizado foi  $\Delta E$ , variando-se este parâmetro no intervalo entre 25 e 150 mV, mantendo-se os demais parâmetros constantes. A Figura 17 apresenta a variação de  $I_p$  e da largura do pico a meia altura ( $W_{1/2}$ ) em função de  $\Delta E$ .

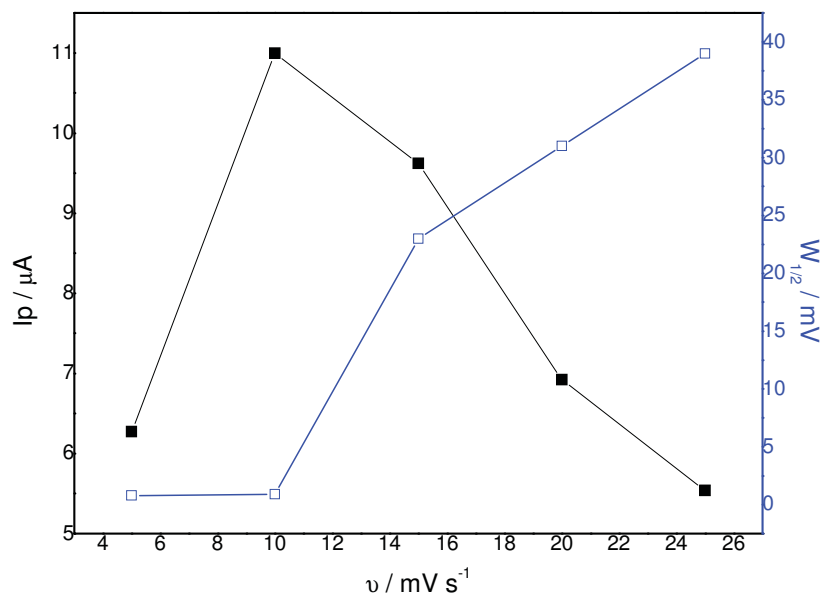


**Figura 17.** Estudo da influência do parâmetro de amplitude de pulso na técnica de voltametria de pulso diferencial para determinação de magnésio  $5,0 \times 10^{-6}$  mol L $^{-1}$ , em solução de  $5,0 \times 10^{-4}$  mol L $^{-1}$  BPR e  $0,015$  mol L $^{-1}$  Bórax ( $v = 10$  mV s $^{-1}$ ).

A Figura 17 mostra um aumento linear de  $I_p$  com  $\Delta E$  até o valor de 125 mV e a partir deste valor observa-se uma diminuição da intensidade do sinal. Verifica-se também que  $W_{1/2}$  sofre pouca variação para valores de  $\Delta E$  até 50 mV, a partir deste valor observa-se um aumento acentuado da largura do pico. Visando obter a condição onde é obtido um maior valor de  $I_p$  (maior intensidade do sinal analítico) sem alargamento considerável do pico (perda de resolução) o valor de  $\Delta E$  escolhido foi de 50 mV.

Outro parâmetro otimizado foi a velocidade de varredura. Através da Figura 18 pode-se observar um aumento de  $I_p$  até  $10$  mV s $^{-1}$  sendo que a partir deste valor observa-se uma diminuição da intensidade do sinal. Verifica-se também que a partir de  $10$  mV s $^{-1}$  ocorre um aumento acentuado na largura do pico ( $W_{1/2}$ ).

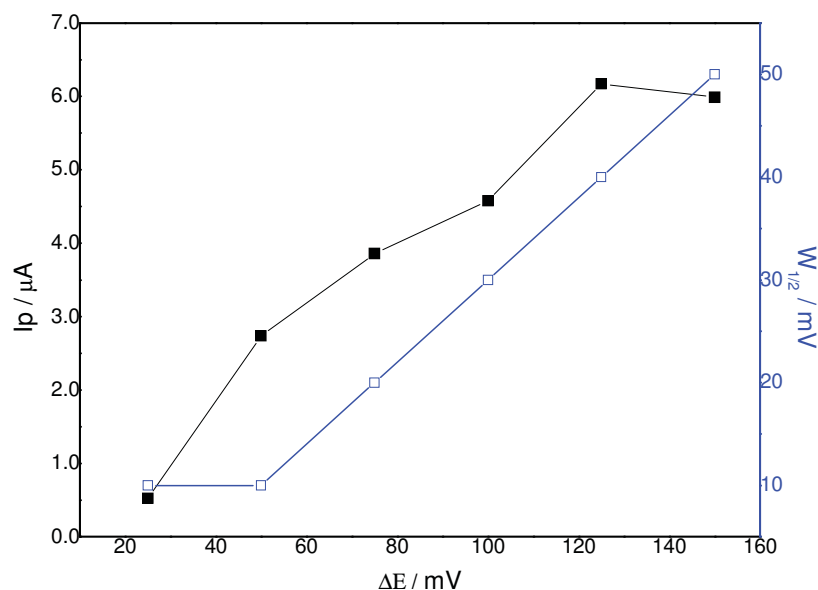
Segundo consta na literatura, em voltametria de pulso diferencial comumente o valor máximo de velocidade utilizado é de  $10$  mV s $^{-1}$ . Geralmente, se forem usadas velocidades de varreduras superiores a este, as etapas de potencial serão muito longas. Nesse caso, haveria, portanto uma perda de resolução, de modo que não haverá registros de corrente em pontos importantes dos picos voltamétricos.



**Figura 18.** Estudo da influência da velocidade de varredura na técnica de voltametria de pulso diferencial para determinação de magnésio  $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , em solução de  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  BPR e  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  Bórax ( $\Delta E = 50 \text{ mV}$ ).

Utilizando a mesma metodologia e critérios adotados para ao complexo Mg(II)-BPR, foi realizada uma otimização dos parâmetros para o complexo Ca(II)-BPR. O primeiro parâmetro otimizado foi amplitude de pulso, sendo que a variação de  $I_p$  e  $W_{1/2}$  com este parâmetro está apresentada na Figura 19.

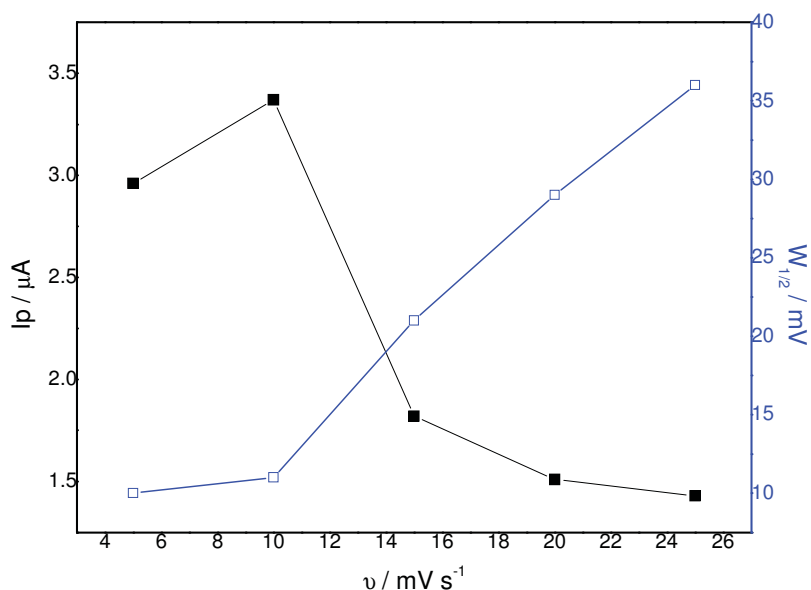




**Figura 19.** Estudo da influência do parâmetro de amplitude de pulso na técnica de voltametria de pulso diferencial para determinação de cálcio  $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , em solução de  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  BPR e  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  Bórax ( $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ).

Na Figura 19 pode-se observar um aumento da  $I_p$  no intervalo de 25 a 150 mV de  $\Delta E$ . Para um valor de  $\Delta E$  acima de 100 mV, a variação de corrente perde a linearidade, tendendo a um patamar de corrente. Adicionalmente, um alargamento dos picos de corrente está associado ao aumento de  $\Delta E$ , sendo observado um aumento acentuado da largura do pico para valores de  $\Delta E$  superiores a 50 mV. Assim, a amplitude de pulso de 50 mV foi escolhida por apresentar um alto valor de  $I_p$  sem uma perda da resolução (baixo valor de  $W_{1/2}$ ).

Após ter sido encontrada a amplitude de pulso ideal, o segundo parâmetro otimizado foi a velocidade de varredura sendo que a Figura 20 apresenta a variação de  $I_p$  e  $W_{1/2}$  em função de  $v$ .



**Figura 20.** Estudo da influência da velocidade de varredura na técnica de voltametria de pulso diferencial para determinação de cálcio  $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , em solução de  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  BPR e  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  Bórax ( $\Delta E = 50 \text{ mV}$ ).

Da mesma forma que para o complexo Mg(II)-BPR, o valor da velocidade de varredura escolhido para estudos posteriores do complexo Ca(II)-BPR foi de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ , pois conforme apresentado na Figura 20 ocorre um aumento de  $I_p$  até  $10 \text{ mV s}^{-1}$  sendo que a partir deste valor observa-se uma diminuição da intensidade do sinal. Verifica-se também que a partir de  $10 \text{ mV s}^{-1}$  ocorre um aumento acentuado na largura do pico ( $W_{1/2}$ ).

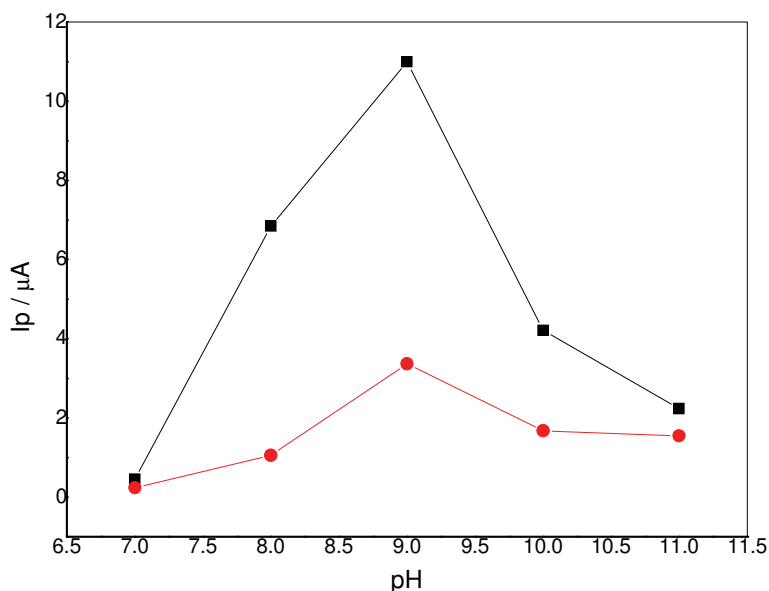
## 5.2.1 Otimização das condições experimentais

### 5.2.1.1 Estudo do pH

Os valores de corrente de pico obtidos para a formação do complexo da reação entre Mg(II), Ca(II) e BPR  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em diferentes valores de pH são reportados na Figura 21. Investigou-se o efeito do pH na faixa de 7-11. A formação dos complexos depende diretamente do valor do pH.

De acordo com os resultados obtidos, observou-se que em  $\text{pH} = 9,0$  existe uma maior intensidade de corrente de pico para magnésio e cálcio. Acima desse valor,

devido ao aumento dos íons hidroxila no meio reacional, ocorre um aumento na instabilidade do complexo fazendo com que a corrente de pico diminua.



**Figura 21.** Estudo do pH em uma solução contendo (■)  $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ Mg(II)}$  e (●)  $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ Ca(II)}$  na presença de  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ BPR}$  e  $0,015 \text{ mol L}^{-1} \text{ Bórax}$ .

