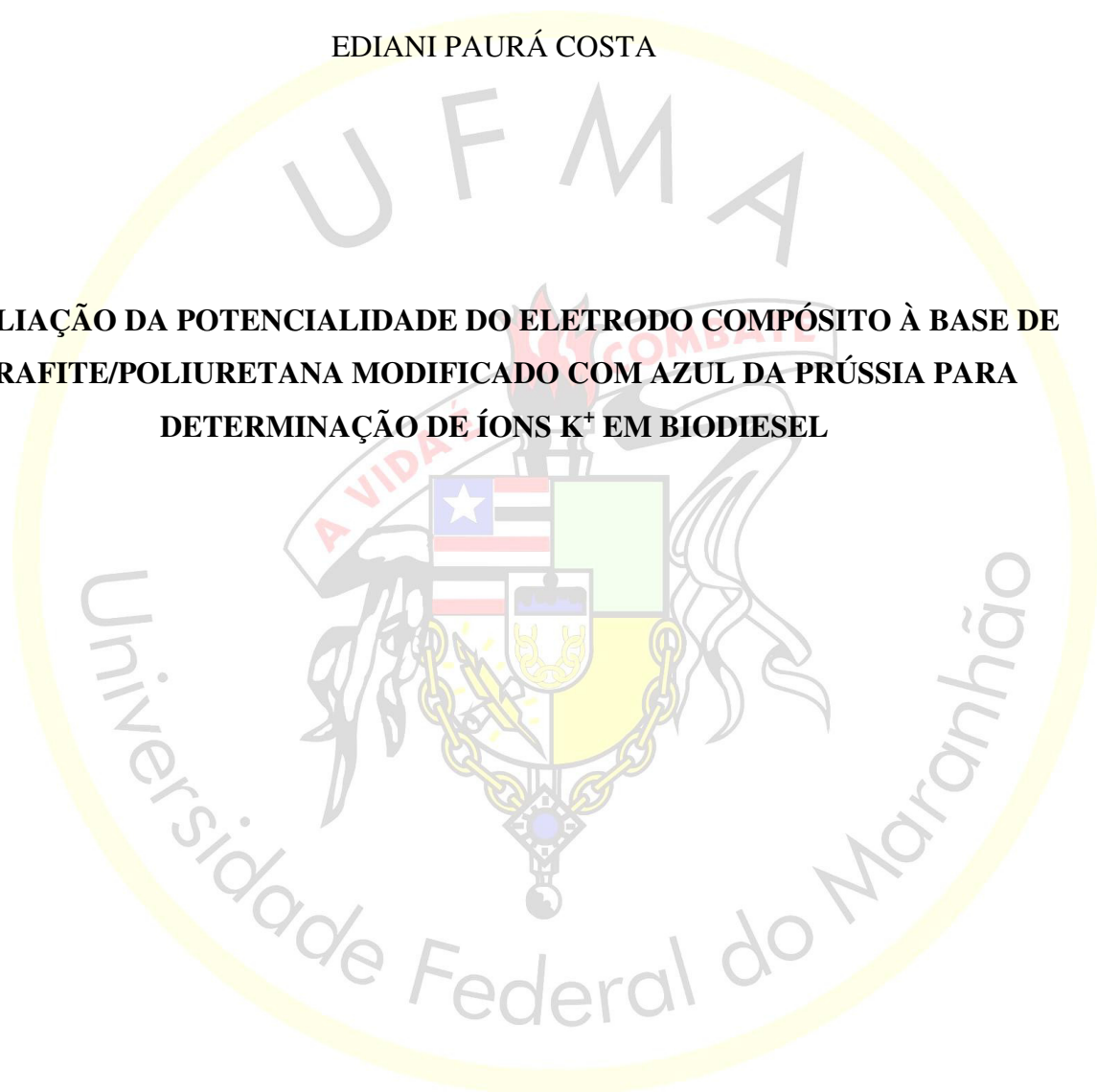


UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

EDIANI PAURÁ COSTA

**AVALIAÇÃO DA POTENCIALIDADE DO ELETRODO COMPÓSITO À BASE DE  
GRAFITE/POLIURETANA MODIFICADO COM AZUL DA PRÚSSIA PARA  
DETERMINAÇÃO DE ÍONS  $K^+$  EM BIODIESEL**



São Luís  
2018

EDIANI PAURÁ COSTA

**AVALIAÇÃO DA POTENCIALIDADE DO ELETRODO COMPÓSITO À BASE DE  
GRAFITE/POLIURETANA MODIFICADO COM AZUL DA PRÚSSIA PARA  
DETERMINAÇÃO DE ÍONS  $K^+$  EM BIODIESEL**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão, para obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Edmar Pereira Marques

São Luís

2018

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).  
Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

Paurá Costa, Ediani.

Avaliação da potencialidade do eletrodo compósito à base de grafite/poliuretana modificado com azul da Prússia para determinação de íons  $k^+$  em biodiesel / Ediani Paurá Costa. - 2018.

74 f.

Coorientador(a): Aldaléa Lopes Brandes Marques.

Orientador(a): Edmar Pereira Marques.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Química/ccet, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2018.

1. Azul da Prússia. 2. Biodiesel. 3. Eletrodo de grafite poliuretana. 4. Potássio. I. Lopes Brandes Marques, Aldaléa. II. Pereira Marques, Edmar. III. Título.

**Título: “Avaliação da potencialidade do eletrodo compósito à base de grafite/poliuretana modificado com azul da Prússia para determinação de íons  $k^+$  em biodiesel”**

Ediani Paurá Costa

Aprovada em: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Edmar Pereira Marques (Orientador - UFMA)

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Eliane Rodrigues de Sousa (IFMA)

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Lorena Carvalho Martiniano de Azevedo (UFMA)

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço ao meu grandioso, poderoso e maravilhoso Deus, pela minha existência, pela sua misericórdia e por todo cuidado, proteção e auxílio em todos os momentos da minha vida.

Agradeço a minha mãe Dulcelina, por me confortar nos momentos mais difíceis e por sempre acreditar que eu seria capaz de chegar a esse patamar. Ao meu pai João Pedro, pelo seu cuidado e carinho, aos meus irmãos Edson, Thiago e Hiago pelo companheirismo e momentos de descontração, e aos meus demais familiares que estiveram ao meu lado nesta caminhada rumo ao sucesso profissional.

Ao meu amado esposo Aldelino, por estar ao meu lado em todos os momentos da minha vida, ao meu filho do coração Alberth Eden pelo seu carinho e companheirismo, ao meu filho amado Heitor, que ainda no meu ventre enche meu coração de felicidade e está chegando para deixar minha vida mais completa.

Ao professor Edmar, pela orientação, dedicação e atenção a mim concedida em todas as etapas do desenvolvimento deste trabalho.

A minha querida professora Aldaléa, por ter me recebido de volta ao laboratório com muita disposição e carinho, e por ter compartilhado comigo seus conhecimentos.

A professora Cristina, pelo afeto e por estar sempre disposta a ajudar.

Aos professores Jaldyr, Lorena e Eliane por terem aceitado o convite para participarem da banca examinadora, contribuindo assim com seus conhecimentos.

Aos meus amigos do Laboratório LPQA que contribuíram e me ajudaram em vários aspectos durante esses dois anos de convivência: Cristina, Deracilde (Cindy), Leila, Gláucia, Suzy, Helmara, Helilma, Ana Paula, Ismael, Ribamar, Danielle, Saulo, Allef, Raquel, Bárbara, Brenda, Jeiza, Ilana, Pâmela e Raquel.

A todos os amigos que conheci durante o mestrado pelos momentos de conversa, troca de experiências e cumplicidade.

A Central Analítica de Química da UFMA, onde foram realizados os testes de Espectroscopia de Infravermelho;

Ao Prof. Dr. Alan da Silva de Menezes, da Central Analítica de Materiais - UFMA, pelas análises de Difração de Raios X;

A CNPQ por ter concedido a bolsa e pelo incentivo à pesquisa;

Também deixo meus sinceros agradecimentos a todas as pessoas não citadas, mas que contribuíram direta e/ou indiretamente para que este sonho se tornasse uma realidade.

**“Combati o bom combate, completei a carreira e  
guardei a fé”.**

**II Timóteo 4:7**

## RESUMO

Um eletrodo composto de grafite poliuretana (GPU) modificado com hexacianoferrato de ferro (FeHCF), também conhecido como azul da Prússia (*Prussian Blue* - PB), foi utilizado para a determinação de íons  $K^+$  em amostras de biodiesel. A superfície do eletrodo foi revestida com filme de PB por eletrodeposição após 50 ciclos voltamétricos com velocidade de varredura de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  num intervalo de potencial de -0,3 a 1,2 V. As medidas eletroquímicas foram realizadas em solução de tampão fosfato de potássio  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (pH 7,0). Os parâmetros experimentais utilizados na aplicação do método empregando a técnica voltametria de pulso diferencial foram otimizados obtendo as seguintes condições: potencial do depósito: 0,6 V, amplitude de pulso: 50 mV e velocidade de varredura de  $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . A interação do analito com o eletrodo de GPU/PB ocasionou um decréscimo linear no sinal da corrente, o qual permitiu extrair valores quantitativos para a concentração de potássio nas amostras de biodiesel de  $6,97 \times 10^{-5} \pm 1,95 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  para a amostra certificada interlaboratorial e  $9,29 \times 10^{-5} \pm 1,02 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  para a amostra laboratorial. Os resultados foram concordantes estatisticamente considerando o teste-t de *Student* para um nível de confiança de 95%. Os valores de CV foram menores que 25%, e o limite de detecção encontrado foi de  $2,95 \times 10^{-9}$  e  $2,20 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  para a amostra certificada e laboratorial respectivamente, mostrando a boa exatidão e sensibilidade do método proposto.

**Palavras-chave:** Eletrodo de grafite poliuretana, azul da Prússia, potássio, biodiesel.

## ABSTRACT

A composite electrode polyurethane graphite (GPU) modified with iron hexacyanoferrate (FeHCF), also known as Prussian Blue (PB), was used for the determination of  $K^+$  ions in biodiesel samples. The surface of the electrode was coated with PB film by electrodeposition after 50 voltammetric cycles with a scanning speed of  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  in a potential range of -0.3 to 1.2 V. As electrochemical measurements were performed in solution of potassium phosphate buffer  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (pH 7.0). The experimental parameters used in the application of the method using the differential pulse voltammetry technique were optimized by obtaining the following conditions: reservoir potential: 0.6 V, pulse amplitude: 50 mV and scanning speed of  $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . The interaction of the analyte with the GPU/PB electrode caused a linear decrease without current signal, which is allowed to extract quantitative values for the potassium concentration in the biodiesel samples of  $6.97 \times 10^{-5} \pm 1.95 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  for the interlaboratory test and  $9.29 \times 10^{-5} \pm 1.02 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  for the laboratory sample. The results were concordant statistically considering the Student's t-test for a confidence level of 95%. The CV values were lower than 25%, and the detection limit was  $2.95 \times 10^{-9}$  and  $2.20 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  for a certified and laboratory sample, respectively, showing a good accuracy and sensitivity of the proposed method.

**Keywords:** Polyurethane graphite electrode, Prussian blue, potassium, biodiesel.



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AAS – Espectrometria de Absorção Atômica (*Atomic Absorption Spectrometry*)
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- AIA – Ácido Indol Acético
- ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
- ASTM – Sociedade Americana de Testes e Materiais (*American Society for Testing and Materials*)
- ASV/SW – Voltametria de Redissolução Anódica no modo Onda Quadrada (*Anodic Redissolution Voltammetry / Square Wave*)
- AVC – Acidente Vascular Cerebral
- BHA – 3-terc-butil-4-hidroxianisol
- CEN – Comitê Europeu de Normalização (*Comité Européen de Normalisation*)
- CV – Coeficiente de Variação
- DPV – Voltametria de Pulso Diferencial (*Differential Pulse Voltammetry*)
- DRX – Difração de Raio X
- EN – Organização de Normas Europeia
- EQM – Eletrodo Quimicamente Modificado
- FAAS – Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (*Flame Atomic Absorption Spectrometry*)
- FAES – Espectrometria de Emissão Atômica com Chama (*Flame Atomic Emission Spectrometry*)
- FeHCF – Hexacianoferrato de Ferro
- FTIR – Espectroscopia de Infravermelho de Transformação de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)
- GPU – Compósito de Grafite Poliuretana
- HPLC – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
- ICPOES – Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*)
- ISO – Organização Internacional de Padronização (*International Organization for Standardization*)
- LAPQAP – Laboratório de Análise e Pesquisa em Química Analítica de Petróleo e Biocombustível
- LD – Limite de Detecção
- LPQA – Laboratório de Pesquisa em Química Analítica
- LQ – Limite de Quantificação

PB – Azul da Prússia (*Prussian Blue*)

PG – Verde de Berlim (*Prussian Green*)

pH – Potencial Hidrogeniônico

PU – Poliuretana

PW – Branco da Prússia (*Prussian White*)

TBHQ – terc-butilhidroquinona

TO – Óxido de Estanho

UV-VIS – Ultravioleta Visível

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Esquema da classificação para eletrodos compósitos aplicados na eletroanalítica.....	16
<b>Figura 2:</b> Representação da célula unitária da estrutura cristalina do azul da Prússia.....	20
<b>Figura 3:</b> Reação de transesterificação de triglicerídeos.....	24
<b>Figura 4:</b> Diagrama esquemático da célula eletroquímica.....	32
<b>Figura 5:</b> Representação esquemática da síntese do azul da Prússia – $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ .....	33
<b>Figura 6:</b> Ilustração das etapas para a preparação do eletrodo compósito de grafite poliuretana...34	
<b>Figura 7:</b> Espectros eletrônicos na região UV-Vis para o ferrocianeto de potássio – $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ , cloreto de ferro III – $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ , e azul da Prússia – $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ , ambos na concentração $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$ em meio aquoso.....	36
<b>Figura 8:</b> Espectros FTIR em pastilhas de KBr para o azul da Prússia – $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ .....	37
<b>Figura 9:</b> Difratoograma de raio X para o azul da Prússia – $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ .....	38
<b>Figura 10:</b> (A) Voltamograma cíclico do eletrodo de GPU em tampão fosfato de potássio $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ pH 7,0; (B) Voltamograma cíclico do eletrodo de GPU após 50 ciclos de varredura em solução de modificação contendo $5,0 \text{ ml}$ de $K_4Fe(CN)_6$ + $5,0 \text{ ml}$ de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ambas na concentração de $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ ; (C) Voltamograma cíclico do eletrodo GPU/PB em tampão fosfato de potássio $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ pH 7,0; $V = 50 \text{ mV. s}^{-1}$ ; $E_i = -0,3V$ ; $E_f = 1,2V$ .....	39
<b>Figura 11:</b> Voltamogramas cíclicos para o eletrodo de GPU/PB em diferentes concentrações de $K_4Fe(CN)_6 / FeCl_3 \cdot 6H_2O$ . $V = 50 \text{ mV. s}^{-1}$ ; $E_i = -0,3V$ ; $E_f = 1,2V$ .....	40
<b>Figura 12:</b> (A) Voltamogramas cíclicos obtidos durante a eletrodeposição do filme de PB sobre o eletrodo de GPU em solução de modificação contendo $5,0 \text{ ml}$ de $K_4Fe(CN)_6$ + $5,0 \text{ ml}$ de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ , ambas na concentração de $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ . (B) Gráfico das correntes de pico anódica (pico 1) e catódica (pico 4) versus o número de ciclos. $V = 50 \text{ mV. s}^{-1}$ ; $E_i = -0,3V$ ; $E_f = 1,2V$ .....	41
<b>Figura 13:</b> (A) Voltamogramas cíclicos do eletrodo de GPU/PB em solução de tampão fosfato $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ pH 7.0 na presença de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$ de KCl em diferentes velocidades de varredura ( $5 - 100 \text{ mV. s}^{-1}$ ). $E_i = -0,2V$ ; $E_f = 0,6 V$ . Figura inserida: velocidade de varredura em $20 \text{ mV. S}^{-1}$ (B) Gráfico das correntes de pico anódica e catódica versus a raiz quadrada da velocidade de varredura.....	42
<b>Figura 14:</b> Voltamogramas cíclicos para o eletrodo GPU/PB em diferentes eletrólitos suportes na presença de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$ de KCl. $V = 20 \text{ mV. s}^{-1}$ ; $E_i = -0,2V$ ; $E_f = 0,6 V$ .....	43

**Figura 15:** (A) Voltamogramas de pulso diferencial para eletrodo de GPU/PB em solução de tampão fosfato 0,1 mol. L<sup>-1</sup> pH 7,0 na presença de 1,0 x 10<sup>-4</sup> mol. L<sup>-1</sup> de KCl em diferentes pH's. E<sub>dep</sub> = 0,6 V; t<sub>pré</sub> = 120 s; Amp = 50 mV; V = 5mV. s<sup>-1</sup>. (B) Gráfico da corrente de pico catódica versus o pH.....45

**Figura 16:** Efeito dos parâmetros operacionais na corrente de pico catódica para determinação de K<sup>+</sup>. Os dados foram obtidos da resposta voltamétrica de uma concentração de KCl 1,0 x 10<sup>-4</sup> mol. L<sup>-1</sup> numa solução de tampão fosfato de potássio 0,1 mol. L<sup>-1</sup> (pH 7,0) usando o eletrodo de GPU/PB por DPV. (A) Potencial de deposição (E<sub>dep</sub>) = -0,2; -0,1; 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; e 0,6 V; (B) Amplitude de pulso (Amp) = 25, 50, 75, 100, 125 mV; t<sub>pré</sub> = 120 s; V = 5mV. s<sup>-1</sup>.....47

**Figura 17:** Efeito da velocidade de varredura na corrente de pico catódica para a determinação de K<sup>+</sup>. Os dados foram obtidos da resposta voltamétrica de uma concentração de KCl 1,0 x 10<sup>-4</sup> mol. L<sup>-1</sup> numa solução de tampão fosfato de potássio 0,1 mol. L<sup>-1</sup> (pH 7,0) usando o eletrodo de GPU/PB por DPV. E<sub>dep</sub> = 0,6 V; t<sub>pré</sub> = 120 s; Amp = 50 mV; V = 5, 10, 15, 20, 25 mV. s<sup>-1</sup>.....48

**Figura 18:** (A) Voltamogramas para determinação de K<sup>+</sup> em condições otimizadas por DPV. Os dados foram obtidos pela resposta voltamétrica das adições sucessivas de alíquotas (10, 40, 80, 110, 130, 150 µL) de KCl 1,0 x 10<sup>-2</sup> mol. L<sup>-1</sup> numa solução de 10,0 mL do tampão fosfato de potássio 0,1 mol. L<sup>-1</sup> (pH 7,0) usando o eletrodo de GPU/PB. E<sub>dep</sub> = 0,6 V; t<sub>pré</sub> = 120 s; Amp = 50 mV; V = 5 mV. s<sup>-1</sup>. (B) Curva analítica.....49

