

MARCO ANTONIO MODENES JUNIOR

Desenvolvimento de um sensor de amálgama sólido para a determinação de enxofre em microemulsões de 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

2013

FICHA CATALOGRÁFICA

M689d Modenes Junior, Marco Antonio
Desenvolvimento de um sensor de amálgama sólido para a determinação de enxofre em microemulsões de biodiesel / Marco Antonio Modenes Junior. – Araraquara : [s.n], 2013
78 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Nelson Ramos Stradiotto


1. Química analítica. 2. Enxofre. 3. Microemulsões.
4. Biodiesel. I. Título.

MARCO ANTONIO MODENES JUNIOR

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

Araraquara, 12 de abril de 2013.

BANCA EXAMINADORA



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



Prof. Dr. Jeosadaque José de Sene
Centro Universitário da Fundação Educacional de Barretos – UNIFEB, Barretos -SP



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

DADOS CURRICULARES

1. DADOS PESSOAIS

Nome: Marco Antonio Modenes Junior
Nacionalidade: Brasileira
Naturalidade: Barretos – SP
Endereço Profissional: Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Química de Araraquara
Departamento de Química Analítica
Laboratório de Eletroanalítica – NDCOM
Rua Prof. Francisco Degni, nº 55
Bairro Quitandinha
Araraquara
14800 - 900
Telefone: (16) 3301 9519
Endereço eletrônico: majr.modenes@hotmail.com

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

2011 – 2013: Mestrado em Química
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP,
Araraquara, Brasil.
Título: Desenvolvimento de um sensor de amálgama sólido para a
determinação de enxofre em microemulsões de biodiesel.
Orientador: Prof. Dr. Nelson Ramos Stradiotto.

2006 – 2009: Graduação em Bacharelado em Química Tecnológica
Centro Universitário da Fundação Educacional de Barretos, Unifeb,
Barretos, Brasil.
Título: Preparação e caracterização de eletrodos nanoporosos de
dióxido de titânio dopado com ferro (III).
Orientador: Prof. Dr. Jeosadaque J. Sene

3. PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

1. MELO, W. J.; LOPES, A.; OLIVEIRA, M. F.; SACZK, A. A.; MAGRIOTIS, Z. M.; MODENES JUNIOR, M. A.; YAMANAKA, H.; ZANONI, M. V. B.; STRADIOTTO, N. R. Produção, caracterização e utilização do biodiesel de tucumã originário da região amazônica. In: LEMOS, E. G. M.; STRADIOTTO, N. R. **Bioenergia - Desenvolvimento, Pesquisa e Inovação**. 1. ed. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2012. v. 1, cap 13, p. 409-446.

2. RODRIGUS, E. C.; SOARES, L. A.; MODENES JUNIOR, M. A.; SENE, J. J.; BANNACH, G.; CARVALHO, C. T.; IONASHIRO, M. Synthesis and characterization of Fe(III)-doped ceramic membranes of titanium dioxide and its application in photoelectrocatalysis of a textile dye. **Eclética Química**, v. 36, p. 18-36, 2011.

Dedico esta dissertação,

Aos meus pais Marco e Sonia pelo carinho, amor e toda ajuda que tornou possível a realização de um sonho.

A minha Avó Abadia por transmitir calma mesmo nos momentos mais difíceis com seu diálogo paciente e sereno.

Aos meus avós Genaro e Maria Aparecida pela humildade, carinho e a disposição que tinham em ajudar sempre... (Em memória).

AGRADECIMENTOS

De uma forma direta ou indireta várias pessoas contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho e aqui vão os meus sinceros agradecimentos.

Aos meus irmãos Daniela, Lucas e minha sobrinha/irmã Amanda por acreditar e sempre estar ao meu lado me confortando, mostrando que a persistência nos estudos seria o melhor caminho para o meu desenvolvimento pessoal e profissional.

A Janaína (Nina) pela companhia, carinho, incentivo e por sempre estar presente. O seu apoio e compreensão foi fundamental para que eu prosseguisse.

Ao Prof. Dr. Nelson R. Stradiotto pela orientação, vontade e paciência. As discussões em sua sala, o seu jeito exigente e crítico de ser, contribuiu muito para o desenvolvimento deste trabalho. Agradeço-lhe por todo o conhecimento passado e por acreditar em mim.

Ao Prof. Dr. Jeosadaque J. Sene por me introduzir no meio científico, e por me incentivar sempre continuar com os meus estudos.

A todos do Grupo de Eletroanalítica do Instituto de Química, especialmente ao pessoal do NDCom lugar onde convivi os últimos 2 anos e fiz vários amigos.

A FAPESP (Processo 2011/05633-6) pelo auxílio financeiro

A Bio Clean Energy e a TECPAR pelas amostras de biodiesel, foi de grande importância para o desenvolvimento da pesquisa.

Aos meus amigos Vizette, Guilherme, Lucas, Rock, Murilo, Marcia, etc, pela amizade, apoio e por sempre estarem me incentivando a prosseguir com meus estudos.

A Leliane, Ricardo, Arlete, Fabiano, Daniela Zanini, Nuno, Josmar. Maria Aparecida, Mateus e Primo. O apoio dado antes e durante estes dois anos que passaram, foi fundamental para o desenvolvimento desta dissertação.

A todos da minha família, que acreditaram e me apoiaram desde o início.

“... Até que o sol não brilhe, acendamos uma vela na escuridão.”

Confúcio (551 a.C. – 479 a.C.)

RESUMO

O enxofre presente no biodiesel é um contaminante que mesmo em baixas quantidades está associado ao mau funcionamento de conversores catalíticos, emissão de gases e materiais particulados, e a corrosão de partes do motor. Neste trabalho, foi desenvolvido um eletrodo de amálgama sólido de prata (AgSAE) para determinação de enxofre em microemulsões de biodiesel. A caracterização eletroquímica do AgSAE foi realizada em solução eletrólito tampão amônia/amônio devido as melhores condições de análise do enxofre ser em meio alcalino. Através dos experimentos de voltametria cíclica de redissolução adsortiva, sugere-se que o processo redox envolvido se distância da reversibilidade possivelmente devido a uma reação química acoplada. Antes de cada medida foi estipulado um tempo de acúmulo de 120 segundos, devido ao processo adsortivo que ocorre entre o sulfeto em solução e a superfície do AgSAE. Essa característica adsortiva permitiu alcançar um LD da ordem de 10^{-8} mol L⁻¹ em meio aquoso para as técnicas de LSAdSV, SWAdSV e DPAdSV. Um diagrama de fase ternário foi construído a fim de estipular a região onde se forma uma microemulsão caracterizando a sua composição. Avaliou-se o comportamento eletroquímico do sulfeto em dez diferentes composições, observando que em apenas quatro há redução. A microemulsão que apresentou melhor resposta em termos de intensidade de corrente de pico catódica e resolução foi 25% de solução tampão NH₃/NH₄⁺ (pH 9,0), 5% de biodiesel e 70% de propanol. A validação do método foi realizada em um material de referência certificado de biodiesel de soja, os LD e LQ obtidos para LSAdSV, SWAdSV e DPAdSV foram da ordem de 10^{-7} mol L⁻¹. O estudo de recuperação apresentou valores próximos de 100%. A metodologia foi aplicada na determinação de enxofre em amostra de biodiesel, o teor de enxofre encontrado nas amostras estava abaixo do limite máximo estipulado pelas agências regulamentadoras. O método desenvolvido pode ser uma alternativa para a determinação de enxofre em microemulsões de biodiesel.

Palavras chave: Enxofre, Biodiesel, Microemulsões, Eletrodos de Amálgama Sólido, Voltametria de redissolução adsortiva.

ABSTRACT

The sulfur present in biodiesel is a contaminant that even at low quantities is associated with the malfunctioning of catalytic converters, gaseous and particulate materials, and corrosion of engine parts. In this work, we developed a solid amalgam electrode silver (AgSAE) for determination of sulfur in biodiesel microemulsions. The electrochemical characterization was performed on the AgSAE electrolyte solution buffered ammonia/ammonium due to better analysis of the sulfur being in an alkaline medium, as the pH study shows conducted. Through the adsorptive stripping cyclic voltammetry experiments, it is suggested that the redox process involved becomes far from reversibility possibly due to a chemical reaction coupled. Before each measurement one was fixed accumulation time of 120 seconds, due to adsorptive process that occurs between the sulfite solution and the surface of AgSAE. This characteristic achieves an adsorptive LD of the order of 10^{-8} mol L⁻¹ in aqueous medium. A ternary phase diagram was constructed to stipulate the region where it forms a microemulsion characterizing its composition. We evaluated the electrochemical behavior of sulfate in ten different compositions, noting that there are only four in reduction. The microemulsion showed better response in terms of intensity and cathodic peak current resolution was 25% of buffer NH₃/NH₄⁺ (pH 9,0), 5% biodiesel and 70% propanol. The method validation was performed in a certified reference material of biodiesel from soybeans, LOD and LOQ obtained for LSAdSV, and SWAdSV DPAdSV were the order of 10^{-7} mol L⁻¹, and the study showed recovery values close to 100%. The methodology was applied in the determination of sulfur in biodiesel sample, the sulfur content in the samples was found below the ceiling set by regulatory agencies. The method can be an alternative for determining sulfur in microemulsion of biodiesel.

Keywords: Sulfur, Biodiesel, Microemulsions, Solid Amalgam Electrode, Adsorptive Stripping Voltammetry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Reação de transesterificação de triglicerídeos	18
Figura 2	Número de publicações de trabalhos indexados no período de 2000–2013 utilizando eletrodo de amálgama sólido.	22
Figura 3	Classificação de Winsor.	28
Figura 4	Voltamograma cíclico em uma solução de KCl 0,2 mol L ⁻¹ . Eletrodo AgSAE. $v = 200 \text{ mVs}^{-1}$.	35
Figura 5	Voltamograma cíclico em uma solução de KCl 0,2 mol L ⁻¹ . Eletrodo: CuSAE, $v = 200 \text{ mVs}^{-1}$.	37
Figura 6	Voltamograma cíclico em solução tampão NH ₃ /NH ₄ ⁺ (pH 9,0). Eletrodo CuSAE. $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$, $t_{ac} = 120 \text{ s}$.	38
Figura 7	Diagrama de distribuição das espécies de enxofre.	42
Figura 8	Voltamograma utilizando a técnica de LSAdSV para o estudo da variação de pH. Eletrólito suporte: Tampão Britton – Robinson contendo $4,9 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de sulfeto de sódio; $t_{ac} = 120 \text{ s}$; $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.	43
Figura 9	Comportamento da corrente de pico catódica e do potencial de pico catódico em função do pH utilizando a técnica de LSAdSV, $t_{ac} = 120 \text{ s}$, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$. Eletrólito suporte tampão Britton – Robinson contendo $4,9 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de sulfeto de sódio.	44
Figura 10	Estudo de adsorção do sulfeto utilizando voltametria de varredura linear. Eletrodo: AgSAE; eletrólito suporte: solução tampão NH ₃ /NH ₄ ⁺ (pH 9,0) contendo $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de sulfeto de sódio, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.	46
Figura 11	Estudo do potencial de acúmulo do sulfeto utilizando voltametria de varredura linear. Eletrodo: AgSAE; eletrólito suporte solução tampão NH ₃ /NH ₄ ⁺ (pH 9,0) contendo $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $t_{ac} = 120 \text{ s}$, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.	46
Figura 12	Voltamogramas da técnica de LSAdSV em solução tampão NH ₃ /NH ₄ ⁺ (pH 9,0) contendo $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de sulfeto; $t_{ac} = 120 \text{ s}$.	47
Figura 13	Variação da corrente de pico catódica em função da velocidade de varredura. Técnica: LSAdSV; eletrodo: AgSAE; solução tampão NH ₃ /NH ₄ ⁺ (pH 9,0); $t_{ac} = 120 \text{ s}$.	48
Figura 14	(A) Voltamograma de LSAdSV (B) curva analítica.	49

Figura 15	Voltamograma cíclico em diferentes velocidades de varredura registrado em solução tampão $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ (pH 9,0) contendo $2,3 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de sulfeto de sódio; $t_{ac} = 120 \text{ s}$.	50
Figura 16	Variação das correntes de pico catódica e anódica em função da velocidade de varredura. Técnica: Voltametria cíclica de redissolução adsortiva; eletrodo: AgSAE; solução tampão $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ (pH 9,0); $t_{ac} = 120 \text{ s}$.	51
Figura 17	Dependência da corrente de pico catódica e da largura do pico a meia altura em função dos seguintes parâmetros (A) raiz quadrada da frequência, (B) incremento de potencial e (C) amplitude de pulso. Eletrólito suporte: solução tampão $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ (pH 9,0) contendo $2,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de sulfeto de sódio	55
Figura 18	(A) Voltamograma de SWAdSV e (B) curva analítica.	56
Figura 19	Dependência da corrente de pico catódica e da largura do pico a meia altura em função dos seguintes parâmetros (A) tempo de pulso, (B) velocidade de varredura e (C) amplitude de pulso. Eletrólito suporte: tampão $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ (pH 9,0) contendo $8,6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de sulfeto, $t_{ac} = 120 \text{ s}$.	59
Figura 20	(A) Voltamograma de DPAdSV e (B) curva analítica	60
Figura 21	Diagrama de fases ternário composto por tampão amônia/biodiesel/propanol.	62
Figura 22	Voltamograma de (A) LSAdSV, (B) SWAdSV e (C) DPAdSV para quatro diferentes composições de microemulsões de biodiesel. $C_{\text{sulfeto}} = 2,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; $t_{ac} = 120 \text{ s}$.	64
Figura 23	(A) Voltamograma para a técnica de LSAdSV, (B) Curva analítica. Composição da ME: 25% de $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ (pH 9,0), 5% de biodiesel, 70% de propanol.	66
Figura 24	(A) Voltamograma para a técnica de SWAdSV, (B) Curva analítica. Composição da ME: 25% de $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ (pH 9,0), 5% de biodiesel, 70% de propanol.	67
Figura 25	(A) Voltamograma para a técnica de DPAdSV, (B) Curva analítica. Composição da ME: 25% de $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ (pH 9,0), 5% de biodiesel, 70% de propanol.	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Representação esquemática da forma de aplicação do potencial com o tempo e o perfil do voltamograma para cada técnica.	26
Tabela 2	Parâmetros eletroquímicos para diferentes velocidades de varredura em solução tampão $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ (pH 9,0) contendo $2,3 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de sulfeto; $t_{ac} = 120 \text{ s}$.	52
Tabela 3	Figuras de mérito obtidas no desenvolvimento da metodologia eletroanalítica em meio aquoso.	61
Tabela 4	Influência da composição das microemulsões na corrente de pico catódica, potencial de pico catódico e na largura do pico a meia altura para as técnicas de LSAdSV, SWAdSV e DPAdSV.	65
Tabela 5	Figuras de mérito obtidas no desenvolvimento da metodologia eletroanalítica em microemulsões de biodiesel.	69
Tabela 6	Recuperação para determinação de enxofre em microemulsões de biodiesel.	69
Tabela 7	Determinação de enxofre em amostras de biodiesel, utilizando LSAdSV.	71
Tabela 8	Determinação de enxofre em amostras de biodiesel, utilizando SWAdSV.	71
Tabela 9	Determinação de enxofre em amostras de biodiesel, utilizando DPAdSV.	71

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ΔE_p	Diferença entre potencial de pico anódico e catódico
ΔE_s	Incremento de aplicação do pulso de potencial
AgSAE	Eletrodo de amálgama sólido de prata
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CEN	<i>Comité Européen de Normalisation</i>
CuSAE	Eletrodo de amálgama sólido de cobre
DPAdSV	Voltametria de redissolução adsortiva módulo de varredura pulso diferencial
E^0	Potencial padrão formal e/ou médio
E_{ac}	Potencial de acúmulo
E_{pa}	Potencial de pico anódico
E_{pc}	Potencial de pico catódico
E_{sw}	Amplitude de pulso
f	Frequência
I_{pa}	Corrente de pico anódica
I_{pc}	Corrente de pico catódica
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
LSAdSV	Voltametria de redissolução adsortiva módulo de varredura linear simples
ME	Microemulsões
MRC	Material de referência certificado
SWAdSV	Voltametria de redissolução adsortiva módulo de varredura onda quadrada
t_{ac}	Tempo de acúmulo
t_p	Tempo de pulso
v	Velocidade de varredura
$W_{1/2}$	Largura do pico a meia altura

LISTA DE SIMBOLOS

μA	microampère
A	Ampère
g	Gramma
Hz	Hertz
L	Litro
kg	Quilogramas
mV	Milivolts
s	Segundos
V	Volts

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
1.1. Biodiesel	18
1.2. Qualidade do biodiesel	19
1.3. Determinação de compostos de enxofre em biocombustíveis	20
1.4. Eletrodos de amálgama sólido	21
1.5. Técnicas Voltamétricas	24
1.6. Microemulsões	27
2. OBJETIVOS	31
2.1. Objetivos Gerais	31
2.2. Objetivos Específicos	31
3. MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1. Reagentes	32
3.2. Preparo das Soluções	33
3.3. Instrumentação	34
3.4. Preparação do eletrodo de amálgama sólido de prata	34
3.4.1. Ativação do eletrodo de amálgama sólido de prata	35
3.5. Preparação do eletrodo de amálgama sólido de cobre	36
3.5.1. Ativação do eletrodo de amálgama sólido de cobre	36
3.6. Medidas eletroquímicas	38
3.6.1. Otimização dos parâmetros de voltametria de redissolução adsortiva	38

3.6.2. Otimização dos parâmetros de voltametria de redissolução adsortiva módulo varredura linear	38
3.6.3. Caracterização eletroquímica utilizando a técnica de voltametria cíclica de redissolução adsortiva	39
3.6.4. Otimização dos parâmetros de voltametria de redissolução adsortiva módulo onda quadrada	39
3.6.5. Otimização dos parâmetros de voltametria de redissolução adsortiva módulo pulso diferencial	39
3.7. Preparo das microemulsões de biodiesel	40
3.8. Desenvolvimento da metodologia eletroanalítica	40
3.9. Determinação de enxofre em biodiesel	41
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
4.1. Influência do pH	42
4.2. Medidas eletroquímicas	44
4.2.1. Voltametria de redissolução adsortiva	45
4.2.2. Voltametria de redissolução adsortiva módulo varredura linear	47
4.2.3. Voltametria cíclica de redissolução adsortiva	50
4.2.4. Voltametria de redissolução adsortiva módulo onda quadrada	53
4.2.5. Voltametria de redissolução adsortiva módulo pulso diferencial	57
4.3. Estudo das microemulsões de biodiesel	61
4.4. Desenvolvimento da metodologia eletroanalítica	66
4.5. Validação da metodologia eletroanalítica	69
4.6. Determinação eletroanalítica de enxofre em biodiesel	70

5. CONCLUSÕES

73

REFERÊNCIAS

74

1. INTRODUÇÃO

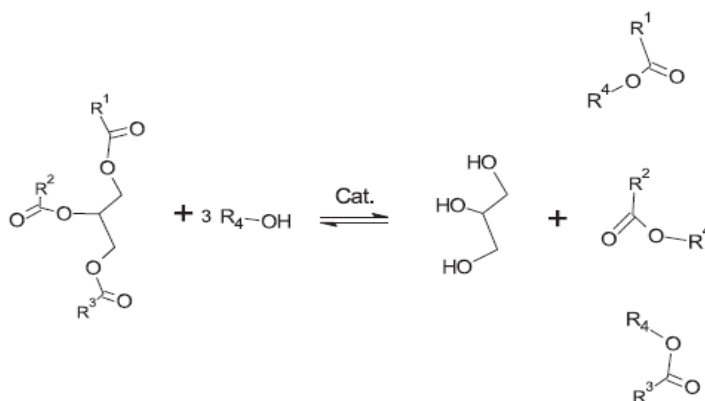
1.1. Biodiesel

O Biodiesel é um biocombustível renovável e biodegradável produzido a partir de óleos de origem vegetal ou de gordura animal, utilizado em motores a combustão interna com ignição por compressão. Esse combustível pode substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil (ANP, 2005).