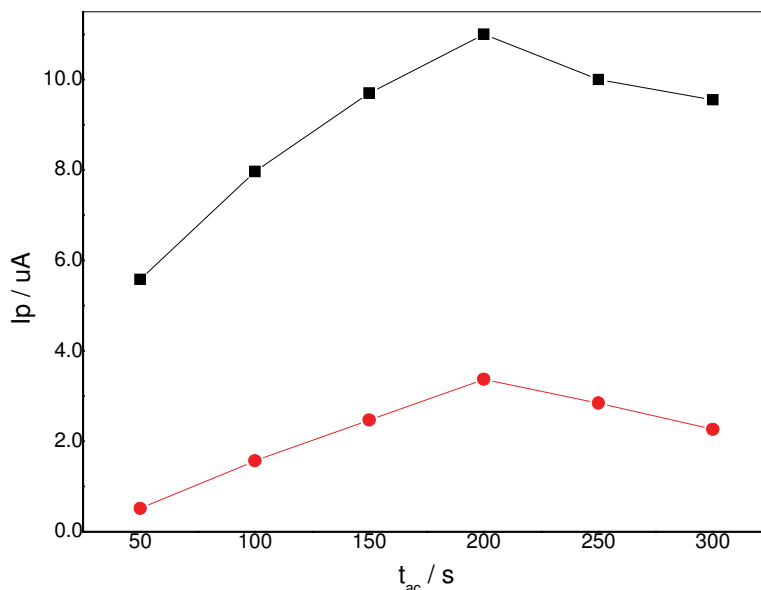
## 5.2.2 Desenvolvimento da Metodologia Eletroanalítica

### 5.2.2.1 Estudo do tempo e potencial de acúmulo

O efeito do tempo de acúmulo sobre as intensidade de correntes de pico dos complexos foi investigado no intervalo de 50 a 300 segundos, utilizando-se concentrações de  $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  para magnésio e cálcio em meio de solução de BPR  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e tampão bórax  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 9,0 e potencial de acúmulo de  $-1,0\text{V}$ . A Figura 22 mostra que as correntes de pico para ambos complexos aumentam com o tempo de acúmulo.

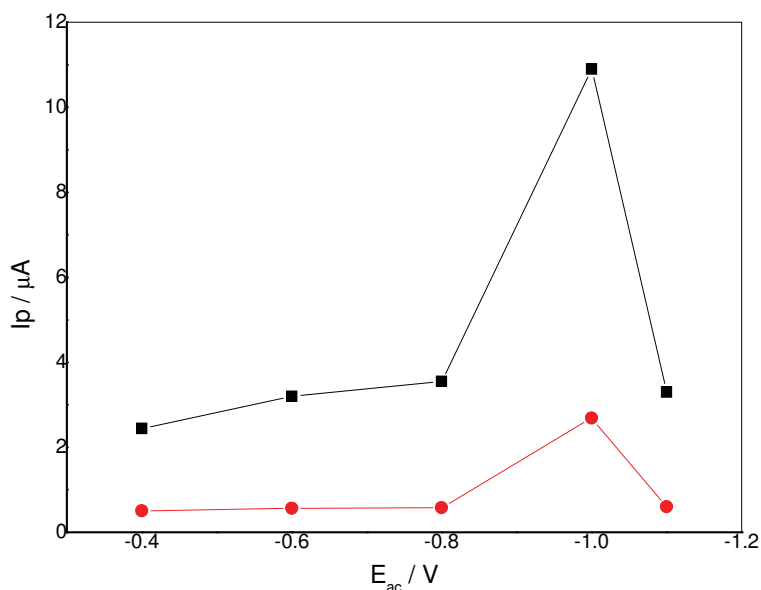
A intensidade da corrente de pico aumenta com o tempo de acúmulo até 200 segundos, mostrando que, quanto maior o tempo de acúmulo, maior a quantidade de complexo adsorvida na superfície do eletrodo e, portanto maior a intensidade do sinal obtida. Entretanto, após um tempo de acúmulo de 200s, a corrente de pico tende ficar

constante, demonstrando que a área superficial do eletrodo foi completamente recoberta pelo complexo formado, mostrando nítida saturação da superfície do eletrodo. Devido a isso, 200 segundos foi o tempo de acúmulo utilizado para os estudos futuros.



**Figura 22.** Efeito do tempo de acúmulo sobre a corrente de pico para (■)  $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  Mg(II) e (●)  $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  Ca (II) em solução de  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de BPR e  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  de tampão Bórax, pH = 9,0.

A influência do potencial de acúmulo sobre as intensidades de correntes dos picos de redução dos complexos foram investigadas em um intervalo de -0,4 a -1,1 V e estão exibidas na Figura 23. A análise desta Figura mostra que para  $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  de magnésio e cálcio em solução de BPR  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e tampão bórax  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$ , após 200 segundos de acúmulo, exibem uma maior intensidade de corrente de pico em potencial de acúmulo de -1,0 V, o qual foi escolhido para os demais estudos. Após esse potencial, observa-se uma acentuada diminuição das correntes, pois os complexos cálcio e magnésio reduzem-se em potenciais de -1,15 V e -1,20 V, respectivamente.

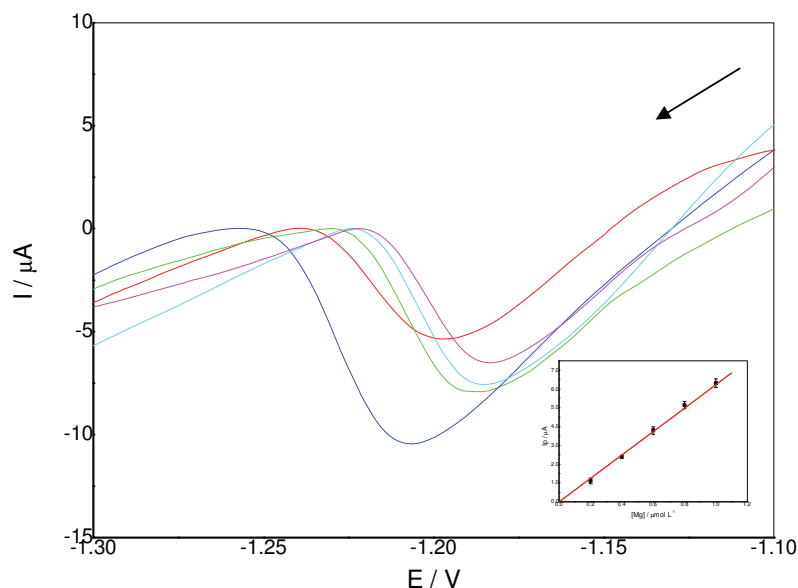


**Figura 23.** Efeito do potencial de acúmulo para (■)  $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ Mg(II)}$  e (●)  $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ Ca(II)}$  em solução de  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de BPR e  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  de tampão Bórax, pH = 9,0.

### 5.2.2.2 Influência da concentração de Mg(II)

Após a otimização das condições experimentais de formação do complexo Mg(II)-BPR em eletrodo de pasta de carbono com filme de mercúrio, dos parâmetros operacionais da técnica de voltametria de pulso diferencial e utilizando-se um  $E_{ac} = -1,0 \text{ V}$  e  $t_{ac} = 200 \text{ s}$ , foi construída uma curva analítica no intervalo de diferentes concentrações de magnésio em solução de BPR  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e tampão bórax  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  (pH = 9,0).

A partir dos valores de  $I_p$  obtidos da partir dos voltamogramas verificou-se que os valores de  $I_p$  aumentaram linearmente com a concentração de Mg(II) conforme apresentado na Figura 24. Os pontos da curva equivalem à média de três medidas realizadas com renovação da superfície do eletrodo a cada medida. Verificou-se uma dependência linear de  $I_p$  com a concentração de Mg(II) no intervalo de  $2,0 \times 10^{-7}$  a  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ . Foi obtida a seguinte equação de reta para a curva analítica:  $I_p (\mu A) = -1,1 \times 10^{-9} + 6,2 \cdot C_{\text{Mg(II)}}$  (onde,  $C = \mu \text{mol L}^{-1}$ ), com coeficiente de correlação linear igual a 0,9994. A partir da curva analítica, foi obtida uma S de  $6,2 \text{ A mol}^{-1} \text{ L}$ , um valor de LD de  $4,8 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$  e um LQ de  $1,6 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ .



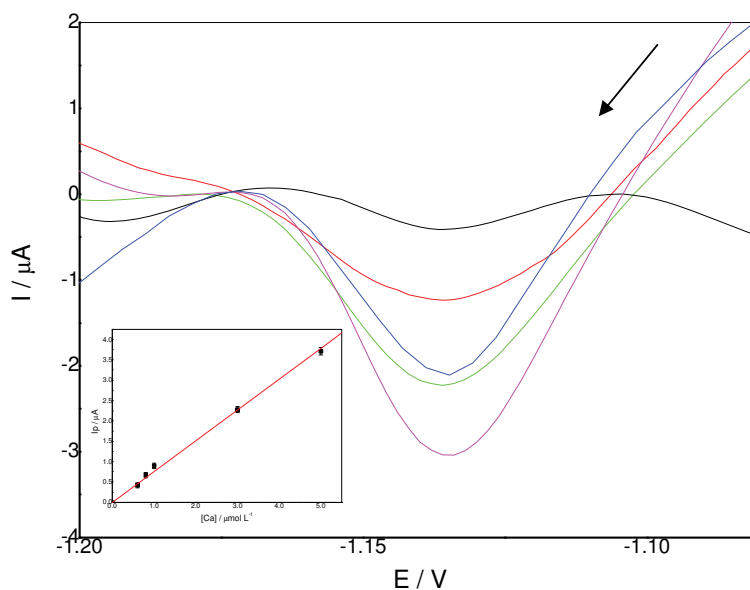
**Figura 24.** Voltamograma de pulso diferencial obtido para magnésio em solução de BPR  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e tampão bórax  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{pH} = 9,0$ ). (---)  $2,0 \times 10^{-7}$ ; (---)  $4,0 \times 10^{-7}$ ; (---)  $6,0 \times 10^{-7}$ ; (---)  $8,0 \times 10^{-7}$ ; (---)  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ . Curva analítica inserida.

### 5.2.2.3 Influência da concentração de Ca(II)

A Figura 25 apresenta a curva analítica obtida através dos voltamogramas de pulso diferencial registrados em diferentes concentrações de cálcio. Empregando-se a técnica de VPD para o complexo Ca(II)-BPR, foi verificada uma relação linear entre  $I_p$  e a concentração de Ca(II) no intervalo de  $6,0 \times 10^{-7}$  a  $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .

Construiu-se esta curva analítica para as concentrações de cálcio utilizando uma solução de BPR  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e tampão bórax  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{pH} = 9,0$ ), utilizando-se um  $E_{ac} = -1,0 \text{ V}$  e  $t_{ac} = 200 \text{ s}$  que foram as melhores condições experimentais obtidas para formação do complexo Ca(II)-BPR em eletrodo de pasta de carbono com filme de mercúrio.

Verificou-se que a linearidade da curva analítica obedece à seguinte equação:  $I_p (\mu\text{A}) = 3,0 \times 10^{-9} + 7,5 \times 10^{-1} \cdot C_{\text{Ca(II)}}$  (onde,  $C = \mu\text{mol L}^{-1}$ ), com coeficiente de correlação linear igual a 0,9988. A partir da curva analítica, foram obtidos os seguintes parâmetros analíticos: S, LD e LQ que foram respectivamente:  $7,5 \times 10^{-1} \text{ A mol}^{-1} \text{ L}$ ;  $3,9 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  e  $1,3 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ .



**Figura 25.** Voltamograma de pulso diferencial obtido para cálcio em solução de BPR  $5,0 \times 10^{-4}$  mol L $^{-1}$  e tampão bórax  $0,015$  mol L $^{-1}$  (pH = 9,0). (---) $6,0 \times 10^{-7}$ ; (---) $8,0 \times 10^{-7}$ ; (---) $1,0 \times 10^{-6}$ ; (---) $3,0 \times 10^{-6}$ ; (---) $5,0 \times 10^{-6}$  mol L $^{-1}$ . Curva analítica inserida.

Na Tabela 2 consta os principais parâmetros voltamétricos obtidos através das curvas analíticas para os complexos de Ca(II)-BPR e Mg(II)-BPR.