**Figura 19:** (A) Voltamogramas para determinação de K<sup>+</sup> em uma amostra interlaboratorial de biodiesel de soja e sebo por DPV. Os dados foram obtidos pela resposta voltamétrica das adições sucessivas de alíquotas (20, 60, 100, 120 µL) de KCl 1,0 x 10<sup>-2</sup> mol. L<sup>-1</sup> numa mistura de solução contendo de 8,0 mL do tampão fosfato de potássio 0,1 mol. L<sup>-1</sup> (pH 7,0) mais 2,0 mL da amostra de biodiesel diluída em meio alcoólico, usando o eletrodo de GPU/PB. E<sub>dep</sub> = 0,6 V; t<sub>pré</sub> = 120 s; Amp = 50 mV; V = 5 mV. s<sup>-1</sup>. (B) Curva analítica.....50

**Figura 20:** (A) Voltamogramas para determinação de K<sup>+</sup> em uma amostra laboratorial de biodiesel de babaçu por DPV. Os dados foram obtidos pela resposta voltamétrica das adições sucessivas de alíquotas (20, 60, 110, 160 µL) de KCl 1,0 x 10<sup>-2</sup> mol. L<sup>-1</sup> numa mistura de solução contendo 8,0 mL do tampão fosfato de potássio 0,1 mol. L<sup>-1</sup> (pH 7,0) mais 2,0 mL da amostra de biodiesel diluída em meio alcoólico, usando o eletrodo de GPU/PB. E<sub>dep</sub> = 0,6 V; t<sub>pré</sub> = 120 s; Amp = 50 mV; V = 5 mV. s<sup>-1</sup>. (B) Curva analítica.....51

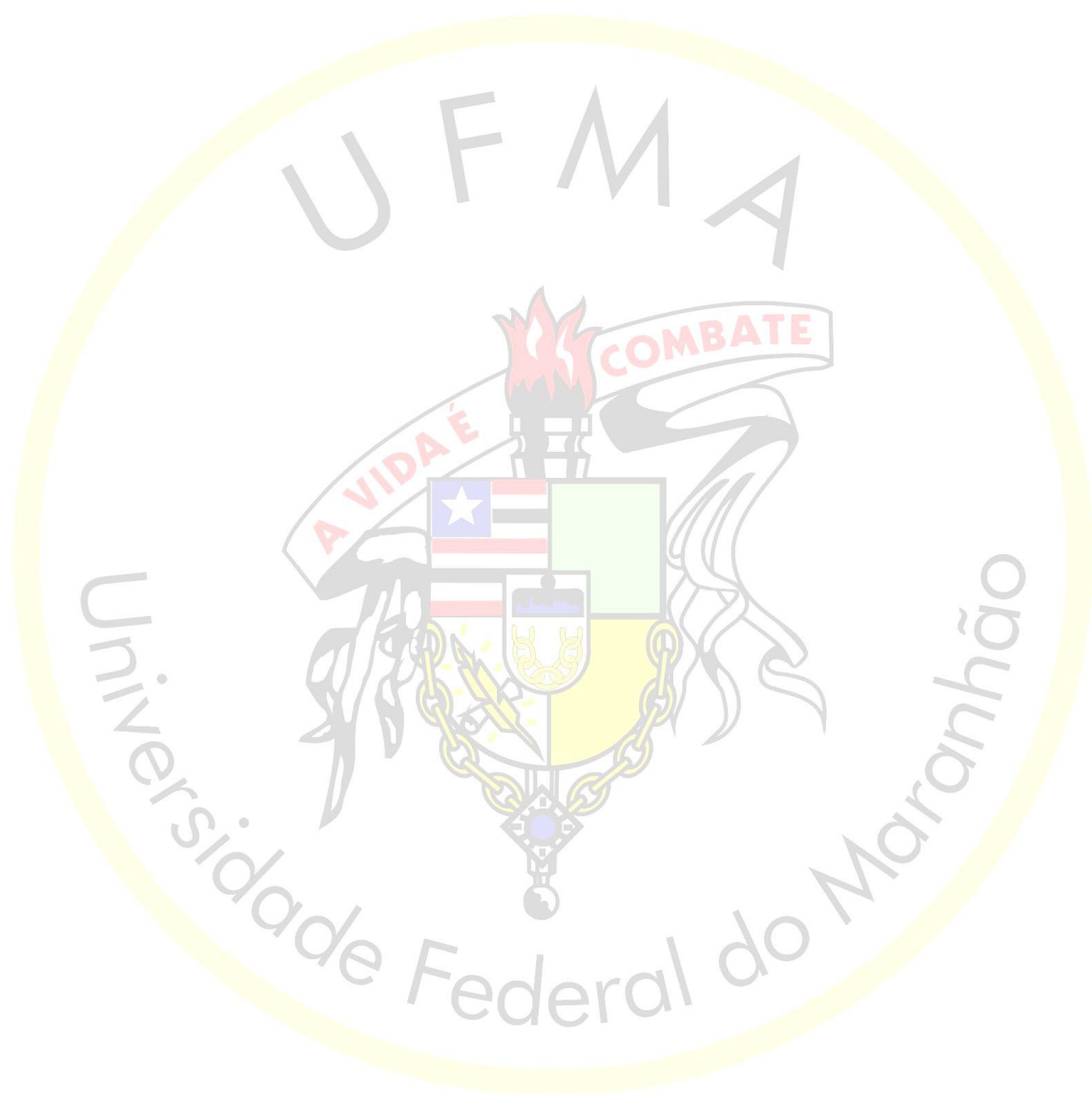
## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	13
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA</b> .....	15
<b>2.1 Sensores eletroquímicos</b> .....	15
2.1.1 Eletrodos compósitos.....	16
<b>2.2 Hexacianoferratos</b> .....	19
2.2.1 Azul da Prússia ( <i>Prussian Blue</i> , PB).....	20
<b>2.3 Biodiesel</b> .....	23
2.3.1 Metais traços presentes no biodiesel.....	26
<b>2.4 Métodos para determinação de íons metálicos e não metálicos em biodiesel</b> .....	27
<b>2.5 Métodos eletroanalíticos para determinação de potássio em biodiesel</b> .....	29
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	31
<b>3.1 Objetivo Geral</b> .....	31
<b>3.2 Objetivos Específicos</b> .....	31
<b>4. PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	32
<b>4.1 Instrumentação</b> .....	32
<b>4.2 Reagentes</b> .....	33
<b>4.3 Síntese do azul da Prússia – <math>Fe_4[Fe(CN)_6]_3</math></b> .....	33
<b>4.4 Preparo do eletrodo de GPU e modificação da superfície</b> .....	34
<b>4.5 Procedimento de análise</b> .....	35
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	36
<b>5.1 Caracterização física do azul da Prússia (PB)</b> .....	36
5.1.1 Espectroscopia na região do UV-Vis .....	36
5.1.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	37
5.1.3 Difração de raios X (DRX).....	37
<b>5.2 Características eletroquímicas do GPU/PB</b> .....	38

<b>5.3 Influência da concentração de <math>K_4Fe(CN)_6 / FeCl_3 \cdot 6H_2O</math></b> .....	<b>40</b>
<b>5.4 Influência do número de ciclos redox</b> .....	<b>41</b>
<b>5.5 Estudo da velocidade de varredura</b> .....	<b>42</b>
<b>5.6 Influência do eletrólito suporte</b> .....	<b>43</b>
<b>5.7 Estudo do PH</b> .....	<b>44</b>
<b>5.8 Otimização dos Parâmetros operacionais</b> .....	<b>46</b>
5.8.1 Potencial de depósito e Amplitude de pulso.....	46
5.8.2 Velocidade de varredura.....	47
<b>5.9 Resposta do eletrodo de GPU/PB para determinação de íons <math>K^+</math></b> .....	<b>49</b>
<b>5.10 Aplicação do procedimento proposto em amostras reais de biodiesel</b> .....	<b>50</b>
<b>6. CONCLUSÃO</b> .....	<b>54</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>55</b>

---

# INTRODUÇÃO



## 1. INTRODUÇÃO

O potássio em suas diversas formas tem aplicação direta em vários segmentos, como meio ambiente, medicina e em alimentos, o que o torna um alvo importante no controle de qualidade destes setores. Além disso, o hidróxido de potássio é um importante catalizador utilizado no processo de fabricação do biodiesel,<sup>1,2</sup> um combustível biodegradável que vem apresentando um potencial promissor no mundo inteiro como fonte estratégica de energia renovável em substituição ao óleo diesel e outros derivados do petróleo.

Entretanto, a presença de íons potássio no biodiesel que frequentemente resultam do processo de produção via catálise básica, podem causar sérios problemas nos motores automotivos, tais como, a formação de sabões insolúveis, e conseqüentemente a formação de depósitos nos filtros dos veículos, assim como o entupimento dos injetores, e fenômenos de corrosão do motor.<sup>3</sup>

A resolução número 45, de 25 de agosto de 2014, estabelecida pela Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, específica para alguns elementos como o K, Na, Mg, Ca, P e S um valor máximo de concentração que podem estar presente no biodiesel. E para a soma das concentrações de potássio e sódio, o limite máximo permitido é de 5 mg/kg.<sup>4</sup> Segundo as normas de números 15553, 15554, 15555 e 15556 da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT NBR e as normas 14108, 14109, 14538 da Organização de Normas Europeia – EN, as técnicas oficialmente empregadas para determinação destes elementos em biodiesel são a Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) e Espectrometria de Absorção Atômica (AAS).

Apesar das técnicas espectroscópicas serem qualitativas e quantitativas com baixos limites de detecção,<sup>5,6</sup> as mesmas demandam muita atenção e rigor nos procedimentos de análise necessitando de pessoas especializadas para sua manipulação, além de serem relativamente dispendiosa, pois seus equipamentos e instrumentos possuem um custo significativo. Aliado a esse fato, a determinação de espécies metálicas em combustíveis exige cuidados especiais no procedimento do preparo de amostras devido à alta complexidade de matriz.<sup>7</sup> No caso do biodiesel, o recomendado é a dissolução da amostra em xileno, porém este procedimento apresenta algumas desvantagens, dentre elas, a utilização de padrões organometálicos, que possuem um custo elevado e geralmente formam soluções de baixa estabilidade.<sup>8</sup>

Uma alternativa que vem sendo muito utilizada nos últimos anos para determinação de espécies em combustíveis e biocombustíveis são os métodos eletroquímicos<sup>9-13</sup> que apresentam uma instrumentação simples, custo relativamente baixo, e por não demandar exaustivo processo de pré-



tratamento na maioria das matrizes analisadas, inclusive em combustíveis. Contudo, o sucesso destes procedimentos tem sido atribuído a dispositivos chamados de sensores eletroquímicos modificados ou não, que possuem a capacidade de responderem a espécies químicas que podem ser oxidadas e/ou reduzidas produzindo um sinal elétrico, direta ou inversamente proporcional à concentração de tais espécies.<sup>14</sup>

O azul da Prússia (*Prussian Blue*, PB) ou hexacianoferrato de ferro (FeHCF), assim como outros análogos metálicos são excelentes materiais usados como suporte para a construção de sensores e biossensores,<sup>15-20</sup> devido apresentarem alta reversibilidade eletroquímica, seletividade ao transporte de íons, estabilidade e ampla atividade catalítica.<sup>21</sup> PB é de cor azul profundo no estado fundamental. Sob potencial aplicado, ele pode ser reduzido a um branco prussiano incolor, conhecido como branco da Prússia (*Prussian White*, PW).<sup>22</sup> A redução de PB para PW envolve a inserção de cátions da solução de contato, como mostra a equação 1:

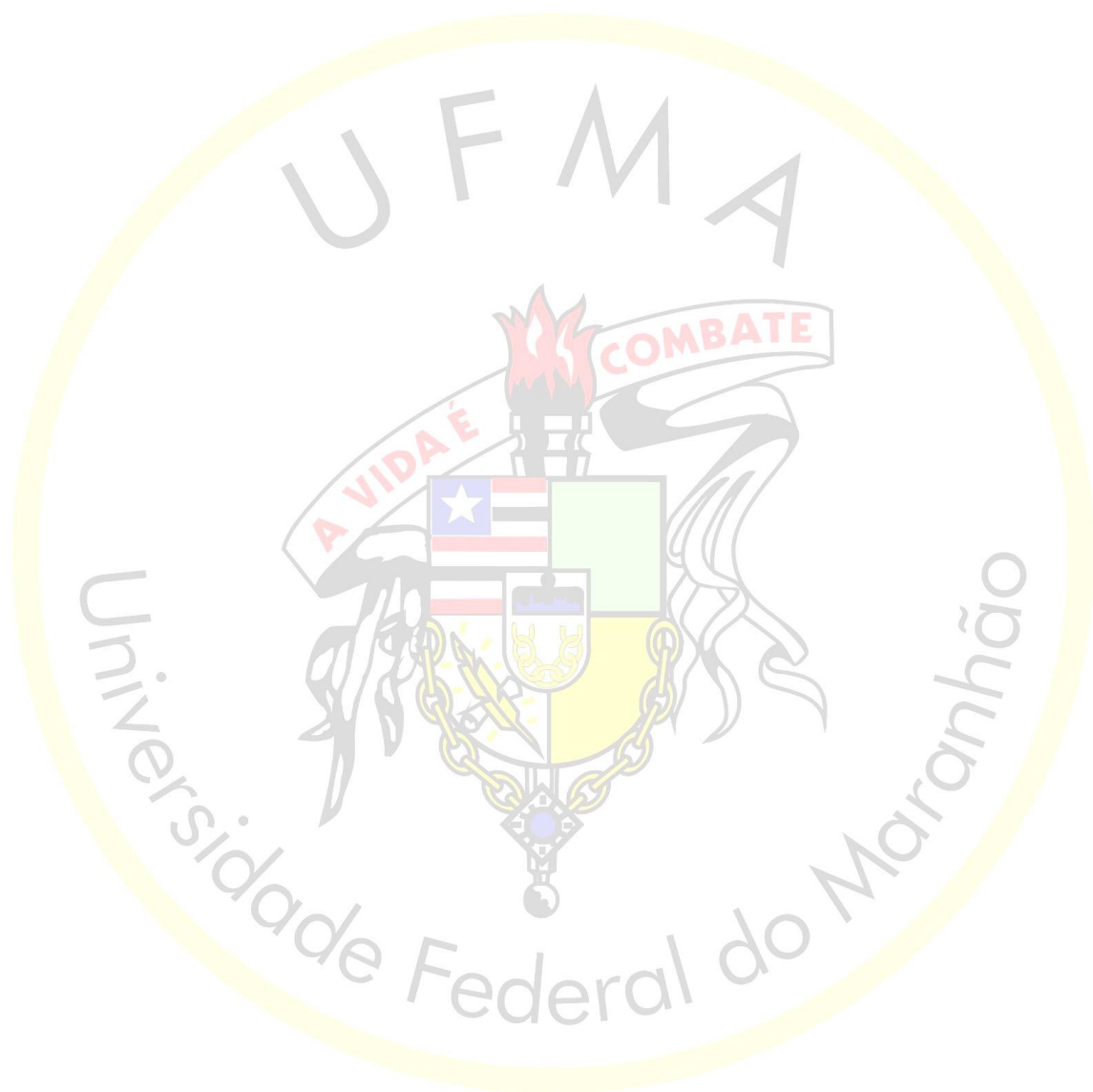


Onde  $\text{M}^+$  é o cátion na solução. Do ponto de vista da estrutura celular, PB possui uma rede cristalina cúbica de face centrada com célula unitária igual a 10,2 Å. O raio do canal formado pelos átomos é de tamanho reduzido, 1,51 Å capazes de acomodar apenas pequenas moléculas.<sup>23,24</sup> Sendo assim, filmes de azul da Prússia atuam como uma peneira molecular limitando o tamanho dos cátions que podem ser inseridos na sua estrutura durante o processo de redução. Espécies iônicas com raios hidrodinâmicos superiores a 1,51 Å não podem atravessar esses canais, pois dificultam os processos redox após alguns ciclos de varredura. No entanto, a atividade eletroquímica é favorecida na presença de íons  $\text{K}^+$  (1,25 Å).<sup>25,26</sup>

Mesmo considerando a existência de muitos trabalhos na literatura voltados para a determinação de potássio fazendo uso de filmes de hexacianoferrato de ferro,<sup>27-31</sup> poucas publicações são direcionadas para a matriz biodiesel. Portanto, no presente trabalho é proposto uma metodologia para quantificar íons  $\text{K}^+$  em amostra de biodiesel utilizando um eletrodo compósito a base de grafite/poliuretana (GPU) modificado com filme de azul da Prússia (PB).

---

# REVISÃO BIBLIOGRÁFICA



## 2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

### 2.1 Sensores eletroquímicos

Devido a sua simplicidade, a química eletroanalítica tem se revelado o ramo da química analítica com maior diversidade de técnicas disponíveis com inúmeras vantagens na determinação de compostos orgânicos, inorgânicos e organometálicos, nas mais variadas matrizes, com possibilidade de monitoramento do analito em solventes aquosos e não aquosos.<sup>32</sup>

Dentre suas aplicações, o desenvolvimento de sensores eletroquímicos é uma das classes de maior destaque entre os sensores químicos. Esses dispositivos são transdutores capazes de promover trocas de elétrons com espécies eletroativas presentes na interface eletrodo solução, quando potenciais adequados são a eles aplicados, resultando em correntes de oxidação ou redução proporcionais à concentração das espécies.<sup>33</sup>

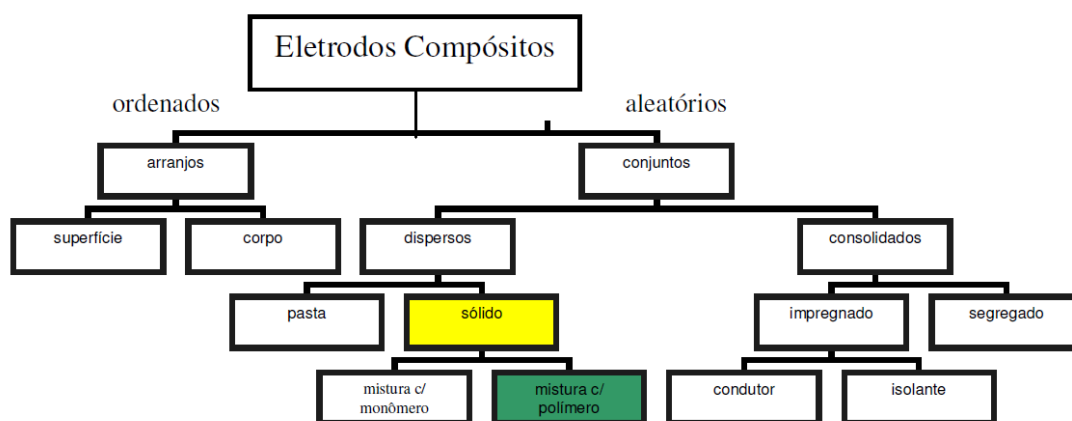
Nos últimos vinte anos, estes sensores eletroquímicos têm se destacado na química analítica por oferecer métodos rápidos, simples e econômicos aplicados na determinação de grande diversidade de analitos de interesse industrial, clínico, ambiental e farmacológico.<sup>32,34</sup> Um grande aliado tem sido a modificação da superfície dos eletrodos, pois em geral possibilita o aumento da sensibilidade, seletividade e do tempo de vida útil para a análise de diversos compostos nas mais variadas matrizes.<sup>35</sup>

Neste contexto, o uso de eletrodos compósitos baseados na fase condutora dispersa em matrizes poliméricas, tem levado a um importante avanço em análises eletroquímicas, principalmente aqueles em que atuam como sensores. Esse tipo de eletrodo pode ser amplamente utilizado em medidas voltamétricas e amperométricas devido às propriedades elétricas da grafite e também a facilidade no manuseio dos polímeros, apresentarem algumas vantagens quando comparados aos eletrodos clássicos, como ouro, platina e mercúrio, dentre elas: melhoria na relação sinal/ruído, com conseqüente ganho nos limites de detecção, elevada resistência mecânica e estabilidade em sistemas de fluxo, relativa simplicidade na preparação e renovação da superfície, possibilidade de incorporação de modificadores, baixo custo na preparação e relativa repetibilidade de área ativa.<sup>36,37</sup>

A facilidade de preparação desse tipo de material eletródico, permite preparar sensores de tamanhos e formas diferentes, além da possibilidade de incorporação de uma variedade de modificadores no corpo do eletrodo compósito e não somente na superfície.