Inúmeras espécies vegetais presentes no Brasil podem ser utilizadas para a produção de biodiesel, entre elas, soja, girassol, mamona, dendê, babaçu, etc. Os óleos vegetais extraídos dessas plantas são constituídos por uma mistura de ésteres derivados do glicerol (triacilgliceróis ou triglicerídeos), cujos ácidos graxos contêm cadeias de 8 a 24 átomos de carbono com diferentes graus de insaturação (COSTA NETO et al., 2000). No entanto, o óleo *in natura* dessas espécies oleaginosas precisa passar por um processo de transesterificação para atender as normas estabelecidas na Resolução nº 7, de 2008 da ANP.

A transesterificação mostra-se como uma opção para melhorar o desempenho dos óleos vegetais como combustíveis, sendo um processo simples, cujo produto denominado biodiesel, terá características similares ao óleo diesel obtido do petróleo (FROEHNER et al., 2007). A Figura 1 ilustra a reação de transesterificação dos triglicerídeos com um álcool para a produção de biodiesel e glicerina (subproduto).

Figura 1 - Reação de transesterificação de triglicerídeos



Fonte: LÔBO, et al.(2009, p. 1596)

1.2. Qualidade do biodiesel

Para garantir a qualidade do biodiesel foram estipulados alguns parâmetros com o objetivo de impor limites quanto à composição. À presença de algumas substâncias contaminantes podem diminuir o desempenho do motor e aumentar as emissões de gases tóxicos durante a combustão desse biocombustível.

No Brasil as normas técnicas para assegurar a qualidade do biodiesel são descritas na Resolução Nº 7 de 2008 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Outras duas agências regulamentadoras importantes no cenário mundial que certificam o padrão de qualidade deste biocombustível são ASTM (*American Society of Testing and Materials*) através da norma ASTM D6751 e o *Comité Européen de Normalisation* (CEN) de acordo com a norma EN14214.

Dentre os vários parâmetros para avaliar a qualidade do biodiesel, aquele que determina a quantidade de enxofre permitida neste biocombustível é de extrema importância, uma vez que a presença deste contaminante mesmo que em baixas quantidades, pode prejudicar o funcionamento dos conversores catalíticos, aumentar a emissão de gases tóxicos e materiais particulados, bem como acarretar problemas de corrosão de partes internas do motor. Nos Estados Unidos da América, a norma ASTM D6751 estabelece um limite máximo de 0,05 % (m/m) utilizando a técnica de espectroscopia de fluorescência molecular (método ASTM D5453). Na União Europeia a norma EN 14214 institui um limite máximo de 10 mg Kg⁻¹ através da técnica de espectroscopia de fluorescência molecular (método EN ISO 20846) ou por fluorescência de raios – X dispersivos (método EN ISO 20884). No Brasil a ANP por meio da Resolução nº 7 de 2008, estipula um limite máximo de 50 mg Kg⁻¹, sendo que a determinação é realizada através dos métodos citados acima (LÔBO et al., 2009; MONTEIRO et al., 2008).

Os métodos empregados para a análise de enxofre em biodiesel determinados pelas agências regulamentadoras empregam basicamente a técnica de espectroscopia de fluorescência; dentro desse contexto, o desenvolvimento de novos métodos de análise de enxofre em biodiesel é recomendável.

Dentre os vários métodos instrumentais, podemos destacar os métodos eletroanalíticos, devido ao baixo custo de instrumentação, curto tempo de análise, elevada sensibilidade alcançando níveis de detecção da ordem de 10⁻⁸ mol L⁻¹ dependendo da técnica empregada.

Desta forma o desenvolvimento de sensores eletroquímicos tem atraído uma considerável atenção, principalmente visando métodos mais sensíveis com aparelhos que possam realizar medidas analíticas de maneira integrada e contínua em um único sistema.

1.3. Determinação de compostos de enxofre em biocombustíveis

Como descrito anteriormente, a preocupação com o monitoramento da quantidade de enxofre em biocombustíveis é de grande importância, devido aos seus subprodutos gerados quando passa pelo processo de combustão originando gases poluentes como o SO_x que contribui para a intensificação do efeito estufa, mal funcionamento do motor proveniente de espécies ácidas que formam em seu interior causando corrosão, além de que, esses gases poluentes quando inalados diariamente e com frequência, afetam diretamente o sistema respiratório, causando doenças como rinite, bronquite, pneumonia e asma.

Alguns trabalhos são encontrados na literatura utilizando diferentes técnicas para determinação de enxofre em combustíveis. Dentre estes podemos destacar, o de Aleixo et al. (1988) no qual os autores utilizaram liga de Niquel-Raney para determinação de enxofre total presente no etanol, reduzindo todas as espécies de enxofre a sulfeto, realizando a detecção pela técnica de voltametria de redissolução catódica módulo de varredura pulso diferencial. O método desenvolvido permitiu a determinação de teores de enxofre entre 15 ng g^{-1} a $20 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$.

Serafim e Stradiotto (2008) desenvolveram um método para a determinação quantitativa de enxofre elementar, dissulfeto e mercaptana em gasolina usando um eletrodo de filme de mercúrio. Estes compostos de enxofre podem ser quantificados por dissolução direta da gasolina em um eletrólito suporte. O eletrólito suporte utilizado foi uma solução de $1,4 \text{ mol L}^{-1}$ de acetato de sódio contendo 2% de ácido acético em metanol. As medidas voltamétricas foram obtidas utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada apresentando os seguintes limites de detecção $3,0 \times 10^{-9}$, $1,6 \times 10^{-7}$ e $4,9 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ para enxofre elementar, dissulfeto e mercaptana respectivamente.

Barker et al. (2008) utilizou a técnica de fluorescência de raios – X dispersivos para determinar enxofre em amostra de biodiesel. Os autores utilizam o método da adição de padrão gravimétrico no sentido de minimizar possíveis erros experimentais. Os níveis encontrados na determinação de enxofre foram de 3, 7 e 12 $\mu\text{g g}^{-1}$.

Silveira et al. (2009) determinou fósforo e enxofre em biodiesel de canola e girassol. O método aplicado na determinação consistiu de uma etapa prévia de preparação da amostra, no qual foi adicionado H_2O_2 ao biodiesel para promover a oxidação do enxofre a sulfato seguido de uma extração a quente com água. A parte aquosa foi analisada por cromatografia de íons (IC) utilizando um detector condutivimétrico. Os níveis de enxofre encontrados no biodiesel de canola e girassol foram de $0,26 \pm 0,03$ e $0,54 \pm 0,04$ mg L^{-1} respectivamente.

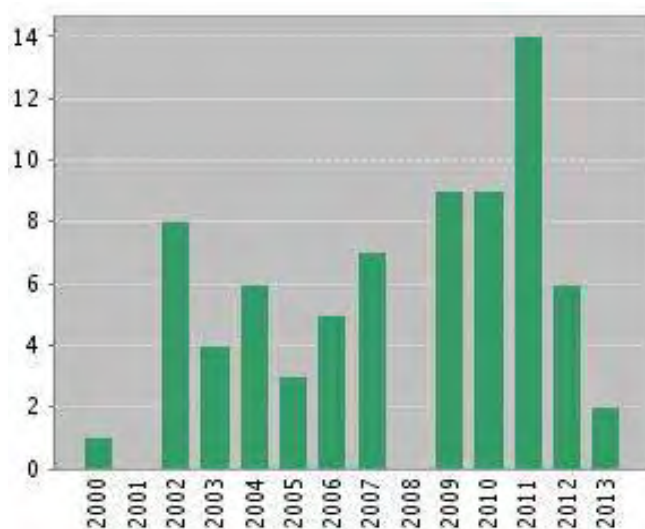
Young et al. (2011) determinaram enxofre em microemulsões de biodiesel usando a técnica de ICP OES (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer*). As microemulsões foram preparadas utilizando 0,5 mL de HNO_3 20% (v/v), 0,5 mL de Triton X-100, 2 a 3 mL de biodiesel e diluindo a com n-propanol para um volume final de 10 mL. A quantidade de enxofre determinada experimentalmente foi de 2 e 7 mg L^{-1} , valores estes abaixo da quantidade máxima permitida pelas agências regulamentadoras, os valores de recuperação obtido estavam entre 72 e 119%.

1.4. Eletrodos de amálgama sólido

Os eletrodos de amálgama sólido (SAE – *solid amalgam electrode* ou MeSAE onde Me é o metal empregado na amalgamação) têm sido propostos na literatura por apresentarem propriedades eletroquímicas similares aos tradicionais eletrodos de mercúrio com uma superfície completamente sólida, possibilitando a realização de experimentos em campo e uma toxicidade menor (MIKKELSEN; SCHRØDER, 2003).

Do início da década de 2000 até os dias de hoje, houve um aumento considerável no uso desses eletrodos em eletroquímica e eletroanalítica, como pode ser visto na Figura 2 o crescimento no número de publicações neste período.

Figura 2 – Número de publicações de trabalhos indexados no período de 2000–2013 utilizando eletrodo de amálgama sólido.



Fonte: Web of Knowledge

De uma forma geral a composição dos SAE baseia-se na amalgamação com ligas dentárias como descrito no trabalho de Mikkelsen e Schroder (2003) ou outra forma de obter os SAE é através da amalgamação com metais (ouro, prata, cobre, irídio, bismuto, etc.) como reportado por Yosypchuk e Nototný, (2002d).

Conforme descrito no trabalho de Souza et al. (2011), a preparação dos SAE pode ser realizada por dois métodos diferentes: amalgamação natural ou amalgamação mecânica. Na amalgamação natural o pó do metal (granulometria < 50 μm) é inserido e compactado na extremidade de um tubo e em seguida imerso em um recipiente contendo mercúrio líquido e deixado em repouso até que forme uma fase sólida. Esse procedimento é recomendado quando utiliza – se alguns metais como cobre, bismuto e platina por estar normalmente cobertos por uma camada de óxidos, sendo assim necessária a remoção da camada de óxido com um ácido, ou realizar o procedimento de amalgamação natural em um recipiente

fechado, livre de oxigênio (YOSYPCHUK; BAREK, 2009). A amalgamação mecânica utiliza um procedimento semelhante ao empregado em clínicas odontológicas, no qual uma massa do pó metálico é misturada a uma massa pré-definida de mercúrio líquido. A homogeneização dos componentes pode ser feita com um amalgamador elétrico ou pode ser realizada manualmente utilizando gral e pistilo de ágata. Em ambos os procedimentos de preparo o resultado final é uma superfície estável e completamente sólida.

Uma das principais vantagens apresentada por esses eletrodos é a sua estabilidade mecânica, o que possibilita de usá-lo em diversos sistemas. Danhel et al. (2009) utilizou como eletrodo de trabalho em sistema de cromatografia líquida de alta eficiência com detecção eletroquímica para a determinação de 2-Nitrofenol, 4-Nitrofenol, 2,4-Dinitrofenol, 2-Metoxi-5-Nitrofenol; Mikkelsen et al. (2004), empregou como eletrodo de trabalho para análise potenciométrica de metais em amostras de vinho; Yosypchuk e Novotný, (2002b) desenvolveu um sistema combinado voltamétrico-potenciométrico para análise de íons Ag^+ e Hg^{2+} ; Jiranek et al. (2009) aplicou os SAE na determinação amperométrica de 5-nitroquinolina e 6-nitroquinolina em conexão com um sistema de análise de injeção em fluxo.

Diversos trabalhos têm sido encontrados na literatura utilizando eletrodos de mercúrio, eletrodos de amálgama sólido, eletrodos de menisco de mercúrio, para análise de enxofre ou composto que tem em sua estrutura molecular o átomo de enxofre. Dentre estes trabalhos podemos citar o de Yosypchuk e Novotný (2002a) os quais utilizaram os eletrodos de amálgama sólido de prata (AgSAE) e cobre (CuSAE) para determinação de cisteína usando a técnica de voltametria de redissolução catódica. O método desenvolvido obteve um limite de detecção de $3,0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ para o AgSAE e $1,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ para o CuSAE.

Piech et al. (2008) utilizaram eletrodos de (Hg(Ag)FE) e (Hg(Cu)FE) com filme de amálgama para determinar enxofre elementar por voltametria de pulso diferencial. Os limites de detecção obtidos para a análise de enxofre foram de 14 ng L^{-1} para o (Hg(Cu)FE) e 4 ng L^{-1} para o (Hg(Ag)FE). Esses eletrodos foram utilizados para o monitoramento de enxofre em água de rio.

Kariuki et al. (2001) empregou eletrodo de gota pendente de mercúrio na análise de polissulfetos. A técnica usada na análise foi a voltametria de pulso diferencial. O

método se mostrou uma alternativa de análise para amostras contendo polissulfetos na concentração de 10^{-5} a 10^{-3} mol L⁻¹.

Umiker et al. (2002) usaram a técnica de polarografia de pulso diferencial para analisar espécies solúveis de enxofre de interesse na agricultura. As espécies analisadas foram: sulfeto, dissulfeto, pentassulfeto, sulfito, tiosulfato, tetratoato, pentatoato, cisteína e glutatona. O método desenvolvido forneceu informação qualitativa e quantitativa da análise de espécies solúveis de enxofre, sendo uma alternativa para análise desses elementos em solo para controle da qualidade ambiental.

Baldo et al. (2002) determinou sulfeto em meio aquoso utilizando a técnica de voltametria de redissolução catódica módulo de varredura linear. O eletrodo de trabalho empregado no desenvolvimento do método foi um microeletrodo de platina com menisco de mercúrio. O limite de detecção para esse sistema foi de $2,5 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹.

Como podemos ver nos trabalhos citados, os eletrodos de mercúrio podem ser uma alternativa para análise de espécies de enxofre em diversas matrizes. Sendo assim, neste trabalho optou-se por desenvolver um método para análise de enxofre em biodiesel utilizando os eletrodos de amálgama sólido de prata e cobre devido às vantagens que os SAE apresentam, sendo elas, baixa toxicidade, redução de resíduos tóxicos, elevada estabilidade, alta sensibilidade e reprodutibilidade. Estes eletrodos possuem um amplo intervalo de potencial (+0,3 V a -2,2 V) o que o torna um sensor para uma variedade de substâncias eletroquimicamente redutíveis (SOUZA et al. 2011; MIKKELSEN; SCHRØDER, 2003; YOSYPCHUK; BAREK, 2009).

1.5. Técnicas Voltamétricas

A voltametria é uma técnica eletroquímica que pode fornecer informações qualitativas e quantitativas sobre uma espécie química. Esta técnica consiste na aplicação de um potencial variando continuamente com o tempo, o que conduz a reações de oxidação e de redução de espécies eletroativas em solução (reações

faradáicas). A forma como o potencial em função do tempo é aplicado, e consequentemente a resposta de corrente de pico em função do potencial é adquirida, denomina o tipo de técnica utilizada, conforme pode ser visto na Tabela 1 para voltametria de varredura linear (LSV), voltametria cíclica (CV), voltametria de onda quadra (SWV) e voltametria de pulso diferencial (DPV). Os métodos eletroanalíticos oferecem uma série de vantagens, tais como: seletividade, especificidade nas reações de oxidação/redução das espécies de interesse em um potencial específico; alta sensibilidade e baixos limites de detecção, dependendo da técnica empregada.

Na LSV, a varredura de potencial é feita apenas em uma direção, até um potencial pré-determinado após a corrente de pico máxima. A direção da varredura pode ser positiva ou negativa dependendo da espécie em análise. Assim como na LSV, na CV a varredura de potencial é feita em uma direção de modo que após a corrente de pico máxima da espécie em análise, há uma inversão de potencial. Os dois sentidos de varredura em CV possibilitam para um sistema reversível observar a oxidação e a redução de uma mesma espécie, devido a configuração de potencial que permite uma varredura no sentido anódico e catódico. (BRETT; BRETT, 1993).

A SWV é uma técnica onde a corrente de pico resultante é proveniente da sobreposição de pulsos de potencial de amplitude E_{sw} , a uma escada de potencial de largura ΔE_s , a um frequência de aplicação dos pulso f . As medidas são feitas no final dos pulsos diretos e reversos e o sinal obtido é uma derivação dessas medidas gerando, portanto a corrente resultante, apresentando uma excelente sensibilidade e alta rejeição a correntes capacitivas (SOUZA et al. 2004).

Na DPV uma rampa de potencial em forma de degraus é aplicada, a corrente é medida antes da aplicação do pulso e no fim do pulso, a diferença entre as duas correntes é registrada. Assim como para SWV nas técnicas de pulso, a corrente capacitiva é compensada devido ao modo de registro das correntes, de tal forma que quando se aplica um pulso, ocorre um acréscimo na corrente capacitiva e faradaica, entretanto há uma diminuição exponencial na corrente capacitiva enquanto que a corrente faradaica diminui linearmente. Esta configuração atribui à técnica uma alta sensibilidade atingindo limites de detecção da ordem de 10^{-7} a 10^{-8} mol L⁻¹ (ALEIXO, 2003).

Tabela 1 – Representação esquemática da forma de aplicação do potencial com o tempo e o perfil do voltamograma para cada técnica.

	Forma de aplicação de potencial em função do tempo	Resposta de corrente em função do potencial
Voltametria de Varredura Linear		
Voltametria Cíclica		
Voltametria de Onda Quadrada		
Voltametria de Pulso Diferencial		

Fonte: BARD; FAULKNER, 2001.

A utilização das técnicas voltamétricas auxilia nos estudos mecanísticos que ocorre entre a espécie em estudo e a superfície do eletrodo, além de sua aplicação analítica, devido à relação matemática entre a concentração da espécie em solução e a corrente de pico observada.