**Tabela 2.** Principais parâmetros voltamétricos obtidos através das curvas analíticas.

	BPR					
	VOQ			VPD		
	LD mol L $^{-1}$	SENSIBILIDADE $\mu\text{A mol}^{-1}\text{L}$	FAIXA LINEAR mol L $^{-1}$	LD mol L $^{-1}$	SENSIBILIDADE $\mu\text{A mol}^{-1}\text{L}$	INTERVALO LINEAR mol L $^{-1}$
<b>Ca</b>	$3,5 \times 10^{-6}$	$8,2 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-5}$ a $6,0 \times 10^{-4}$	$3,9 \times 10^{-8}$	$7,5 \times 10^{-1}$	$6,0 \times 10^{-7}$ a $5,0 \times 10^{-6}$
<b>Mg</b>	$9,0 \times 10^{-6}$	$3,3 \times 10^{-3}$	$7,0 \times 10^{-5}$ a $1,0 \times 10^{-3}$	$4,8 \times 10^{-9}$	6,2	$2,0 \times 10^{-7}$ a $1,0 \times 10^{-6}$

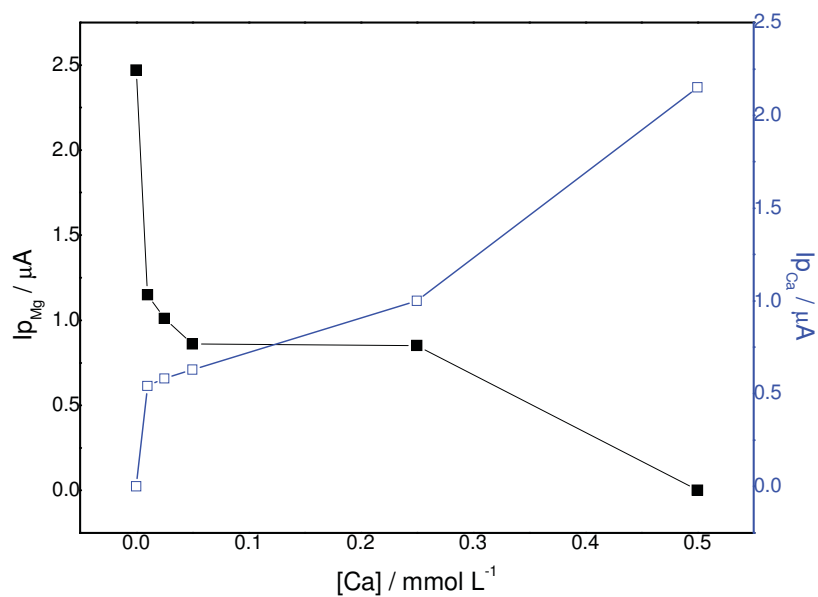
### 5.2.3 Estudo de Interferentes

O método de voltametria de pulso diferencial foi utilizado para determinar as quantidades de íons cálcio e magnésio na presença de  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de BPR em meio de tampão bórax  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$ , com um tempo de acúmulo de 200s.

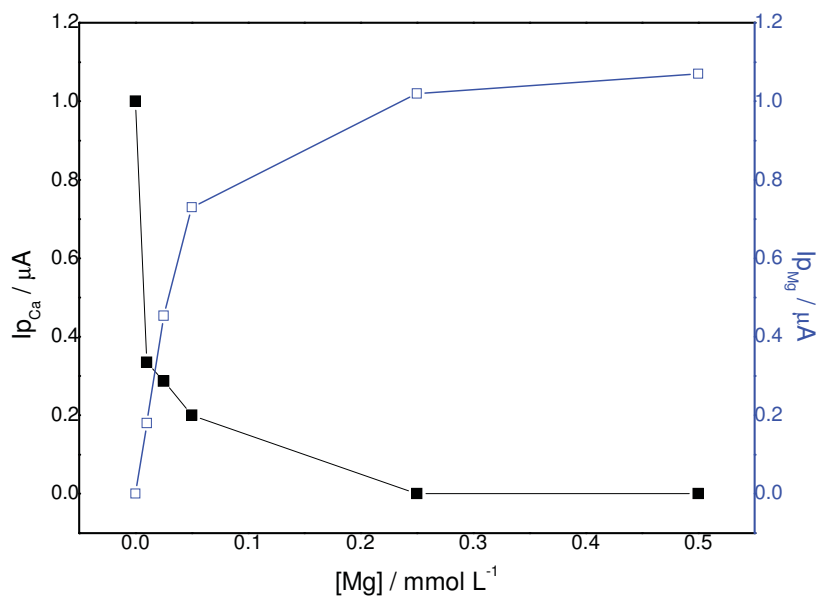
Os efeitos da determinação de cálcio em presença de magnésio e vice-versa foram investigadas através das medidas das correntes de pico. Para uma concentração de  $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  de Mg(II) foram adicionadas diferentes concentrações de cálcio, que variaram de  $1,0 \times 10^{-5}$  a  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , ou seja de 2 a 100 vezes mais que a quantidade de magnésio presente em solução. Através da Figura 26, pode-se observar que a partir da primeira adição de cálcio, ou seja, com 2 vezes mais quantidade de cálcio do que magnésio em solução a corrente de pico de magnésio cai 53%. Da mesma forma, procedeu-se para investigar a influência de magnésio na presença de  $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  de Ca(II), Figura 27. Em consonância com os resultados apresentados acima, a partir de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de magnésio, ou seja, também uma quantidade 2 vezes superior, a corrente de cálcio cai 66%.

Estes resultados mostram que ambas as determinações de cálcio e magnésio são possíveis utilizando a técnica de voltametria de pulso diferencial, porém devem ser feitas separadamente para que não haja interferência de um íon sobre o outro, uma vez que os potenciais de pico de cada um deles são próximos.





**Figura 26.** Estudo da interferência de cálcio para  $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ Mg(II)}$  em solução de  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de BPR e  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  de tampão Bórax, pH = 9,0.



**Figura 27.** Estudo da interferência de magnésio para  $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ Ca(II)}$  em solução de  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de BPR e  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  de tampão Bórax, pH = 9,0.

#### 5.2.4 Determinação de cálcio e magnésio em amostra de Biodiesel de soja

Entre os vários parâmetros controlados pela norma oficial que monitora a qualidade do biodiesel estão as concentrações de magnésio e cálcio presentes no biodiesel. Estas impurezas são incorporadas no biodiesel durante o processo de produção.

Além de catalisadores residuais usados na produção do biodiesel, o subproduto glicerina também deve ser separado do biodiesel antes que ele possa ser usado. Água também é adicionada durante as etapas de purificação para separar a glicerina do biodiesel e para remover os catalisadores residuais. A qualidade da água utilizada durante estas etapas tem um impacto sobre as concentrações de cátions no biodiesel. Se a água for dura, magnésio e cálcio podem interferir na qualidade do combustível.

A presença desses íons metálicos no combustível pode ocasionar a formação de cinzas que podem levar a depósitos nocivos aos motores. Para evitar estes tipos de danos esses cátions são limitados a uma quantidade inferior a  $5 \text{ mg kg}^{-1}$  de magnésio e cálcio combinados, sendo que o método oficial para determinação de cálcio e magnésio em biodiesel utiliza a técnica de Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado.

Para a determinação da concentração de íons cálcio e magnésio presentes na amostra de biodiesel de soja, utilizando-se o eletrodo de filme de mercúrio na presença de  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de BPR e  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  de tampão bórax (pH=9,0), realizou-se primeiramente uma extração líquido-líquido com ácido clorídrico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

A extração líquido-líquido é uma técnica 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.

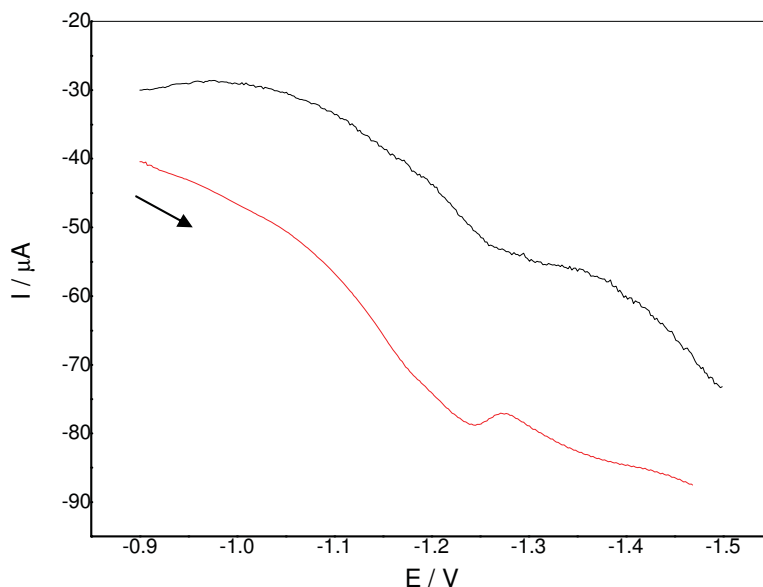
O melhor método de extração com um dado volume de líquido de extração é empregar várias frações do líquido, em vez de utilizar toda a quantidade numa única extração. Baseado neste princípio, para a análise de íons cálcio e magnésio em biodiesel, foram adicionadas três porções de 4,0 mL de HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em 12 mL de biodiesel de soja, com o objetivo de otimizar a quantidade dos íons extraídos. A parte utilizada foi o extrato aquoso da extração, uma vez que os íons de interesse estão

presentes na mesma. Depois de extraída, acertou-se o pH da amostra extraída que estava ácido para aproximadamente 7,0 com quantidade adequada de hidróxido de sódio  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ .

#### 5.2.4.1 Aplicação dos Métodos Voltamétricos

Utilizando os métodos analíticos desenvolvidos, foram determinadas as quantidades de cálcio e magnésio presentes em amostras reais de biodiesel de soja, utilizando as técnicas de voltametria de onda quadrada e de pulso diferencial.

A Figura 28 mostra o voltamograma de onda quadrada para a amostra de biodiesel de soja em meio de  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de BPR e  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  de tampão bórax (pH=9,0). Conforme se pode observar, através da técnica de voltametria de onda quadrada não foi possível a determinação de cálcio e magnésio em amostra real, uma vez que os picos referentes aos dois íons se superpõem devido à proximidade dos valores de potenciais de pico ( $E_p = -1,15 \text{ V}$  para Ca e  $E_p = -1,20 \text{ V}$  para Mg). Essa falta de resolução dos picos de cálcio e magnésio pode ser atribuída devido às altas velocidades alcançadas na técnica de voltametria de onda quadrada.

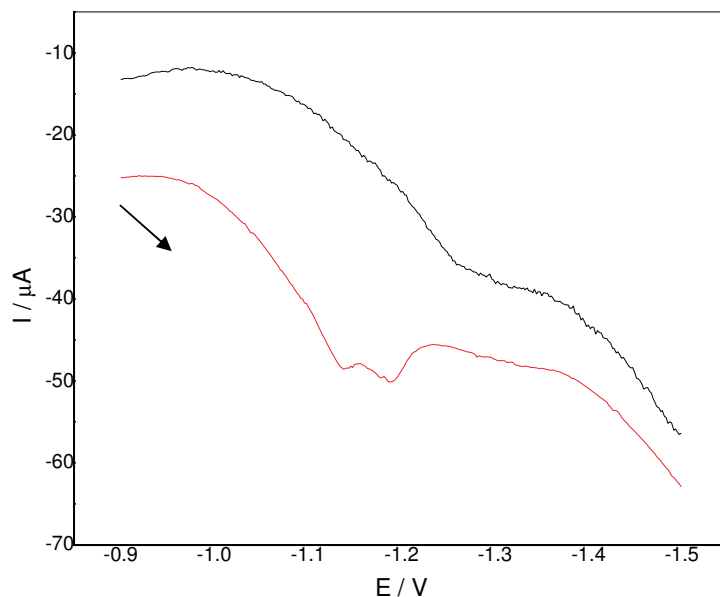


**Figura 28.** Voltamograma de onda quadrada para a (---) amostra de biodiesel de soja na ausência de BPR e (---) amostra de biodiesel de soja em meio de  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de BPR e  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  de tampão bórax (pH=9,0).