### 2.1.1 Eletrodos compósitos

Tallman e Petersen<sup>38</sup> definiram um eletrodo compósito como um material consistindo de pelo menos uma fase condutora misturada a pelo menos uma fase isolante que tenha também a função de aglutinante, como as pastas de carbono e os compósitos sólidos. Também classificaram os eletrodos compósitos de acordo com a distribuição do material condutor e isolante dentro do compósito. Assim, as partículas condutoras e isolantes podem estar distribuídas de forma ordenada ou aleatória conforme apresentado na Figura 1.



**Figura 1.** Esquema da classificação para eletrodos compósitos aplicados na eletroanalítica

Fonte: Baseado em Tallman e Petersen<sup>38</sup>

Se a distribuição for ordenada, o componente condutor pode ficar confinado na superfície do componente isolante e vice-versa, ou o componente condutor ordenado atravessa o corpo do material, o que é mais raro. Os materiais compósitos classificados como *aleatórios* são mais numerosos, pois são mais facilmente preparados. Eles podem ser classificados como *dispersos* ou *consolidados*, de acordo com a distribuição do condutor sobre a matriz do compósito.

Compósitos *consolidados* são aqueles em que as partículas condutoras ocupam áreas específicas do material. Esses compósitos são chamados de *impregnados* quando são fabricados pela aglomeração de um condutor poroso com um isolante. Também podem ser feitos pela mistura de um condutor em pó com um polímero em pó, seguido de compressão para moldar a mistura, dessa forma são chamados de compósitos *segregados*, como grafite-polietileno, grafite-Teflon e grafite-PU. Compósitos *dispersos* são materiais em que as partículas estão aleatoriamente distribuídas pelo material, como em pastas de carbono e eletrodos sólidos.<sup>38</sup>

Um dos polímeros que vem sendo utilizado na confecção de eletrodos compósitos sólidos é a poliuretana (PU), que foi a utilizada nesse trabalho.

O eletrodo compósito de grafite e poliuretana (GPU) foi desenvolvido por Mendes a partir da mistura de pó de grafite e da resina de poliuretana de origem vegetal.<sup>36,39</sup> A composição de 60% de grafite e 40% em poliuretana foi considerada a mais adequada para as determinações eletroanalíticas por voltametria de pulso diferencial (DPV) e detecção amperométrica acoplada a análise por injeção em fluxo.

As principais vantagens do uso de compósitos preparados a partir de grafite e poliuretana de origem vegetal são: sustentabilidade ambiental por ser derivado de fonte renovável; processo de cura à temperatura ambiente; alta hidrofobicidade, que previne inchamento quando usada em meio aquoso; facilidade de renovação da superfície; possibilidade de incorporação de modificadores, por simples homogeneização; resistência a solventes orgânicos; facilidade de manuseio e moldagem, podendo ser usada em diferentes composições; redução de custo e independência tecnológica, por ser produzida no Brasil.<sup>37,40</sup>

A seguir, estão descritos alguns trabalhos que utilizam o eletrodo compósito de GPU como sensor amperométrico na determinação de princípios ativos em fármacos e em outros tipos de amostras com excelentes resultados.

O primeiro trabalho desenvolvido buscou estabelecer as condições de preparação do material compósito grafite-PU e realizar uma investigação geral de suas possíveis aplicações.<sup>36</sup> Mendes et al.<sup>37</sup> avaliaram a resposta voltamétrica do eletrodo compósito grafite/poliuretana por voltametria de pulso diferencial na determinação de hidroquinona em reveladores fotográficos. O limite de detecção (LD) de 66 nmol. L<sup>-1</sup> foi observado para hidroquinona dentro da faixa linear de 66 a 530 nmol. L<sup>-1</sup>. A determinação da hidroquinona em amostras de reveladores fotográficos mostrou uma concordância com os valores rotulados, dentro do nível de confiança de 95%, com um máximo de 2,0% de erro relativo, sendo que o coeficiente de recuperação variou entre 100,1% a 100,4%.

Este eletrodo também foi avaliado nas aplicações em fluxo para determinação de hidroquinona, paracetamol e atenolol, conforme os descritos a seguir.

Cervini et al.<sup>41</sup> avaliaram a performance do eletrodo compósito grafite-PU como detector amperométrico para análise em fluxo na determinação de hidroquinona em reveladores fotográficos. O LD obtido no intervalo de  $1,0 \times 10^{-4}$  a  $1,0 \times 10^{-2}$  mol. L<sup>-1</sup> foi de 100 μmol. L<sup>-1</sup>. Os resultados obtidos pelo eletrodo compósito estiveram de acordo com os obtidos pelo método de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC), dentro de um nível de confiança de 95%.

Cervini e Cavalheiro<sup>42</sup> utilizaram o eletrodo compósito grafite-PU como detector amperométrico para análise em fluxo na determinação de paracetamol em formulações farmacêuticas. Uma curva analítica foi obtida no intervalo de  $5,0 \times 10^{-5}$  mol. L<sup>-1</sup> a  $5,0 \times 10^{-3}$  mol. L<sup>-1</sup> com LD de 18,9 μmol. L<sup>-1</sup>. Os resultados estiveram de acordo com os obtidos pelo método HPLC, dentro de um nível de confiança de 95%.

Cervini e Cavalheiro<sup>43</sup> também avaliaram o eletrodo compósito grafite-PU como detector amperométrico para análise em fluxo na determinação do anti-hipertensivo atenolol em formulações farmacêuticas. Uma curva analítica foi observada no intervalo entre 0,2 e 3,0 mmol. L<sup>-1</sup> com LD de 18,1 mmol. L<sup>-1</sup>. Foram observadas somente interferências do propranolol e da furosemida, sendo possível a determinação do atenolol em comprimidos sem interferência de outros componentes da formulação farmacêutica. Os resultados concordaram com os obtidos pelo método HPLC, em um nível de confiança de 95%.

Várias aplicações foram desenvolvidas utilizando os eletrodos compósitos à base de grafite e poliuretana na determinação de fármacos em formulações farmacêuticas, em amostras ambientais e biológicas.

Calixto et al.<sup>44</sup> avaliaram o eletrodo compósito grafite-PU na determinação do antibiótico tetraciclina em amostras de água natural, por voltametria de pulso diferencial. O limite de detecção encontrado foi de 2,8 μmol. L<sup>-1</sup>, sem necessidade de renovação da superfície do eletrodo. Foram obtidas recuperações entre 92,6% e 100 %, após etapa de pré-concentração.

Semaan e colaboradores<sup>45</sup> estudaram o comportamento eletroquímico do diurético furosemida em tampão acetato utilizando o eletrodo compósito de grafite-PU. Foi observado que não há adsorção de espécies na superfície do eletrodo durante o processo eletródico. A técnica utilizada para a análise das amostras foi a voltametria de pulso diferencial, e o limite de detecção obtido foi de  $1,5 \times 10^{-7}$  mol. L<sup>-1</sup>.

Toledo e colaboradores<sup>46</sup> determinaram imipramina em amostras de fármacos por voltametria de onda quadrada utilizando um eletrodo compósito de grafite-PU. Foram obtidos limites de detecção e de quantificação de  $4,6 \times 10^{-9}$  e  $3,0 \times 10^{-7}$  mol. L<sup>-1</sup> respectivamente, e valores de recuperação de  $97,60\% \pm 0,90\%$ .

Toledo e Vaz<sup>47</sup> determinaram Ácido Indol Acético (AIA) e obtiveram limites de detecção e de quantificação de 26,0 μg. L<sup>-1</sup> e 0,2 mg. L<sup>-1</sup>, respectivamente. A metodologia eletroanalítica desenvolvida foi utilizada para a determinação do AIA em amostras de solo com valores de recuperação de  $95,10 \pm 2,70\%$ .

Também foi investigada a possibilidade de inserir modificadores na matriz do compósito visando aumentar a seletividade e sensibilidade dos eletrodos obtidos quando aplicados em amostras de biocombustíveis.

Entre alguns trabalhos, pode-se citar o eletrodo compósito grafite-PU modificado com sílica 2-benzotiazoletiol organofuncionalizada para a determinação de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em amostras de etanol combustível. Após 20 min de tempo de acumulação, uma região linear foi obtida entre 0,1-1,2  $\mu\text{mol. L}^{-1}$  com LD igual a  $3,9 \times 10^{-8} \text{ mol. L}^{-1}$ .<sup>48</sup>

Neto et al.<sup>49</sup> avaliaram o desenvolvimento do eletrodo compósito de GPU modificado com Ni/SBA-15 na determinação de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em etanol combustível. O estudo foi realizado por Voltametria de Redissolução Anódica no modo onda quadrada (ASV/SW), utilizando o método de adição padrão, onde foi detectado um valor médio de  $6,07 \times 10^{-8} \text{ mol. L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$  na amostra de etanol analisada. A exatidão foi determinada através de testes de recuperação apresentando um valor de 91%.

Albuquerque<sup>50</sup> utilizou um eletrodo compósito de GPU/SBA-15 modificado com filme de bismuto para determinação de  $\text{Cu}^{2+}$  em biocombustíveis, após a eliminação da interferência do  $\text{Bi}^{3+}$ . Os limites de detecção obtidos para as amostras de etanol combustível, biodiesel de óleo de soja e biodiesel de sebo foram respectivamente  $4,90 \times 10^{-8} \text{ mol. L}^{-1}$ ;  $5,60 \times 10^{-8} \text{ mol. L}^{-1}$  e  $1,79 \times 10^{-8} \text{ mol. L}^{-1}$ . Foram obtidos valores de recuperações de 85,6% a 97,05%, com precisão expressa pelo coeficiente de variação entre 10% e 18%.

Oliveira<sup>51</sup> investigou o comportamento do eletrodo de GPU modificado com SBA-15 na determinação de antioxidantes em amostra de biodiesel, por voltametria de pulso diferencial. O método proposto apresentou limite de detecção para o antioxidante BHA de  $1,0 \times 10^{-5}$  e para o TBHQ de  $7,76 \times 10^{-6}$ . Após etapa de pré-concentração foram obtidas recuperações de 102,5% e 98,97 % para TBHQ E BHA respectivamente.

De forma geral, pode-se concluir que o compósito GPU proposto como material de eletrodo apresenta versatilidade tanto pela sua ampla faixa de pH de trabalho, como também pela sua larga janela de potencial, além da possibilidade de modificação da superfície, ou mesmo preparação com diferentes formas e tamanhos, o que gera alterações diretas e proporcionais em sensibilidade.

## 2.2 Hexacianoferratos

Os hexacianoferratos de metal são compostos de valência mista que contem íons em mais de um estado de oxidação formal em uma mesma unidade molecular. Eles apresentam fórmula geral

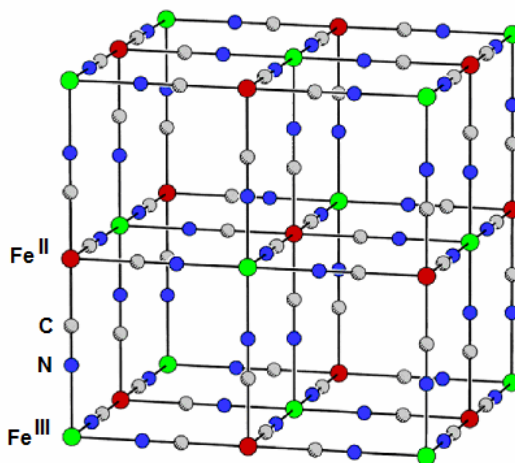
$M^A T[M^B(CN)_6]_v \cdot H_2O$ , onde  $M^A$  e  $M^B$  são metais de transição com diferentes números de oxidação.<sup>52</sup>

Os complexos com ferro apresentam vários estados de oxidação do ferro em seus óxidos e são utilizados em pinturas de vasos por se obter os pigmentos preto, vermelho e azul da Prússia.

Os complexos de valência mista contendo pontes do tipo ciano (CN) vêm chamando muito atenção nos últimos anos, devido principalmente às suas propriedades estrutural, redox e espectroscópica particulares. O composto mais conhecido e estudado desta classe é o hexacianoferrato de ferro –  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ , mais conhecido como azul da Prússia.<sup>53</sup>

### 2.2.1 Azul da Prússia (*Prussian Blue*, PB)

Os primeiros estudos a respeito da estrutura cristalina e composição química do azul da Prússia com base nos padrões de difração de raios X (DRX) revelaram uma estrutura básica, constituída por íons férricos ( $Fe^{3+}$ ) e ferrosos ( $Fe^{2+}$ ), intercalando-se em uma rede cristalina cúbica de face centrada por meio de ligantes cianetos ( $C \equiv N$ ) em ponte.<sup>54,55</sup> Assim, cada sítio  $Fe^{2+}$  coordena-se octaédricamente por seis unidades  $-CN$  e cada sítio  $Fe^{3+}$  se liga a seis unidades  $-NC$  conforme a representação esquemática de sua célula unitária presente na Figura 2.<sup>24,56</sup> Além disso, a estrutura permite interações magnéticas entre os íons  $Fe^{3+}$  ao longo das ligações  $Fe^{3+}-NC-Fe^{2+}-CN-Fe^{3+}$  com dimensões na ordem de  $10,2 \text{ \AA}$ .



**Figura 2.** Representação da célula unitária da estrutura cristalina do azul da Prússia

Fonte: Baseado em Buser et al.<sup>24</sup>

Estas primeiras investigações ainda propuseram duas estruturas com diferentes estequiometrias para o azul da Prússia, uma forma “solúvel” de fórmula  $A^I Fe^{III}[Fe^{II}(CN)_6] \cdot xH_2O$  (A



=  $K^+$  ou  $NH_4^+$ ) e outra “insolúvel” cuja fórmula molecular é  $Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot yH_2O$ . Os termos “solúvel” e “insolúvel” se referem à possibilidade do composto em peptizar, ou seja, ocorre quando se tem o contato entre um coloide e uma fase dispersante.<sup>55</sup>

Na forma “solúvel”, os íons  $K^+$  ou íons de raios hidrodinâmicos semelhantes ocupam as cavidades dos sítios intersticiais, ao passo que na estrutura “insolúvel” o excesso de íons  $Fe^{3+}$  substituem os íons potássio nessas vacâncias intersticiais. Portanto, esta classificação não possui nenhuma conotação de solubilidade, pois ambas as estruturas são insolúveis com semelhaça na constante do produto de solubilidade, que é muito baixo ( $\sim K_{ps} = 10^{-40}$ ).<sup>57</sup>

A partir do trabalho desenvolvido por Neff,<sup>57</sup> fazendo o uso de eletrodos modificados com azul da Prússia, vários outros estudos com o filme fino deste complexo inorgânico vêm sendo realizados por diversos grupos de pesquisa.

Vilas-Boas et al.<sup>58</sup> utilizaram um eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de azul da Prússia para a determinação amperométrica de ácido ascórbico em um sistema de análise por injeção em fluxo. Os resultados obtidos com este sensor foram bastante positivos em termos de sensibilidade, estabilidade e reprodutibilidade. A curva analítica para o ácido ascórbico foi linear no intervalo de  $5,0 \times 10^{-6}$  e  $1,0 \times 10^{-3}$  mol.  $L^{-1}$  com um limite de detecção de  $2,5 \times 10^{-6}$  mol.  $L^{-1}$ .

Karyakin et al.<sup>59</sup> estudou a otimização da modificação de um eletrodo de carbono vítreo com filme de azul da Prússia e observou que o EQM apresentou alta seletividade para redução de  $H_2O_2$  na presença de oxigênio.

Oliveira et al.<sup>60</sup> utilizaram um eletrodo de platina modificado com PB e observaram que o mesmo funciona como um sensor voltamétrico eficaz na determinação de íons persulfato em produtos comerciais para cabelo. A faixa linear de concentração para determinação do persulfato variou entre  $5,0 \times 10^{-1}$  a  $3,0 \times 10^{-1}$  mol.  $L^{-1}$ , onde houve uma excelente correlação entre o método proposto (eletroquímico) e o método tradicional de análise.

De Oliveira et al.<sup>19</sup> utilizaram um eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de azul da Prússia para a determinação amperométrica de persulfato em um sistema de análise por injeção em fluxo. Foi utilizado cloreto de potássio  $0,1$  mol.  $L^{-1}$  como solução transportadora a um fluxo de  $4,0$  mL.  $min^{-1}$ . O limite de detecção foi de  $9,0 \times 10^{-5}$  mol.  $L^{-1}$  e a sensibilidade calculada foi de  $3,6 \times 10^3$   $\mu A L mol^{-1}$ .

Nos últimos anos, o uso de eletrodos seletivos de íons com alta sensibilidade, modificados com filme de azul da Prússia e direcionados para a detecção de íons  $K^+$  foram demonstrados com sucesso por meio de métodos potenciométricos e voltamétricos.