1.6. Microemulsões

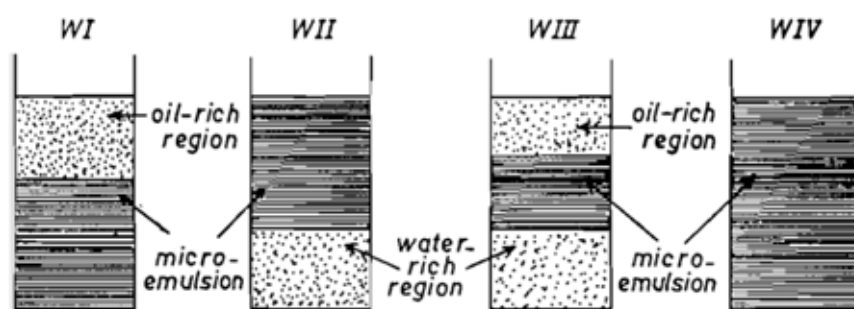
O termo microemulsão foi mencionado pela primeira vez no trabalho de Hoar e Schulman (1943), os quais definiram esse sistema como termodinamicamente estável, isotrópico, translúcido em um sistema heterogêneo composto por dois líquidos imiscíveis usualmente óleo e água, estabilizados por um filme de tensoativo o qual se encontra na interface óleo/água (FORMARIZ et al., 2005; DAMASCENO et al., 2011; HO et al., 1996; ROSANO, 1988). Essa dispersão possui baixa viscosidade, grande área superficial devido ao tamanho das gotículas formadas serem entre 10 e 300 nm, tensão superficial baixa, alta estabilidade e capacidade de solubilizar substâncias imiscíveis (DAMASCENO et al., 2011; PAUL; MOULIK, 1997; PAUL; MOULIK, 2001). De uma forma geral, as microemulsões são compostas de três a cinco componentes: água, solvente hidrofóbico (ex. óleo, biodiesel, gasolina, etc), tensoativo (surfactantes), co-tensoativo (alcoóis de cadeia média) e eletrólito.

A mistura dos componentes mencionados é capaz de formar diferentes estruturas internas. Dentre estas podem se destacar dois tipos: as microemulsões de óleo em água O/A o qual o componente lipofílico é disperso na forma de gotículas coloidais no componente hidrofílico e microemulsões do tipo água em óleo A/O neste último o componente hidrofílico é disperso na forma de gotículas coloidais no componente lipofílico (PAUL; MOULIK, 1997).

Um sistema de classificação das microemulsões foi proposto por Winsor (1948) para definir vários equilíbrios entre os componentes. Foram estabelecidos quatro sistemas, sendo eles: *Winsor I* – Uma pequena porção da fase oleosa esta em equilíbrio com o sistema microemulsionado apresentando um excesso de óleo na fase superior; *Winsor II* – Uma pequena porção da fase aquosa está em equilíbrio com o sistema microemulsionado apresentando um excesso de água na fase inferior; *Winsor III* – O sistema homogêneo está em equilíbrio com excesso de água

e óleo formando um sistema trifásico; *Winsor IV* – Ocorre quando não há excesso dos componentes tornando um sistema homogêneo e monofásico. A Figura 3 ilustra a classificação de *Winsor*.

Figura 3 – Classificação de *Winsor*.



Fonte: PAUL e MOULIK, (1997, p. 304).

As características das microemulsões fazem desses sistemas, meios reacionais adequados do ponto de vista analítico. Diversos trabalhos têm utilizado o método de microemulsão como preparo de amostra em análise da composição do biodiesel.

Dentre estes podemos citar o de Lyra et al. (2010), os quais realizaram a determinação de Na, K, Ca, e Mg em microemulsões de biodiesel utilizando a técnica de espectrometria de absorção atômica. Neste trabalho, uma microemulsão foi preparada com 10% (m/v) de biodiesel, 75% n-propanol, 1% (v/v) de HNO₃ concentrado e 14% (v/v) de uma solução aquosa de 0,2% (v/v) de HNO₃ contendo 0,5% (v/v) de supressor de ionização. Os limites de detecção obtidos neste trabalho foram de 0,1 µg g⁻¹, 0,01 µg g⁻¹, 0,04 µg g⁻¹ e 0,004 µg g⁻¹ para Na, K, Ca e Mg respectivamente.

Jesus et al. (2008) utilizaram a técnica de espectrometria de absorção atômica para determinar quantidades de Na e K em microemulsões com diferentes tipos de biodiesel. As microemulsões foram preparadas conforme a seguinte composição: 57,6% (m/m) de n-propanol, 20% (m/m) de biodiesel ou óleo vegetal, 14,4% (m/m) de Triton X-100 e 8% de água. Os limites de detecção obtidos foram de 0,1 µg g⁻¹ e 0,06 µg g⁻¹ e as concentrações encontradas foram de 25 µg g⁻¹ e 28 µg g⁻¹ para Na e K, respectivamente.

Jesus, et. al. (2010), determinaram Ca e Mg em microemulsões de biodiesel utilizando a técnica de espectrometria de absorção atômica. Segundo os autores, as amostras preparadas por microemulsões apresentam maior estabilidade, maior sensibilidade, e ainda permitiram o uso de padrões aquosos inorgânicos utilizados na calibração sem a necessidade de solventes orgânicos. Os limites de detecção obtidos foram de $0,04 \mu\text{g g}^{-1}$ e $0,01 \mu\text{g g}^{-1}$ e as concentrações encontradas foram de $30 \mu\text{g L}^{-1}$ e $6 \mu\text{g L}^{-1}$ para Ca e Mg, respectivamente.

Amis et al. (2010) utilizaram espectrometria de massa acoplado a um plasma indutivo (ICP MS) para análise direta de Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Ti e Zn em microemulsões de biodiesel proveniente de diferentes espécies oleaginosas. As microemulsões utilizadas foram preparadas com 0,25 mL de Triton X-100, 0,25 mL 20% (v/v) de HNO_3 , 0,50 mL de amostras de biodiesel e 4,0 mL de n-propanol.

Souza et al. (2008) empregou a técnica de espectrometria de emissão óptica acoplado a um plasma indutivo (ICP OES) para análise simultânea de Ca, Cu, Fe, K, Mn, Mg, Na e P em amostras de biodiesel de óleo de algodão, girassol, mamona, palma, soja e sebo. As amostras foram preparadas em forma de microemulsões com a composição de Biodiesel/ HNO_3 /Propan-1-ol/Água na seguinte proporção 10/02/65/23 % m/m.

O uso de microemulsões em determinações tem sido utilizado basicamente nas técnicas de espectroscopia de absorção atômica e espectrometria acoplada a ICP. No entanto, recentemente alguns trabalhos têm sido encontrados na literatura utilizando técnicas eletroanalíticas, como pode ser visto no trabalho de Martiniano (2009), no qual a autora desenvolveu um eletrodo de carbono vítreo com filme de mercúrio para a análise de Pb (II) e Cu (II) em microemulsões de gasolina e biodiesel obtendo limites de detecção de $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ para a gasolina e $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ para o biodiesel. A técnica utilizada foi voltametria de redissolução anódica, e as microemulsões foram preparadas utilizando HNO_3 /Biodiesel/Propan-1-ol.

Mendonça et al. (2003) utilizou um ultramicroeletrodo (ume) de disco de platina para estudar as reações de oxidação do ferroceno e da água, e redução do ácido oleico. Os experimentos foram realizados em uma microemulsão (A/O) composta por 40,0% de óleo, 43,2% de álcool, 10,8% de SDS (dodecil sulfato de sódio) e 6,0% de

água em massa. A dependência linear entre a corrente limite e a concentração, para a oxidação do ferroceno e redução do ácido oleico, indica que a determinação eletroanalítica possa ser realizada em microemulsões.

Zhou et al. (2009) investigou o comportamento do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ em microemulsões do tipo A/O composta por HCl, óleo, Triton X-100 e como co-surfactante utilizou n-hexanol e hexano. As técnicas empregada nos estudos foram voltametria cíclica e espectroscopia de impedância utilizando eletrodo de carbono vítreo. Os resultados indicaram que nesse sistema o par redox tem um comportamento quase-reversível controlado por um processo de transferência de carga e difusão.

Com base neste contexto, a viabilidade do uso de microemulsões como forma de preparo da amostra é altamente promissora. Assim, o presente trabalho tem como propósito desenvolver uma metodologia eletroanalítica utilizando eletrodos de amálgama sólido associado às técnicas voltamétricas para a determinação de enxofre em microemulsões de biodiesel.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos Gerais

Tendo em vista a importância da determinação de enxofre em biodiesel em relação ao meio ambiente e ao desempenho dos motores a combustão, bem como a necessidade de encontrar sensores altamente sensíveis e de baixo custo para o monitoramento em campo, o presente trabalho teve como objetivo desenvolver um sensor baseado nos eletrodos de amálgama sólido associado às técnicas voltamétricas para a determinação de enxofre em microemulsões de biodiesel.

2.2. Objetivos Específicos

- Construção dos eletrodos de amálgama sólido de prata e cobre;
- Caracterização eletroquímica por voltametria cíclica de redissolução adsortiva;
- Otimização dos parâmetros para as técnicas de voltametria de redissolução adsortiva módulo de varredura linear, voltametria de redissolução adsortiva módulo onda quadrada e voltametria de redissolução adsortiva módulo pulso diferencial;
- Utilizar como método de preparo da amostra o sistema de microemulsões;
- Desenvolver uma metodologia eletroanalítica em meio aquoso e em microemulsões de biodiesel;
- Aplicar o método desenvolvido na determinação de enxofre em amostras de biodiesel.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Reagentes

Os reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho foram:

- Mercúrio (Sigma-Aldrich);
- Prata metálica em pó com granulometria entre 5 a 9 μm (Sigma-Aldrich);
- Cobre metálico em pó (Synth)
- Sulfeto de sódio nono hidratado (Synth);
- Cloreto de potássio (Qhemis);
- Hidróxido de amônio (J. T. Backer);
- Nitrato de amônio (Sigma-Aldrich);
- Hidróxido de sódio (Qhemis);
- Ácido ortofosfórico (Synth);
- Ácido bórico (Synth);
- Ácido acético (Qhemis);
- Propanol (Sigma-Aldrich);
- Padrão de biodiesel de soja (Conostan);
- Amostra de biodiesel de soja fornecida pela empresa Bio Clean Energy – Araraquara – SP;
- Amostra de biodiesel de soja fornecida pelo Instituto de Tecnologia do Paraná – TECPAR;
- Amostra de biodiesel de tucumã obtido através do método de transesterificação etanólica sintetizada na FFCLRP – USP;
- Amostra de biodiesel de murumuru obtido através do método de transesterificação etanólica sintetizada na FFCLRP - USP.

3.2. Preparo das Soluções

A água utilizada no preparo das soluções, e na limpeza dos materiais do laboratório, foi destilada e posteriormente purificada através de um sistema Milli-Q (Millipore Corporation).

Preparação da solução tampão Britton-Robinson (pH 2 a 12)

A solução tampão Britton-Robinson, foi preparada através da solubilização de 2,47 g de ácido bórico em 100 mL de água; em seguida foram adicionados 2,74 mL de ácido ortofosfórico e 2,30 mL de ácido acético; o balão volumétrico foi completado com água até o menisco, obtendo um volume total de 1000 mL. O pH foi ajustado com hidróxido de sódio, e para um ajuste mais rigoroso utilizou-se uma solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹.

Preparação da solução tampão NH₃/NH₄⁺

A solução tampão NH₃/NH₄⁺ foi preparada através da solubilização de 4,0 g de nitrato de amônio em 50 mL de água; em seguida adicionou-se 2,92 mL de hidróxido de amônio concentrado; por último, adicionou-se água até o menisco do balão volumétrico obtendo um volume final de 500 mL. O pH obtido foi de aproximadamente 9,0, calculado através da equação 1 de Henderson – Hasselbalch e equação 2.

$$\text{pOH} = \text{pK}_b + \log \frac{C_{\text{sal}}}{C_{\text{base}}} \quad (1)$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad (2)$$

Preparação da solução estoque de Sulfeto

A solução estoque de sulfeto foi preparada através da solubilização do sulfeto de sódio nono hidratado ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) em água. A massa necessária para obter concentração desejada da solução, foi calculada através da equação 3.

$$C = \frac{m}{M \cdot V} \quad (3)$$

Preparação da solução de KCl 0,2 mol L⁻¹:

A solução de cloreto de potássio, foi preparada através da solubilização do sal em água, a massa necessário para obter uma solução 0,2 mol L⁻¹ foi calculada por meio da equação 3.

3.3. Instrumentação

Todas as medidas voltamétricas foram realizadas em um Potenciostato/Galvanostato Autolab modelo PGSTAT 30, utilizando uma célula eletroquímica convencional da Metrohm de 10 mL contendo três eletrodos, sendo eles: eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl 3 mol L⁻¹); eletrodo auxiliar de fio de platina e um eletrodo de amálgama sólido como eletrodo de trabalho. Os voltamogramas foram registrados em um microcomputador acoplado modelo Pentium de 133 Hz. Utilizou-se o software GPES versão 4.9 para aquisição dos dados.

3.4. Preparação do eletrodo de amálgama sólido de prata

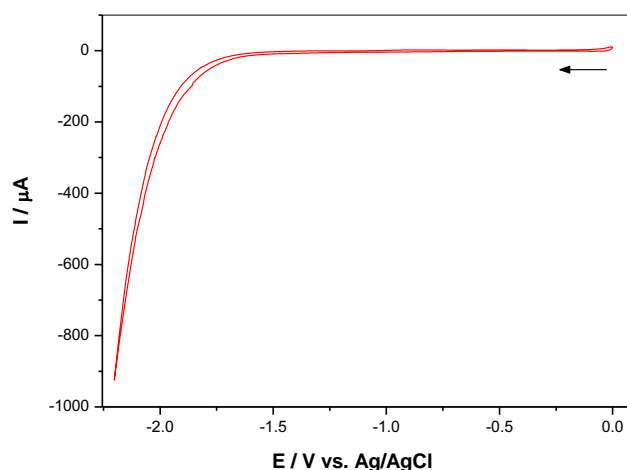
Os eletrodos de amálgama sólido de prata foram preparados a partir da mistura de prata metálica em pó (granulometria entre 5 e 9 μm) com mercúrio líquido em uma proporção em massa de 30/70 (Ag/Hg). A amalgamação mecânica foi feita através da homogeneização dos elementos utilizando-se gral e pistilo de ágata, a pasta formada foi inserida em um tubo de vidro com diâmetro de 2,7 mm. O contato elétrico foi estabelecido com fio de cobre e tendo como elemento fixador cola de prata. Após o enrijecimento, o eletrodo foi submetido a um polimento mecânico em

lixa 1500 seguido de um pré-tratamento da superfície eletródica descrito no item 3.4.1.

3.4.1. Ativação do eletrodo de amálgama sólido de prata

O pré-tratamento da superfície eletródica do AgSAE permite a remoção de impurezas, aumentando a sensibilidade. Esta etapa consiste na aplicação de um potencial igual a - 2,2 V vs. Ag/AgCl, em uma solução de KCl 0,2 mol L⁻¹, no qual a reação de desprendimento de hidrogênio permite a retirada de óxidos superficiais e/ou outras espécies adsorvidas. Este procedimento de pré-tratamento ou ativação da superfície deve ser realizado no início de cada dia de experimento, após o polimento mecânico e quando houver intervalo entre as medidas superior a 1 hora (YOSIPCHUK; NOVOTNÝ, 2002d; YOSIPCHUK; BAREK, 2009; SOUZA et al., 2011). A Figura 4 mostra um voltamograma cíclico característico da ativação do AgSAE, no qual foi aplicado um E_{inicial} de - 2,2 V por 300 segundos seguido de 100 ciclos.

Figura 4 - Voltamograma cíclico em uma solução de KCl 0,2 mol L⁻¹. Eletrodo AgSAE. $v = 200 \text{ mVs}^{-1}$.



3.5. Preparação do eletrodo de amálgama sólido de cobre

Inicialmente, os eletrodos de amálgama sólido de cobre foram preparados utilizando o método de amalgamação mecânica, semelhante ao processo de preparo do eletrodo de amálgama sólido de prata.

Os CuSAE foram preparados a partir de uma mistura de cobre metálico em pó com mercúrio líquido em uma proporção em massa de 30/70 (Cu/Hg). A amalgamação mecânica foi feita através da homogeneização dos elementos utilizando-se um amalgamador elétrico da marca Degussa modelo Dentomat, a pasta formada foi inserida em um tubo de vidro com diâmetro de 2,7 mm, o contato elétrico foi estabelecido com fio de cobre, após esse procedimento o eletrodo ficou em repouso por 24 horas para o enrijecimento da amálgama. No entanto observou-se que o sólido formado não era homogêneo, com alguns poros em sua estrutura o que o tornava inutilizável uma vez que quando imerso em solução ocorria infiltração do mesmo. A má formação do sólido possivelmente ocorreu devido à camada de óxido que recobre alguns metais prejudicando o processo de amalgamação.

Optou utilizar o método de amalgamação natural, no qual segundo Souza et al. (2011), é possível contornar esse problema, realizando esse procedimento em um recipiente hermeticamente fechado na ausência de oxigênio.

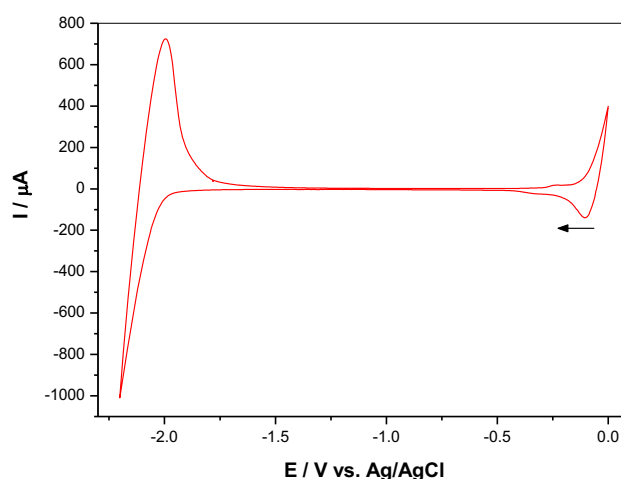
Uma massa de 0,45 gramas de cobre metálico foi lavada com uma solução de HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para remoção de possíveis óxidos em sua superfície. Em seguida o cobre metálico em pó foi inserido em um tubo de vidro com diâmetro de 2,7 mm, a extremidade do tubo foi imersa em um recipiente contendo 1,05 gramas de mercúrio líquido, deixado em repouso por 90 dias para que houvesse amalgamação (YOSYPCHUK; NOVOTNÝ, 2002c; SOUZA et al., 2011). Após o enrijecimento, o eletrodo é submetido a um polimento mecânico em lixa 1500.