Diferentemente do que acontece para a técnica de voltametria de onda quadrada, a Figura 29 mostra o voltamograma de pulso diferencial para determinação de cálcio e magnésio em amostra real. Conforme exposta na Figura abaixo, pode-se observar claramente a existência de dois picos, sendo um em  $-1,15\text{ V}$  e o outro em  $-1,20\text{ V}$ , referentes à redução dos complexos de cálcio e magnésio, respectivamente.

Através das medidas das correntes de pico obtidas no voltamograma de pulso diferencial encontrou-se a quantidade de cálcio e magnésio presentes na amostra através da extrapolação na reta da curva analítica para ambos os íons (Figuras 24 e 25). A concentração de magnésio encontrada foi de  $0,01\text{ mg kg}^{-1}$  e para cálcio foi de  $0,07\text{ mg kg}^{-1}$ .

O método oficial estabelecido pela ANP determina que a quantidade máxima de íons cálcio e magnésio combinada é de  $5\text{ mg kg}^{-1}$ . Através do método desenvolvido de voltametria de pulso diferencial encontrou-se um valor de  $0,08\text{ mg kg}^{-1}$  para a soma dos íons, um valor abaixo do permitido (Tabela 3).



**Figura 29.** Voltamograma de pulso diferencial para a (---) amostra de biodiesel de soja na ausência de BPR e (---) amostra de biodiesel de soja em meio de  $5,0 \times 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$  de BPR e  $0,015\text{ mol L}^{-1}$  de tampão bórax ( $\text{pH}=9,0$ ).

**Tabela 3.** Resultados obtidos em amostra de biodiesel de soja.

<b>BPR</b>			
<b>VPD</b>			
<b>Concentração</b> mg kg <sup>-1</sup>		<b>Concentração</b> mg kg <sup>-1</sup>	
<b>Ca</b>	0,07	<b>Ca + Mg</b>	0,08
<b>Mg</b>	0,01		

## 6 Determinação de Magnésio e Cálcio utilizando Tiopentato de Sódio

### 6.1 Introdução

O tiopentato de sódio (TPS), cuja estrutura molecular é mostrada na Figura 30, em condições alcalinas é classificado como um ligante eletroativo para determinação indireta de alguns íons metálicos utilizando eletrodo de pasta de carbono com filme de mercúrio (WU; WANG; XUAN, 2004).

Experimentos envolvendo TPS e eletrodos de pasta de carbono com filme de mercúrio mostram que este é um método sensível, seletivo e sofre poucas interferências de outros elementos quando submetidos a meio básico.

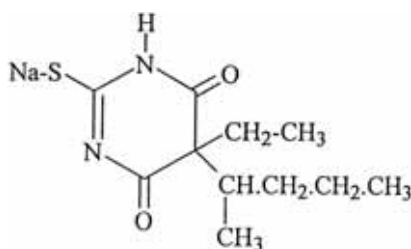


Figura 30. Estrutura molecular do Tiopentato de Sódio.

### 6.2 Parte Experimental

#### 6.2.1 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 carbono com filme de mercúrio (preparação descrita na seção 3.2.2) de diâmetro igual a 3,0 mm, o auxiliar de platina e o de referência de Ag/AgCl da Metrohm.

## 6.2.2 Reagente e Soluções

A solução de TPS  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  foi preparada diariamente antes do início dos experimentos dissolvendo-se 0,0132g de tiopentato de sódio ( $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{NaO}_2\text{S}$ ) em água destilada.

Preparou-se uma solução de tampão fosfato ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{--NaH}_2\text{PO}_4$ ) com concentração final de  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  sendo que o pH dessa solução foi ajustado para 10,7 com  $\text{NaOH } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

As soluções estoque de magnésio e cálcio  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  previamente padronizadas com EDTA e indicador Eriocromo T para magnésio e EDTA e indicador Calcon para cálcio, foram preparadas pela dissolução de  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Vetec) e  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Vetec) em água deionizada, respectivamente.

## 6.2.3 Procedimento Experimental

Após sua superfície ter sido revestida por filme de mercúrio, o eletrodo de pasta de carbono foi transferido para a célula eletroquímica de 25 mL contendo tampão fosfato  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 10,7. Posteriormente, adicionou-se  $45 \mu\text{L}$  da solução  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de TPS de modo que a concentração final de TPS ficasse igual a  $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Em seguida, essa solução foi desoxigenada com  $\text{N}_2$  por 15 minutos.

Estudos eletroquímicos de pré-concentração utilizando-se a técnica de voltametria de onda quadrada e pulso diferencial com diferentes quantidades de cálcio e magnésio foram realizados varrendo-se em um potencial de 0,0 a -0,8 V. Um novo filme de mercúrio foi feito antes de cada nova medida.

O aumento da corrente de pico de TPS é descrito como:

$$\Delta I_p = I_{p \text{ Mg adicionado}} - I_{p \text{ TPS}} \quad (8)$$

onde  $I_{p \text{ TPS}}$  é a resposta da corrente de pico de TPS sozinho em solução;  $I_{p \text{ Mg adicionado}}$  é a resposta de TPS em solução na presença de magnésio e  $\Delta I_p$  é a diferença entre eles. Os mesmos cálculos foram efetuados quando os estudos realizados foram feitos com cálcio.

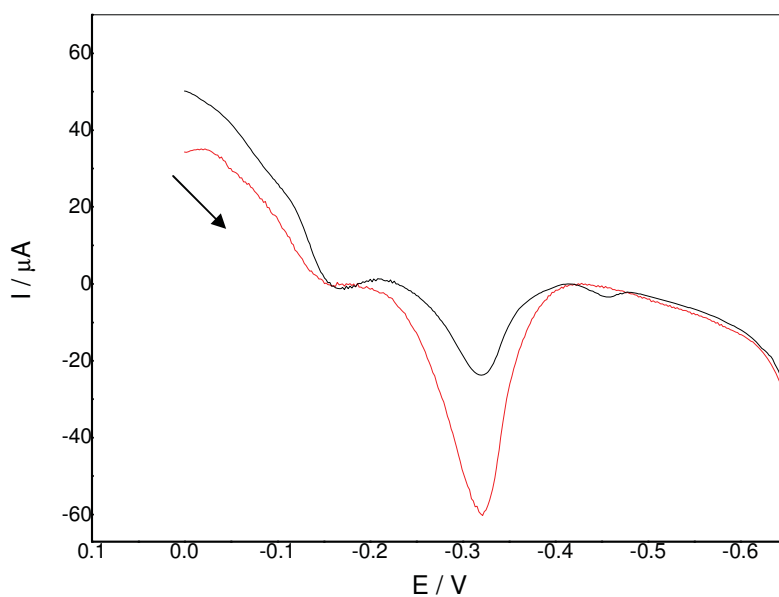
## **6.3 Resultados e Discussões**

### **6.3.1 Comportamento eletroquímico**

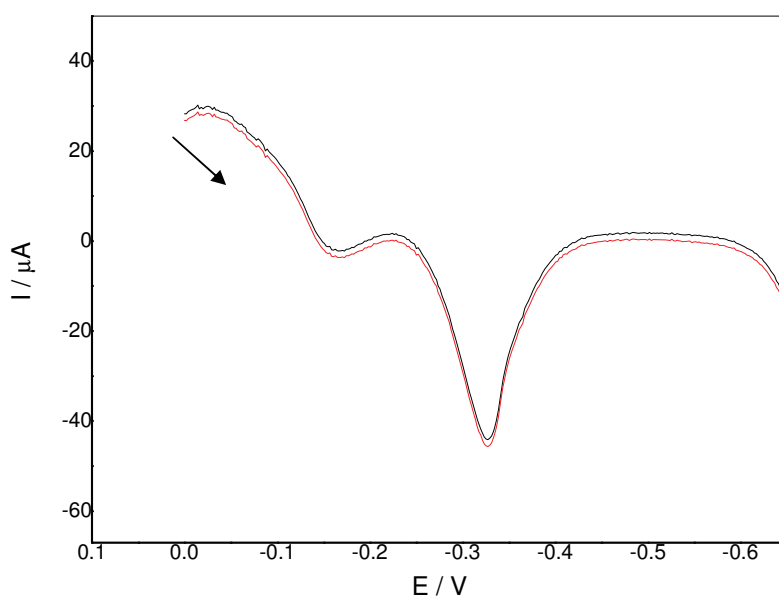
Estudos convencionais envolvendo íons magnésio e cálcio deparam-se com dificuldades para sua determinação devido ao seu potencial de redução ser muito negativo (-2,40 e -2,90 V, respectivamente). Recentemente alguns estudos foram realizados adicionando-se magnésio em TPS utilizando técnicas de voltametria de redissolução adsorptiva, em que observou-se que a corrente de pico aumentou consideravelmente (ALI; FARGHALY; GHANDOUR, 2000). Observando este fato, as técnicas de voltametria de redissolução adsorptiva de onda quadrada e pulso diferencial foram usadas para determinar indiretamente cálcio e magnésio na presença de TPS como ligante eletroativo.

Experimentos preliminares foram realizados para confirmar esse mecanismo de reação. Os resultados indicaram, como observados na Figura 31, que ocorre um aumento da corrente de pico catódica em um potencial de -0,31 V de TPS com a adição de magnésio. Este fato pode ser atribuído ao fato que o eletrodo de pasta de carbono com filme de mercúrio adsorve mais fortemente o complexo Mg(II)-TPS do que o TPS sozinho em solução. Estudos similares foram realizados com cálcio na presença de TPS. Conforme observado na Figura 32, não há uma resposta significativa na corrente de pico de TPS em meio de cálcio, indicando que não ocorre a formação do complexo de Ca(II)-TPS.





**Figura 31.** Voltamograma de onda quadrada de uma solução contendo (---)  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  tampão fosfato +  $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  TPS e (---)  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  tampão fosfato +  $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  TPS +  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  Mg(II).



**Figura 32.** Voltamograma de onda quadrada de uma solução contendo (---)  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  tampão fosfato +  $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  TPS e (---)  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  tampão fosfato +  $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  TPS +  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  Ca(II).

## 7 Otimização das técnicas voltamétricas

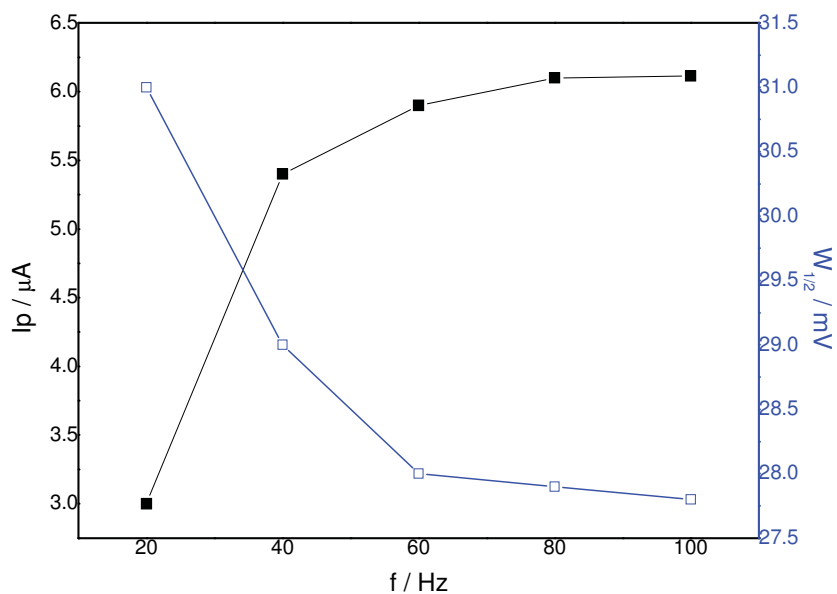
### 7.1 Voltametria de Onda Quadrada

As correntes de pico resultantes de TPS na presença de íons magnésio com eletrodo de pasta de carbono com filme de mercúrio foram caracterizadas com relação à frequência e amplitude de pulso das técnicas, pH, potencial e tempo de acúmulo utilizando voltametria de redissolução adsortiva com onda quadrada e pulso diferencial.