Ang e Li<sup>27</sup> avaliaram a potencialidade de um sensor voltamétrico para a determinação simultânea de K<sup>+</sup> e Na<sup>+</sup> utilizando um eletrodo de grafite modificado com PB. O estudo foi realizado por voltametria cíclica, utilizando o método de adição padrão simultânea para os dois metais em estudo. Análises em triplicatas revelaram concentrações de 25,1 ± 0,2 mM para K<sup>+</sup> e 34,9 ± 0,8 mM para Na<sup>+</sup>. O limite de detecção obtido para K<sup>+</sup> foi de 0,6, 9,2 e 12 mM na presença de 1,50 e 100 mM de Na<sup>+</sup> e de 0,6, 17 e 21 mM para Na<sup>+</sup> na presença de 1,50 e 100 mM de K<sup>+</sup>. Os resultados indicaram que o método é provavelmente aplicável em análises de saliva e urina humana, onde a determinação simultânea de K<sup>+</sup> e Na<sup>+</sup> é útil e relevante para investigar condições fisiológicas como hipertensão e síndrome de Down, além de terapia orientadora na reabilitação do AVC e síndrome nefrótica.

Ang et al.<sup>28</sup> utilizaram um sensor de nanotubos de azul da Prússia para detecção dupla de Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup>, via interação seletiva entre íons K<sup>+</sup> e inibição competitiva por íons Na<sup>+</sup>, em amostras de saliva artificial. O método proposto revelou concentrações de Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> de 9 ± 1 mM e 23,1 ± 0,7 mM, respectivamente. A amostra foi investigada por ICP-OES e foi detectado concentrações de 9 ± 1 mM para Na<sup>+</sup> e de 22 ± 2 mM para K<sup>+</sup>. Um teste *t* realizado com 95% de confiança confirmou que os níveis médios de Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> determinados por ambos os métodos não eram significativamente diferentes, indicando que a metodologia proposta foi eficiente para a medição não invasiva de íons sódio e potássio.

Nguyen et al.<sup>29</sup> utilizaram um sensor para determinação de íons K<sup>+</sup> modificado com filme de PB por deposição eletroquímica dentro dos nanocanais de uma membrana revestida com metal poroso. O sensor exibiu excelente estabilidade proporcionando potenciais de pico reproduzíveis com até 500 ciclos de medição, limite de detecção muito baixo de 2,0 × 10<sup>-8</sup> M e faixas lineares logarítmicas extremamente amplas entre 5,0 × 10<sup>-8</sup> - 7,0 × 10<sup>-4</sup> M e 7,0 × 10<sup>-4</sup> - 1,0 M. Foram observadas interferências insignificantes na presença de Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e Ca<sup>2+</sup> e um rápido tempo de análise de 30 s foi facilmente alcançado.

Ho e Lin<sup>30</sup> estudaram um novo método para detectar íons potássio em soluções aquosas utilizando um eletrodo de óxido de estanho (TO) modificado com filme de azul da Prússia por meio da eletrodeposição-galvanostática. Os experimentos foram realizados em um espectrofotômetro UV-VIS em combinação com um potenciostato. A concentração de potássio foi registrada por meio das mudanças *in situ* da absorvência da película fina de PB sob tensões aplicadas ao eletrodo em soluções que continham várias concentrações de íons K<sup>+</sup>. O limite de detecção foi alcançado para concentrações muito baixas de K<sup>+</sup> na solução, ou quando aplicado uma força motriz muito alta.

Krishnan e colaboradores<sup>31</sup> utilizaram membranas heterogêneas e filmes finos de azul da Prússia para fabricação de eletrodos seletivos para íons potássio. Os eletrodos de membrana foram baseados na mistura de PB com películas de suporte poliméricas, tais como poliestireno e epóxi. Uma célula reversível, sem junção líquida, foi formada com eletrodos prussianos de Ag/AgCl que serviu como um meio para determinar um valor preciso para o potencial de redução padrão do azul da Prússia, que foi de 0,238 V vs. Ag/AgCl a 25 °C.

Existem ainda na literatura vários outros trabalhos que fazem uso de eletrodos modificados com hexacianoferratos substituídos com outros metais, tais como, Ru,<sup>15</sup> Ni,<sup>16</sup> Co,<sup>17</sup> Cu<sup>18</sup> e Cr,<sup>20</sup> empregados na determinação de espécies orgânicas e inorgânicas nas mais variadas matrizes.

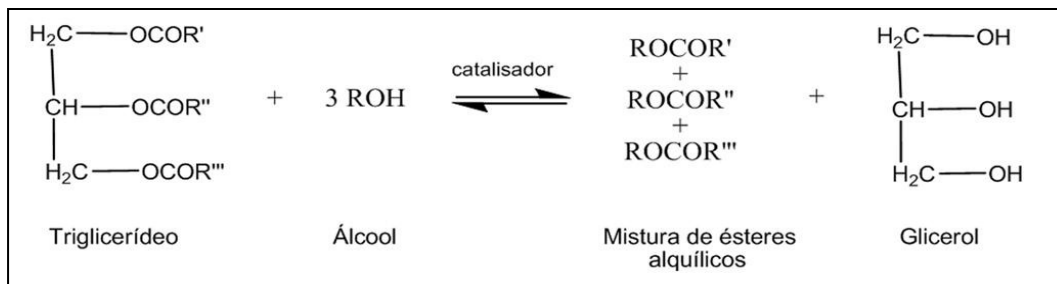
## 2.3 Biodiesel

As pesquisas relacionadas ao biodiesel se intensificaram nos últimos anos, por se tratar de um biocombustível para uso em motores de combustão interna, capaz de substituir parcial ou totalmente o óleo diesel derivado de petróleo, apresentando ainda vantagens ambientais, por ser oriundo de fontes renováveis, biodegradável, atóxico, além de emitir menor índice de particulados, reduzindo assim a emissão de gases que contribuem para o aumento do efeito estufa.<sup>61</sup>

A sua utilização é cada vez maior em muitos países, podendo ser usado puro ou misturado ao diesel em diversas proporções. A mistura de 2% de biodiesel ao diesel de petróleo é chamada de B2 e assim sucessivamente, até o biodiesel puro, denominado B100.<sup>62</sup>

Existem outras vantagens em se tratando da utilização do biodiesel como combustível em motores ciclodiesel automotivos, das quais podemos destacar a disponibilidade imediata, excelente lubricidade, e maior eficiência na combustão, reduzindo significativamente as emissões de CO<sub>2</sub> na atmosfera, além de possuir um alto ponto de fulgor, conferindo ao biodiesel manuseio e armazenamento mais seguros.<sup>63</sup>

Este biocombustível pode ser obtido por diferentes processos, tais como o craqueamento,<sup>64</sup> a esterificação,<sup>65</sup> ou pela transesterificação.<sup>66</sup> O método mais comum é a transesterificação (figura 3) de óleos vegetais ou gorduras animais, chamados de triglicerídeos, que reagem com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) na presença de um catalisador (ácido, básico ou enzimático) obtendo-se o biodiesel como produto principal e o glicerol como subproduto.<sup>67</sup>



**Figura 3:** Reação de transesterificação de triglicerídeos

Fonte: Baseado em Lôbo et al.<sup>8</sup>

Os catalisadores mais empregados são os catalisadores homogêneos alcalinos, por serem mais eficientes, promovendo altos rendimentos. Dentre estes, os alcóxidos são mais ativos, resultando em rendimentos superiores a 98% na reação de transesterificação, no entanto são mais sensíveis à presença de água, já os hidróxidos de sódio e de potássio, embora menos ativos, apresentam menor custo, promovem rendimentos satisfatórios e têm sido amplamente utilizados.<sup>8</sup>

Em se tratando da matéria prima utilizada para a produção de biodiesel, ela pode ser classificada em quatro grupos: óleos vegetais (óleos comestíveis ou não comestíveis), gorduras animais, óleo de cozinha usado, e microalgas.

O Brasil apresenta um elevado potencial para a produção de biodiesel, devido à sua grande extensão territorial com áreas produtivas e a existência de diversas oleaginosas como opções de matérias-primas, proporcionado pela variedade de clima e solo.<sup>68</sup> Algumas fontes para extração de óleo vegetal que podem ser utilizadas: baba de mamona, polpa do dendê, amêndoa do coco de dendê, amêndoa do coco de babaçu, semente de girassol, amêndoa do coco da praia, caroço de algodão, grão de amendoim, semente de canola, semente de maracujá, polpa de abacate, caroço de oiticica, semente de linhaça, semente de tomate e de nabo forrageiro. Entre as gorduras animais, destacam-se o sebo bovino, os óleos de peixes, o óleo de mocotó, a banha de porco, entre outros, que são exemplos de gordura animal com potencial para produção de biodiesel.<sup>69</sup> Os óleos e gorduras residuais, resultantes de processamento doméstico, comercial e industrial também podem ser utilizados como matéria-prima,<sup>70</sup> assim como as microalgas que são extremamente ricas em lipídeos, os quais podem ser convertidos em ésteres metílicos de ácidos graxos para produção de biocombustível.<sup>71</sup>

Difícilmente as reações químicas conseguem ser completas, incluindo a reação de transesterificação, onde normalmente os produtos da reação, no caso os ésteres alquílicos encontram-se contaminados com outros componentes. Esses componentes podem ser os

triacilgliceróis que não reagiram, álcool, catalisador, mono e diacilgliceróis, glicerol, fósforo, potássio, sódio, cálcio, magnésio, entre outros. Todos os ácidos graxos livres que estiverem presentes no meio reacional reagirão com o catalisador alcalino formando sabões.<sup>72</sup> Estes sabões e alguns resíduos do catalisador são removidos durante o processo de lavagem, portanto a presença dos principais contaminantes inorgânicos esta relacionada com a eficácia da lavagem.

Uma alta pureza do biodiesel é imprescindível, pois os contaminantes presentes no produto final podem deteriorar o combustível, depositarem-se no motor e obstruir o filtro. Para garantir a peculiaridade do biodiesel é necessário estabelecer padrões de qualidade, objetivando fixar teores limites dos contaminantes que não venham prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho, a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio. Devem ser monitoradas também possíveis degradações do produto durante o processo de estocagem.<sup>8</sup>

No Brasil, a determinação das características de especificação do biodiesel, é feita mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) descritas na Resolução Nº 45 de 2014 estabelecida pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Este órgão tem a atribuição de regular e fiscalizar as atividades relativas à produção, controle de qualidade, distribuição, revenda e comercialização do biodiesel e da mistura óleo diesel-biodiesel – BX. Outras agências regulamentadoras importantes no cenário mundial que certificam o padrão de qualidade deste biocombustível são *American Society for Testing and Materials* (ASTM), a *International Organization for Standardization* (ISO) e o *Comité Européen de Normalisation* (CEN) e são geralmente usados como referência ou base para outros padrões.<sup>73</sup>

As análises e ensaios realizados para a caracterização do biodiesel podem ser divididos em dois grupos:<sup>74</sup>

I) Ensaios como viscosidade, ponto de fulgor e massa específica que são empregados para a caracterização físico-química do combustível e que também são aplicados ao óleo diesel mineral;

II) Análises que avaliam o grau de pureza do biodiesel e a presença de contaminantes.

Dentre os vários parâmetros para avaliar a qualidade do biodiesel, aquele que determina a quantidade de metais traços permitida neste biocombustível é de extrema importância, uma vez que a presença de íons de elementos metálicos não só em biodiesel, mas em qualquer tipo de combustível pode promover a decomposição do mesmo, corrosão e/ou entupimentos das partes do motor, além de causar risco à saúde humana e ao meio ambiente.

### 2.3.1 Metais traços presentes no biodiesel

Alguns íons metálicos são introduzidos no biodiesel durante o processo de produção, contaminação, armazenamento, ou podem vir originalmente da matéria - prima utilizada na síntese,<sup>8</sup> como podem ser adicionados para melhorar as características dos biocombustíveis.<sup>73</sup> Entretanto, a presença de metais traços no biodiesel é normalmente indesejável, pelo fato de estarem provavelmente relacionados com a decomposição e o baixo desempenho do combustível, levando à corrosão do motor e formação de precipitados.<sup>75</sup>

A determinação desses elementos é, portanto, um assunto de grande interesse, tanto pela relevância ambiental, pelo fato de que as emissões veiculares são consideradas uma das fontes mais comuns de metais traços no meio ambiente, como também pela reatividade desses elementos está ligada à qualidade dos bicombustíveis.

Dentre as especificações exigidas pela Resolução ANP Nº 45/2014 voltada para qualidade do biodiesel, encontra-se o controle apenas dos elementos não metálicos P e S e dos metais Na, K, Ca e Mg. Entretanto, já é bastante aceito que a presença de metais de transição e outros metais pesados podem afetar seriamente a qualidade dos biocombustíveis, principalmente, devido ao fato de que estes metais podem catalisar reações de oxidação no biodiesel, comprometendo sua qualidade e o bom funcionamento dos motores automotivos.<sup>75</sup>

Na literatura, a concentração de metais alcalinos, tais como Na e K, e alcalinos terrosos como Ca e Mg, normalmente encontrada em diferentes amostras de biodiesel, é da ordem de mg. kg<sup>-1</sup>;<sup>76,77</sup> as concentrações de P e S encontram-se nessa mesma ordem, podendo variar em função da qualidade da matéria-prima utilizada.<sup>78,79</sup> No entanto, metais como Cu, Fe, Al, Mn, Ni, V, Cd e Pd estão presentes na ordem de µg. kg<sup>-1</sup>.<sup>75,80,81</sup>

Do ponto de vista analítico, para Edlund et al.<sup>82</sup> é necessário monitorar íons de Cu, Fe e P, devido a capacidade de afetarem o comportamento do combustível e por facilitarem a formação de compostos indesejáveis sobre o motor.

Segundo Mittelbach e Schober<sup>83</sup> íons de Cu, Pb e Zn, podem catalisar a oxidação do biodiesel, gerando resíduos (sedimentos). A transição do diesel convencional para misturas de biodiesel poderá levar a um grande aumento nos sedimentos que podem se ligar aos filtros dos combustíveis nos veículos. Desta forma, as partes do sistema devem ser adequadamente selecionadas para serem compatíveis com o biodiesel.

Elementos metálicos, tais como Pb e V são altamente ativos como catalisadores tóxicos, até mesmo em baixas concentrações, e com o aumento do uso de catalisadores nos motores a diesel, a necessidade de monitorá-los é muito importante. Compostos organometálicos contendo elementos,

tais como o Si, utilizado como agentes antiespumantes; Mn, que melhoram a combustão, são usados como aditivos em motores marítimos; Cr, Fe e Ni também são adicionados ao combustível com o objetivo de melhorar suas características físicas e o processo de combustão. Assim, estes íons metálicos precisam ser monitorados para garantir a dosagem correta.<sup>84</sup>

No caso dos íons cálcio e magnésio, os mesmos podem ser introduzidos no biodiesel durante a etapa de purificação através da lavagem com água dura. A presença destes íons pode levar à formação de sabões insolúveis, dando origem a incrustações, o que pode prejudicar o funcionamento do motor. Eles também podem ser introduzidos através do uso de agentes secantes, tais como o sulfato de magnésio e/ou óxido de cálcio.<sup>85</sup>

Neste trabalho, será estudado o íon K, utilizando procedimentos eletroanalíticos para sua determinação em nível de traços em biodiesel, uma vez que catalisadores alcalinos, tais como hidróxido e metóxido de sódio e potássio são comumente utilizados na preparação comercial de biodiesel, de modo que os íons Na e K podem estar contidos na mistura dos ésteres alquílicos devido à purificação insuficiente do produto final. Estes íons podem estar presentes como sólidos abrasivos ou sabões solúveis, podendo contribuir para o desgaste das peças que compõem o motor e/ou na formação de depósitos nos filtros dos veículos.<sup>77</sup>

Portanto, levando-se em consideração os danos previamente citados que tais metais causam no biodiesel, o desenvolvimento de metodologias de rotina para quantificação de íons de elementos metálicos em amostras de biodiesel é de fundamental importância, tanto no aspecto econômico, quanto ambiental.

## **2.4 Métodos para determinação de íons metálicos e não metálicos em biodiesel**

De acordo com uma revisão na literatura, os métodos espectrométricos (de emissão ou absorção) são os majoritários para análise de diversos elementos metálicos e/ou não metálicos em biodiesel.

Edlund e colaboradores<sup>82</sup> determinaram sódio, potássio, magnésio, cálcio, fósforo e cloro em amostras de biodiesel por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES). O limite de detecção encontrado para os íons Na, K, Mg, Ca, P e Cl foram 1,6; 7,1; 0,9; 0,4; 32 e 400  $\mu\text{g. kg}^{-1}$  respectivamente.

Santos et al.<sup>76</sup> também determinaram sódio, potássio, magnésio, cálcio e fósforo em biodiesel utilizando a técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES). Os limites de detecção obtidos em  $\mu\text{g. g}^{-1}$ , considerando 2,5 g de amostra em

um volume final de 25 mL, foram: 0,1 para Na; 0,3 para K; 0,005 para Mg; 0,03 para Ca e 0,5 para P. Todas as recuperações estiveram no intervalo de 82 a 114% para todos os analitos.

Um método para determinação simultânea de sódio, potássio, magnésio, cálcio, fósforo e enxofre em biodiesel por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES) foi desenvolvido por Manny.<sup>86</sup> Este método apresentou boa recuperação para todos os elementos determinados.

Lyra et al.<sup>6</sup> propuseram um procedimento para determinação de Na, K, Ca e Mg em amostras de biodiesel por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS). A amostra foi preparada como microemulsão sem o uso do surfactante. As curvas analíticas foram obtidas usando soluções de padrões organometálicos e os limites de detecção encontrados para o procedimento proposto foram 0,1; 0,001; 0,04 e 0,004  $\mu\text{g. kg}^{-1}$  para Na, K, Ca e Mg, respectivamente. Este procedimento não mostrou influência da matriz quando testes de recuperações foram desenvolvidos (89 – 103%).

No método desenvolvido por Jesus et al.<sup>3</sup> utilizou-se microemulsão para a determinação de sódio e potássio em biodiesel por Espectrometria de Absorção Atômica com chama (FAAS). O método foi aplicado para biodiesel de diferentes fontes, tais como soja, mamona, girassol e gordura animal. Os limites de detecção foram de 0,1  $\mu\text{g. g}^{-1}$  e 0,06  $\mu\text{g. g}^{-1}$  e as concentrações características obtidas foram de 25  $\mu\text{g. g}^{-1}$  e 28  $\mu\text{g. g}^{-1}$  para sódio e potássio, respectivamente. As recuperações variaram de 95 a 115% para as amostras de biodiesel.

Um novo método para determinação de sódio e potássio em biodiesel por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS) foi desenvolvido por Nowka.<sup>87</sup> Em três diferentes amostras de biodiesel as concentrações de sódio detectadas foram de 0,09 – 1,21  $\text{mg. kg}^{-1}$  e para o potássio foram de 1,24 – 4,85  $\text{mg. kg}^{-1}$ .