3.5.1. Ativação do eletrodo de amálgama sólido de cobre

O eletrodo de amálgama sólido de cobre foi submetido a um tratamento eletrolítico semelhante ao descrito no item 3.4.1.

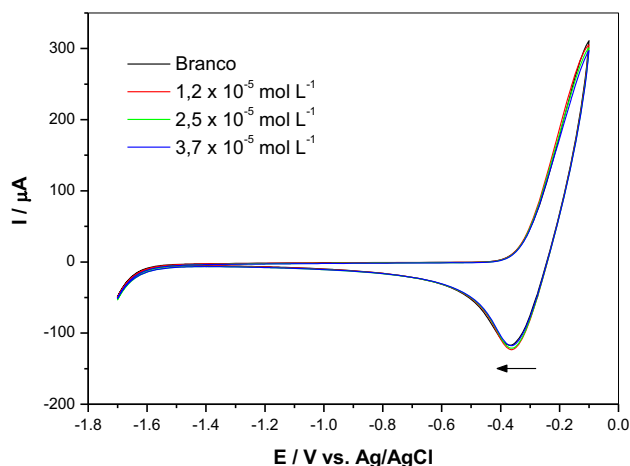
A Figura 5 mostra um voltamograma cíclico para a ativação do CuSAE, no qual foi aplicado um E_{inicial} de - 2,2 V por 300 segundos seguido de 100 ciclos em um intervalo de potencial de 0 V a - 2,2 .V

Figura 5 - Voltamograma cíclico em uma solução de KCl 0,2 mol L⁻¹. Eletrodo: CuSAE, $v = 200 \text{ mVs}^{-1}$.



Após a ativação da superfície eletródica do CuSAE, o eletrodo foi submetido a um teste em solução tampão $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ (pH 9,0), utilizando voltametria cíclica de redissolução adsortiva. Na Figura 6, observa-se que após sucessivas adições, não é possível identificar o pico de redução do sulfeto, possivelmente devido a má formação da amálgama de cobre, atribuindo a presença de óxidos na superfície do metal ou a granulometria não adequada para a amálgamação, prejudicando a resposta. Desta forma, utilizou – se apenas o AgSAE para prosseguir com os estudos.

Figura 6 – Voltamograma cíclico em solução tampão $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ (pH 9,0). Eletrodo CuSAE. $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$, $t_{ac} = 120 \text{ s}$.



3.6. Medidas eletroquímicas

3.6.1. Otimização dos parâmetros de voltametria de redissolução adsortiva

Os parâmetros otimizados da técnica de voltametria de redissolução adsortiva (AdSV) foram: (E_{ac}) no intervalo de -50 mV a -400 mV e o tempo de acúmulo (t_{ac}) no intervalo de 20 a 180 segundos. Na etapa de redissolução utilizou-se o módulo de varredura linear. Os experimentos foram realizados em uma solução tampão $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ (pH 9,0), contendo $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de sulfeto de sódio.

3.6.2. Otimização dos parâmetros de voltametria de redissolução adsortiva módulo varredura linear

Para a técnica de voltametria de redissolução adsortiva módulo de varredura linear (LSAdSV) o parâmetro estudado foi a variação da velocidade de varredura em um intervalo de 20 a 100 mVs^{-1} . Em uma solução tampão amônia $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ (pH 9,0) contendo $1,1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de sulfeto de sódio.

3.6.3. Caracterização eletroquímica utilizando a técnica de voltametria cíclica de redissolução adsortiva

O sistema eletródico foi caracterizado através da técnica de voltametria cíclica de redissolução adsortiva. O parâmetro estudado foi a velocidade de varredura, variando em um intervalo de 20 a 100 mVs⁻¹. Os experimentos foram realizados em uma solução tampão NH₃/NH₄⁺ (pH 9,0) contendo 2,3 x 10⁻⁶ mol L⁻¹ de sulfeto de sódio.

3.6.4. Otimização dos parâmetros de voltametria de redissolução adsortiva módulo onda quadrada

A otimização dos parâmetros da técnica de voltametria de redissolução adsortiva módulo de varredura onda quadrada (SWAdSV) foram: frequência (f) no intervalo de 10 a 100 Hz; incremento de potencial (ΔE_s) no intervalo de 2 a 10 mV e amplitude de pulso (E_{sw}) no intervalo de 10 a 100 mV, a resolução do pico foi avaliado conforme a largura do pico a meia altura ($W_{1/2}$). Os estudos foram realizados em solução tampão NH₃/NH₄⁺ (pH 9,0) contendo 2,8 x 10⁻⁷ mol L⁻¹ de sulfeto de sódio.

3.6.5. Otimização dos parâmetros de voltametria de redissolução adsortiva módulo pulso diferencial

A otimização dos parâmetros para a técnica de voltametria de redissolução adsortiva módulo de varredura pulso diferencial (DPAdSV) foram: tempo de duração do pulso (t_p) no intervalo de 5 a 100 ms, velocidade de varredura (v) no intervalo de 2,5 a 10 mVs⁻¹ e amplitude de pulso (E_{sw}) no intervalo de 10 a 100 mV, a resolução do pico foi avaliado conforme a largura do pico a meia altura ($W_{1/2}$). Os experimentos foram realizados em solução tampão NH₃/NH₄⁺ (pH 9,0) contendo 8,6 x 10⁻⁷ mol L⁻¹ de sulfeto de sódio.

3.7. Preparo das microemulsões de biodiesel

As microemulsões de biodiesel foram preparadas a partir de uma mistura de três componentes, sendo eles, solução tampão $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ (pH 9,0), biodiesel de soja (MRC) e propanol. Construiu-se um diagrama ternário de fases variando os reagentes a fim de obter diferentes composições de microemulsões. O comportamento eletroquímico do sulfeto foi avaliado em termos de corrente de pico catódica (I_{pc}), potencial de pico catódico (E_{pc}) e largura do pico a meia altura ($W_{1/2}$), em diferentes composições, com intuito de investigar a influência do meio reacional. A mistura que apresentou as melhores condições foi utilizada posteriormente no desenvolvimento e na validação da metodologia eletroanalítica e na determinação do enxofre em amostras de biodiesel.

3.8. Desenvolvimento da metodologia eletroanalítica

O desenvolvimento da metodologia para as técnicas de LSAdSV, SWAdSV e DPAdSV em meio aquoso e nas microemulsões de biodiesel foi realizada com base nos seguintes parâmetros: linearidade, sensibilidade, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ).

O limite de detecção e o limite de quantificação foram calculados conformes as equações 4 e 5 respectivamente (MILLER; MILLER, 1993; SKOOG et al., 2006).

$$\text{LD} = \frac{3 \times S_b}{b} \quad (4)$$

$$\text{LQ} = \frac{10 \times S_b}{b} \quad (5)$$

Onde: S_b = desvio padrão obtido pela estimativa de erro através do ajuste linear;

b = inclinação da reta.

Para a validação da metodologia eletroanalítica, as microemulsões foram fortificadas com diferentes concentrações de sulfeto de sódio e calculadas as porcentagens recuperadas.

3.9. Determinação de enxofre em biodiesel

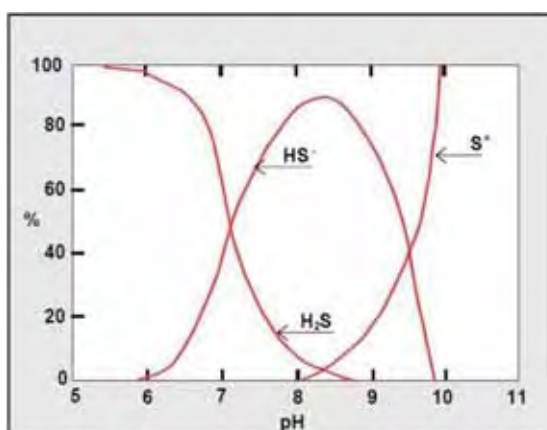
Utilizou – se quatro amostras diferentes de biodiesel para a determinação de enxofre. O método de preparo da amostra foi realizado através do sistema de microemulsão, e as técnicas empregadas foram LSAdSV, SWAdSV e DPAdSV.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Influência do pH

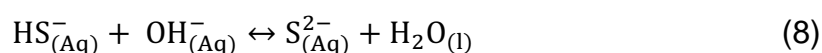
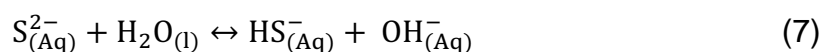
A distribuição das espécies de enxofre em solução está relacionada conforme o pH do meio reacional (Figura 7). As espécies formadas são determinantes na metodologia de análise de enxofre. Em pH neutro o equilíbrio favorece a formação das espécies H_2S e HS^- , sendo que pequenas variações no pH afetam o equilíbrio diminuindo a concentração de H_2S . Em valores de pH 8 as espécies de enxofre encontram-se basicamente na forma de HS^- , enquanto que S^{2-} é formado em valores mais básicos.

Figura 7 – Diagrama de distribuição das espécies de enxofre.



Fonte: SAWYER e MCCARTY, 1978.

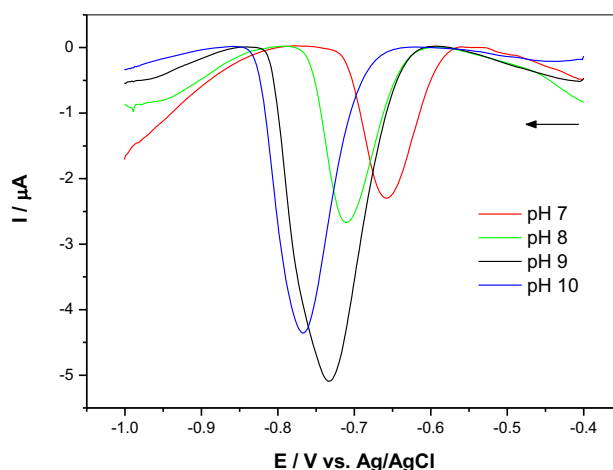
A fonte de enxofre utilizada nos experimentos foi o $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$. Este sal quando dissolvido em meio básico se dissocia conforme as seguintes reações:



Portanto, a fim de obter-se o melhor sinal analítico em termos de corrente de pico catódica, avaliou-se a variação da concentração hidrogeniônica do meio utilizando como eletrólito suporte, uma solução tampão Britton – Robinson, contendo $4,9 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ de sulfeto de sódio. Os valores de pH foram ajustados utilizando NaOH, e a técnica empregada para esse estudo foi a LSAdSV.

A Figura 8 mostra os voltamogramas registrados para a redução eletroquímica do sulfeto em quatro diferentes valores de pH.

Figura 8 - Voltamograma utilizando a técnica de LSAdSV para o estudo da variação de pH. Eletrólito suporte: Tampão Britton – Robinson contendo $4,9 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ de sulfeto de sódio; $t_{ac} = 120$ s; $v = 50$ mVs⁻¹.



Observa – se um deslocamento do potencial de pico para valores mais negativos conforme aumentam os valores de pH, com a corrente de pico catódica atingindo o seu valor máximo em pH = 9,0, conforme pode ser visto na Figura 9.

Em pH básico a maior parte do enxofre em solução encontra-se na forma do íon HS⁻ conforme mencionado na equação 7. Com base nas equações citadas, e fundamentado em alguns trabalhos reportado na literatura (PETER, et al., 1981; BASA et al., 1999; BALDO et al., 2002; UMIKER et al., 2002), a equação 9 e 10 descreve o mecanismo de reação sugerido para este sistema utilizando AgSAE como eletrodo de trabalho em pH 9,0.

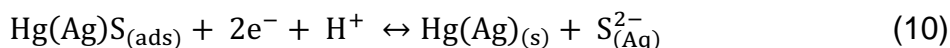
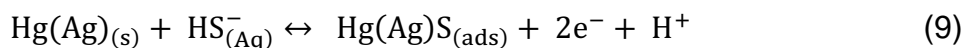
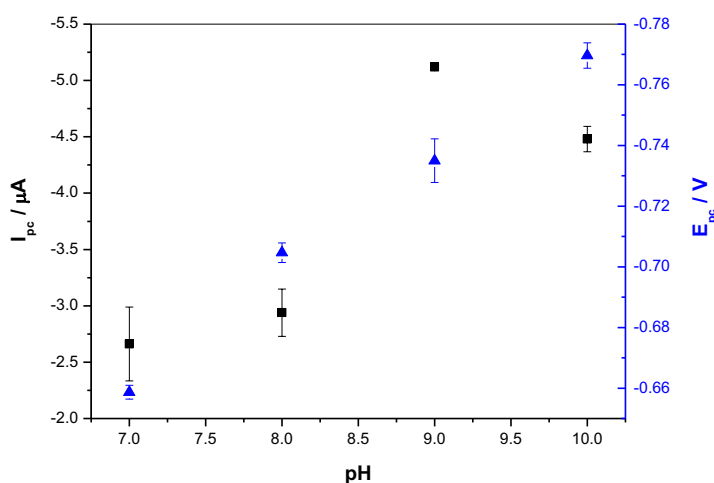


Figura 9 - Comportamento da corrente de pico catódica e do potencial de pico catódico em função do pH utilizando a técnica de LSAdSV, $t_{ac} = 120$ s, $v = 50$ mVs⁻¹. Eletrólito suporte tampão Britton – Robinson contendo $4,9 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ de sulfeto de sódio.



Com base nos estudos descritos, observou-se que o uso de uma solução que mantenha o meio reacional em pH 9,0 é a melhor condição para redução eletroquímica das espécies de enxofre. Portanto para prosseguir com o trabalho, foi utilizado como eletrólito suporte uma solução tampão $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ (pH 9,0).

4.2. Medidas eletroquímicas

As medidas eletroquímicas do AgSAE foram realizadas otimizando os parâmetros das técnicas de voltametria de redissolução adsortiva módulo de varredura linear e cíclica, voltametria de redissolução adsortiva módulo de varredura onda quadrada e voltametria de redissolução adsortiva módulo de varredura pulso diferencial. O propósito desta otimização é obter as melhores condições voltamétricas de determinação do enxofre para posteriormente ser aplicado na análise deste elemento em microemulsões de biodiesel.

4.2.1. Voltametria de redissolução adsortiva

Muitas substâncias adsorvem espontaneamente sobre a superfície do substrato/eletrodo a partir de uma solução, comumente porque o substrato é energeticamente mais favorável do que a solução. Por exemplo, moléculas que contêm em sua estrutura enxofre são fortemente adsorvidas em mercúrio, ouro, e outras superfícies de metal devido as fortes interações entre metal-enxofre. Quando um eletrodo de mercúrio é colocado em contato com uma solução contendo pequenas quantidades ($< \mu\text{mol L}^{-1}$) de cistina ou uma proteína contendo enxofre em sua estrutura molecular, forma-se uma monocamada na superfície do Hg. A oxidação e redução das espécies adsorvidas na superfície podem ser então observadas através de técnicas eletroquímicas (BARD; FAULKNER; 2001).

Devido ao produto de solubilidade extremamente pequeno do sulfeto de mercúrio ($K_s = 4,0 \times 10^{-54}$) e do sulfeto de prata ($K_s = 8,0 \times 10^{-51}$), esta reação é favorável para a formação de um precipitado (VOGEL, 1981). Sendo assim, investigou – se o tempo máximo que precisava para que houvesse a saturação da superfície do eletrodo de AgSAE, fazendo uma relação entre corrente de pico catódica e o tempo de acúmulo (Figura 10). Os experimentos foram realizados com solução tampão $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ (pH 9,0), contendo $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de sulfeto de sódio, ressaltando que durante o tempo de acúmulo não houve aplicação de potencial, a fim de investigar a adsorção espontânea do enxofre no eletrodo. O módulo de detecção utilizado neste estudo foi a varredura linear.

Na Figura 10 observa-se que até 80 segundos ocorre um aumento exponencial da corrente de pico catódica em função do aumento do tempo de acúmulo, atingindo uma corrente de pico máxima de aproximadamente $-1,6 \mu\text{A}$. Para um tempo de acúmulo maior, nota-se que não há ganho de corrente catódica. Portanto, o tempo de acúmulo utilizado para prosseguir com os experimentos foi de 120 segundos para garantir a completa adsorção do analito na superfície do AgSAE.

Após otimizar o tempo de acúmulo necessário antes de cada determinação, investigou – se a influência do potencial de acúmulo no sistema (Figura 11). Os experimentos foram realizados em uma solução tampão $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ (pH 9,0), contendo $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de sulfeto de sódio, os E_{ac} estudados foram -50 , -100 ,

-200, -300 e -400 mV em um tempo de acúmulo de 120 segundos. O módulo de detecção utilizado neste estudo foi a voltametria de varredura linear.

Figura 10 - Estudo de adsorção do sulfeto utilizando voltametria de varredura linear. Eletrodo: AgSAE; eletrólito suporte: solução tampão $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ (pH 9,0) contendo $1,0 \times 10^{-6}$ mol L^{-1} de sulfeto de sódio, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

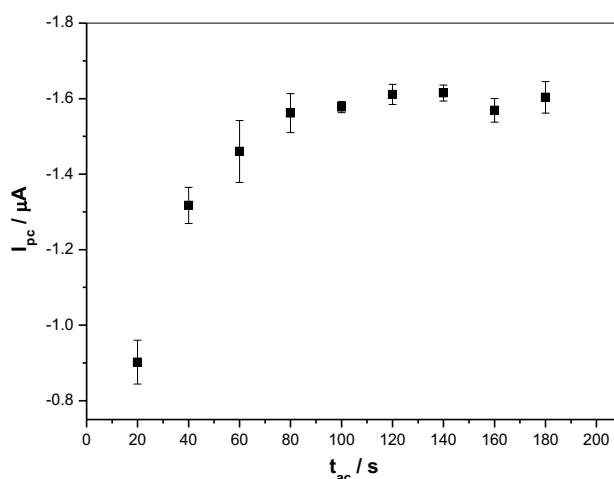
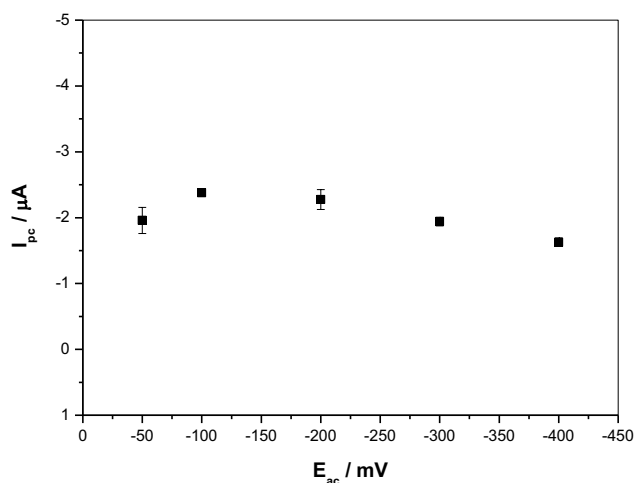


Figura 11 - Estudo do potencial de acúmulo do sulfeto utilizando voltametria de varredura linear. Eletrodo: AgSAE; eletrólito suporte solução tampão $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ (pH 9,0) contendo $5,0 \times 10^{-6}$ mol L^{-1} , $t_{ac} = 120 \text{ s}$, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.