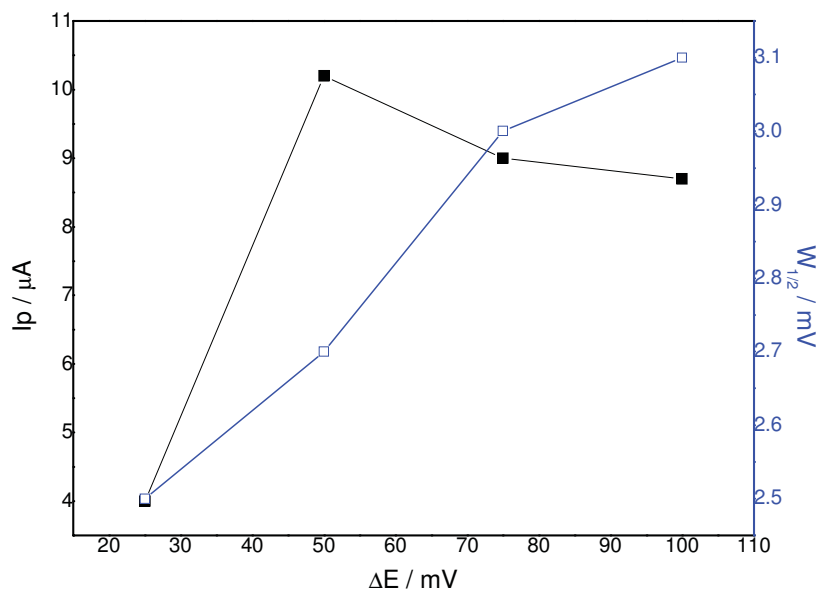
Previamente aos estudos analíticos utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada, foi realizado um estudo de otimização dos parâmetros operacionais desta técnica para o complexo Mg(II)-TPS. Otimizou-se primeiramente a frequência de aplicação dos pulsos.

Foram obtidos voltamogramas em diferentes valores de frequência de pulso ( $f$ ), sendo a variação de  $I_p$  e  $W_{1/2}$  com este parâmetro apresentado na Figura 33. A influência da variação da frequência de aplicação dos pulsos de potencial ( $f$ ) foi investigada no intervalo de 20 a 100 Hz na resposta de  $I_p$  e  $W_{1/2}$  mantendo-se os demais parâmetros constantes. Observando-se a Figura 33, nota-se que a  $I_p$  aumenta proporcionalmente ao aumento de  $f$  e  $W_{1/2}$  diminui com o aumento de  $f$  até 60 Hz e partir deste valor,  $W_{1/2}$  tende a manter-se constante. Dessa forma, uma frequência igual a 60 Hz foi escolhida por apresentar um alto valor de  $I_p$  e um baixo valor de  $W_{1/2}$ .

Após ter sido encontrada a frequência ideal, o segundo parâmetro otimizado foi a amplitude de pulso ( $\Delta E$ ), em que a Figura 34 apresenta a variação de  $I_p$  e  $W_{1/2}$  em função de  $\Delta E$ . A otimização foi realizada variando-se este parâmetro no intervalo de 25 a 100 mV, mantendo-se os demais parâmetros constantes. Através da Figura 34, pode-se observar que a corrente de pico aumenta com o aumento da amplitude de pulso até 50 mV. No entanto, observa-se também que quando a amplitude aumenta, ocorre um aumento na largura do pico. Portanto, optou-se pela amplitude de 50 mV por apresentar um maior valor de corrente de pico e uma melhor resolução da onda voltamétrica, com largura do pico a meia altura ( $W_{1/2}$ ) menor com relação aos outros valores de  $\Delta E$ .

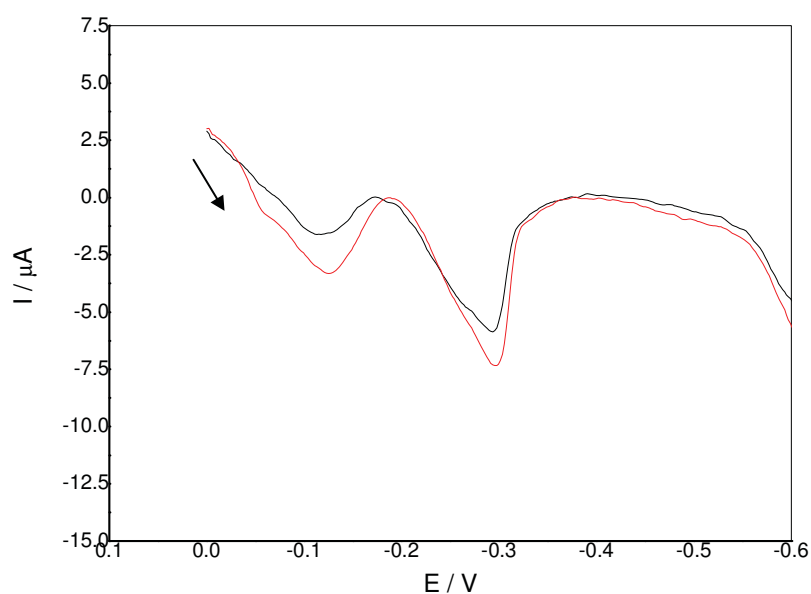


**Figura 33.** Estudo da influência da frequência na técnica de voltametria de onda quadrada para determinação de magnésio  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , em solução de  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  tampão fosfato +  $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  TPS ( $\Delta E = 50 \text{ mV}$ ).

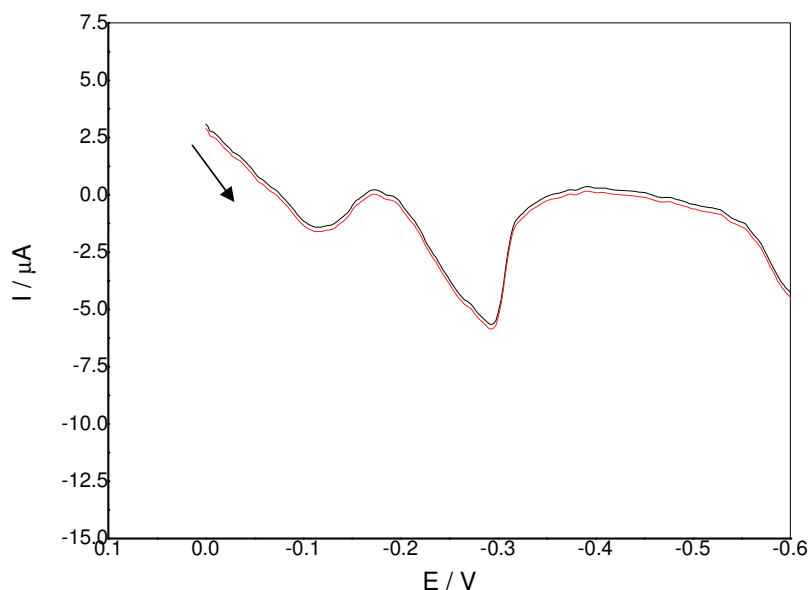


**Figura 34.** Estudo da influência do parâmetro de amplitude de pulso na técnica de voltametria de onda quadrada para determinação de magnésio  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , em solução de  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  tampão fosfato +  $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  TPS ( $f = 60 \text{ Hz}$ ).

Da mesma forma que na técnica de voltametria de onda quadrada, o complexo de magnésio com TPS apresentou um pico de redução em  $-0,31$  V quando adsorvidos no eletrodo de pasta carbono com filme de mercúrio quando submetidos à técnica de voltametria de pulso diferencial, conforme observado na Figura 35. Já a Figura 36 apresenta o voltamograma de pulso diferencial correspondente à adição de cálcio em TPS. Como já citado anteriormente, devido nenhuma alteração significativa na corrente de pico de TPS não ocorre a formação do complexo  $\text{Ca(II)-TPS}$ .



**Figura 35.** Voltamograma de pulso diferencial de uma solução contendo (---)  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  tampão fosfato +  $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  TPS e (---)  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  tampão fosfato +  $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  TPS +  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$   $\text{Mg(II)}$ .



**Figura 36.** Voltamograma de pulso diferencial de uma solução contendo (---)  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  tampão fosfato +  $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  TPS e (—)  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  tampão fosfato +  $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  TPS +  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  Ca(II).

## 7.2 Voltametria de Pulso Diferencial

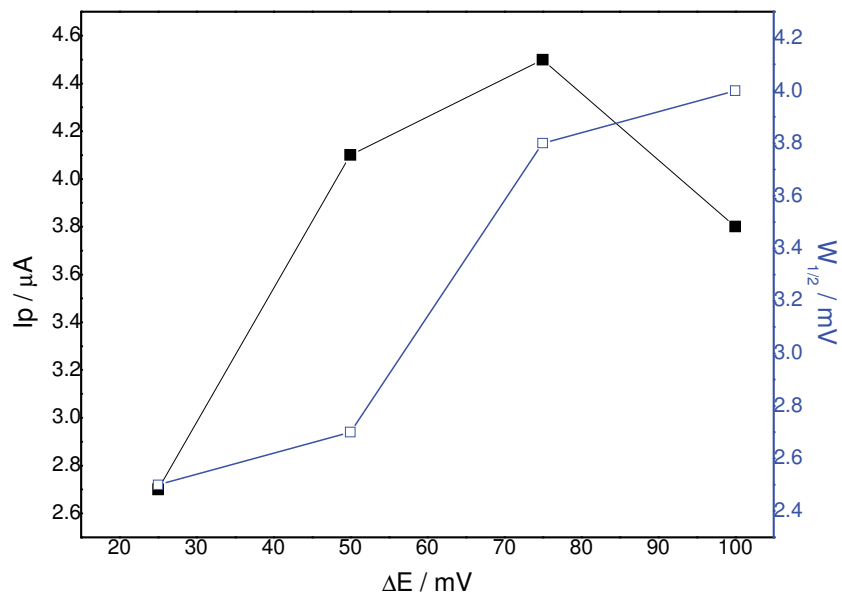
Previamente ao emprego analítico da técnica de voltametria de pulso diferencial, foi realizado um estudo de otimização dos parâmetros operacionais da técnica, tais como amplitude de pulso ( $\Delta E$ ) e velocidade de varredura ( $v$ ) para o complexo Mg(II)-TPS.

Primeiramente otimizou-se  $\Delta E$ , variando-se este parâmetro no intervalo de 25 a 100 mV e mantendo-se os demais parâmetros constantes. A Figura 37 apresenta a variação de  $I_p$  e da largura do pico a meia altura ( $W_{1/2}$ ) em função de  $\Delta E$ . Pode-se observar que a Figura 37 mostra um aumento linear de  $I_p$  com  $\Delta E$  até o valor de 75 mV e a partir deste valor observa-se uma diminuição da intensidade do sinal.