Chaves et al.<sup>77</sup> utilizaram a Espectrometria de Emissão Atômica com Chama (FAES) para a determinação de Na e K em biodiesel, utilizando a microemulsão como preparo de amostra. Foram comparadas a introdução discreta e aspiração contínua da amostra, apresentando limites de detecção semelhantes, na ordem de 0,1  $\mu\text{g. g}^{-1}$  para ambos os analitos. A exatidão do método foi avaliada por testes de recuperação e os resultados obtidos foram comparados por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES).

Oliveira<sup>88</sup> determinou sódio em biodiesel por Espectrometria de Emissão Atômica com Chama (FAES). Dois métodos para quantificação de sódio foram utilizados: adição de padrão e adição de padrão externo. Para todas as determinações o padrão externo foi escolhido como um método de calibração e o limite de detecção e de quantificação foram de 1,3 e 4,3  $\text{mg. kg}^{-1}$



respectivamente. A exatidão do método foi testada através do teste de recuperação, cujos resultados variaram de 93 a 110%. O desvio padrão relativo foi menor que 4% para todos os casos.

Wu et al.<sup>89</sup> determinaram fósforo em biodiesel por fotometria utilizando azul de molibdênio. A amostra de biodiesel foi manipulada de tal forma que o tempo de carbonização e de incineração foi diminuído. O método foi aplicado em várias amostras de biodiesel obtido por diferentes óleos vegetais (milho, algodão, soja e amendoim) e em todos os casos a concentração de fósforo encontrada foi menor que 5,0 mg. kg<sup>-1</sup>.

## 2.5 Métodos eletroanalíticos para determinação de potássio em biodiesel

Os métodos oficialmente empregados para determinação de sódio e potássio em biodiesel são a Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) e Espectrometria de Absorção Atômica (AAS). Por se tratarem de técnicas dispendiosas, o desenvolvimento de métodos alternativos para análise de potássio e outros elementos metálicos é de grande interesse. Podemos destacar as técnicas eletroanalíticas, devido ao baixo custo de instrumentação, curto tempo de análise, elevada sensibilidade, alcançando níveis de detecção da ordem de 10<sup>-8</sup> mol. L<sup>-1</sup> dependendo da técnica empregada.

Dentre os métodos eletroanalíticos encontrados na literatura voltados para determinação de íons potássio em diferentes matrizes, cabe salientar alguns significativamente importantes, tais como os eletrodos de íon seletivo,<sup>90-92</sup> os quais se destacam devido a sua alta seletividade.

Os eletrodos modificados com filmes de hexacianoferratos, também podem ser usados na análise de íons potássio.

Dentre esses, vale destacar o método desenvolvido por Eftekhari<sup>93</sup> que utiliza um eletrodo quimicamente modificado com filme de hexacianoferrato de prata para a determinação de íons potássio por potenciometria. Este método apresenta um intervalo linear de concentração de 8,0 x 10<sup>-5</sup> a 1,0 mol. L<sup>-1</sup> com um limite de detecção de 4,0 x 10<sup>-5</sup> mol. L<sup>-1</sup>.

Castilho e Stradiotto<sup>94</sup> sugeriram uma metodologia para a determinação de íons K em amostras de biodiesel utilizando um sensor potenciométrico modificado com hexacianoferrato de Ni. O eletrodo modificado exibiu uma resposta linear para o K, na faixa de concentração de 4,0 x 10<sup>-5</sup> a 1,0 x 10<sup>-2</sup> mol. L<sup>-1</sup> e LD de 1,9 x 10<sup>-5</sup> mol. L<sup>-1</sup>. O método desenvolvido foi comparado com a fotometria de chama, e a concentração de potássio encontrada no biodiesel revelou que os métodos apresentaram resultados semelhantes.

Mortimer et al.<sup>95</sup> determinaram a concentração de íons potássio em xaropes comerciais, através da técnica de potenciometria direta utilizando um eletrodo modificado com filme de

hexacianoferrato de níquel (II). O eletrodo modificado mostrou uma resposta linear no intervalo de concentração de  $1,0 \times 10^{-3}$  a  $2,0 \text{ mol. L}^{-1}$ , com um limite de detecção de  $3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .

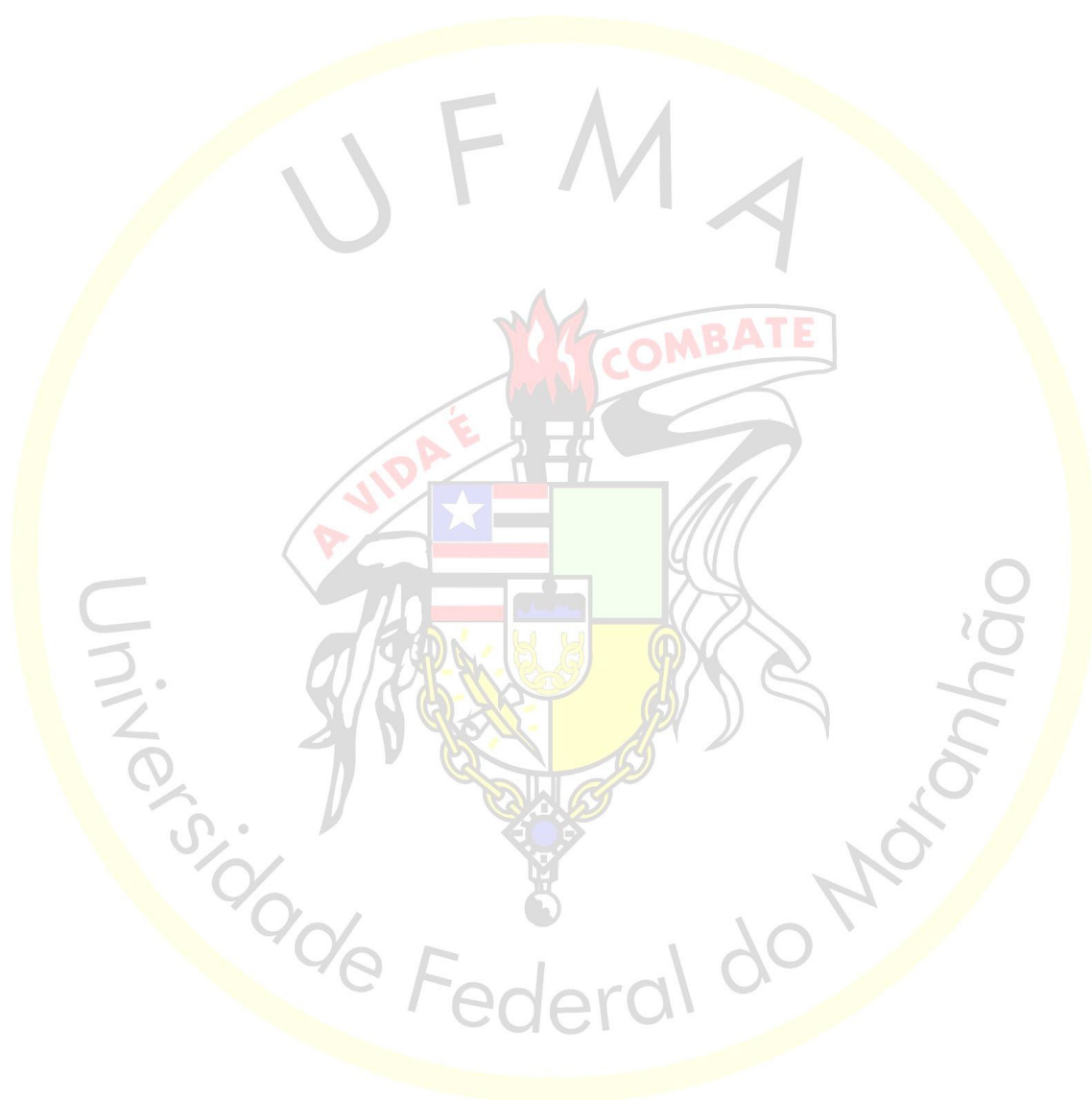
Huang et al.<sup>96</sup> desenvolveram um método para a determinação simultânea de sódio e potássio por voltametria de adsorção utilizando um eletrodo de gota pendente de mercúrio. O dibenzo-18-crown-6 adicionado na solução forma um complexo com os íons potássio o qual é reduzido no eletrodo de gota pendente de mercúrio. A corrente dos dois picos é proporcional às concentrações de sódio e potássio num intervalo de  $1,0 \times 10^{-8}$  a  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}$  e  $2,0 \times 10^{-9}$  a  $4,0 \times 10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}$  respectivamente. Os limites de detecção foram de  $5,0 \times 10^{-9} \text{ mol. L}^{-1}$  e  $6,0 \times 10^{-10} \text{ mol. L}^{-1}$  respectivamente para sódio e potássio.

Os íons potássio e sódio<sup>97</sup> foram determinados também em solventes não aquosos por redissolução voltamétrica com rádio frequência num campo eletromagnético. A eficiência da irradiação depende da frequência e da natureza do solvente. Os limites de detecção encontrados para os íons sódio e potássio foram de  $8,0 \times 10^{-8}$  e  $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol. L}^{-1}$  respectivamente, em presença de  $0,02 \text{ mol. L}^{-1}$  de  $[(\text{C}_4\text{H}_9)(4)\text{N}]\text{I}$  em dimetilformamida com uma frequência de 55 MHz.

Embora sejam amplas as aplicações de métodos eletroanalíticos voltados para determinação de potássio, poucos trabalhos fazem o uso de sensores voltamétricos modificados com filmes de PB para análise deste íon metálico em amostras de biodiesel. Este foi um dos principais aspectos que motivaram a realização do presente trabalho.

---

# OBJETIVOS



### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo Geral**

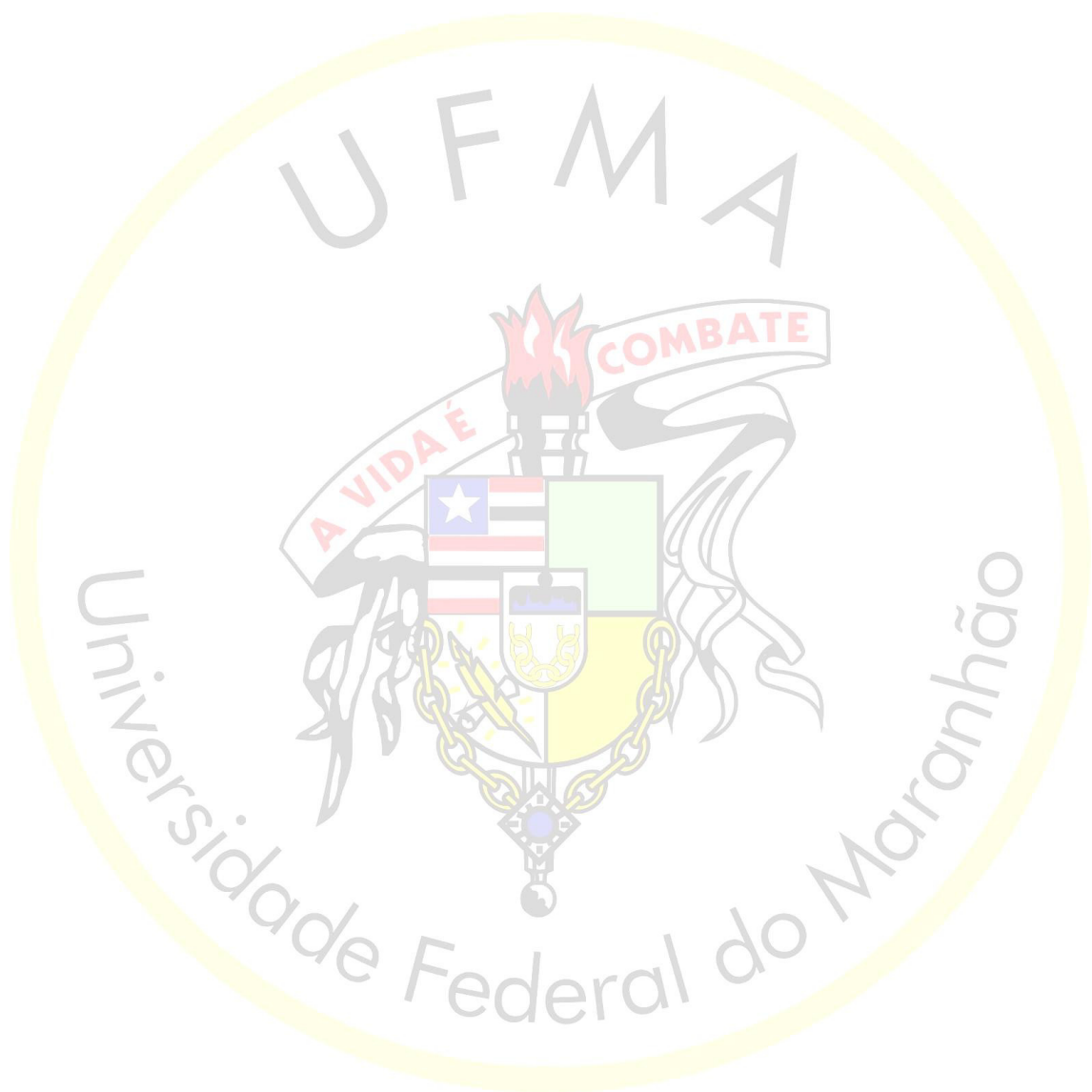
Avaliar a potencialidade do eletrodo compósito a base de grafite/poliuretana (GPU) modificado com filme de azul da Prússia (PB) para fins analíticos, visando à determinação voltamétrica do metal alcalino ( $K^+$ ) em biodiesel.

#### **3.2 Objetivos Específicos**

- ✓ Confeccionar, modificar, caracterizar e avaliar o desempenho do eletrodo de GPU/PB;
- ✓ Estudar a viabilidade do eletrodo compósito GPU/PB para determinação de potássio em amostras de biodiesel;
- ✓ Otimizar os procedimentos experimentais e avaliar a metodologia eletroquímica do ponto de vista analítico para a determinação deste elemento na matriz em estudo;
- ✓ Aplicar a metodologia proposta em amostras reais de biodiesel;
- ✓ Validar o procedimento proposto do ponto de vista estatístico, ou a partir de metodologias oficiais, ou com outro método bem estabelecido e descrito na literatura.

---

# PARTE EXPERIMENTAL

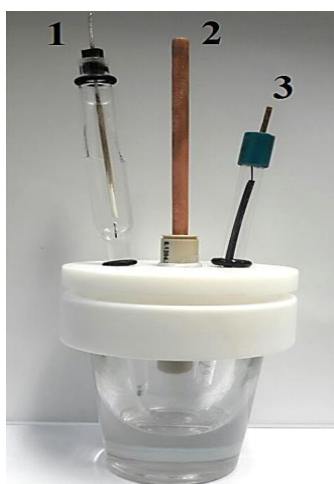


## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 Instrumentação

Para a caracterização do complexo azul da Prússia –  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ , espectros eletrônicos na região UV-Vis (200-800 nm) foram registrados em um aparelho da Thermo Fisher Scientific, modelo Evolution 60S, a partir de soluções em meio aquoso nas concentrações  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$ . Espectros de infravermelho do material foram obtidos com o espectrômetro Shimadzu IR Prestige-21 na região de 400 a  $4000 \text{ cm}^{-1}$ , com amostras preparadas em pastilhas de KBr (1%). Análises de DRX foram realizadas com difratômetro Bruker D8 Advance utilizando radiação Cu-  $\text{K}\alpha$  no intervalo de ângulo  $2\theta$  entre 10 e  $80^\circ$ .

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em um Potenciostato modelo PGSTAT 302 da Metrohm, acoplado a um computador para registro dos dados. As medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula de vidro com capacidade para 10 mL (Figura 4). Durante o desenvolvimento do método utilizou-se um eletrodo de trabalho de grafite poliuretana (GPU) modificado com filme de azul da Prússia (PB), um eletrodo de referência de Ag/AgCl (KCl 3,0 mol.  $\text{L}^{-1}$ ) e um fio de platina como eletrodo auxiliar. A técnica utilizada para a determinação foi a Voltamétrie de Pulso Diferencial (DPV).



1. Eletrodo de referência (Ag/AgCl)
2. Eletrodo de trabalho (GPU/PB)
3. Eletrodo auxiliar (Platina)

**Figura 4:** Diagrama esquemático da célula eletroquímica

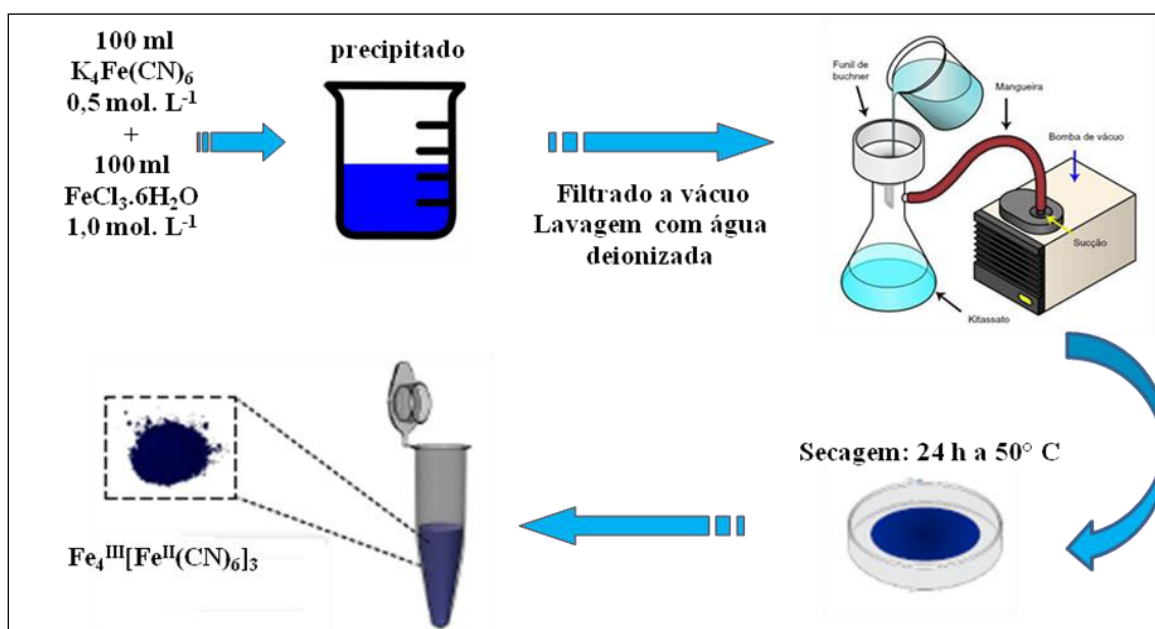
As medidas de pH das soluções foram realizadas em um medidor de pH digital, modelo 744 da Metrohm. As pesagens dos reagentes utilizados foram feitas numa balança analítica digital, modelo TE214S da Sartorius (Alemanha).