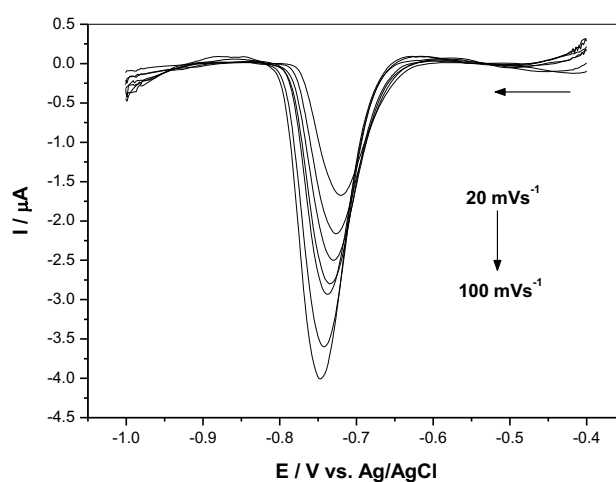
Apesar de alguns trabalhos na literatura mencionarem o uso de um potencial de acúmulo para melhorar a sensibilidade na determinação de compostos de enxofre

(ALEIXO et al., 1988; YOSYPCHUK; NOVOTNÝ, 2002a), os resultados obtidos nestas condições experimentais mostram que não há ganho de corrente aplicando um potencial de acúmulo e que a corrente de pico catódica é obtida unicamente da etapa do tempo de acúmulo. Desta forma, nos experimentos posteriores utilizou – se um tempo de acúmulo de 120 segundos antes de cada medida, sem aplicação de potencial.

4.2.2. Voltametria de redissolução adsortiva módulo varredura linear

Para a técnica de LSAdSV o parâmetro estudado foi a velocidade de varredura no intervalo de 20 a 100 mVs^{-1} . Os voltamogramas de redissolução adsortiva foram registrados utilizando como eletrólito suporte uma solução tampão $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ (pH 9,0) contendo $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de sulfeto de sódio; tempo de acúmulo para a pré-concentração do sulfeto foi de 120 segundos antes de cada medida. A Figura 12 apresenta os voltamogramas de varredura linear para este estudo.

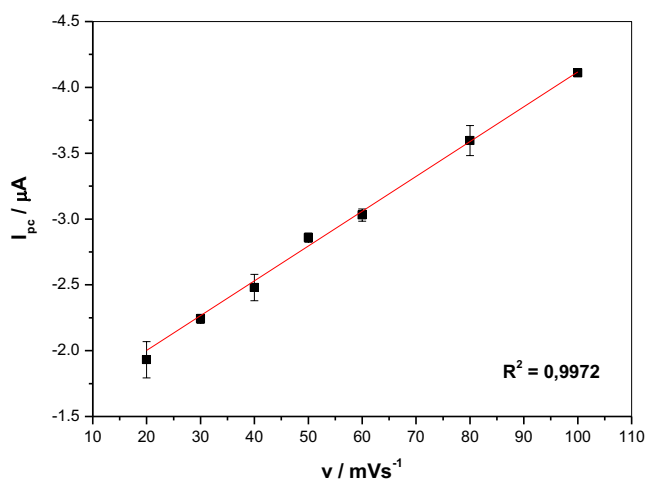
Figura 12 - Voltamogramas da técnica de LSAdSV em solução tampão $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ (pH 9,0) contendo $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de sulfeto; $t_{ac} = 120 \text{ s}$.



Por meio da Figura 13, podemos observar uma relação linear entre a corrente de pico catódica e a velocidade de varredura com coeficiente de correlação linear de 0,9972. Este comportamento indica que o processo eletródico envolve espécies

adsorvidas na superfície do eletrodo (BARD; FAULKNER, 2001). A velocidade de varredura adotada para prosseguir com os experimentos foi de 50 mVs^{-1} .

Figura 13 – Variação da corrente de pico catódica em função da velocidade de varredura. Técnica: LSAdSV; eletrodo: AgSAE; solução tampão $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ (pH 9,0); $t_{ac} = 120 \text{ s}$.

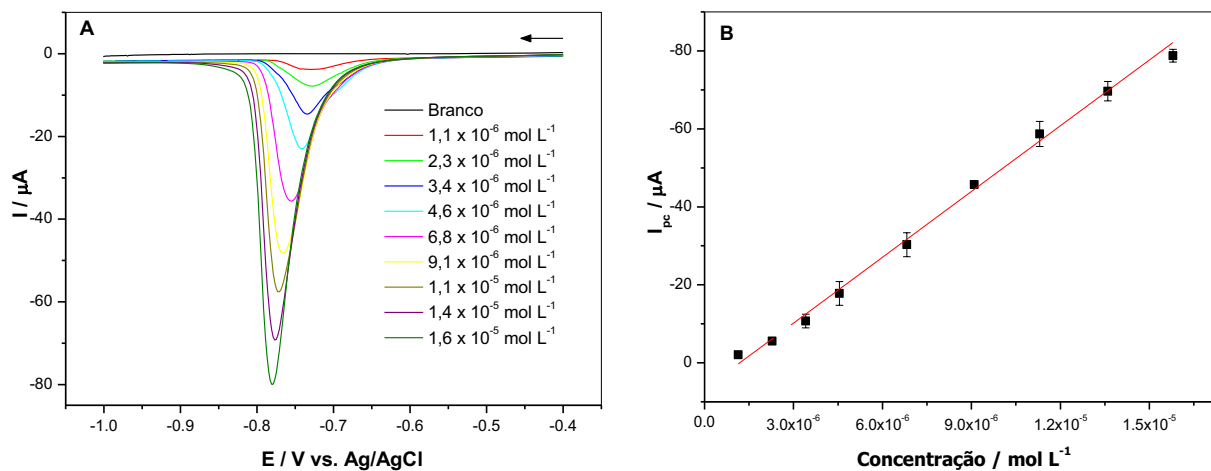


Após a otimização do tempo de acúmulo e da velocidade de varredura para a técnica de LSAdSV, foi construída uma curva analítica para a determinação de enxofre conforme pode ser observado na Figura 14.

As condições utilizadas na construção da curva analítica foram as seguintes:

- Eletrólito suporte: Solução tampão $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ (pH 9,0);
- Redissolução adsortiva módulo de varredura linear, com $t_{ac} = 120$ segundos e velocidade de varredura de 50 mVs^{-1} ;
- Adições sucessivas de uma solução estoque de sulfeto de sódio $2,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$;
- Intervalo de potencial de $-0,4 \text{ V}$ a $-1,0 \text{ V}$.

Figura 14 – (A) Voltamograma de LSAdSV (B) curva analítica.



As figuras de mérito obtidas para esse sistema nas condições descritas anteriormente foram as seguintes:

- Intervalo de linearidade: $1,1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ a $1,6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$;
- Sensibilidade amperométrica de $5,6 \times 10^6 \mu\text{A L mol}^{-1}$;
- Limite de detecção de $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$;
- Limite de quantificação de $3,4 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

A equação 11 descreve a reta ilustrada na Figura 14 B com coeficiente de correlação linear igual a 0,9956.

$$|I_{pc}| = 6,7 - 5,6 \times 10^6 C_{S^{2-}} \quad (11)$$

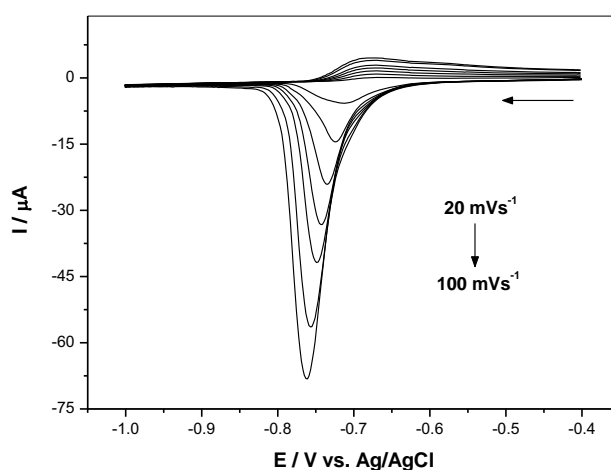
As informações obtidas para a técnica de LSAdSV serão utilizadas posteriormente na determinação de enxofre em microemulsões de biodiesel.

4.2.3. Voltametria cíclica de redissolução adsortiva

A voltametria cíclica é uma técnica muito utilizada para adquirir informações qualitativas sobre processos eletroquímicos. Com isto, utilizou-se esta técnica para obter informações quanto ao potencial padrão médio (E°), a variação entre os potenciais de pico ΔE_p , e a relação I_{pa}/I_{pc} para este sistema.

A Figura 15 mostra os voltamogramas para a técnica de voltametria cíclica de redissolução adsortiva no intervalo de velocidade de varredura de 20 a 100 mVs^{-1} . Os voltamogramas foram registrados utilizando como eletrólito suporte uma solução tampão $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ (pH 9,0) contendo $2,3 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de sulfeto de sódio, tempo de acúmulo para a pré-concentração do sulfeto foi de 120 segundos antes de cada medida.

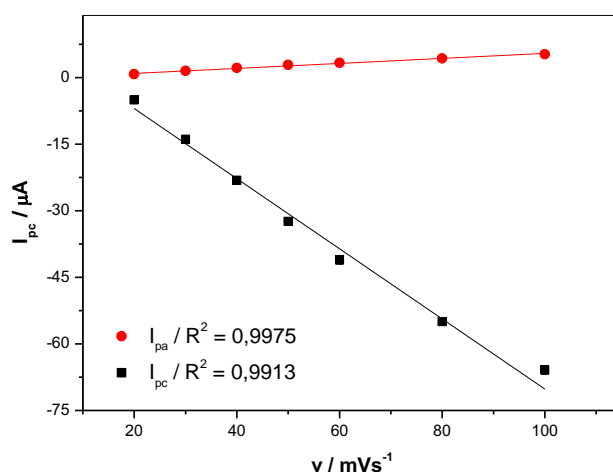
Figura 15 - Voltamograma cíclico em diferentes velocidades de varredura registrado em solução tampão $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ (pH 9,0) contendo $2,3 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de sulfeto de sódio; $t_{ac} = 120 \text{ s}$.



A Figura 16 mostra que as correntes de pico seguem uma relação linear com as velocidades de varredura no intervalo de 20 a 100 mVs^{-1} . Podemos observar que com o aumento da velocidade de varredura, proporcionalmente há um aumento na corrente de pico, de acordo com a literatura essa dependência linear indica que o processo eletrodico é controlado por adsorção (BARD; FAULKNER, 2001), além de

que, o processo redox envolvido se distânciava da reversibilidade, possivelmente com uma reação química acoplada.

Figura 16 – Variação das correntes de pico catódica e anódica em função da velocidade de varredura. Técnica: Voltametria cíclica de redissolução adsortiva; eletrodo: AgSAE; solução tampão $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ (pH 9,0); $t_{ac} = 120$ s.



Segundo Gosser (1993), para um sistema onde ocorre adsorção da espécie eletroativa na superfície do eletrodo, existe uma relação linear entre a corrente de pico e a velocidade de varredura conforme pode ser visto na equação 12.

$$I_p = \frac{n^2 F^2}{4 RT} v A \Gamma \quad (12)$$

Onde:

- I_p = corrente de pico
- n = número de elétrons
- F = constante de Faraday
- R = constante dos gases
- T = temperatura
- v = velocidade de varredura
- A = área do eletrodo

Γ = recobrimento superficial

De acordo com a Tabela 2 observou-se que no intervalo de 20 a 100 mVs^{-1} todos os voltamogramas apresentaram relação I_{pa}/I_{pc} menor do que a unidade e o E^0 aumenta com a velocidade de varredura indicando um deslocamento para potenciais mais negativos.

Em um processo que se afasta da reversibilidade o comportamento pode ser reversível em baixas velocidades de varredura e irreversível em altas velocidades. Uma característica comum que pode ser observada nesse sistema é a separação crescente entre o E_{pa} e o E_{pc} á medida que ocorre o aumento da velocidade de varredura, ou seja, o valor de ΔE_p varia com aumento da velocidade (BRETT; BRETT, 1993; BARD; FAULKNER, 2001).

Tabela 2 – Parâmetros eletroquímicos para diferentes velocidades de varredura em solução tampão $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ (pH 9,0) contendo $2,3 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de sulfeto; $t_{ac} = 120 \text{ s}$.

v (mVs^{-1})	I_{pc} (μA)	I_{pa} (μA)	E_{pc} (V)	E_{pa} (V)	ΔE_p (mV)	E^0 (V)	I_{pa} / I_{pc}
20	- 5,08	0,80	- 0,71	- 0,67	40	0,69	0,15
30	- 13,91	1,51	- 0,72	- 0,67	50	0,69	0,11
40	- 23,12	2,15	- 0,73	- 0,68	50	0,70	0,09
50	- 32,37	2,85	- 0,74	- 0,68	60	0,71	0,09
60	- 41,07	3,33	- 0,75	- 0,68	70	0,71	0,08
80	- 54,99	4,32	- 0,76	- 0,68	80	0,72	0,08
100	- 65,86	5,25	- 0,76	- 0,68	80	0,72	0,08

Os estudos realizados para a técnica de voltametria cíclica de redissolução adsortiva indicam que no sistema ocorre um processo de adsorção. Este fenômeno entre o sulfeto e a superfície do eletrodo de amálgama sólido de prata favorece a detecção de pequenas quantidades deste elemento em solução, o que contribui para o desenvolvimento da metodologia eletroanalítica.

4.2.4. Voltametria de redissolução adsortiva módulo onda quadrada

A fim de estabelecer uma metodologia eletroanalítica para a determinação de enxofre em microemulsões de biodiesel, foram otimizados os seguintes parâmetros instrumentais para a técnica de voltametria de redissolução adsortiva com módulo de varredura onda quadrada: frequência (f), incremento de potencial (ΔE_s) e amplitude de pulso (E_{sw}). As melhores condições são decisivas para o aumento da intensidade do sinal analítico, uma vez que estão diretamente relacionadas com a corrente de pico, conforme mostra a equação 13 (OSTERYOUNG; O'DEA, 1986).

$$I_p = k n^x \Delta E_s f \Delta E_p t_0^{\frac{1}{2}} A^x \quad (13)$$

Onde:

- I_p = corrente de pico;
- k = constante;
- n = número de elétrons;
- ΔE_s = incremento de potencial;
- f = frequência;
- ΔE_p = potencial de pico;
- $t_0^{\frac{1}{2}}$ = tempo de pulso;
- A = concentração da espécie eletroativa;

A otimização dos parâmetros foi estudada utilizando como eletrólito suporte uma solução tampão $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ (pH 9,0) contendo $2,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de sulfeto de sódio, ressaltando que antes de cada medida foi realizado um tempo de acúmulo de 120 segundos. O método de escolha das melhores condições de trabalho foi baseado na intensidade do sinal analítico sem comprometer a resolução.

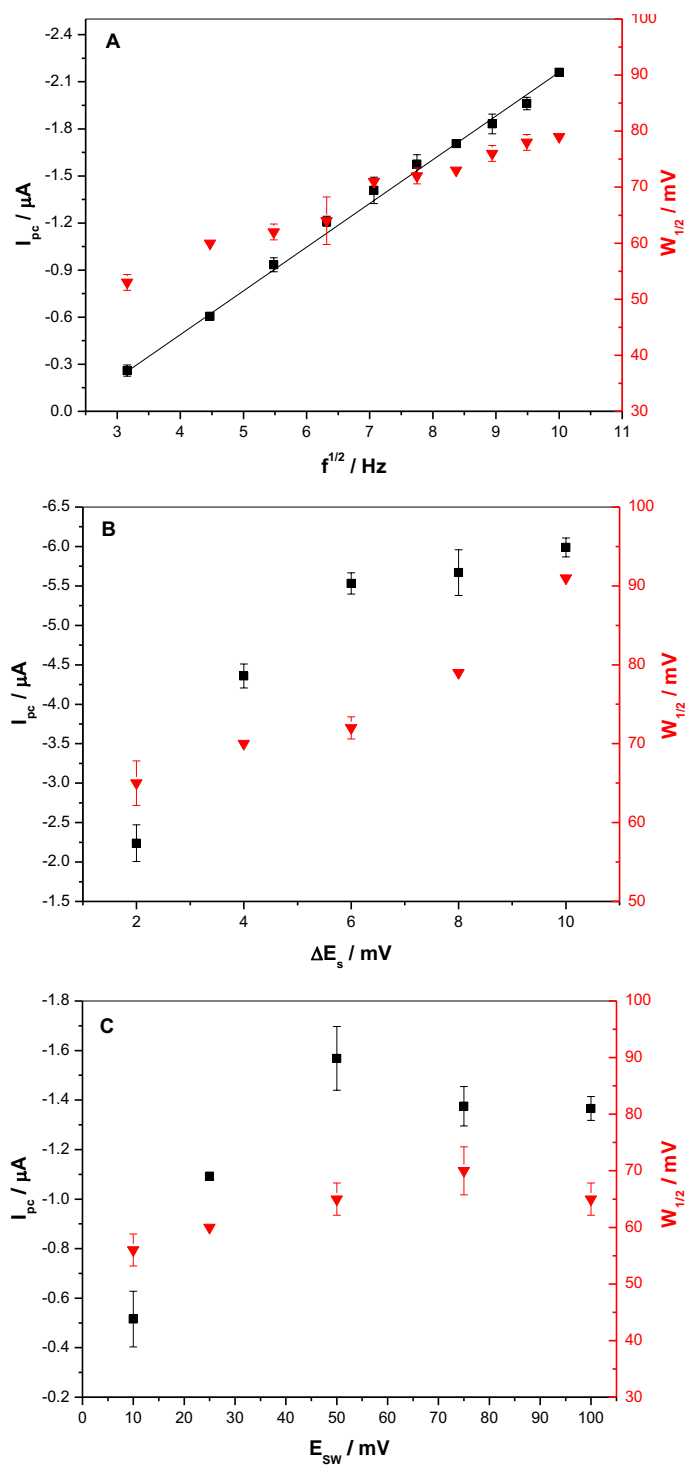
O primeiro parâmetro estudado foi à variação da frequência no intervalo de 10 a 100 Hz, mantendo-se constante ΔE_s em 2 mVs^{-1} e E_{sw} em 50 mV. Conforme observa – se na Figura 17 A, a corrente de pico catódica é significativamente

influenciada pelo aumento da raiz quadrada da frequência, uma dependência linear é observada, e de acordo com a literatura é característico de um sistema onde ocorre adsorção de produtos e reagentes (DE SOUZA et al, 2003). Não houve grande variação na largura do pico a meia altura ($W_{1/2}$) em função da raiz quadrada da frequência a qual pode afetar a resolução do pico, sendo assim foi escolhida uma frequência de pulso de 60 Hz para prosseguir com os estudos.