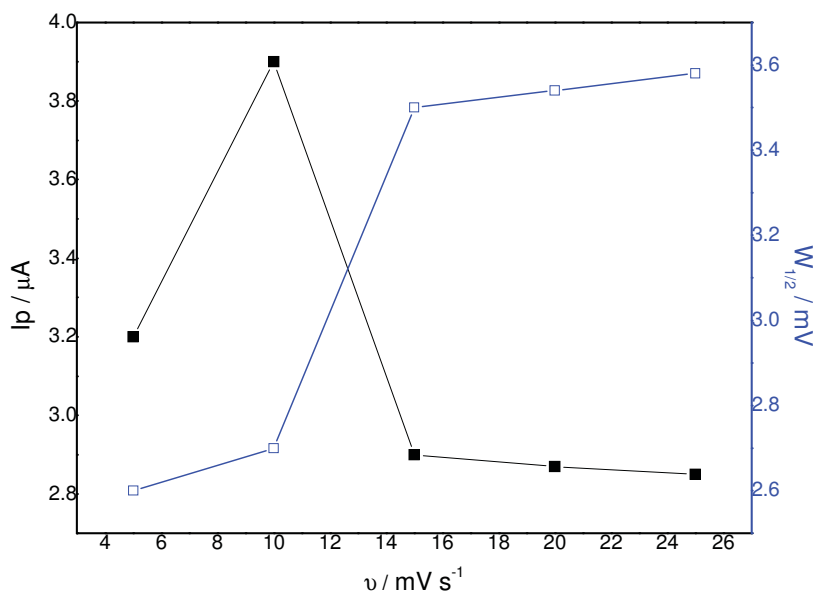
Nota-se que  $W_{1/2}$  não se altera tanto para valores de  $\Delta E$  até 50 mV, porém a partir deste valor observa-se um aumento da largura do pico. O valor de  $\Delta E = 50 \text{ mV}$  foi escolhido, pois possui uma maior intensidade no sinal analítico ( $I_p$ ) sem um alargamento considerável na largura do pico.

O segundo parâmetro otimizado foi a velocidade de varredura ( $v$ ). Através da Figura 38 pode-se observar um aumento de  $I_p$  até  $10 \text{ mV s}^{-1}$  sendo que a partir deste

valor observa-se uma diminuição da intensidade do sinal. Verifica-se também que a partir de 10  $\text{mV s}^{-1}$  ocorre um aumento acentuado na largura do pico ( $W_{1/2}$ ).



**Figura 37.** Estudo da influência do parâmetro de amplitude de pulso na técnica de voltametria de pulso diferencial para determinação de magnésio  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , em solução de  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  tampão fosfato e  $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  TPS ( $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ).



**Figura 38.** Estudo da influência da velocidade de varredura na técnica de voltametria de pulso diferencial para determinação de magnésio  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , em solução de  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  tampão fosfato e  $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  TPS ( $\Delta E = 50 \text{ mV}$ ).

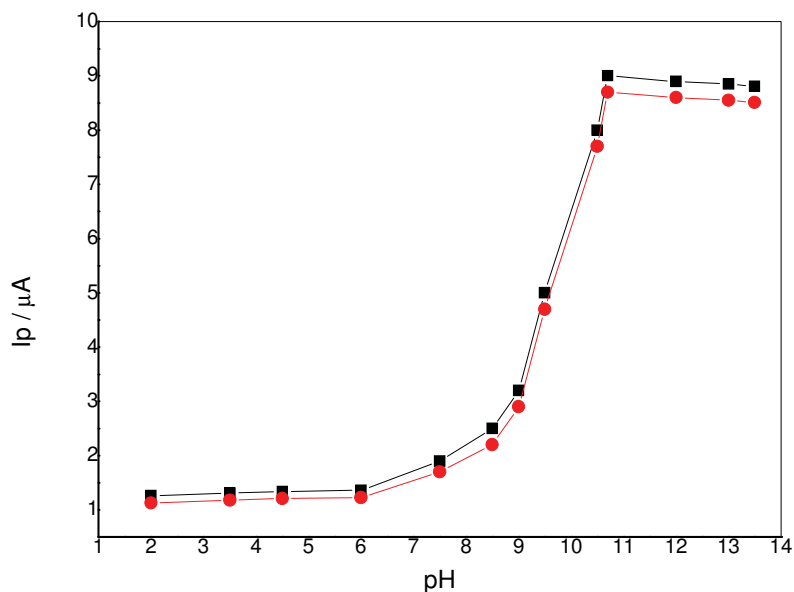
Após a otimização das técnicas voltamétricas, abaixo encontram-se os demais estudos para o complexo Mg(II)-TPS, tais como pH, potencial de acúmulo e tempo de acúmulo.

### 7.3 Otimização das condições experimentais

#### 7.3.1 Estudo do pH

A capacidade tamponante da solução tampão é quem controla o real valor do pH perto da superfície do eletrodo e, portanto, exerce grande influência na determinação dos compostos. O pH do eletrólito (tampão fosfato) é quem influencia na distribuição das espécies, não apenas do TPS mas também dos íons magnésio, e devido isso foi realizado um estudo do pH ótimo, uma vez que ele tem um efeito significativo sobre a determinação indireta de magnésio.

Através da Figura 39 observou-se que íons magnésio na presença de  $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de TPS, uma pequena variação na corrente de pico foi observada para valores de pH menores que 6,0 o qual aumentou-se gradualmente até valores próximos a 9,5 e, em seguida aumentou-se acentuadamente com um máximo de corrente em pH igual a 10,7, o qual foi escolhido e identificado como o pH ótimo para os demais estudos.



**Figura 39.** Estudo do pH em uma solução contendo  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ Mg(II)}$  na presença de  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  tampão fosfato +  $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  TPS. (■) Estudos utilizando a técnica de Voltametria de Onda Quadrada e (●) Voltametria de Pulso Diferencial.

## 7.3.2 Desenvolvimento da Metodologia Eletroanalítica

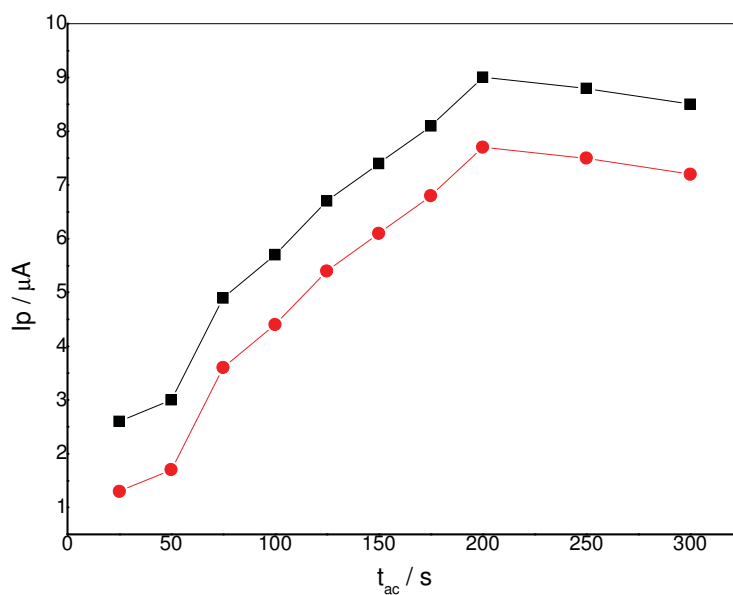
### 7.3.2.1 Estudo do tempo e potencial de acúmulo

O efeito do tempo de acúmulo sobre as intensidade das correntes de pico do complexo  $\text{Mg(II)-TPS}$  foi estudado no intervalo de 25 a 300 segundos, utilizando-se uma concentração de  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  para magnésio e  $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  TPS em meio de solução de  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  tampão fosfato,  $\text{pH} = 10,7$  e um potencial de acúmulo de  $0,1 \text{ V}$ .

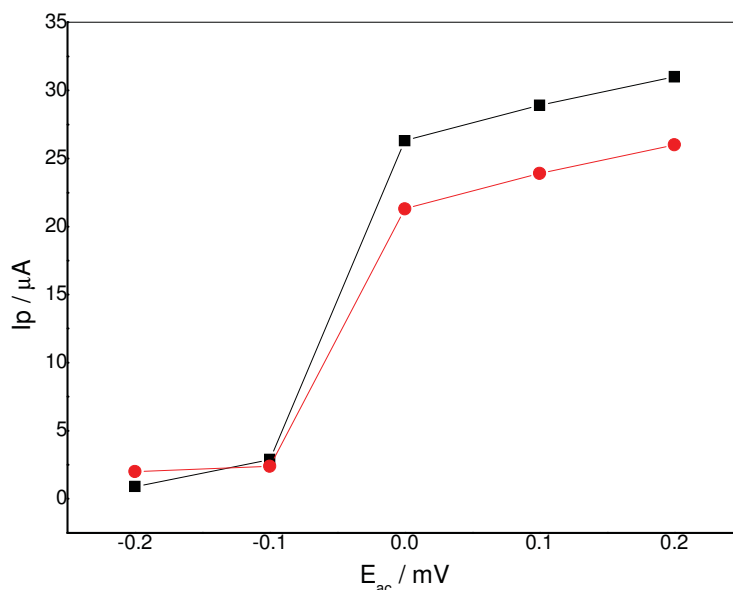
A Figura 40 mostra que a intensidade da corrente de pico aumenta com o tempo de acúmulo até 200 segundos, mostrando que, quanto maior o tempo de acúmulo, maior a quantidade de complexo adsorvida na superfície do eletrodo e, portanto maior a intensidade do sinal obtida. Após um tempo de 200s, a corrente de pico tende ficar constante, demonstrando que a área superficial do eletrodo foi completamente recoberta pelo complexo formado. Devido isso, 200 segundos foi o tempo de acúmulo utilizado, uma vez que, após esse tempo ocorre uma saturação da superfície do eletrodo.



A influência do potencial de acúmulo sobre as intensidades de correntes dos picos de redução do complexo foram investigadas em um intervalo de -0,2 a 0,2 V, como demonstrado na Figura 41. Observa-se através desta Figura que para  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  para magnésio e  $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  TPS em meio de solução de  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  tampão fosfato, após 200 segundos de acúmulo, a corrente de pico exibe uma maior intensidade de sinal em potencial de acúmulo de 0,1 V, o qual foi escolhido para os demais estudos.



**Figura 40.** Efeito do tempo de acúmulo sobre a corrente de pico para  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ Mg(II)}$  na presença de  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  tampão fosfato +  $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  TPS,  $\text{pH} = 10,7$ . (■) Estudos utilizando a técnica de Voltametria de Onda Quadrada e (●) Voltametria de Pulso Diferencial.



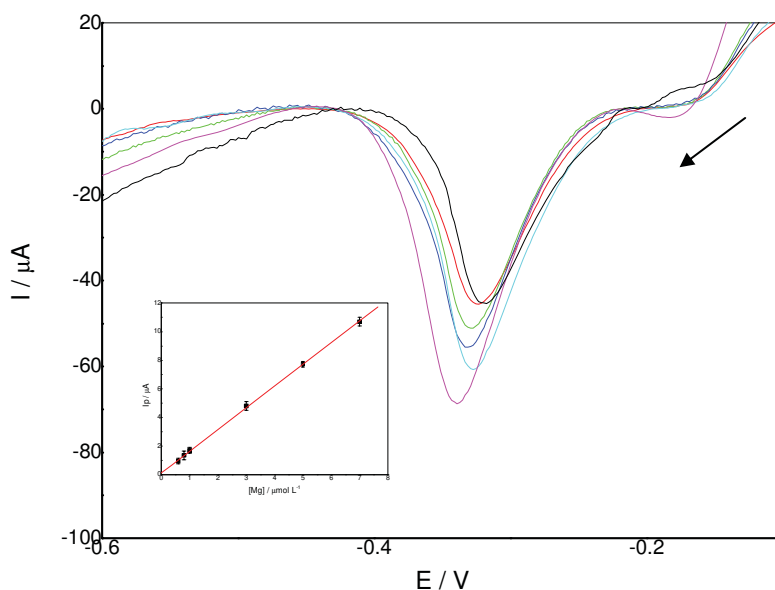
**Figura 41.** Efeito do potencial de acúmulo sobre a corrente de pico para  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  Mg(II) na presença de  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  tampão fosfato +  $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  TPS, pH = 10,7. (■) Estudos utilizando a técnica de Voltametria de Onda Quadrada e (●) Voltametria de Pulso Diferencial.

### 7.3.2.2 Influência da concentração de Mg(II) utilizando Voltametria de Onda Quadrada

Após otimizar as condições experimentais de formação do complexo Mg(II)-TPS em eletrodo de pasta de carbono com filme de mercúrio, os parâmetros operacionais da técnica de voltametria de onda quadrada e utilizando-se um  $E_{ac} = 0,1 \text{ V}$  e  $t_{ac} = 200\text{s}$ , foi construída uma curva analítica no intervalo de diferentes concentrações de magnésio em solução contendo  $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  TPS e  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  tampão fosfato, pH = 10,7.