## 4.2 Reagentes

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico sem purificação adicional. Pó de grafite (Aldrich), Ferrocianeto de potássio (Reagen), cloreto de ferro III hexahidratado (CRQ), cloreto de potássio (Merck), tampão fosfato de potássio – fosfato monopotássico e fosfato dipotássico (CRQ), tampão acetato de amônio – ácido acético (Merck) e acetato de amônio (CRQ), cloreto de magnésio (Isofar), cloreto de sódio, hidróxido de sódio e ácido clorídrico foram adquiridos da Merck. As soluções foram preparadas utilizando água deionizada (resistência  $\geq 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ ), purificada através de um sistema Milli-Q (Millipore Inc., EUA).

## 4.3 Síntese do azul da Prússia – $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$

O complexo azul da Prússia foi preparado de acordo com o procedimento descrito por Gotoh e colaboradores<sup>98</sup> (Figura 5). Este composto foi obtido por precipitação direta a partir da mistura de 100 mL de ferrocianeto de potássio  $0,5 \text{ mol. L}^{-1}$  com 100 mL de uma solução de cloreto de ferro III hexahidratado  $1,0 \text{ mol. L}^{-1}$ . Imediatamente observou-se a formação de uma dispersão azul escura, indicando a formação do complexo de azul da Prússia. O precipitado formado foi filtrado a vácuo, lavado com água deionizada e seco em estufa a  $50^\circ \text{C}$  por 24 h.

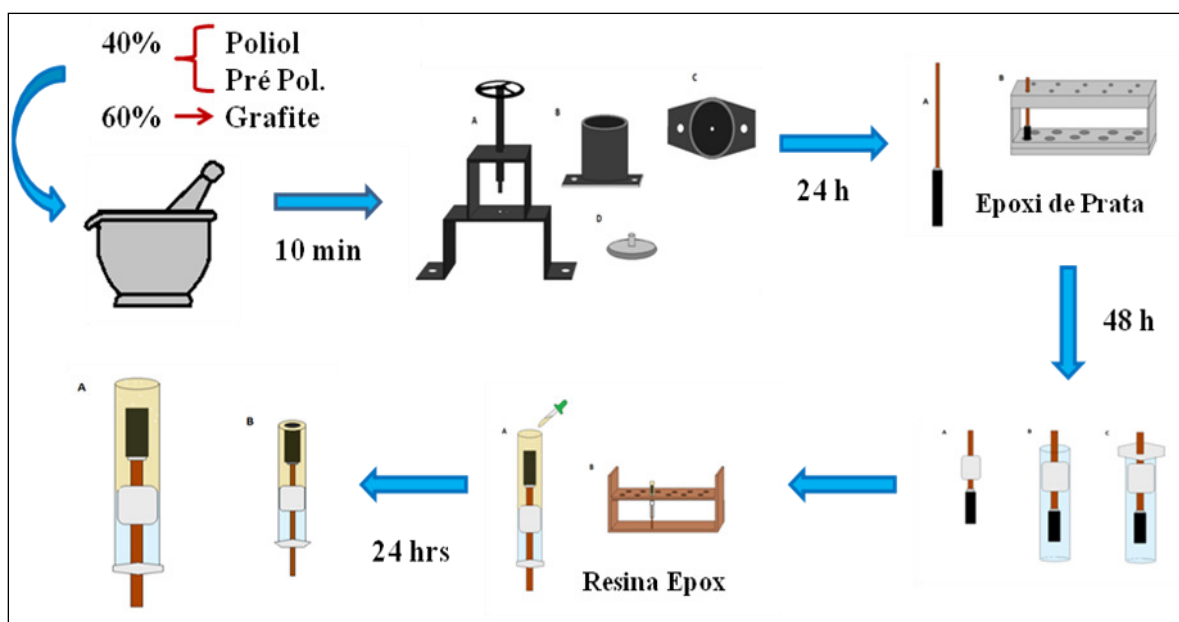


**Figura 5.** Representação esquemática da síntese do azul da Prússia –  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$

Fonte: Baseado em Gotoh e colaboradores<sup>98</sup>

#### 4.4 Preparo do eletrodo de GPU e modificação da superfície

Para a confecção do eletrodo de trabalho foi preparado inicialmente uma resina de poliuretana misturando-se 0,9 partes do polioliol (B-471) e 1,0 parte do pré-polímero (A-249), de acordo com as recomendações do fabricante. A seguir, uma quantidade de pó de grafite (Aldrich, diâmetro da partícula 1-2 micron) foi adicionada à resina para obter compósitos contendo 60% (grafite, m/m). Essa mistura foi homogeneizada por 10 minutos em um almofariz de vidro e prensada numa prensa manual com extrusor de 3,0 mm de diâmetro. Após a cura total da resina, que ocorre depois de 24 h em temperatura ambiente, os tarugos foram cortados em peças com 1,0 cm de comprimento. A seguir, foram conectados a um fio de cobre com auxílio de cola de prata. Após 48 h, o conjunto compósito/fio de cobre foi inserido em um tubo de vidro de 6,0 mm de diâmetro e 0,9 cm de comprimento. Posteriormente, foi adicionado ao tubo de vidro uma resina epóxi com o auxílio de uma pipeta Pasteur para preenchimento conforme esquematizado na figura 6. Trascorrido o tempo de cura, cerca de 24 h, a superfície do compósito grafite/poliuretana (eletrodo de trabalho) foi polida com suspensão de alumina ( $0,3\mu\text{m}$ , Fortel) e posteriormente foi utilizado o banho ultrassom Digital Ultrasonic Cleaner com frequência de 25 Hz durante 2 minutos para a remoção das impurezas no eletrodo.



**Figura 6.** Ilustração das etapas para a preparação do eletrodo compósito de grafite poliuretana

Fonte: Neto et al.<sup>49</sup>



A modificação da superfície do eletrodo de GPU foi realizada por eletrodeposição do filme de azul da Pússia, utilizando a técnica voltametria cíclica. O sistema de eletrodos foram imersos em uma mistura de soluções na proporção 1:1 de ferrocianeto de potássio –  $K_4Fe(CN)_6$  e cloreto de ferro III hexahidratado –  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ , ambos na concentração de  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ . A formação do filme foi obtida registrando 50 ciclos na janela de potencial entre -0,3 e 1,2 V, com velocidade de varredura de  $50 \text{ mV. s}^{-1}$ . Em seguida o eletrodo modificado foi suavemente lavado com água destilada para retirar o excesso de solução e colocado em um dessecador durante 15 min.

#### 4.5 Procedimento de análise

Para conferir a viabilidade do procedimento para a determinação de íons  $K^+$  utilizando o eletrodo de GPU/PB na preseça do tampão fosfato de potássio  $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$  (pH 7,0), realizou-se inicialmente varreduras ciclicas na janela de potencial entre -0,2 e 0,6 V, com velocidade de varredura de  $20 \text{ mV. s}^{-1}$  apenas no eletrólito suporte, até a completa estabilização do sinal da corrente. Em seguida foi adicionado alíquotas de KCl na concentração de  $1 \times 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$ . Posteriormente, as medidas eletroquímicas foram analisadas por voltametria diferencial de pulso na mesma janela de potencial com condições otimizadas.

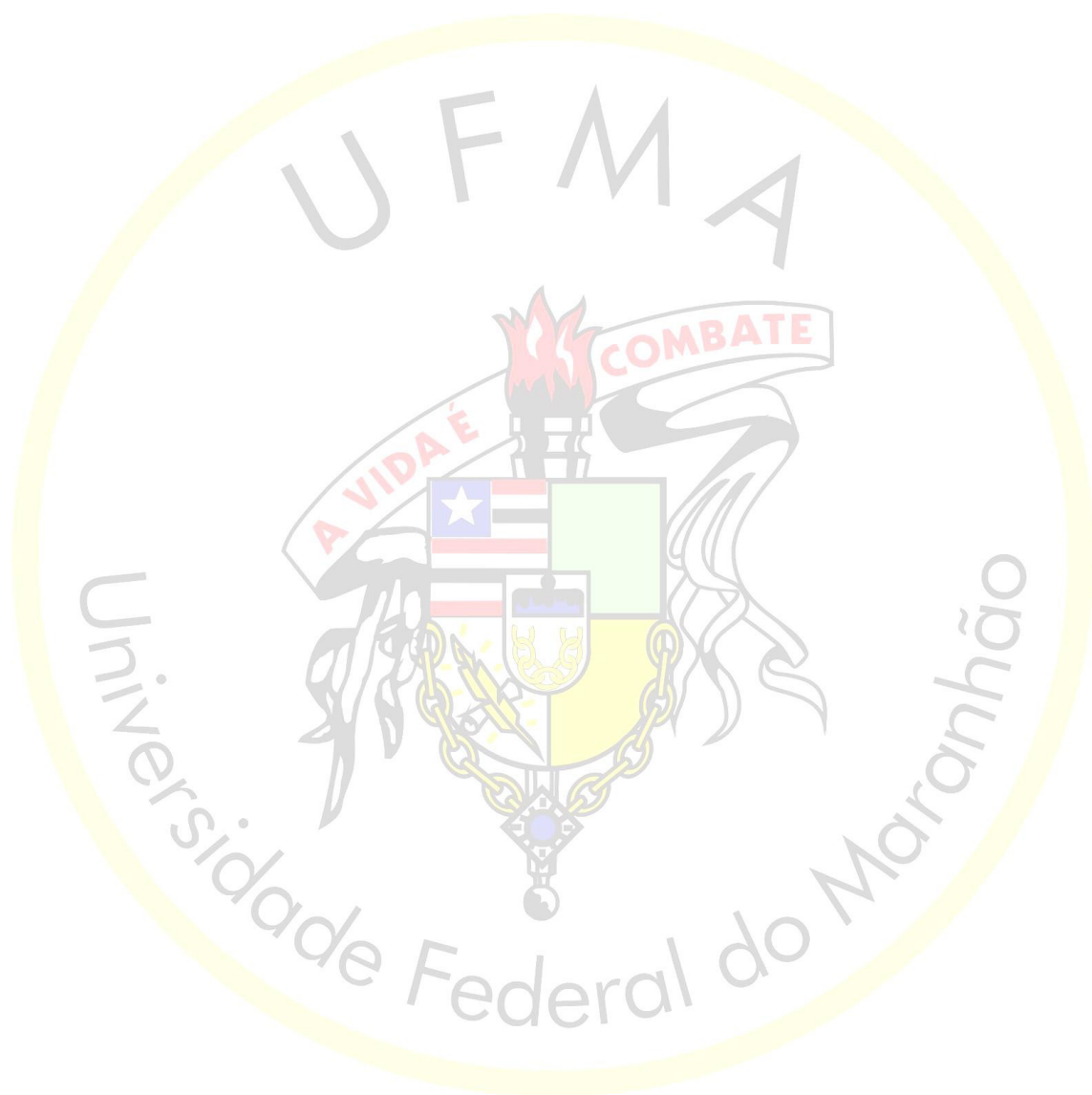
O método foi aplicado em duas amostras de biodiesel, uma amostra interlaboratorial foi cedida pelo Laboratório de Análise e Pesquisa em Química Analítica de Petróleo e Biocombustível (LAPQAP) e a outra foi preparada em nosso Laboratório de Pesquisa em Química Analítica (LPQA). A amostra de biodiesel interlaboratorial foi fornecida por um produtor autorizado pela ANP, tendo como matéria-prima soja e sebo (85:15), obtida através da rota metílica. A amostra laboratorial foi de origem vegetal, tendo como matéria prima o óleo de coco babaçu, preparada pela rota metílica via catálise básica, utilizando hidróxido de potássio como catalizador.

Para o tratamento das mesmas foi utilizado o método de preparo de amostras, baseado na diluição em solventes orgânicos,<sup>76</sup> onde  $50 \mu\text{L}$  do biodiesel foram diluídos em 2 mL de propanol e deixado em agitação durante 15 min. Posteriormente foram transferidos  $2000 \mu\text{L}$  desta solução para uma célula eletrolítica contendo 8 mL do tampão fosfato de potássio, e deixado sob agitação durante mais 15 min. Após este procedimento, realizou-se a leitura voltamétrica da amostra e em seguida foram feitas adições de potássio a partir da solução estoque de  $1 \times 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$  de KCl.

Todas as análises realizadas correspondem à medida de três replicatas.

---

# RESULTADOS E DISCUSSÃO

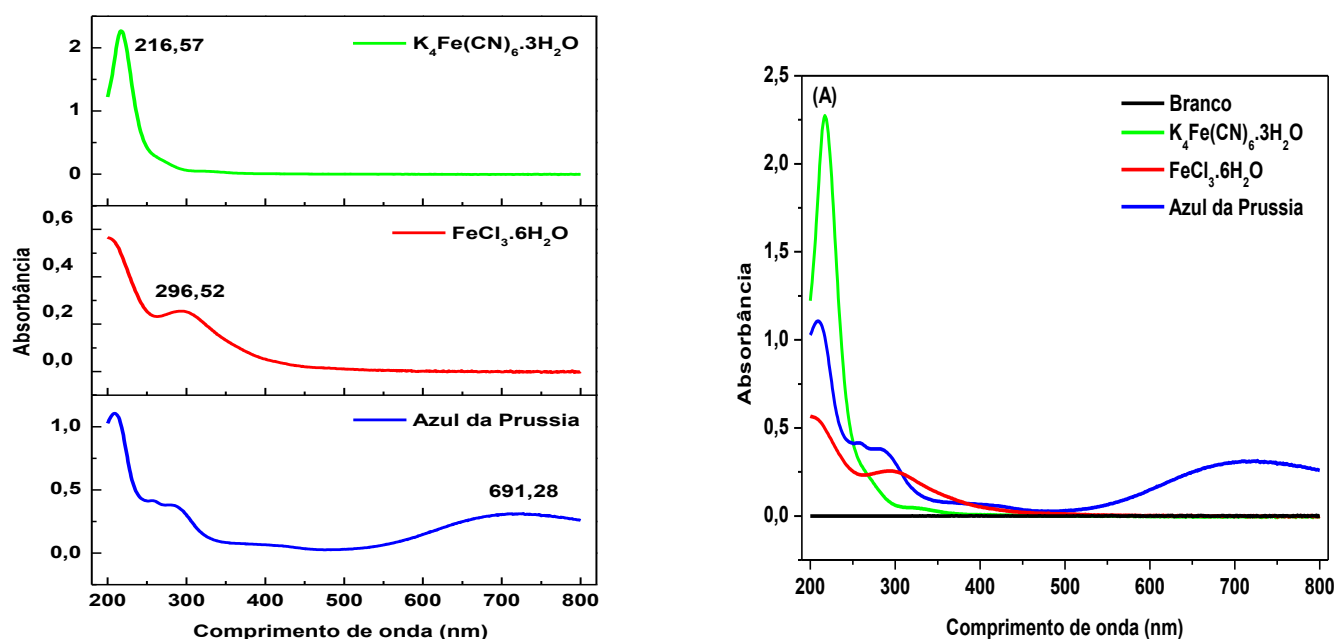


## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização física do azul da Prússia (PB)

#### 5.1.1 Espectroscopia na região do UV-Vis

A figura 7, ilustra o espectro da dispersão do azul da Prússia –  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ , que apresentou uma banda de absorção máxima ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) em 691,28 nm, atribuída à transferência de carga de intervalência entre metal-ligante-metal das espécies  $\text{Fe}^{2+}$  para  $\text{Fe}^{3+}$  no fragmento  $\text{Fe}^{2+}\text{-CN-Fe}^3$ , característica do composto azul da Prússia.<sup>99,100</sup> Nos espectros dos compostos precursores, observou-se que as soluções de ferrocianeto de potássio –  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}](\text{aq})$  e cloreto de ferro III –  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$  mostraram uma banda de absorção com  $\lambda_{\text{máx}}$  em 216,57 e 296,52 nm respectivamente, atribuídas a transição de transferência de carga metal ligante e transferência de carga ligante metal.<sup>101</sup>

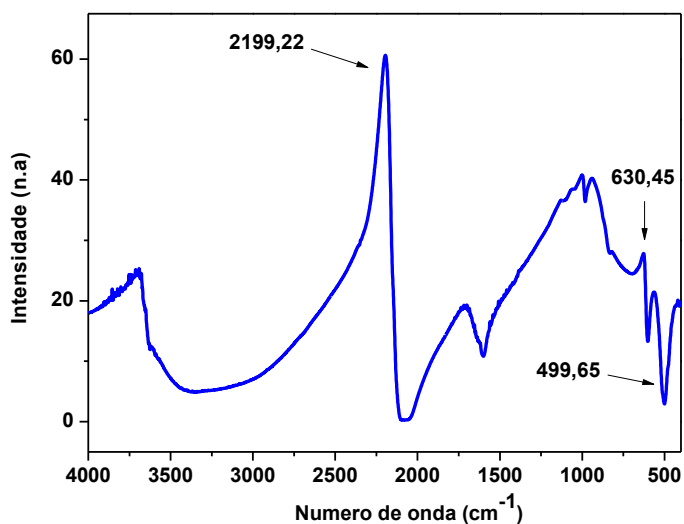


**Figura 7.** Espectros eletrônicos na região UV-Vis para o ferrocianeto de potássio –  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , cloreto de ferro III –  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , e azul da Prússia –  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ , ambos na concentração  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$  em meio aquoso

### 5.1.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

A formação do complexo de azul da Prússia –  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ , também foi investigado por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) na região de 4000 - 500  $\text{cm}^{-1}$ , onde pode-se inferir os principais modos de vibração do material e suas respectivas tentativas de atribuições.