Em seguida, avaliou – se a influência do incremento de potencial sobre a intensidade da corrente de pico catódica, mantendo a frequência de pulso em 60 Hz e a amplitude de pulso em 50 mV. A Figura 17 B apresenta a variação do ΔE_s no intervalo de 2 a 10 mV para a redução eletroquímica do sulfeto. Observa-se que há um aumento exponencial na corrente de pico catódica no intervalo estudado. No entanto, proporcionalmente ocorre um aumento na largura do pico a meia altura prejudicando a resolução. Deste modo, o incremento de potencial igual a 6 mV foi escolhido como o ideal para prosseguir com os experimentos.

O último parâmetro estudado foi a amplitude de pulso e sua influência na intensidade de corrente de pico catódica, mantendo-se constante a frequência de pulso em 60 Hz e incremento de potencial em 6 mV. A Figura 17 C apresenta a intensidade da corrente de pico catódica em função da variação da amplitude de pulso no intervalo de 10 a 100 mV. Como pode ser visto a corrente de pico catódica aumenta até uma $E_{sw} = 50$ mV, acima desse valor de amplitude de pulso há uma diminuição da corrente de pico até 100 mV. Não houve grandes variações na largura do pico a meia altura, portanto o valor de amplitude utilizado foi de $E_{sw} = 50$ mV, por apresentar maior corrente e boa resolução.

Figura 17 - Dependência da corrente de pico catódica e da largura do pico a meia altura em função dos seguintes parâmetros **(A)** raiz quadrada da frequência, **(B)** incremento de potencial e **(C)** amplitude de pulso. Eletrólito suporte: solução tampão $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ (pH 9,0) contendo $2,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de sulfeto de sódio.

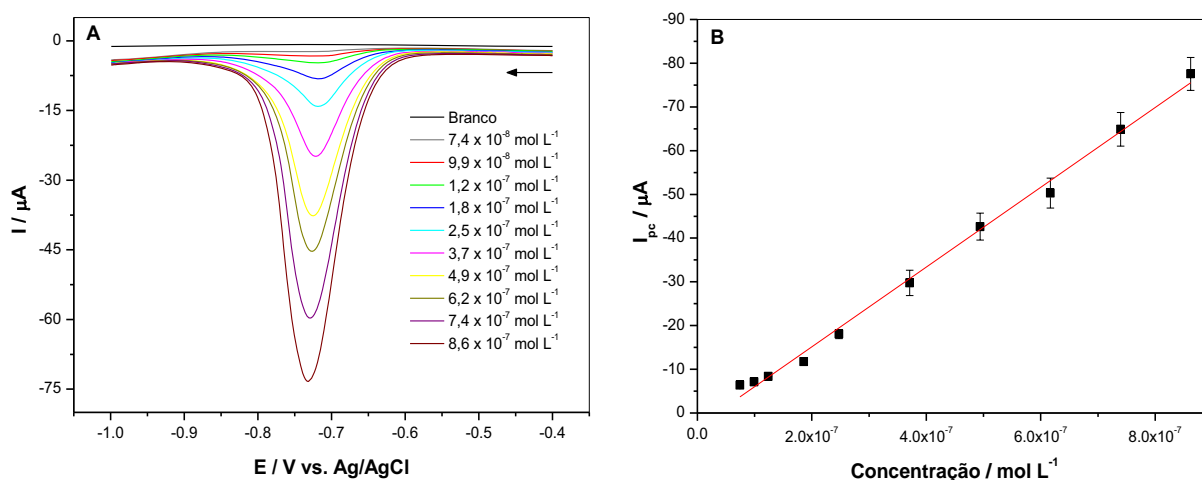


Após a otimização dos parâmetros instrumentais, foi construída uma curva analítica para a detecção de enxofre conforme pode ser observado na Figura 18.

As condições utilizadas na construção da curva analítica para SWAdSV foram as seguintes:

- Eletrólito suporte: Solução tampão $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ (pH 9,0);
- $t_{ac} = 120$ segundos, $f = 60$ Hz, $\Delta E_s = 6$ mV e $E_{sw} = 50$ mV;
- Adições sucessivas de uma solução estoque de sulfeto de sódio $1,2 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} ;
- Intervalo de potencial de $-0,4$ V a $-1,0$ V.

Figura 18 - (A) Voltamograma de SWAdSV e **(B)** curva analítica.



As figuras de mérito obtidas para a técnica de SWAdSV foram as seguintes:

- Intervalo de linearidade: $7,4 \times 10^{-8}$ mol L^{-1} a $8,6 \times 10^{-7}$ mol L^{-1} ;
- Sensibilidade amperométrica de $9,1 \times 10^7$ $\mu\text{A L mol}^{-1}$;
- Limite de detecção de $6,3 \times 10^{-8}$ mol L^{-1} ;
- Limite de quantificação de $2,1 \times 10^{-7}$ mol L^{-1} .

A equação 14 descreve a reta ilustrada na Figura 18 B com coeficiente de correlação linear igual a 0,9946.

$$|I_{pc}| = 3,1 - 9,1 \times 10^7 C_{S^{2-}} \quad (14)$$

Com base nos resultados obtidos observa-se que a técnica de voltametria de onda quadrada associada à redissolução adsortiva, possibilita a detecção de enxofre em concentrações da ordem de 10^{-8} mol L⁻¹.

4.2.5. Voltametria de redissolução adsortiva módulo pulso diferencial

Os parâmetros estudados para a técnica DPAdSV foram: tempo de duração do pulso, velocidade de varredura, e amplitude de pulso. Os experimentos foram realizados em uma solução eletrólito tampão NH₃/NH₄⁺ (pH 9,0) contendo $8,6 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ de sulfeto de sódio, antes de cada medida foi realizado um tempo de acúmulo de 120 segundos.

Por meio da Equação 15 de Parry e Osteryoung, observa-se que a corrente de pico está diretamente relacionada com a amplitude de pulso, tempo de pulso e concentração da espécie eletroativa. Desta forma a avaliação destes parâmetros é importante para obter um pico intenso e com boa resolução.

$$I_p = \frac{n^2 F^2 A C}{4 R T} \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} E_{sw} \quad (15)$$

Onde:

- I_p = corrente de pico;
- n = número de elétrons;
- F = constante de Faraday;
- A = área do eletrodo;
- C = concentração da espécie eletroativa;

R = constante dos gases;

T = temperatura absoluta;

D = coeficiente de difusão;

$\pi = 3,141592654$;

t = tempo de duração do pulso;

E_{sw} = amplitude de pulso.

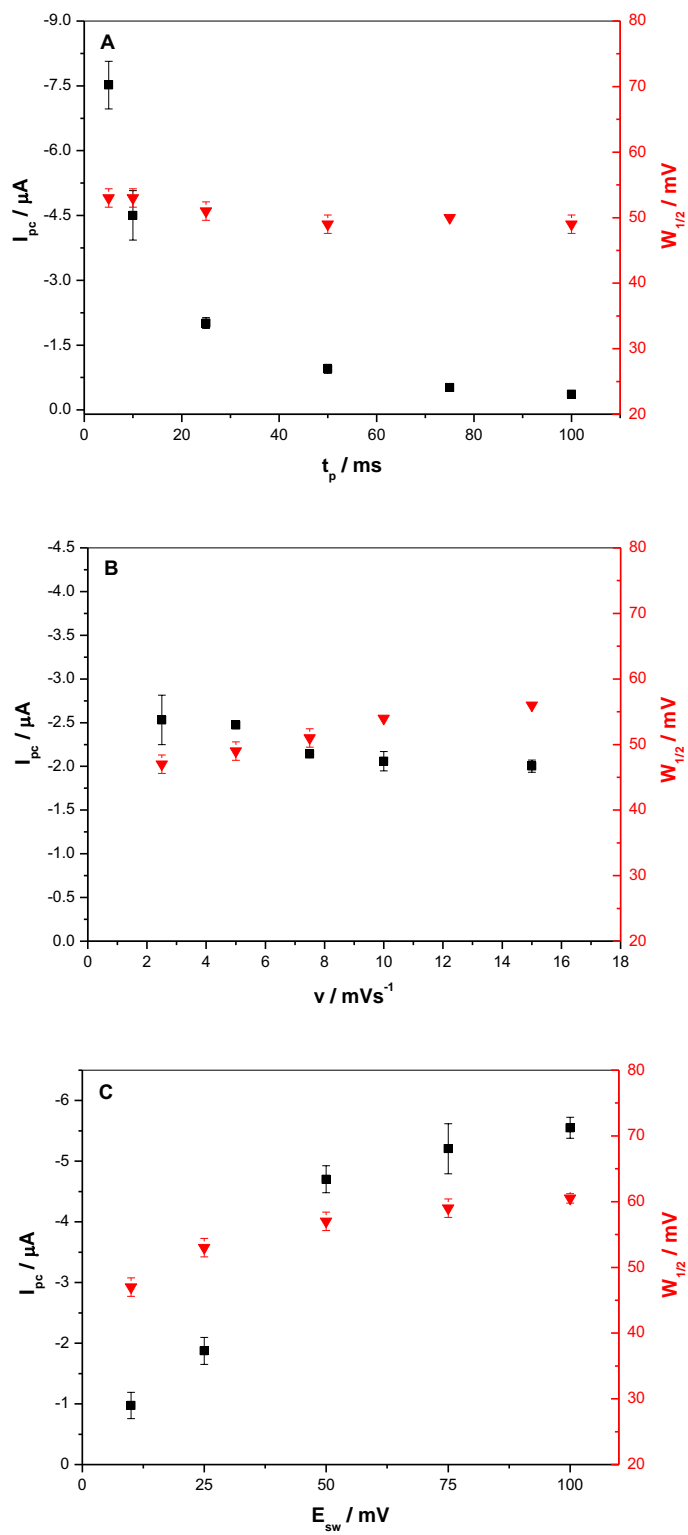
O primeiro parâmetro otimizado foi o t_p no intervalo de 5 a 100 ms, com $E_{sw} = 50$ mV e $v = 10$ mVs⁻¹. Na Figura 19 A observa-se um decréscimo exponencial da corrente de pico catódica com o aumento do tempo de duração do pulso, comportamento característico da técnica de voltametria de pulso diferencial (BARD; FAULKNER, 2001). Com base nestes resultados o $t_p = 5,0$ ms foi escolhido por apresentar uma corrente de pico catódica maior.

O segundo parâmetro otimizado foi a velocidade de varredura no intervalo de 2,5 a 15 mVs⁻¹, mantendo-se constante a amplitude de pulso em 50 mV e o tempo de pulso em 5 ms. Na Figura 19 B observa-se que com o aumento da velocidade de varredura ocorre uma pequena diminuição na corrente de pico catódica. Apesar de em velocidade igual a 2,5 e 4,0 mVs⁻¹ apresentarem uma corrente maior, foi escolhida uma velocidade de varredura igual a 10 mVs⁻¹ para prosseguir com os experimentos devido ao menor tempo de análise, levando em consideração que não há uma perda grande de sinal.

O terceiro parâmetro otimizado foi amplitude de pulso no intervalo de 10 a 100 mV. A dependência da intensidade da corrente de pico catódica com a variação da amplitude de pulso é observada na Figura 19 C, nota-se que há um aumento exponencial da corrente de pico catódica até 50 mV, para valores de amplitude de pulso maiores do que 50 mV não há aumento significativo de corrente.

Para todos os parâmetros estudados observa-se que não houve grandes variações na largura do pico a meia altura tendo como critério de escolha apenas a intensidade da corrente de pico catódica.

Figura 19 - Dependência da corrente de pico catódica e da largura do pico a meia altura em função dos seguintes parâmetros **(A)** tempo de pulso, **(B)** velocidade de varredura e **(C)** amplitude de pulso. Eletrólito suporte: tampão $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ (pH 9,0) contendo $8,6 \times 10^{-7}$ mol L^{-1} de sulfeto, $t_{ac} = 120$ s.

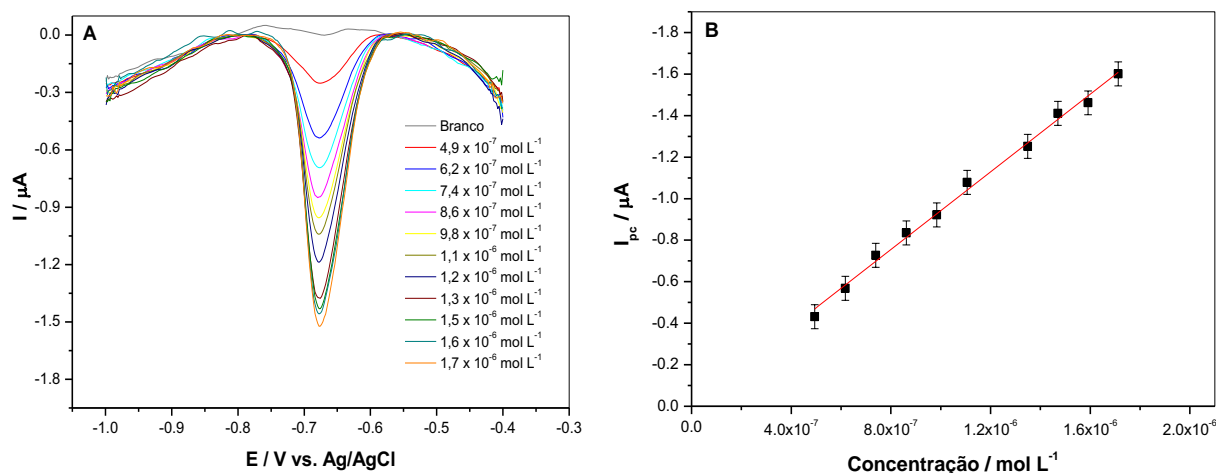


Após a otimização dos parâmetros instrumentais, foi construída uma curva analítica para a detecção de enxofre, conforme pode ser observado na Figura 20.

As condições utilizadas na construção da curva analítica para DPAdSV foram as seguintes:

- Eletrólito suporte: Solução tampão $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ (pH 9,0);
- $t_{ac} = 120$ segundos, $t_p = 5$ ms, $v = 10$ mVs^{-1} e $E_{sw} = 50$ mV;
- Adições sucessivas de uma solução estoque de sulfeto de sódio $1,2 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} ;
- Intervalo de potencial de $-0,4$ V a $-1,0$ V.

Figura 20 – (A) Voltamograma de DPAdSV e (B) curva analítica.



As figuras de mérito obtidas para a técnica de DPAdSV foram as seguintes:

- Intervalo de linearidade: $4,9 \times 10^{-7}$ mol L^{-1} a $1,7 \times 10^{-6}$ mol L^{-1} ;
- Sensibilidade amperométrica de $9,3 \times 10^8$ $\mu\text{A L mol}^{-1}$;
- Limite de detecção de $9,3 \times 10^{-8}$ mol L^{-1} ;
- Limite de quantificação de $3,0 \times 10^{-7}$ mol L^{-1} .

A equação 16 descreve a reta ilustrada na Figura 20 B com coeficiente de correlação linear igual a 0,9947.

$$|I_{pc}| = -5,9 - 9,3 \times 10^8 C_{S^{2-}} \quad (16)$$

Na tabela 3 podemos observar as figuras de mérito obtida no desenvolvimento da metodologia eletroanalítica em meio aquoso para as técnicas voltamétricas.

Tabela 3 - Figuras de mérito obtidas no desenvolvimento da metodologia eletroanalítica em meio aquoso.

Parâmetros	LSAdSV	SWAdSV	DPAdSV
Faixa Linear (mol L ⁻¹)	1,1 x 10 ⁻⁶ a 1,6 x 10 ⁻⁵	7,4 x 10 ⁻⁸ a 8,6 x 10 ⁻⁷	4,9 x 10 ⁻⁷ a 1,7 x 10 ⁻⁶
R ²	0,9956	0,9946	0,9947
SA (µA L mol ⁻¹)	5,6 x 10 ⁶	9,1 x 10 ⁷	9,3 x 10 ⁸
LD (mol L ⁻¹)	1,0 x 10 ⁻⁶	6,3 x 10 ⁻⁸	9,3 x 10 ⁻⁸
LQ (mol L ⁻¹)	3,4 x 10 ⁻⁶	2,1 x 10 ⁻⁷	3,0 x 10 ⁻⁷

A otimização dos parâmetros eletroquímicos do AgSAE foi realizada. Sendo que, as melhores condições obtidas para as técnicas LSAdSV, SWAdSV e DPAdSV nos estudos, foram utilizados no desenvolvimento da metodologia eletroanalítica em microemulsões e na determinação do enxofre em amostra de biodiesel.

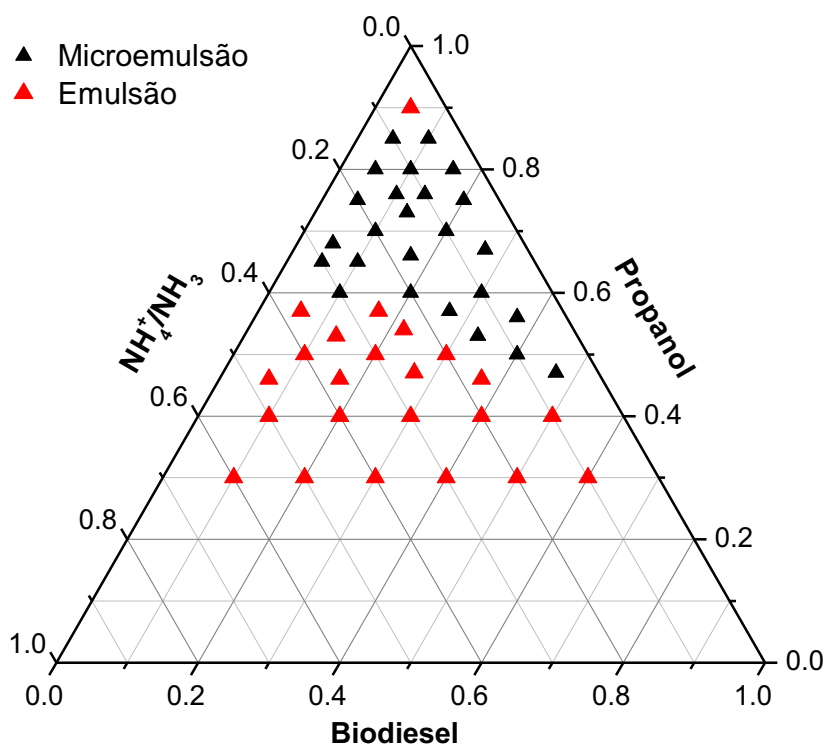
4.3. Estudo das microemulsões de biodiesel

A construção de um diagrama de fases ternário é a ferramenta ideal para caracterizar o domínio das regiões onde formam as microemulsões, de modo que a interpretação descreve a composição podendo escolher a composição mais apropriada para o desenvolvimento do trabalho (DAMASCENO et al., 2010; FORMARIZ et al., 2005). As suas características fazem das microemulsões sistemas

químicos adequados do ponto de vista analítico, de modo que para um sistema *Winsor IV*, ou seja, homogêneo e monofásico a formação das microemulsões é evidenciada através da transparência visual (sistema translúcido) após a mistura dos componentes.