A partir dos voltamogramas e de seus respectivos valores de  $I_p$ , verificou-se que as intensidades dos sinais da corrente de pico aumentaram linearmente com a concentração de Mg(II) conforme apresentado na Figura 42.

Verificou-se uma dependência linear de  $I_p$  com a concentração de Mg(II) no intervalo de  $6,0 \times 10^{-7}$  a  $7,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , cuja equação de reta para a curva analítica é:  $I_p (\mu\text{A}) = 1,27 \times 10^{-7} + 1,52 \cdot C_{\text{Mg(II)}}$  (onde,  $C = \mu\text{mol L}^{-1}$ ), com coeficiente de correlação linear igual a 0,9986. A partir da curva analítica, foi obtida uma S de  $1,52 \mu\text{A mol}^{-1} \text{ L}$ , um valor de LD de  $2,9 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  e um LQ de  $9,7 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ .



**Figura 42.** Voltamograma de onda quadrada obtido para magnésio em solução de  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  tampão fosfato +  $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  TPS (pH = 10,7). (---) $6,0 \times 10^{-7}$ ; (---) $8,0 \times 10^{-7}$ ; (---) $1,0 \times 10^{-6}$ ; (---) $3,0 \times 10^{-6}$ ; (---) $5,0 \times 10^{-6}$ ; (---) $7,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ . Curva analítica inserida.

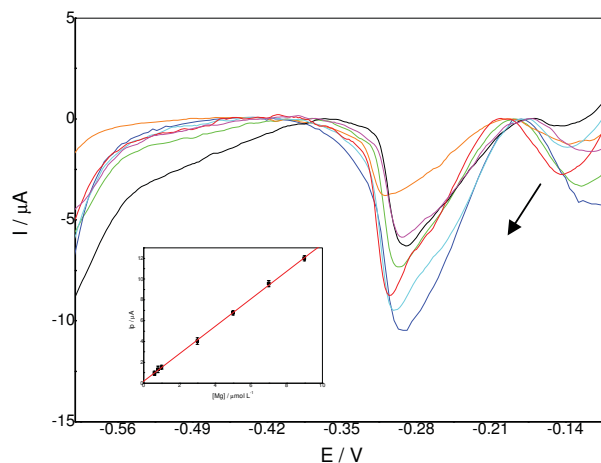
### 7.3.2.3 Influência da concentração de Mg(II) utilizando Voltametria de Pulso Diferencial

A Figura 43 apresenta a curva analítica obtida através dos voltamogramas de pulso diferencial registrados em diferentes concentrações de cálcio. Empregando-se a técnica de voltametria de pulso diferencial para o complexo Mg(II)-TPS, foi verificada uma relação linear entre  $I_p$  e a concentração de Mg(II) no intervalo de  $6,0 \times 10^{-7}$  a  $9,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .

Construiu-se esta curva analítica para as concentrações de magnésio utilizando uma solução de  $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  TPS e  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  tampão fosfato, pH = 10,7, utilizando-se um  $E_{ac} = 0,1 \text{ V}$  e  $t_{ac} = 200 \text{ s}$  que foram as melhores condições experimentais obtidas para formação do complexo Mg(II)-TPS em eletrodo de pasta de carbono com filme de mercúrio.

Verificou-se que a linearidade da curva analítica obedece à seguinte equação:  $I_p (\mu\text{A}) = 1,9 \times 10^{-7} + 1,32 \cdot C_{\text{Mg(II)}}$  (onde,  $C = \mu\text{mol L}^{-1}$ ), com coeficiente de correlação linear igual a 0,9985. A partir da curva analítica, foram obtidos os seguintes parâmetros analíticos: S, LD e LQ que foram respectivamente:  $1,32 \mu\text{A mol}^{-1} \text{ L}$ ;  $3,1 \times 10^{-7}$

$\text{mol L}^{-1}$  e  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ . Em seguida, a Tabela 4 mostra os principais parâmetros analíticos obtidos através das curvas analíticas para o complexo Mg(II)-TPS.



**Figura 43.** Voltamograma de pulso diferencial obtido para magnésio em solução de  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  tampão fosfato +  $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  TPS,  $\text{pH} = 10,7$  (---)  $6,0 \times 10^{-7}$ ; (---)  $8,0 \times 10^{-7}$ ; (---)  $1,0 \times 10^{-6}$ ; (---)  $3,0 \times 10^{-6}$ ; (---)  $5,0 \times 10^{-6}$ ; (---)  $7,0 \times 10^{-6}$ ; (---)  $9,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ . Curva analítica inserida.

**Tabela 4.** Principais parâmetros voltamétricos obtidos através das curvas analíticas.

TPS						
VOQ			VPD			
LD	SENSIBILIDADE	FAIXA LINEAR	LD	SENSIBILIDADE	INTERVALO LINEAR	
$\text{mol L}^{-1}$	$\mu\text{A mol}^{-1} \text{ L}$	$\text{mol L}^{-1}$	$\text{mol L}^{-1}$	$\mu\text{A mol}^{-1} \text{ L}$	$\text{mol L}^{-1}$	
<b>Mg</b>	$2,9 \times 10^{-6}$	$6,0 \times 10^{-7}$ a $7,0 \times 10^{-6}$	$3,1 \times 10^{-7}$	1,32	$6,0 \times 10^{-7}$ a $9,0 \times 10^{-6}$	

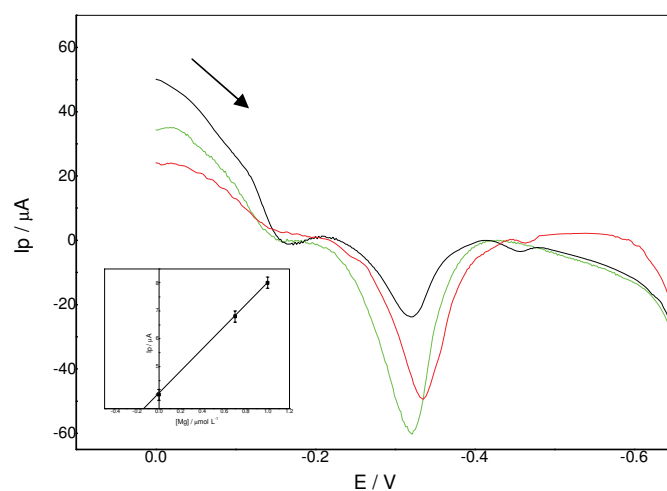
### 7.3.3 Determinação de magnésio em amostra de Biodiesel de soja

Dentre os métodos utilizados para a extração de magnésio em biodiesel presentes na literatura, é comum a utilização de um solvente extrator. Isto possibilita a formação de duas fases, uma orgânica e outra aquosa, sendo que o magnésio é miscível na fase aquosa.

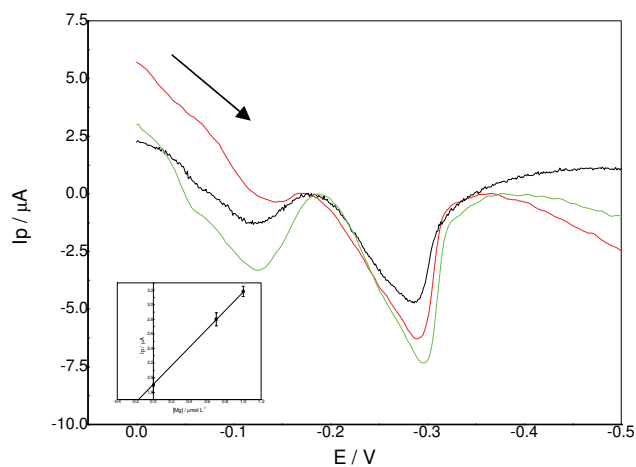
Através do método analítico desenvolvido, para a determinação da concentração de magnésio presente na amostra de biodiesel de soja, utilizando-se o eletrodo de pasta de carbono com filme de mercúrio na presença de  $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  TPS e  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  tampão fosfato ( $\text{pH} = 10,7$ ), realizou-se uma extração líquido-líquido com ácido clorídrico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e procedeu-se da mesma forma como descrito na sessão 6.2.4.

A Figura 44 apresenta a curva de adição de padrão com seus respectivos voltamogramas de onda quadrada. A curva apresentou com coeficiente de correlação linear de 0,9993 e através dela, tem-se que a concentração de magnésio na amostra de biodiesel analisada é de  $0,004 \text{ mg kg}^{-1}$ , obtida através da extrapolação da reta de regressão linear. A Figura 45 também apresenta a curva de adição de padrão para magnésio, porém utilizando voltametria de pulso diferencial, cujos voltamogramas apresentam-se inseridos. A concentração de magnésio obtida através da extrapolação da reta de regressão linear, com coeficiente de correlação de 0,9998 foi de  $0,005 \text{ mg kg}^{-1}$ .

O método oficial da ANP que estabelece limites de concentrações máximas, determina uma quantidade de  $5 \text{ mg kg}^{-1}$  para cálcio e magnésio combinados. Como não foi possível determinar cálcio na presença de TPS pode-se concluir que o valor encontrado de magnésio na amostra de biodiesel, foi um valor menor do que a somatória dos dois metais.



**Figura 44.** Voltamograma de onda quadrada para determinação de magnésio em biodiesel utilizando eletrodo de pasta de carbono com filme de mercúrio em meio de  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  tampão fosfato e  $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  TPS ( $\text{pH} = 10,7$ ). (—) amostra real; (—) 0,7; (—)  $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de magnésio. Curva de adição de padrão inserida.



**Figura 45.** Voltamograma de pulso diferencial para determinação de magnésio em biodiesel utilizando eletrodo de pasta de carbono com filme de mercúrio em meio de  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  tampão fosfato e  $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  TPS ( $\text{pH} = 10,7$ ). (—) amostra real; (—) 0,7; (—)  $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de magnésio. Curva de adição de padrão inserida.

A Tabela 5 mostra os valores encontrados para o estudo da recuperação do método estudado.

**Tabela 5.** Valores encontrados para o estudo da recuperação do método.

$[\text{Mg}]_{\text{adicionada}} / \text{mg L}^{-1}$	$[\text{Mg}]_{\text{encontrada}} / \text{mg L}^{-1}$	Recuperação / %	Técnica
0,70	0,79	110	<b>Voltametria de Onda Quadrada</b>
1,0	1,09	95,6	
0,70	0,82	114	<b>Voltametria de Pulso Diferencial</b>
1,0	1,12	95,7	

## 8 Conclusão

Os métodos voltamétricos de onda quadrada e de pulso diferencial foram desenvolvidos para identificar e, posteriormente, quantificar concentrações de magnésio e cálcio como Mg(II)-BPR e Ca(II)-BPR utilizando eletrodo de pasta de carbono modificado com filme de mercúrio. Os filmes de mercúrio foram eletrodepositados no eletrodo utilizando as condições experimentais de  $E = -0,8V$  e  $t = 600s$ .

O desenvolvimento das metodologias analíticas para determinação destes compostos utilizando uma solução de vermelho de bromopirogalol  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e de tampão tetraborato de sódio  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  (pH = 9,0) como eletrólito, mostram que os complexos estudados sofrem redução em  $E = -1,20 \text{ V}$  para Mg e em  $E = -1,15 \text{ V}$  para Ca na superfície do eletrodo filme de mercúrio.

O estudo da variação da concentração de magnésio em função da corrente de pico utilizando voltametria de onda quadrada mostrou que a linearidade ocorre num intervalo de concentração de  $7,0 \times 10^{-5}$  a  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  enquanto que o intervalo linear para o cálcio foi de  $5,0 \times 10^{-5}$  a  $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  sendo que a partir deste valor de concentração verificou-se um desvio negativo da linearidade. A técnica voltamétrica de onda quadrada apresentou um valor de limite de detecção de  $9,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  e de  $3,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  para Mg(II) e Ca(II), respectivamente.

Utilizando voltametria de pulso diferencial, o intervalo linear de concentração para magnésio foi de  $2,0 \times 10^{-7}$  a  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , apresentando um limite de detecção de  $4,8 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ , enquanto que o intervalo de linearidade do cálcio foi de  $6,0 \times 10^{-7}$  a  $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  com um limite de detecção de  $3,9 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ .

Através do estudo de interferentes, notou-se que o método desenvolvido utilizando voltametria de pulso diferencial não permite a determinação de magnésio na presença de cálcio e vice-versa devido aos potenciais de redução para os compostos serem próximos.

Aplicando-se o método desenvolvido em amostra real de biodiesel de soja, é possível a identificação dos íons cálcio e magnésio através dos seus potenciais de redução dos complexos com BPR, obtendo-se uma quantidade de  $0,08 \text{ mg. kg}^{-1}$  para a soma desses íons, abaixo do estabelecido pela ANP.



O desenvolvimento das metodologias analíticas para determinação destes compostos utilizando tiopentato de sódio ( $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) em meio de tampão fosfato  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{pH} = 10,7$ ) mostraram através da formação dos seus complexos, que é possível apenas a determinação indireta de magnésio que sofre redução em  $E = -0,31 \text{ V}$  como  $\text{Mg(II)-TPS}$ .

Utilizando-se as técnicas de voltametria de onda quadrada e voltametria de pulso diferencial, o intervalo linear de concentração para magnésio foi de  $6,0 \times 10^{-7}$  a  $7,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  com um limite de detecção de  $2,9 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  e um intervalo linear de  $6,0 \times 10^{-7}$  a  $9,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  com um limite de quantificação de  $3,9 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente para as técnicas citadas acima. Através da curva de adição de padrão foi possível a determinação de magnésio em amostra de biodiesel de soja utilizando-se as duas técnicas, obtendo-se uma quantidade de  $0,004 \text{ mg kg}^{-1}$  para voltametria de onda quadrada e  $0,005 \text{ mg kg}^{-1}$  para voltametria de pulso diferencial.

Fazendo-se uma comparação entre os dois agentes complexantes, pode-se concluir que cada um apresenta suas particularidades, tendo uma vantagem sobre o outro e vice-versa dependendo do ponto analisado. Tendo em vista a determinação de cálcio e magnésio, o vermelho de bromopirogalol se sobressai sobre o tiopentato de sódio, uma vez que o último consegue determinar, indiretamente, sob a forma de complexo apenas o íon magnésio. Comparando-se as técnicas através dos complexos  $\text{Mg(II)-BPR}$  e  $\text{Mg(II)-TPS}$ , pode-se observar que utilizando voltametria de onda quadrada os resultados foram mais satisfatórios do que quando tratava-se dos estudos com tiopentato de sódio, já o vermelho de bromopirogalol teve destaque quando a técnica de voltametria de pulso diferencial foi utilizada.

Aplicando-se em amostras de biodiesel de soja foi possível a determinação dos íons cálcio e magnésio através dos dois agentes complexantes, sendo que através da técnica de voltametria de pulso diferencial e utilizando-se vermelho de bromopirogalol foi possível a determinação de ambos os íons, enquanto que utilizando-se tiopentato de sódio foi possível a determinação apenas de magnésio porém utilizando-se as técnicas voltamétricas de onda quadrada e pulso diferencial.

## REFERÊNCIAS

- AFKHAMI, A.; MADRAKIAN, T.; ABBASI-TARIGHAT, M. Simultaneous determination of calcium, magnesium and zinc in different foodstuffs and pharmaceutical samples with continuous wavelet transforms. **Food Chemistry**, v. 109, n. 3, p. 660-669, 2008.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução ANP n.º 7, estabelece a especificação do biodiesel a ser comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional. Revoga a Resolução ANP n.º 42, de 24 nov. 2004. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF. , 19 mar. 2008. 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: 22 jan. 2011.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução ANP n.º 42, estabelece a especificação para a comercialização de biodiesel que poderá ser adicionado ao óleo diesel na proporção de 2% em volume. Revogada pela Resolução ANP n.º 7, de 19 mar. 2008. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF. , 24 nov. 2004. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2004/novembro/ranp%2042%20-%202004.xml?f=templates\\$fn=document-frame.htm\\$3.0\\$q=\\$x=\\$nc=3503](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2004/novembro/ranp%2042%20-%202004.xml?f=templates$fn=document-frame.htm$3.0$q=$x=$nc=3503)>. Acesso em: 22 jan. 2011.
- ALI, A. M. M.; FARGHALY, O. A.; GHANDOUR, M. A. Determination of thiopentone sodium in aqueous and biological media by cathodic stripping voltammetry. **Analytica Chimica Acta**, n. 412, n. 1-2, p. 99-110, 2000.
- BALLOTTIN, D. P. M. **Desenvolvimento de um método para a determinação de acilgliceróis em biodiesel utilizando cromatografia líquida de alta eficiência com detecção eletroquímica**. 2011. 93 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2011.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 2001.
- BENAMOR, M.; AGUERSSIF, N. Simultaneous determination of calcium and magnesium by derivative spectrophotometry in pharmaceutical products. **Spectrochimica Acta – Part A**, v. 69, n. 2, p. 676-681, 2008.
- BIODIESEL BR. **Matéria prima para biodiesel**. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/plantas/oleaginosas.htm>>. Acesso em: 21 jan. 2011.
- BOND, A. M. **Modern polarographic methods in analytical chemistry**. New York: Marcel Dekker, 1980.
- BOOTH, M. D.; FLEET, B.; WIN, S.; WEST, T. S. Investigation of some continuous voltammetric sensors for the determination of calcium in the presence of magnesium. **Analytica Chimica Acta**, v. 48, n. 2, p. 329-337, 1969.

BORGES, G. P. Aproveitamento de óleos vegetais brasileiros como combustíveis. **Anais da Associação Química do Brasil**, v. 3, p. 206-209, 1944.

CHANG, C. C.; WAN, S. W. China's motor fuels from tung oil. **Journal of Industrial & Engineering Chemistry**, v. 39, n. 12, p. 1543-1548, 1947.

CHESNEY, A.; BRYCE, M. R.; BATSANOV, A. S.; HOWARD, J. A. K.; GOLDENBERG, L. M. Selective electrochemical magnesium and calcium sensors based on non-macrocyclic nitrogen-containing ferrocene ligands. **Chemical Communications**, n. 6, p. 677-678, 1998.

CONSELHO NACIONAL DE POLÍTICA ENERGÉTICA. **Resolução nº. 2**. Dispõe sobre o reconhecimento do interesse estratégico da Usina Hidrelétrica Belo Monte, e dá outras providências. Disponível em <[http://www.mme.gov.br/html/BackupPortal/portal\\_data/attachments/cigc\\_attachments/Resolucao02-2001.pdf\\_448](http://www.mme.gov.br/html/BackupPortal/portal_data/attachments/cigc_attachments/Resolucao02-2001.pdf_448)>. Acesso em: 22 jan. 2011.

DOWNARD, A. J.; HART, J. B.; POWELL, H. K. J.; XU, S. Amperometric techniques in flow-injection analysis: determination of magnesium in sera and natural waters. **Analytica Chimica Acta**, v. 269, n. 1, p. 41-48, 1992.

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.

EL-MAALI, N. A.; EL-HADY, D. A.; EL-HAMID, M. A.; SELIEM, M. M. Use of adsorptive stripping voltammetry at the glassy carbon electrode for the simultaneous determination of magnesium(II) and aluminium(III): application to some industrial samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 417, n. 1, p. 67-75, 2000.

FARGHALY, O. A. A novel method for determination of magnesium in urine and water samples with mercury film-plated carbon paste electrode. **Talanta**, v. 63, n. 2, p. 497-501, 2004.

GUO, H.; LI, Y.; XIAO, P.; HE, N. Determination of trace amount of bismuth (III) by adsorptive anodic stripping voltammetry at carbon paste electrode. **Analytica Chimica Acta**, v. 534, n. 1, p. 143-147, 2005.

HUANG, X.; ZHANG, W.; ZHANG, Z.; XU, G.; LI, C. Proton nuclear magnetic resonance study of the solubilization site of bromopyrogallol red in aqueous cationic/nonionic mixed micellar solutions. **Spectrochimica Acta part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 54, n. 4, p. 617-621, 1998.

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, n. 5, p. 1378-1384, 2008.

- JORGENSEN, A. D.; STETTER, J. R. Effect of trace-metal ions on the analysis of synthetic fuel samples. **Analytical Chemistry**, v. 54, n. 3, p. 381-385, 1982.
- KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology**, v. 86, n. 10, p. 1059-1070, 2005.
- KOUNAVES, S. P. Voltammetric techniques. In: SETTLE, F. A. (Ed.). **Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry**. Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1997. p. 719-720.
- LEITE, R. C. C.; LEAL, M. R. G. L. V. O bicomustível no Brasil. **Novos Estudos**, v. 78, n. 1, p. 15-21, 2007.
- LUE, Y. F.; YEH, Y. Y.; WU, C. H. The emission characteristics of a small d.i. diesel engine using biodiesel blended fuels. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 36, n. 5, p. 845-859, 2001.
- MANNY, A. The determination of phosphorus sulfur, sodium, potassium, calcium, and magnesium in biodiesel. **Spectroscopy**, v. 47, p. 47-50, 2008.
- MONYEM, A.; VAN GERPEN, J. H. The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions. **Biomass & Bioenergy**, v. 20, n. 4, p. 317-325, 2001.
- 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.
- OLIVEIRA, A. P. 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.
- 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, 2008.
- OSTERYOUNG, R. A.; CHRISTIE, J. H. Theoretical treatment of pulsed voltammetric stripping at the thin film mercury electrode. **Analytical Chemistry**, v. 46, n. 3, p. 351-355, 1974.
- POUSA, G. P. A. G.; SANTOS, A. L. F.; SUAREZ, P. A. Z. **Histórico e política do biodiesel no Brasil**. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br>>. Acesso em: 24 jun. 2011.
- RAMOS, L. P.; COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F. 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.

- 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.
- SHAMSIPUR, M.; KHAYATIAN, G.; KAZEMI, S. Y.; NIKNAM, K.; SHARGHI, H. The synthesis of 1,4-Diaza-2,3;8,9-dibenzo-7,10-dioxacyclododecane-5,12-dione and its use in calcium-selective carbon paste electrodes. **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**, v. 40, n. 4, p. 303-307, 2001.
- SHAY, E. G. Diesel fuel from vegetable oils: status and opportunities. **Biomass and Bioenergy**, v. 4, n. 4, p. 227-242, 1993.
- SILVA, P. R. F.; FREITAS, T. F. S. Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível. **Ciência Rural**, v. 38, n. 3, p. 843-851, 2008.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Principles of instrumental analysis**. 5th ed. Orlando: Harcourt College Publishers, 1998.
- SOUZA, D.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de onda quadrada. primeira parte: aspectos teóricos. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 81-89, 2003.
- STULIKOVA, M. The deposition and stripping of mercury on a glassy carbon rotating disk electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 48, n. 1, p. 33-45, 1973.
- SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. P. M. 70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 2068-2071, 2007.
- UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA DE AÇÚCAR. **Produção de etanol no Brasil**. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/dadosCotacao/estatistica>>. Acesso em: 21 jan. 2011.
- 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.
- ZHANG, X.; WANG, S.; JIA, L.; XU, Z.; ZENG, Y. An electrochemical sensor for determination of calcium dobesilate based on PoPD/MWNTs composite film modified glassy carbon electrode. **Journal of Biochemical and Biophysical Methods**, v. 70, n. 6, p. 1203-1209, 2008.
- ZHENG, J.; ZHANG, Y.; YANG, P. An ionic liquid-type carbon paste electrode for electrochemical investigation and determination of calcium dobesilate. **Talanta**, v. 73, n. 5, p. 920-925, 2007.

ZHOU, X. C.; WANG, L. R.; ZENG, Y.; LU, G. H.; ZHEN, P. Determination of magnesium in foods by single-sweep polarography. **Journal of AOAC International**, v. 89, n. 3, p. 782-785, 2006.