Durante o desenvolvimento do diagrama de fases ternário, foi preparado um amplo número de amostras explorando toda a região interna do triângulo equilátero. As amostras foram preparadas através da mistura de uma solução tampão $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ (pH 9,0), biodiesel de soja (MRC) e por último propanol. A composição das microemulsões é indicada em % v/v. Os pontos em negrito delimitados no interior do triângulo equilátero (Figura 21) indicam a região onde a mistura dos componentes mencionados formam um sistema homogêneo e translúcido, portanto as microemulsões, enquanto que os pontos em vermelho indicam a formação de emulsões, neste último caso o sistema formado possui estabilidade limitada resultando em separação dos componentes imiscíveis com o tempo.

Figura 21 - Diagrama de fases ternário composto por tampão amônia/biodiesel/propanol.



Antes do desenvolvimento da metodologia analítica, visando obter melhores condições experimentais, realizou-se o estudo de viabilidade para a determinação de enxofre em microemulsões de biodiesel utilizando o AgSAE. Poucos trabalhos são encontrados na literatura utilizando métodos eletroanalíticos para análise em microemulsões (MARTINIANO, 2009; MENDONÇA et al., 2003; ZHOU et al. 2009), sendo assim, analisou-se o comportamento eletroquímico do sulfeto em diferentes composições a fim de estabelecer a melhor condição para a determinação de enxofre.

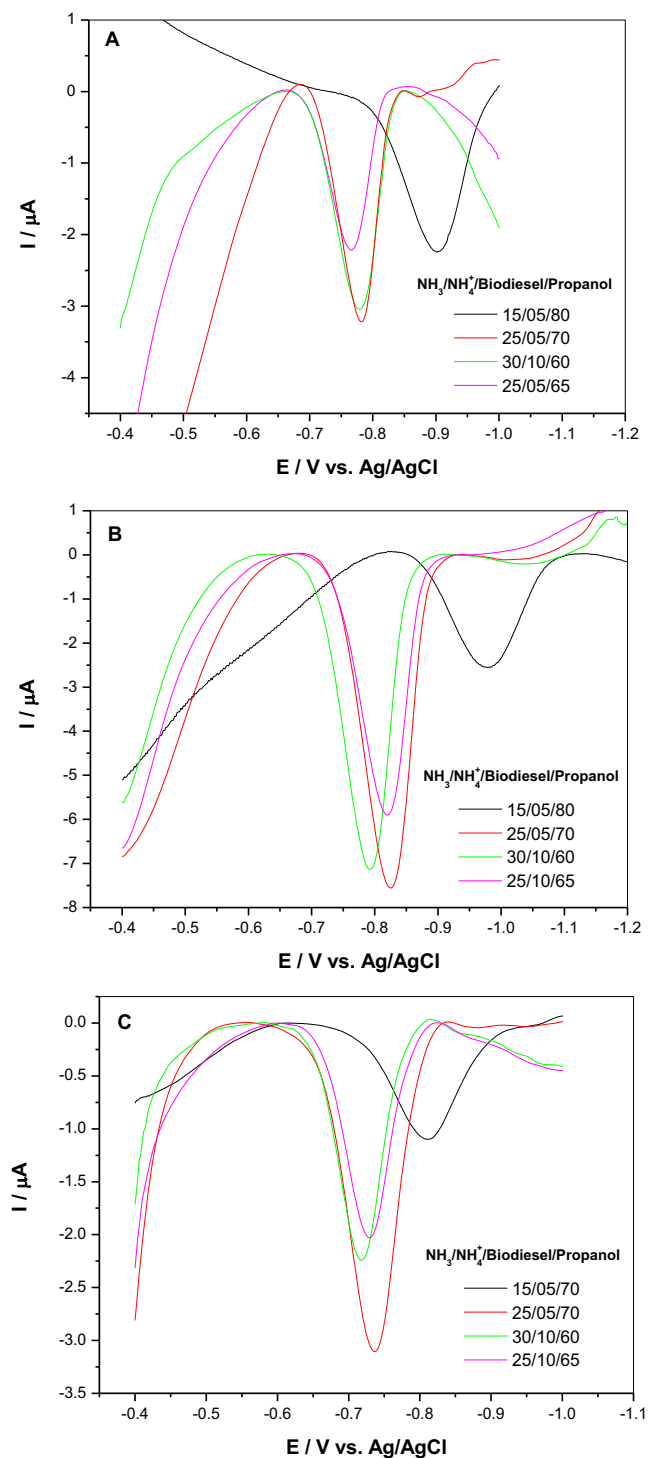
Como visto no item 4.1, o controle do pH do meio reacional é fundamental para análise de enxofre, devido a distribuição das espécies e o efeito do pH no equilíbrio deste elemento. Antes das medidas voltamétricas, verificou - se o pH de cada microemulsão, embora o pH da fase aquosa esteja em 9,0, após a mistura dos componentes e a formação da microemulsão, a mesma apresenta um pH aparente entre 8,5. e 9,0 dependendo da composição, portanto o uso do tampão amônia/amônio é adequado como fase aquosa para o preparo das microemulsões em estudo.

Para a avaliação do comportamento eletroquímico do enxofre nas microemulsões foram escolhidos dez pontos no diagrama de fases que representassem diferentes composições entre os três componentes. As composições das microemulsões usadas nos estudos foram as seguintes: 05/10/85, 10/05/85, 10/10/80, 15/05/80, 25/05/70, 20/10/70, 10/20/70, 20/20/60, 30/10/60 e 25/10/65 para tampão amônia/biodiesel/propanol respectivamente.

A cada microemulsão foi adicionado $2,5 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ de sulfeto para estudar o comportamento eletroquímico do meio reacional e avaliar alguns parâmetros relevantes para a metodologia analítica, como a intensidade da corrente de pico catódica (I_{pc}), o potencial de pico catódico (E_{pc}) e a largura do pico a meia altura ($W_{1/2}$), sendo as técnicas voltamétricas empregadas LSA_{AdSV}, SWA_{AdSV} e DPA_{AdSV}.

Das dez composições diferentes de microemulsões, apenas quatro composições, sendo elas 15/05/80, 25/05/70, 30/10/60 e 25/10/65 apresentaram I_{pc} enquanto que nas demais não foi evidenciado nenhum sinal. Os voltamogramas obtidos para a redução eletroquímica de sulfeto nessas composições de microemulsão pode ser visto na Figura 22.

Figura 22 – Voltamograma de **(A)** LSAdSV, **(B)** SWAdSV e **(C)** DPAdSV para quatro diferentes composições de microemulsões de biodiesel. $C_{\text{sulfeto}} = 2,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; $t_{\text{ac}} = 120 \text{ s}$.



Na Figura 22 observa-se nos voltamogramas um pico catódico que pode ser atribuído à redução do sulfeto. Há uma distorção nos voltamogramas e um

deslocamento do E_{pc} para potenciais mais negativos quando a composição do meio reacional tem uma pequena porcentagem de fase aquosa, como é o caso dos voltamogramas obtidos para 15/05/80 de tampão NH_3/NH_4^+ /biodiesel/propanol; observa-se nesta composição que a intensidade da corrente de pico catódica é menor do que para as outras microemulsões. Isto ocorre devido ao aumento na resistência da solução para misturas com menor porcentagem de fase aquosa. Este fenômeno segue a Lei de Ohm que diz que a corrente que passa através de um condutor é igual à tensão entre as suas extremidades dividida pela resistência, expressa matematicamente pela equação 17 (CROCKFORD; KNIGHT, 1977).

$$I = \frac{E}{R} \quad (17)$$

Na Tabela 4 observa-se os parâmetros I_{pc} , E_{pc} e $W_{1/2}$ referentes aos voltamogramas obtidos da Figura 22. Com base nesses dados, a composição utilizada para o desenvolvimento da metodologia eletroanalítica foi 25% de tampão amônia/amônio, 5% de biodiesel e 70% de propanol, por apresentar uma corrente de pico catódica mais intensa e por possibilitar sucessivas adições de solução estoque na construção de uma curva analítica sem perturbar o sistema microemulsionado.

Tabela 4 - Influência da composição das microemulsões na corrente de pico catódica, potencial de pico catódico e na largura do pico a meia altura para as técnicas de LSAdSV, SWAdSV e DPAdSV.

ME % (v/v)	LSAdSV			SWAdSV			DPAdSV		
	I_{pc} (μA)	E_{pc} (V)	$W_{1/2}$ (mV)	I_{pc} (μA)	E_{pc} (V)	$W_{1/2}$ (mV)	I_{pc} (μA)	E_{pc} (V)	$W_{1/2}$ (mV)
15/05/80	-2,23	-0,90	101	-0,20	-0,62	115	-1,13	-0,81	105
25/05/70	-3,23	-0,78	65	-7,56	-0,82	85	-3,12	-0,73	79
30/10/60	-3,05	-0,78	75	-7,15	-0,79	81	-2,25	-0,71	71
25/10/65	-2,26	-0,77	67	-5,91	-0,82	81	-2,03	-0,73	71

4.4. Desenvolvimento da metodologia eletroanalítica

Após a otimização dos parâmetros eletroquímicos para as técnicas de LSAdSV, SWAdSV, DPAdSV e da composição ideal para o preparo das microemulsões, realizou-se o desenvolvimento da metodologia.

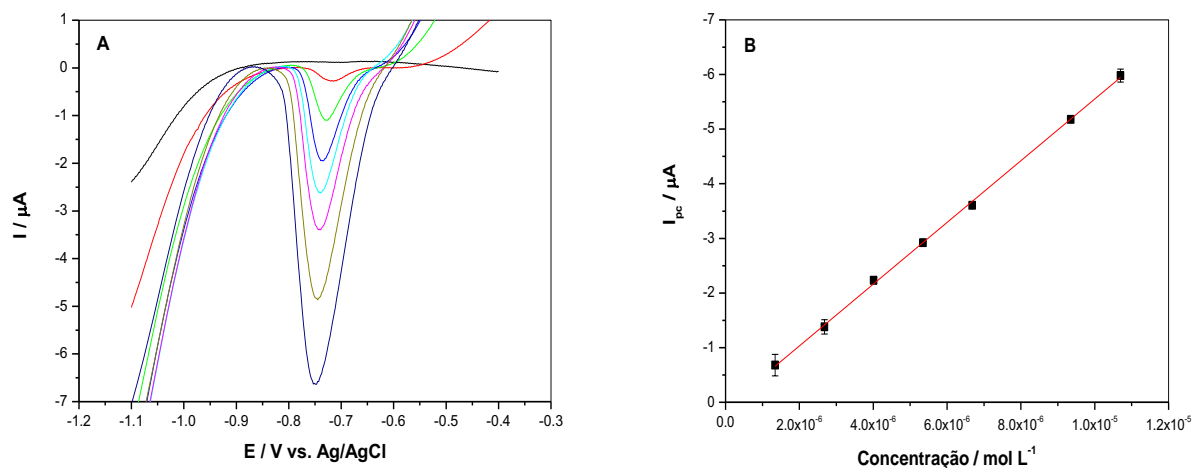
Os procedimentos analíticos são caracterizados por figuras de mérito, e o desenvolvimento da metodologia eletroanalítica será discutido através dos seguintes parâmetros: faixa linear (curva analítica), sensibilidade amperométrica, limite de detecção, limite de quantificação.

Todos os estudos realizados para a validação do método foram feitos na seguinte composição de microemulsão: 25% de tampão $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ (pH 9,0), 5% de biodiesel de soja (MRC) e 70% de propanol.

As condições utilizadas na construção da curva analítica foram as seguintes para a LSAdSV (Figura 23 B).

- $t_{ac} = 120$ segundos e velocidade de varredura de 50 mVs^{-1} ;
- Adições sucessivas de uma solução estoque de sulfeto $2,7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$;
- Intervalo de varredura de $-0,4 \text{ V}$ a $-1,0 \text{ V}$.

Figura 23 – (A) Voltamograma para a técnica de LSAdSV, (B) Curva analítica. Composição da ME: 25% de $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ (pH 9,0), 5% de biodiesel, 70% de propanol.



A equação 18 descreve a reta ilustrada na Figura 23 B com coeficiente de correlação linear igual a 0,9993. As figuras de mérito para esta técnica encontra-se na Tabela 5.

$$|I_{pc}| = 9,6 - 5,7 \times 10^7 C_{S^{2-}} \quad (18)$$

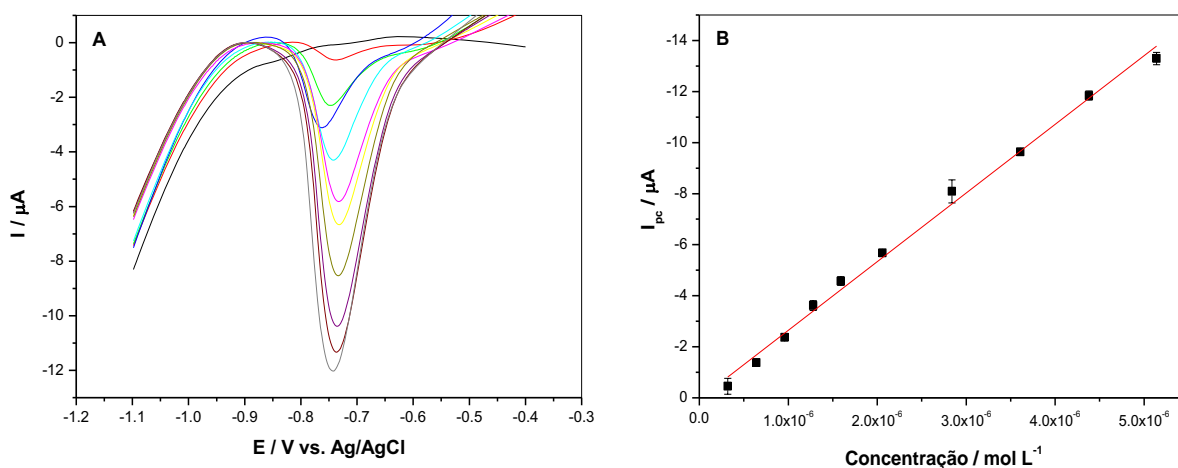
Os estudos similares foram realizados para a técnica de SWAdSV nas seguintes condições.

- $t_{ac} = 120$ s, $f = 60$ Hz, $\Delta E_s = 6$ mV e $E_{sw} = 50$ mV;
- Adições sucessivas de uma solução estoque de sulfeto $1,6 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹;
- Intervalo de potencial de $-0,4$ V a $-1,0$ V.

A equação 19 representa a reta ilustrada na Figura 24 (B), e as figuras de méritos obtidas para esta técnica encontra-se na Tabela 5.

$$|I_{pc}| = 4,5 - 2,7 \times 10^8 C_{S^{2-}} \quad (19)$$

Figura 24 – (A) Voltamograma para a técnica de SWAdSV, (B) Curva analítica. Composição da ME: 25% de NH_3/NH_4^+ (pH 9,0), 5% de biodiesel, 70% de propanol.



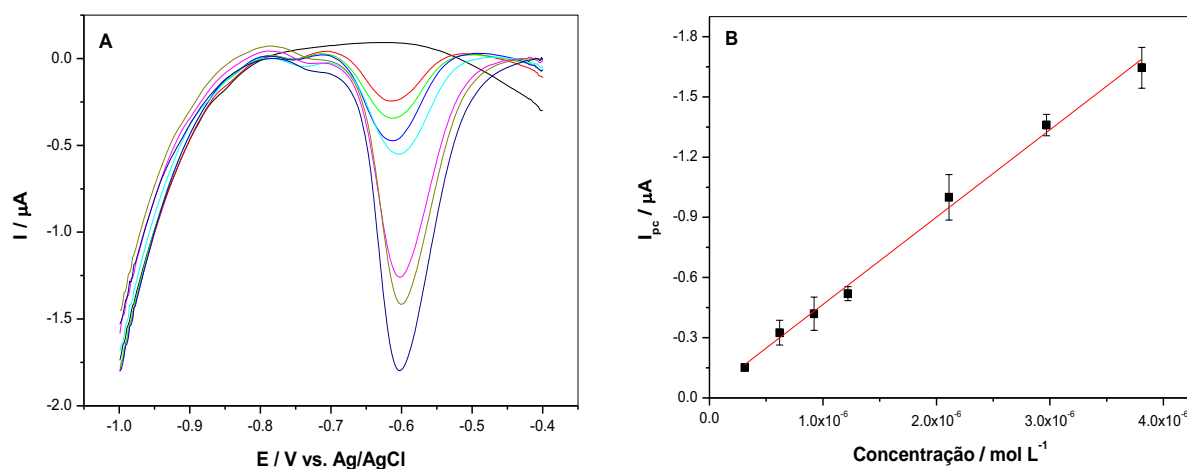
Para a técnica de DPAdSV os experimentos foram conduzidos conforme as seguintes condições:

- $t_{ac} = 120$ segundos, $t_p = 5$ ms, $v = 10$ mVs⁻¹ e $E_{sw} = 50$ mV;
- Adições sucessivas de uma solução estoque de sulfeto $1,6 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹;
- Intervalo de potencial $-0,4$ V a $-1,0$ V.

A equação 20 representa a reta ilustrada na Figura 25 (B), e as figuras de méritos obtidas para está técnica encontra-se na Tabela 5.

$$|I_{pc}| = -3,1 - 4,3 \times 10^7 C_{S^{2-}} \quad (20)$$

Figura 25 – (A) Voltamograma para a técnica de DPAdSV, (B) Curva analítica. Composição da ME: 25% de NH₃/NH₄⁺ (pH 9,0), 5% de biodiesel, 70% de propanol.



Na Tabela 5, podemos observar as figuras de mérito obtidas no desenvolvimento da metodologia eletroanalítica para as técnicas de LSAdSV, SWAdSV e DPAdSV em sistema de microemulsões. Apesar de ser um meio reacional complexo, os limites de detecção obtidos foram da ordem de 10^{-7} mol L⁻¹, podendo utilizar este método como uma alternativa para a determinação de pequenas quantidades de enxofre em biodiesel.

Tabela 5 – Figuras de mérito obtidas no desenvolvimento da metodologia eletroanalítica em microemulsões de biodiesel.

Parâmetros	LSAdSV	SWAdSV	DPAdSV
Faixa Linear (mol L ⁻¹)	1,3 x 10 ⁻⁶ a	3,1 x 10 ⁻⁷ a	3,1 x 10 ⁻⁷ a
	1,0 x 10 ⁻⁵	5,1 x 10 ⁻⁶	3,8 x 10 ⁻⁶
R ²	0,9993	0,9941	0,9947
SA (µA L mol ⁻¹)	5,7 x 10 ⁷	2,7 x 10 ⁸	4,3 x 10 ⁷
LD (mol L ⁻¹)	2,6 x 10 ⁻⁷	2,9 x 10 ⁻⁷	2,9 x 10 ⁻⁷
LQ (mol L ⁻¹)	8,8 x 10 ⁻⁷	9,7 x 10 ⁻⁷	9,6 x 10 ⁻⁷

4.5. Validação da metodologia eletroanalítica

A validação do método foi realizada através da recuperação. Este estudo foi feito por meio da fortificação das microemulsões de biodiesel com sulfeto de sódio em três níveis de concentrações que representasse toda extensão da curva analítica. Calculou-se o valor recuperado através da relação percentual entre concentração determinada e o nível de fortificação, os valores obtidos encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6 – Recuperação para determinação de enxofre em microemulsões de biodiesel.

Técnica	Concentração adicionada	Concentração encontrada	Percentagem Recuperada
Voltamétrica	(mol L⁻¹)	(mol L⁻¹)	(%)
SWAdSV	1,2 x 10 ⁻⁶	9,6 x 10 ⁻⁷	80
	3,5 x 10 ⁻⁶	3,2 x 10 ⁻⁶	93
	4,1 x 10 ⁻⁶	3,8 x 10 ⁻⁶	94
DPAdSV	5,6 x 10 ⁻⁷	5,7 x 10 ⁻⁷	109
	1,5 x 10 ⁻⁶	1,5 x 10 ⁻⁶	103
	3,2 x 10 ⁻⁶	3,3 x 10 ⁻⁶	102
LSAdSV	1,6 x 10 ⁻⁶	1,9 x 10 ⁻⁶	117
	6,2 x 10 ⁻⁶	6,4 x 10 ⁻⁶	104
	1,0 x 10 ⁻⁵	1,0 x 10 ⁻⁵	103

O intervalo de recuperação aceito varia em função de alguns critérios, os valores obtidos devem estar compreendidos no intervalo de 70 a 120%, para valores fora desta faixa percentual, sugere – se que a análise esteja sendo influenciada pelo efeito de matriz, fenômeno encontrado em análises de matrizes complexas tais como, combustíveis, fluidos biológicos, etc (THIER; ZEUMER, 1987).

4.6. Determinação eletroanalítica de enxofre em biodiesel

Após os experimentos realizados para a validação do método, aplicou-se a metodologia eletroanalítica desenvolvida para análise de enxofre em amostra de biodiesel de soja fornecido pela empresa Bio Clean Energy – Araraquara – SP (identificado nas tabelas como “biodiesel de soja 1”); amostra de biodiesel de soja fornecido pelo Instituto de Tecnologia do Paraná – TECPAR (identificado nas tabelas como “biodiesel de soja 2”); amostra de biodiesel de tucumã obtido através do método de transesterificação etanólica sintetizada na FFCLRP - USP; amostra de biodiesel de murumuru obtido através do método de transesterificação etanólica sintetizada na FFCLRP – USP.

A determinação do enxofre nas amostras de biodiesel foi realizada através do método de adição de padrão, através de adições sucessivas de uma solução padrão de sulfeto. As técnicas voltamétricas utilizadas foram a LSAdSV, SWAdSV e DPAdSV.

As amostras foram preparadas pelo método de microemulsões, de acordo com a seguinte composição: 25% de tampão $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ (pH 9,0), 5% de biodiesel (Amostra) e 70% de propanol (v/v).

As Tabelas 7 – 9 mostram os resultados obtidos para a determinação da concentração de enxofre em microemulsões de biodiesel. A concentração do enxofre foi dada em unidade de massa/massa como indicado nas normas, e a precisão da determinação foi indicada em termos de coeficiente de variação (CV).

Tabela 7 – Determinação de enxofre em amostras de biodiesel, utilizando LSAdSV.

Amostra	$C_{S^{2-}}$ (mg Kg⁻¹)	CV (%)
Biodiesel de murumuru	0,2	2,0
Biodiesel de tucumã	0,2	8,5
Biodiesel de soja 1	*NI	*NI
Biodiesel de soja 2	*NI	*NI

*NI – Não Identificados teores de enxofre.

Tabela 8 - Determinação de enxofre em amostras de biodiesel, utilizando SWAdSV.

Amostra	$C_{S^{2-}}$ (mg Kg⁻¹)	CV (%)
Biodiesel de murumuru	0,1	0,9
Biodiesel de tucumã	0,1	3,2
Biodiesel de soja 1	0,3	0,5
Biodiesel de soja 2	*NI	*NI

*NI – Não Identificados teores de enxofre.

Tabela 9 - Determinação de enxofre em amostras de biodiesel, utilizando DPAdSV.

Amostra	$C_{S^{2-}}$ (mg Kg⁻¹)	CV (%)
Biodiesel de murumuru	0,2	38,0
Biodiesel de tucumã	0,1	21,4
Biodiesel de soja 1	0,9	17,8
Biodiesel de soja 2	*NI	*NI

*NI – Não Identificados teores de enxofre.

De acordo com os resultados obtidos para a determinação de enxofre em amostras de biodiesel, observa-se que nenhuma das amostras analisada apresentou teores de enxofre acima do limite máximo de 50 mg Kg⁻¹, conforme regulamentado pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

A DPAdSV apresentou valores de CV altos, o que prejudica a precisão do método, de modo que para análise de traços em matrizes complexas é aceito um coeficiente de variação de até 20% (THIER; ZEUMER, 1987).

As técnicas de LSAdSV e SWAdSV mostraram-se eficientes na determinação de traços de enxofre em biodiesel, podendo ser um procedimento alternativo para análise deste elemento.

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho, permitem concluir que através da otimização dos parâmetros eletroquímicos para as técnicas voltamétricas, as melhores condições para determinação de enxofre são:

- LSAdSV: $t_{ac} = 120$ s; $v = 50$ mVs⁻¹.
- SWAdSV: $t_{ac} = 120$ s; $f = 60$ Hz; $\Delta E_s = 6$ mV; $E_{sw} = 50$ mV.
- DPAdSV: $t_{ac} = 120$ s; $t_p = 5$ ms; $v = 10$ mVs⁻¹; $E_{sw} = 50$ mV.

Com base nos resultados obtidos para a técnica de voltametria cíclica de redissolução adsortiva, sugere-se que o processo eletródico é controlado por adsorção, além de que, o processo redox envolvido se distânciava da reversibilidade, possivelmente devido a uma reação química acoplada.

O uso do método de microemulsões de biodiesel mostrou-se promissor, uma vez que, é uma forma simples e rápida de preparo da amostra, obtido através da mistura de três componentes eliminando tradicionais métodos de extração, digestão ácida e solubilização por solventes orgânicos. A proporção que apresentou as melhores condições para ser aplicado no desenvolvimento da metodologia eletroanalítica e na determinação em amostra foi de 25% de tampão NH₃/NH₄⁺ (pH 9,0), 5% de biodiesel e 70% de propanol.

Do ponto de vista analítico verificou-se a potencialidade da detecção de sulfeto utilizando as técnicas eletroanalíticas, associada a uma etapa prévia de concentração do analito, que permitiu atingir limites de detecção e quantificação da ordem de 10⁻⁸ mol L⁻¹ em meio aquoso e 10⁻⁷ mol L⁻¹ nas microemulsões, o que torna este método atraente quando comparado aos atuais métodos de análise de enxofre em biodiesel determinado pelas agências de regulamentação de combustíveis.

Através da metodologia desenvolvida foi possível determinar concentrações de enxofre em diferentes amostras de biodiesel, o que torna este, um método alternativo para a determinação deste elemento neste biocombustível.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF. Disponível em: <<http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/leis/2005/lei%2011.097%20-%202005.xml>> . Acesso em: 10 mar. 2013.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução nº 7 de 19 de março de 2008. Especificação do biodiesel, nacional ou importado, a ser comercializado em todo território nacional. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF. Anexo 1. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/mar%C3%A7o/ranp%207%20-%202008.xml>. Acesso em: 10 mar. 2013.

ALEIXO, L. M. **Voltametria**: conceitos e técnicas. Disponível em: <<http://chemkeys.com/br/2003/03/25/voltametria-conceitos-e-tecnicas/>>. Acesso em: 10 mar. 2013.

ALEIXO, L. M.; RATH, S.; GODINHO, E. S.; IVASKA, A. U. Determination of total sulphur in ethanol by reduction using Raney-Nickel and detection by cathodic stripping voltammetry. **Analyst**, v. 133, p. 1427-1429, 1988.

AMIS, R. S.; GARCIA, E. E.; MONTEIRO, M. R.; NOGUEIRA, A. R. A.; NÓBREGA, J. A. Direct analysis of biodiesel microemulsions using an inductively coupled plasma mass spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 96, p. 146-150, 2010.

BALDO, M. A.; DANIELE, S.; BRAGATO, C.; MAZZOCCHIN, G. A. Voltammetric investigation on sulfide ions in aqueous solution with mercury-coated platinum microelectrodes. **Analytical Chimica Acta**, v. 464, p. 217-227, 2002.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods**: fundamentals and applications. New York: Marcel Dekker, 2001. 831 p.

BARKER, L. R.; KELLY, R. W.; GUTHRIE, W. F. Determination of sulfur in biodiesel and petroleum diesel by X-ray fluorescence (XRF) using the gravimetric standard addition method – II. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 4, p. 2488-2490, 2008.

BASA, A.; KROGULEC, T.; BARANSKI, A. S. Kinetics of sulfide ion adsorption at copper amalgam electrode. **Journal Electroanalytical Chemistry**, v. 463, p. 200-211, 1999.

BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. **Electrochemistry**: principles, methods and applications. Oxford: Oxford University Press, 1993. 444 p.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v. 23, p. 531-437, 2000.

CROCKFORD, H. D.; KNIGHT, S. B. **Fundamentos de físico-química**. Rio de Janeiro: LTC, 1977. 383 p.

DAMASCENO, B. P. G. L.; SILVA, J. A.; OLIVEIRA, E. E.; SILVEIRA, W. L. L.; ARAÚJO, I. B.; OLIVEIRA, A. G.; EGITO, E. S. T. Microemulsões: um promissor carreador para moléculas insolúveis. **Journal of Basic and Applied Pharmaceutical Science**, v. 32, n. 1, p. 9-18, 2011.

DANHEL, A.; SHIU, K. K.; YOSYPCHUK, B.; BAREK, J.; PECKOVA, K.; VYSKOCIL, V. The use of silver solid amalgam working electrode for determination of nitrophenols by hplc with electrochemical detection. **Electroanalysis**, v. 21, n. 3/5, p. 303-308, 2009.

FORMARIZ, T. P.; URBAN, M. C. C.; SILVA JÚNIOR, A. A.; GREMIÃO, M. P. D.; OLIVEIRA, A. G. Microemulsões e fases líquidas cristalinas como sistemas de liberação de fármacos. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Science**, v. 41, n. 3, p.301-313, 2005.

FROEHNER, S.; LEITHOLD, J.; LIMA JÚNIOR, L. F. Transesterificação de óleos vegetais: caracterização por cromatografia em camada delgada e densidade. **Química Nova**, v. 30, p. 2016-2019, 2007.

GOSSER, D. K. **Cyclic voltammetry**: simulation and analysis of reaction mechanisms. New York: Wiley-VCH, 1993, 154 p.

HO, H.; HSIAO, C. C.; SHEU, M. T. Preparation of microemulsions using polyglycerol fatty acid esters as surfactant for the delivery of protein drugs. **Journal of Pharmaceutical Science**, v. 85, n. 2, p. 138-143, 1996.

JESUS, A.; SILVA, M. M.; VALE, M. G. R. The use of microemulsion for determination of sodium and potassium in biodiesel by flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 74, p. 1378-1384, 2008.

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

JIRANEK, I.; PECKOVA, K.; KRALOVA, Z.; MOREIRA, J. C.; BAREK, J. The use of silver solid amalgam electrode for voltammetric and amperometric determination of nitroquinolines. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 1939-1947, 2009.

KARIUKI, S.; MORRA, M. J.; UMIKER, K. J.; CHENG, I. F. Determination of total ionic polysulfides by differential pulse polarography. **Analytical Chimica Acta**, v. 442, p. 277-285, 2001.

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

LYRA, F. H.; CARNEIRO, M. T. W. D.; BRANDÃO, G. P.; PESSOA, H. M.; CASTRO, E. V. Determination of Na, K, Ca and Mg in biodiesel samples by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) using microemulsion as sample preparation. **Microchemical Journal**, v. 96, p. 180-185, 2010.

MARTINIANO, L. C. **Validação de um método para determinação de metais em microemulsões de combustíveis por voltametria de redissolução**. 2009. 105 f Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

MENDONÇA, C. R. B.; BICA, C. I. D.; PIATNICKI, C. M. S. Water in soybean oil microemulsions as médium for electrochemical measurements. **Journal Brazilian Chemistry Society**, v. 14, n. 4, p. 628-636, 2003.

MIKKELSEN, Ø.; SCHRØDER, K. H. Amalgam electrodes for electroanalysis. **Electroanalysis**, v. 15, n. 8, p.679-687, 2003.

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

MILLER, J. C.; MILLER, J. N. **Estadística para química analítica**. 2. ed. Wilmington: Addison-Wesley Iberoamericana, 1993. 112 p.

MONTEIRO, M. R.; AMBROZIN, A. R. P.; LIÃO, L. M.; FERREIRA, A. G. Critical review on analytical methods for biodiesel characterization. **Talanta**, v. 77, p. 593-605, 2008.

OSTERYOUNG, J.; O'DEA, J. J. Square-wave voltammetry. **Eletroanalytical Chemistry**, v. 14, p. 209-308, 1986.

PAUL, B. K.; MOULIK, S. P. Microemulsions: an overview. **Journal Dispersion Science and Technology**, v. 18, n. 4, p. 301-367, 1997.

PAUL, B. K.; MOULIK, S. P. Uses and applications of microemulsions. **Current Science**, v. 80, n. 8, p. 990-1001, 2001.

PETER, L. M.; REID, J. D.; SCHARIFKER, B. R. Electrochemical adsorption and phase formation on mercury in sulphide ion solutions. **Journal Electroanalytical Chemistry**, v. 119, p. 73-91, 1981.

PIECH, R.; BAS, B.; NIEWIARA, E.; KUBIAK, W. W. Renewable copper and silver amalgam film electrodes of prolonged application for the determination of elemental sulfur using stripping voltammetry. **Electroanalysis**, v. 20, n. 7, p. 809-815, 2008.

ROSANO, H. L.; CAVALLO, J. L.; CHANG, D. L.; WHITTAM, J. H. Microemulsions: a commentary on their preparation. **Journal of the Society of Cosmetic Chemists**, v. 39, p. 201-209, 1988.

SAWYER, C. N.; McCARTY, P. L. **Chemistry for environmental engineer**. 3rd ed. New York: McGraw Hill, 1978. 533 p.

SERAFIM, D. M.; STRADIOTTO, N. R. Determination of sulfur compounds in gasoline using mercury film electrode by square wave voltammetry. **Fuel**, v. 87, p. 1007-1013, 2008.

SILVEIRA, E. L. C.; CALAND, L. B.; LOPES, O. C.; MACIEL, J. S.; TUBINO, M. Determinação de fósforo e enxofre em biodiesel por cromatografia de íons. In: REUNIÃO ANUAL SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 32., 2009, Fortaleza. **Resumos...** São Paulo: SBQ, 2009. p. QA – 148.

SKOOG, A. D.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica**. 8. ed. São Paulo: Thomson Learning, 2006. 1026 p.

SOUZA, D. de; 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.

SOUZA, D. de; CODOGNOTO, L.; MALAGUTTI, A. R.; TOLEDO, R. A.; PEDROSA, V. A.; OLIVEIRA, R. T. S. Voltametria de onda quadrada. Segunda parte: aplicações. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 790-797, 2004.

SOUZA, D. de; MELO, L. C.; CORREIA, A. N.; LIMA NETO, P.; FATIBELLO FILHO, O.; MASCARO, L. C. Utilização de eletrodos sólidos de amálgama para a determinação analítica de compostos orgânicos e inorgânicos. **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 487-496, 2011.

SOUZA, R. M.; LEOCÁDIO, L. G.; SILVEIRA, C. L. P. Utilização de microemulsão para determinação simultânea de elementos traços em biodiesel por ICP OES. In: REUNIÃO ANUAL SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 31., 2008, Águas de Lindoia. **Resumos...** São Paulo: SBQ, 2008.

THIER, H. P.; ZEUMER, H. **Manual of pesticide residue analysis**. New York: VCH, 1987. Cap. 1, p. 445.

UMIKER, K. J.; MORRA, M. J.; CHENG, I. F. Aqueous sulfur species determination using differential pulse polarography. **Microchemical Journal**, v. 73, p. 287-297, 2002.

VOGEL, A. I. **Química analítica qualitativa**. 5. ed. São Paulo: Mestre Jou, 1981. 665 p.

WINSOR, P. A. Hydrotropy, solubilisation and related emulsification processes. **Transaction of the Faraday Society**, v. 44, p. 376-398, 1948.

YOSYPCHUK, B.; BAREK, J. Analytical applications of solid and paste amalgam electrodes. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 39, p. 189-203, 2009.

YOSYPCHUK, B.; NOVOTNÝ, L. Cathodic stripping voltammetry of cysteine using silver and copper solid amalgam electrodes. **Talanta**, v. 56, p. 971-976, 2002a.

YOSYPCHUK, B.; NOVOTNÝ, L. Combined voltammetric-potentiometric sensor with silver solid amalgam link for electroanalytical measurements. **Electroanalysis**, v. 14, n. 24, p.1739-1741, 2002b.

YOSYPCHUK, B.; NOVOTNÝ, L. Copper solid amalgam electrodes. **Electroanalysis**, v. 15, n. 2, p. 121-125, 2002c.

YOSYPCHUK, B.; NOVOTNÝ, L. Nontoxic electrodes of solid amalgam. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 32, n. 2, p. 141-151, 2002d.

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

ZHOU, H. H.; ZENG, W.; YING, X. F.; ZENG, J. J.; LI, D.; CHEN, J. H.; KUANG, Y. Electrochemical behavior of $K_3Fe(CN)_6$ in water-in-oil microemulsion. **Journal of Central South University of Technology**, v. 16, p. 61-65, 2009.