Na figura 8 observa-se uma banda de forte intensidade em 2199,22  $\text{cm}^{-1}$  atribuída à vibração de estiramento dos grupos CN. A presença desta banda neste tipo de espectros permite identificar num pigmento desconhecido o grupo cianeto e por sua vez, o pigmento como sendo provavelmente o azul da Prússia. As bandas em 630,45 e 499,65  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas respectivamente à alongação da ligação Fe-N e às flexões das ligações Fe-C=N, presente no fragmento  $\text{Fe}^{2+}\text{-CN-Fe}^{3+}$ , indicando a formação do azul da Prússia.<sup>102,103</sup>

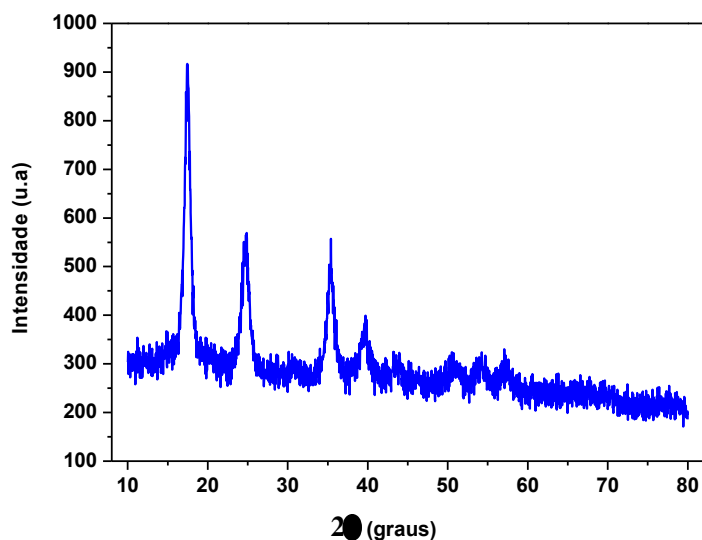


**Figura 8.** Espectros FTIR em pastilhas de KBr para o azul da Prússia –  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$

### 5.1.3 Difração de raios X (DRX)

A análise por difração de Raios X (DRX) foi realizada com o intuito de investigar a cristalinidade e organização estrutural do material sintetizado. A Figura 9 mostra o difratograma para o azul da Prússia –  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  que apresentou boa concordância com o seu padrão cristalográfico descrito na ficha JCPDS No. 52-1907, que corresponde a fase pura de sua estrutura cúbica de face centrada. Este difratograma exibiu uma boa organização cristalina com

intensidades máximas de difração em torno de  $2\theta = 17^\circ, 24^\circ, 35^\circ, 39^\circ, 43^\circ, 50^\circ, 54^\circ, 57^\circ$  referente aos planos (200), (220), (400), (420), (422), (440), (600) e (620).<sup>104,105</sup>

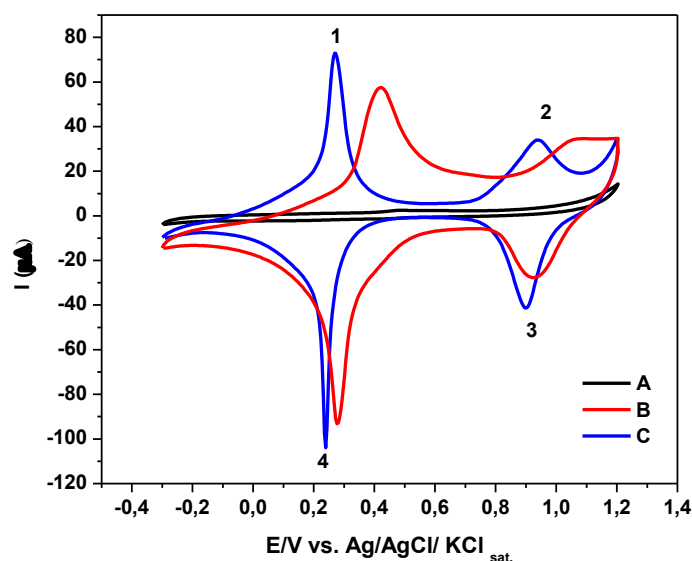


*Figura 9. Difratoograma de raio X para o azul da Prússia –  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$*

## 5.2 Características eletroquímicas do GPU/PB

A figura 10 mostra a caracterização eletroquímica da superfície do eletrodo composto de grafite poliuretano (GPU) modificado com filme de azul da Prússia (*Prussian Blue*, PB) realizada por voltametria cíclica com varredura de potenciais entre -0,3 a 1,2 V e velocidade de  $50 \text{ mVs}^{-1}$ .

O ciclo voltamétrico (A) indica que não ocorre processo redox na superfície do eletrodo não modificado. Em (B) observa-se um voltamograma obtido com o eletrodo de GPU após a eletrodeposição do filme apresentando dois picos de oxidação e dois picos de redução, típicos em estudos envolvendo a formação de filmes de azul da Prússia em substratos condutores.<sup>25,57</sup> O voltamograma (C) mostra o comportamento do eletrodo GPU/PB na presença do eletrólito suporte tampão fosfato de potássio.

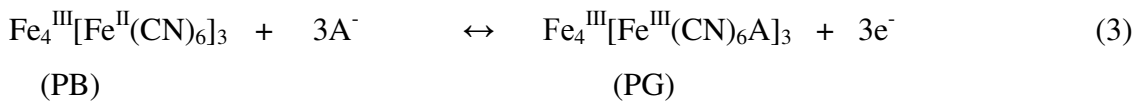
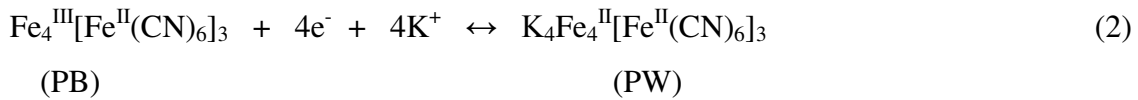


**Figura 10.** (A) Voltamograma cíclico do eletrodo de GPU em tampão fosfato de potássio  $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$  pH 7,0; (B) Voltamograma cíclico do eletrodo de GPU após 50 ciclos de varredura em solução de modificação contendo  $5,0 \text{ ml}$  de  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  +  $5,0 \text{ ml}$  de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ambas na concentração de  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ ; (C) Voltamograma cíclico do eletrodo GPU/PB em tampão fosfato de potássio  $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$  pH 7,0;  $V = 50 \text{ mV. s}^{-1}$ ;  $E_i = -0,3\text{V}$ ;  $E_f = 1,2\text{V}$

Observa-se um deslocamento de potenciais anódicos e catódicos quando o eletrodo de GPU/PB entra em contato com o eletrólito suporte, o que pode ser atribuído as reações (equação 2) que ocorrem no processo redox após a inserção do cátion  $\text{K}^+$  proveniente do tampão fosfato de potássio na estrutura do filme.

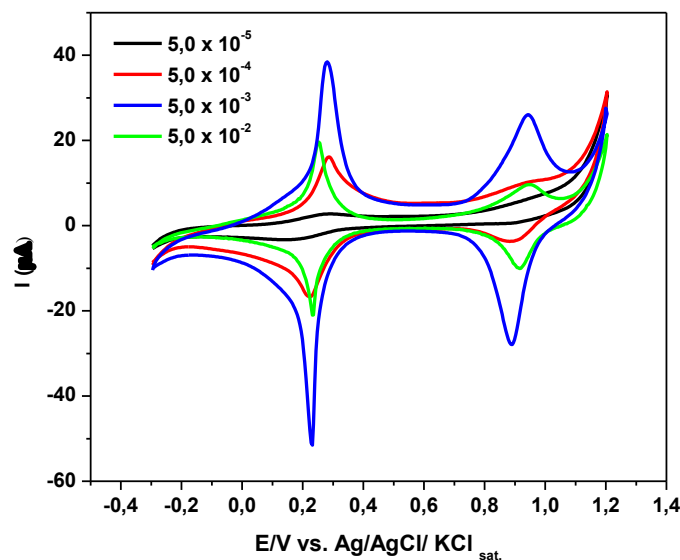
De acordo com Mattos e Gorton,<sup>106</sup> o primeiro processo de oxidação do filme (pico 1) em  $0,27 \text{ V}$ , está associado à transição entre os estados de oxidação do branco da Prússia (*Prussian White*, PW) e o Azul da Prússia (*Prussian Blue*, PB). O segundo processo de oxidação (pico 2) em  $0,94 \text{ V}$  é associado a transição entre os estados de oxidação do azul da Prússia e Verde da Prússia (*Prussian Green*, PG). Na varredura reversa (pico 3 em  $0,89 \text{ V}$  e pico 4 em  $0,23 \text{ V}$ ) ocorrem os processos de redução como complementação dos descritos anteriormente.

Lundgren e Murray<sup>107</sup> descrevem pelas equações 2 e 3 os processos redox de interconversão entre estes compostos, onde  $\text{A}^-$  representa um contra-ânion presente no meio:



### 5.3 Influência da concentração de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 / \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Investigou-se o efeito da concentração de ferrocianeto de potássio –  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  e do cloreto de ferro III hexahidratado –  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  para a formação do filme de azul da Prússia sobre o eletrodo de GPU. Na figura 11 observa-se que a concentração de ambos os reagentes em  $5,0 \times 10^{-3}$  mol.  $\text{L}^{-1}$  foi a que apresentou picos anódicos e catódicos mais intensos e com boa resolução.



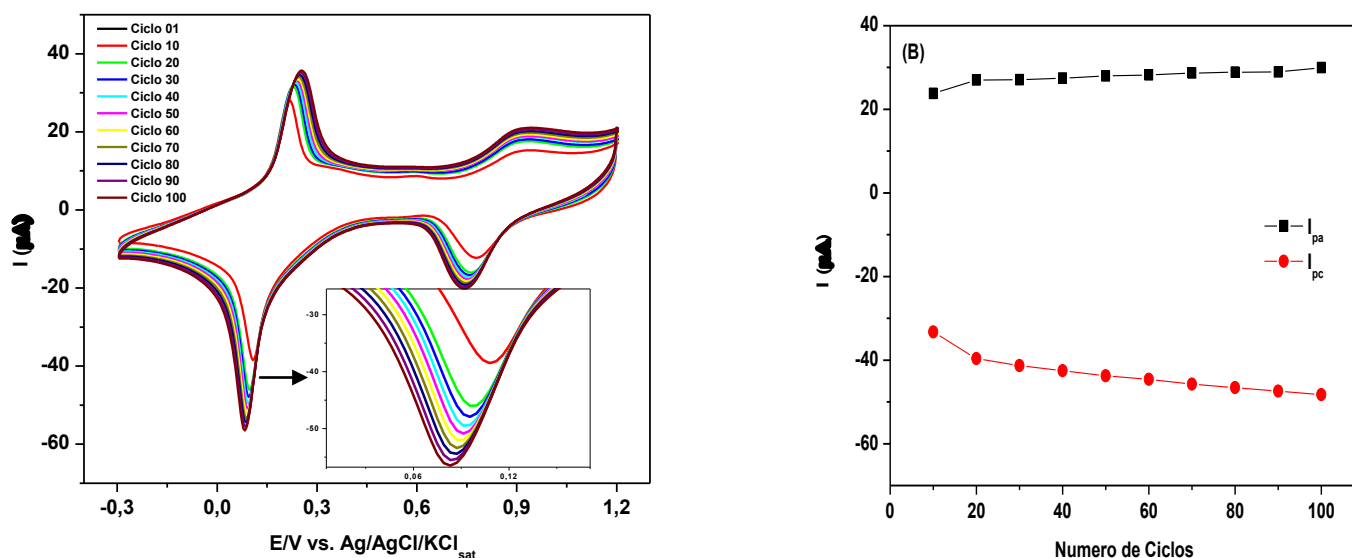
**Figura 11.** Voltamogramas cíclicos para o eletrodo de GPU/PB em diferentes concentrações de  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 / \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .  $V = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $E_i = -0,3\text{V}$ ;  $E_f = 1,2\text{V}$

Em  $5,0 \times 10^{-5}$  mol.  $\text{L}^{-1}$  não foi observado picos significativos, enquanto que em  $5,0 \times 10^{-4}$  mol.  $\text{L}^{-1}$  observa-se picos de oxidação e redução com resolução definida apenas em aproximadamente 0,2 V. Isso acontece porque baixas concentrações de  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 / \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  não permitem a formação de um filme adequado de azul da Prússia, assim como altas concentrações, em  $5,0 \times 10^{-2}$  mol.  $\text{L}^{-1}$ , por exemplo, fazem com que o eletrodo fique saturado devido a baixa solubilidade do filme, o que dificulta a sensibilidade do sinal da corrente, a permeabilidade dos analitos e conseqüentemente compromete seu uso como sensor eletroquímico.<sup>26</sup>

Portanto, utilizou-se a concentração de  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$  para ambos os reagentes precursores na formação do filme sobre a superfície do eletrodo de GPU.

#### 5.4 Influência do número de ciclos redox

A Figura 12A mostra os voltamogramas cíclicos obtidos durante a etapa de eletrodeposição do filme de PB sobre a superfície do eletrodo de GPU. Observa-se um aumento tanto na corrente do par de picos parcialmente reversíveis em aproximadamente 0,2 V, como na corrente do outro par de picos em aproximadamente 0,9 V, indicando a ocorrência do processo de eletrodeposição da espécie hexacianoferrato de ferro sobre a superfície do eletrodo. A presença desses pares de picos parcialmente reversíveis nestes potenciais para o complexo FeHCF está de acordo com o descrito na literatura.<sup>108,109</sup>



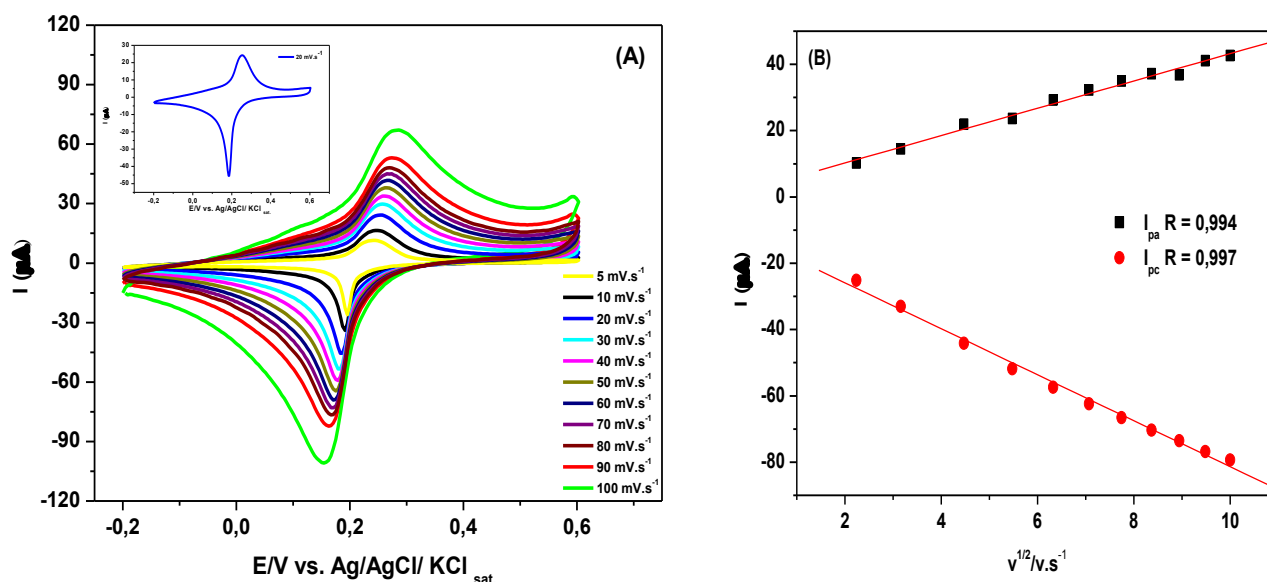
**Figura 12.** (A) Voltamogramas cíclicos obtidos durante a eletrodeposição do filme de PB sobre o eletrodo de GPU em solução de modificação contendo 5,0 ml de  $K_4Fe(CN)_6$  + 5,0 ml de  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ , ambas na concentração de  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ . (B) Gráfico das correntes de pico anódica (pico 1) e catódica (pico 4) versus o número de ciclos.  $V = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ ;  $E_i = -0,3V$ ;  $E_f = 1,2V$

A partir de 10 ciclos já se observa a formação do filme sobre a matriz GPU, porém o estudo da relação do número de ciclos versus as correntes de pico anódica em 0,27 V e catódica em 0,23 V (Figura 12B) mostra uma estabilidade das correntes a partir de 50 ciclos voltamétricos. Para estudos posteriores foram fixados 50 ciclos para o processo de eletrodeposição do filme.



## 5.5 Estudo da velocidade de varredura

A Figura 13A mostra voltamogramas cíclicos referentes ao processo redox do filme de PB na superfície do eletrodo de GPU em diferentes velocidades ( $5 - 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ), onde se observa um aumento das correntes de pico anódicas e catódicas proporcional a velocidade de varredura.



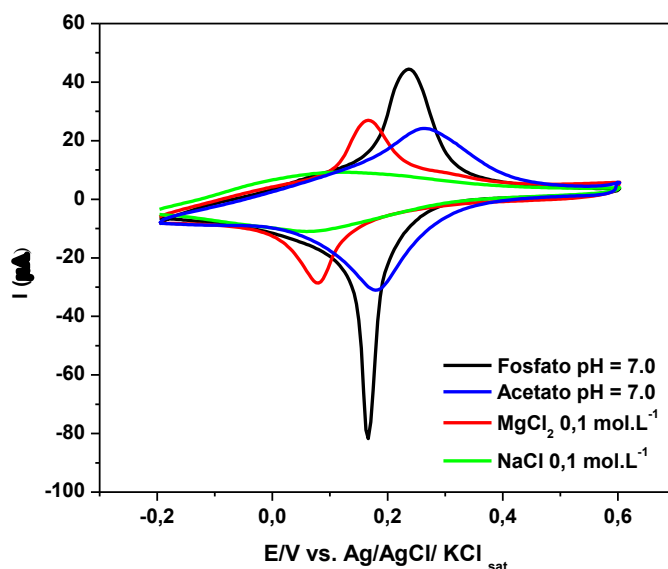
**Figura 13.** (A) Voltamogramas cíclicos do eletrodo de GPU/PB em solução de tampão fosfato 0,1 mol. L<sup>-1</sup> pH 7,0 na presença de  $1,0 \times 10^{-4}$  mol. L<sup>-1</sup> de KCl em diferentes velocidades de varredura ( $5 - 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ).  $E_i = -0,2\text{V}$ ;  $E_f = 0,6 \text{ V}$ . Figura inserida: velocidade de varredura em  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . (B) Gráfico das correntes de pico anódica e catódica versus a raiz quadrada da velocidade de varredura

Conforme pode se observar (figura 13B), trata-se de um processo redox reversível, cujas correntes de pico variam linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura o que caracteriza um processo eletroquímico com controle difusional.<sup>110</sup>

Para fins de observação do comportamento eletroquímico do eletrodo GPU/PB na presença de íons potássio, foi escolhida a velocidade de  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , pois nesta velocidade os picos aparecem com uma boa definição e o filme apresenta uma baixa corrente capacitiva.

## 5.6 Influência do eletrólito suporte

A figura 14 mostra a resposta voltamétrica do eletrodo GPU/PB em dois tampões: tampão fosfato de potássio e tampão acetato de amônio, ambos na concentração de  $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$  pH 7,0 e na presença dos sais: cloreto de sódio e cloreto de magnésio, ambos  $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ .



**Figura 14.** Voltamogramas cíclicos para o eletrodo GPU/PB em diferentes eletrólitos suportes na presença de  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$  de KCl.  $V = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ ;  $E_i = -0,2 \text{ V}$ ;  $E_f = 0,6 \text{ V}$

Os voltamogramas mostraram uma melhor definição dos picos e maior intensidade de corrente, na presença do tampão fosfato de potássio.

Uma discussão pertinente consiste na utilização do tampão fosfato de potássio para determinação do próprio potássio, nosso analito de interesse. Esse questionamento pode ser explicado com base nas reações de oxidação e redução que ocorrem nos centros de ferro devido ao PB apresentar uma estrutura do tipo zeólita porosa que permite o fluxo de cátions através dos canais e ‘buracos’ da sua estrutura cristalina. Estes íons são necessários para realizarem o fenômeno de compensação de cargas nas estruturas do PB.<sup>21</sup> Assim, a natureza dos cátions contidos no eletrólito suporte influencia no comportamento eletroquímico do azul da Prússia e depende de seus raios de hidratação. Como o comprimento dos raios dos canais na rede cristalina do PB é de aproximadamente  $1,6 \text{ \AA}$ ,<sup>23,24</sup> então espécies iônicas com raios hidrodinâmicos superiores ( $\text{Na}^+ = 1,83 \text{ \AA}$ ;  $\text{Mg}^{2+} = 2,27 \text{ \AA}$ ) não podem atravessar esses canais dificultando os processos redox após

alguns ciclos de varredura. No entanto, a atividade eletroquímica é favorecida na presença de íons  $K^+$  (1,25 Å) e  $NH_4^+$  (1,25 Å).<sup>25,26</sup>

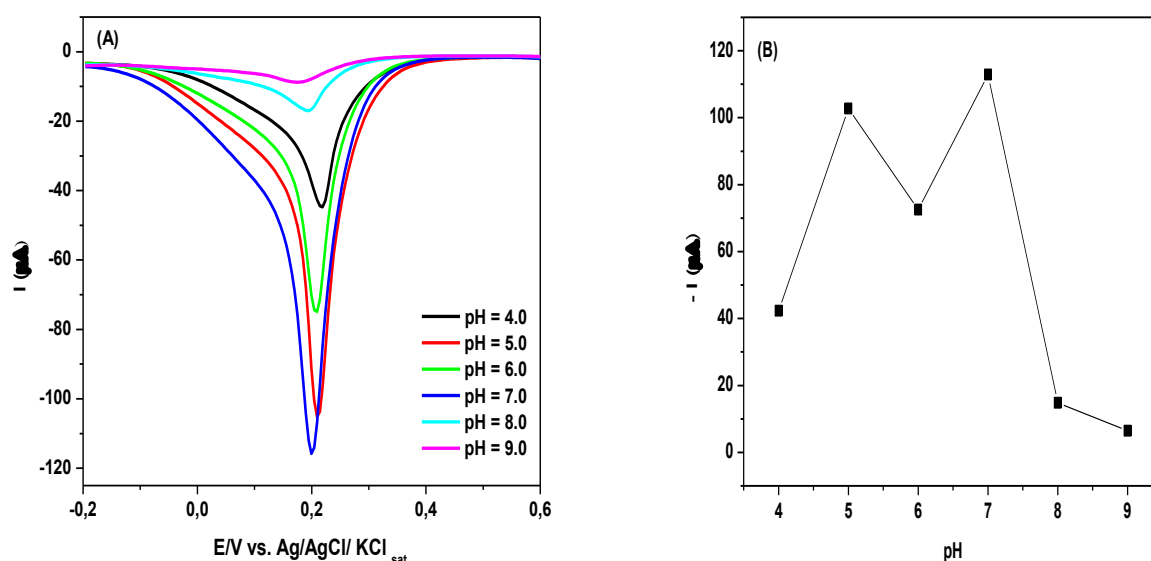
Uma alternativa “viável” seria a utilização do tampão acetato de amônio como eletrólito suporte. Realizou-se inicialmente um estudo exaustivo com esse tampão visando as melhores condições analíticas para as medidas eletroquímicas, porém o mesmo não correspondeu as expectativas, provavelmente por que os íons amônio uma vez alojados na cavidade cristalina do PB eletrodepositado na superfície do eletrodo bloqueiam a inserção de outros cátions, no caso o  $K^+$ .

Vale resaltar que embora não seja viável o uso do cloreto de magnésio como eletrólito suporte baseando-se no tamanho do raio de hidratação de seu cátion ( $Mg^{2+} = 2,27 \text{ Å}$ ), foi observado na figura 14 um par de picos significativos na presença deste sal em aproximadamente 0,1 V. Entretanto, verificou-se experimentalmente que após alguns ciclos de varredura não foi observado mais nenhum sinal analítico na presença deste eletrólito, indicando que provavelmente ocorreu a degradação do filme, o que ocasionou a ausência de qualquer processo redox na superfície do eletrodo.

Sendo assim optou-se por utilizar como eletrólito suporte o tampão fosfato de potássio por meio de leituras repetitivas do branco.

## 5.7 Estudo do PH

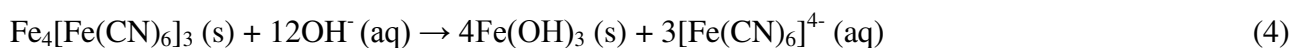
A figura 15A mostra o efeito do pH sobre a corrente catódica do eletrodo de GPU/PB por Voltametria de Pulso Diferencial (DPV).



**Figura 15.** (A) Voltamogramas de pulso diferencial para eletrodo de GPU/PB em solução de tampão fosfato 0,1 mol. L<sup>-1</sup> pH 7,0 na presença de 1,0 x 10<sup>-4</sup> mol. L<sup>-1</sup> de KCl em diferentes pH's.  $E_{dep} = 0,6$  V;  $t_{pré} = 120$  s; Amp = 50 mV;  $V = 5$  mV. s<sup>-1</sup>. (B) Gráfico da corrente de pico catódica versus o pH

De acordo com a figura 15B observa-se que os valores de corrente são bastante sensíveis às variações de pH, mostrando maior intensidade nos pH's 5,0 e 7,0, e apresentando maior sensibilidade em pH neutro. Portanto o pH 7,0 foi escolhido para as medidas eletroquímicas.

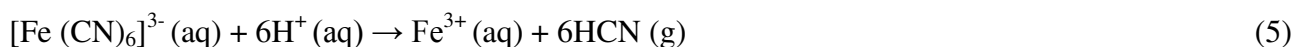
Verifica-se também que ocorre um decréscimo de corrente bastante significativo em meios alcalinos (pH's 8,0 e 9,0), o que pode ser explicado pelo fato de que o azul da Prússia reage com os íons hidroxilas presentes na solução formando um precipitado verde de hidróxido de ferro (III).<sup>106</sup> (Equação 4)



Com a competição do precipitado de hidróxido metálico em solução com o PB, há uma destruição do filme ou sua deposição heterogênea. Este processo é facilitado pela mobilidade dos íons hidroxilas em meio aquoso e em alguns meios orgânicos.<sup>106</sup>

Por outro lado um meio ácido, como o pH 4,0, contribui para a conversão das espécies hexacianoferrato em íons ferro (III) fortemente solvatados com a liberação de pequenas quantidades de cianeto de hidrogênio (Equação 5). Isto provoca um aumento na solubilidade dos filmes de azul

da Prússia eletrodepositados e a consequente perda de estabilidade electrocrômica durante a mudança de cor dos mesmos.<sup>111</sup>

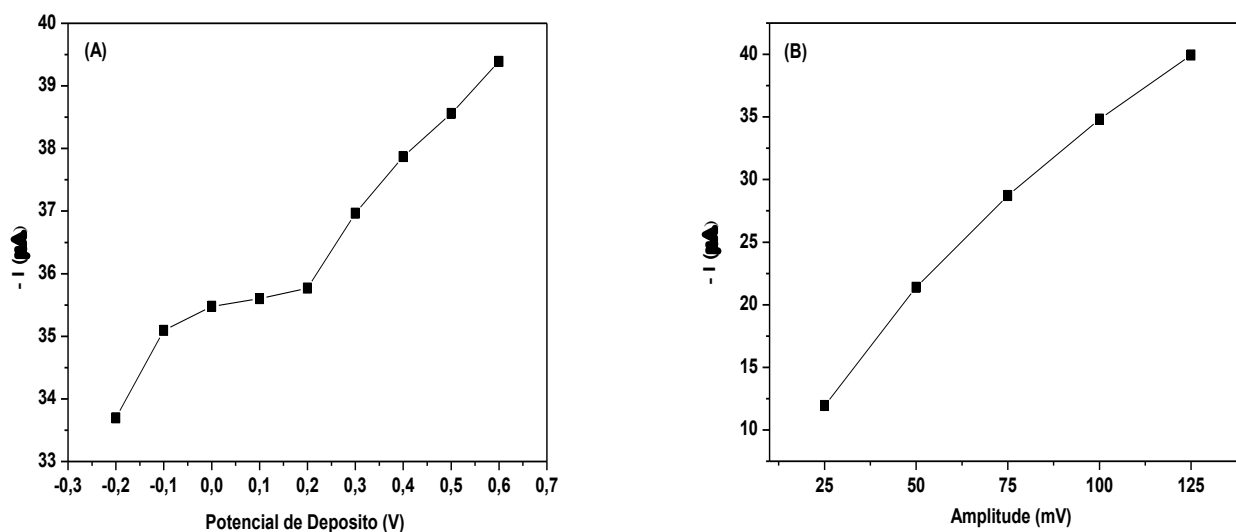


Ngugen e colaboradores<sup>29</sup> também utilizaram pH 7,0 em tampão Tris 1M para determinação de íons  $\text{K}^+$  em amostras de água afetada por lixiviação agrícola, empregando como sensor electroquímico uma eletro-membrana modificada com nanotubos de azul da Prússia.

## **5.8 Otimização dos Parâmetros operacionais**

### **5.8.1 Potencial de depósito e Amplitude de pulso**

A Figura 16A mostra o efeito do potencial de depósito para a determinação do analito na superfície do eletrodo sobre a corrente de pico catódica em um intervalo de -0,2 a 0,6 V. Observou-se que o maior sinal de corrente foi em potencial de acúmulo igual a 0,6 V. Este valor foi escolhido como valor ideal de potencial de deposição para  $\text{K}^+$ , sendo usado nos demais experimentos subsequentes.

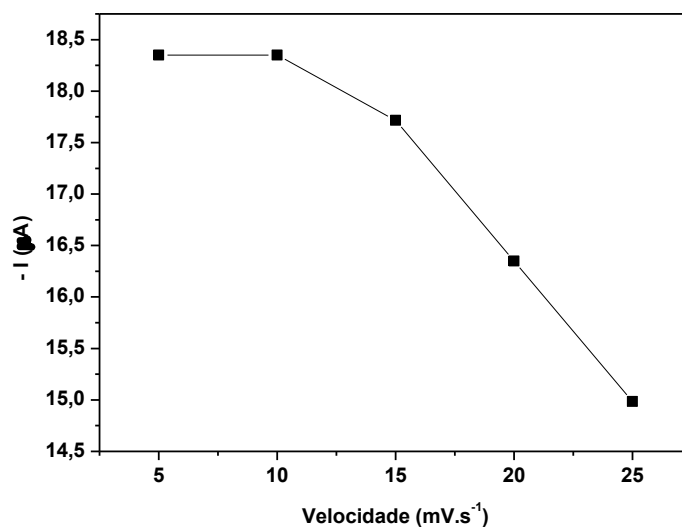


**Figura 16.** Efeito dos parâmetros operacionais na corrente de pico catódica para determinação de  $K^+$ . Os dados foram obtidos da resposta voltamétrica de uma concentração de  $KCl$   $1,0 \times 10^{-4}$  mol.  $L^{-1}$  numa solução de tampão fosfato de potássio  $0,1$  mol.  $L^{-1}$  (pH 7,0) usando o eletrodo de GPU/PB por DPV. (A) Potencial de deposição ( $E_{dep}$ ) = -0,2; -0,1; 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; e 0,6 V; (B) Amplitude de pulso (Amp) = 25, 50, 75, 100, 125 mV;  $t_{pré} = 120$  s;  $V = 5$  mV.  $s^{-1}$

Foram avaliados os valores de amplitude entre 25 a 125 mV (Figura 16B), e observou-se neste intervalo uma relação de dependência deste parâmetro com a corrente, pois à medida que os valores de amplitude de pulso aumentam ocorre também um aumento da corrente de pico, resultando em um acréscimo na sensibilidade da medida eletroquímica. Por outro lado, em amplitudes elevadas ocorre também um alargamento nos voltamogramas, diminuindo a resolução dos mesmos. Portanto, a amplitude de 50 mV, escolhida e utilizada em todos os demais experimentos, foi a que apresentou melhor resultado de sensibilidade e resolução.

### 5.8.2 Velocidade de varredura

A figura 17 mostra o efeito da velocidade de varredura na determinação do analito na superfície do eletrodo em um intervalo de 5 a 25  $mV. s^{-1}$ .



**Figura 17.** Efeito da velocidade de varredura na corrente de pico catódica para a determinação de  $K^+$ . Os dados foram obtidos da resposta voltamétrica de uma concentração de  $KCl$   $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$  numa solução de tampão fosfato de potássio  $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$  (pH 7,0) usando o eletro de GPU/PB por DPV.  $E_{dep} = 0,6 \text{ V}$ ;  $t_{pré} = 120 \text{ s}$ ;  $Amp = 50 \text{ mV}$ ;  $V = 5, 10, 15, 20, 25 \text{ mV. s}^{-1}$

Observa-se uma estabilidade da corrente para as duas primeiras velocidades estudadas (5 e  $10 \text{ mV. s}^{-1}$ ), com o aumento da velocidade ocorre uma diminuição das correntes de pico e a perda de definição nos voltamogramas, como pôde ser observado durante as varreduras. Dessa forma foi escolhido  $5 \text{ mV. s}^{-1}$  como valor ideal de velocidade de varredura, pois além de apresentar uma boa sensibilidade, proporciona também uma melhor resolução dos voltamogramas.

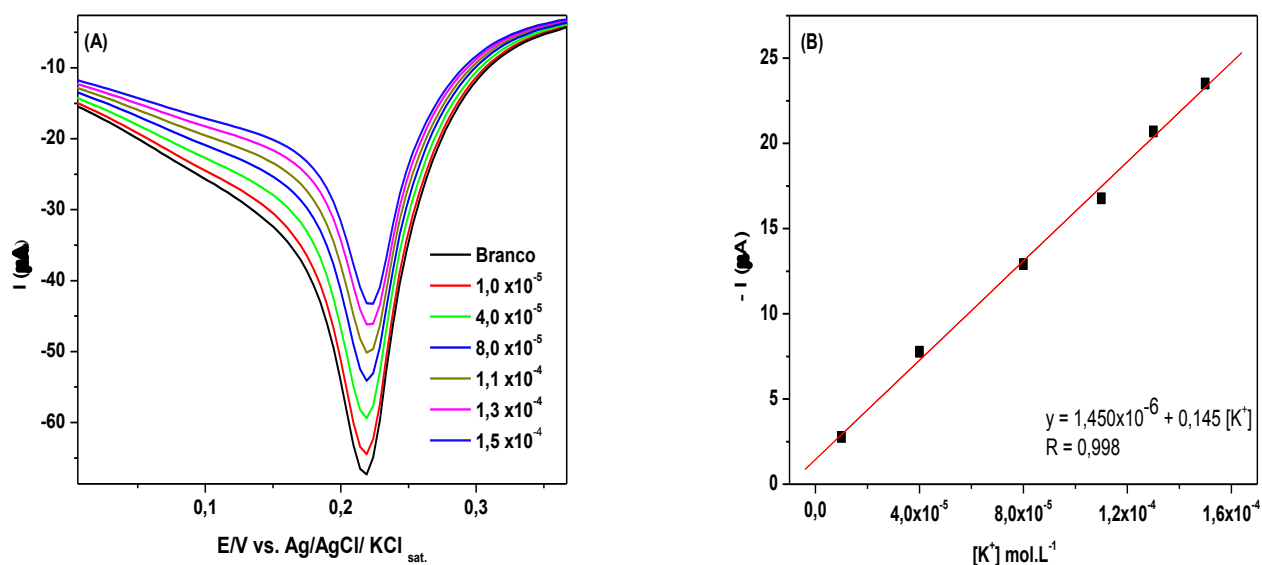
Avaliadas as melhores condições experimentais para quantificação do íon  $K^+$  (Tabela 1) procedeu-se com os experimentos afim de verificar a viabilidade do método proposto para determinação de potássio em biodiesel.

**Tabela 1:** Parâmetros estudados e melhores condições operacionais para quantificação de  $K^+$

Parâmetros	Faixa estudada	Melhor condição
Potencial de depósito	-0,2 a 0,6 V	0,6 V
Amplitude	25 – 125 mV	50 mV
Velocidade	5 – 25 mV	5 mV

## 5.9 Resposta do eletrodo de GPU/PB para determinação de íons $K^+$

A figura 18A mostra a resposta voltamétrica do eletrodo quimicamente modificado com FeHCF na presença de íons potássio por voltametria no modo diferencial de pulso. Observa-se que o sinal próximo de 0,2 V, atribuído ao par redox  $Fe^{III}/Fe^{II}$  é afetado pela presença do cátion  $K^+$ , ocasionando diminuição da corrente.



**Figura 18.** (A) Voltamogramas para determinação de  $K^+$  em condições otimizadas por DPV. Os dados foram obtidos pela resposta voltamétrica das adições sucessivas de alíquotas (10, 40, 80, 110, 130, 150  $\mu L$ ) de  $KCl$   $1,0 \times 10^{-2} mol. L^{-1}$  numa solução de 10,0 mL do tampão fosfato de potássio  $0,1 mol L^{-1}$  (pH 7,0) usando o eletrodo de GPU/PB.  $E_{dep} = 0,6 V$ ;  $t_{pré} = 120 s$ ;  $Amp = 50 mV$ ;  $V = 5 mV. s^{-1}$ . (B) Curva analítica

Este comportamento indica que há reatividade entre a superfície do eletrodo modificado com filme de PB e os íons  $K^+$  em solução, pois as sucessivas adições do analito ao meio proporcionaram a diminuição gradativa do pico, o que comprova a dependência da corrente com a concentração de potássio (Figura 18B).

Vale destacar que há relatos na literatura de outros eletrodos modificados com análogos de azul da Prússia, que apresentou um comportamento de queda da corrente monitorada. Fenga et al.<sup>112</sup> por exemplo, utilizou um composto de Grafite-Epoxi modificado com hexacianoferrato de zinco visando à quantificação de procaína utilizando a técnica voltametria cíclica e Dias et al.<sup>113</sup> determinou captopril em amostras reais por voltametria de pulso diferencial utilizando um eletrodo

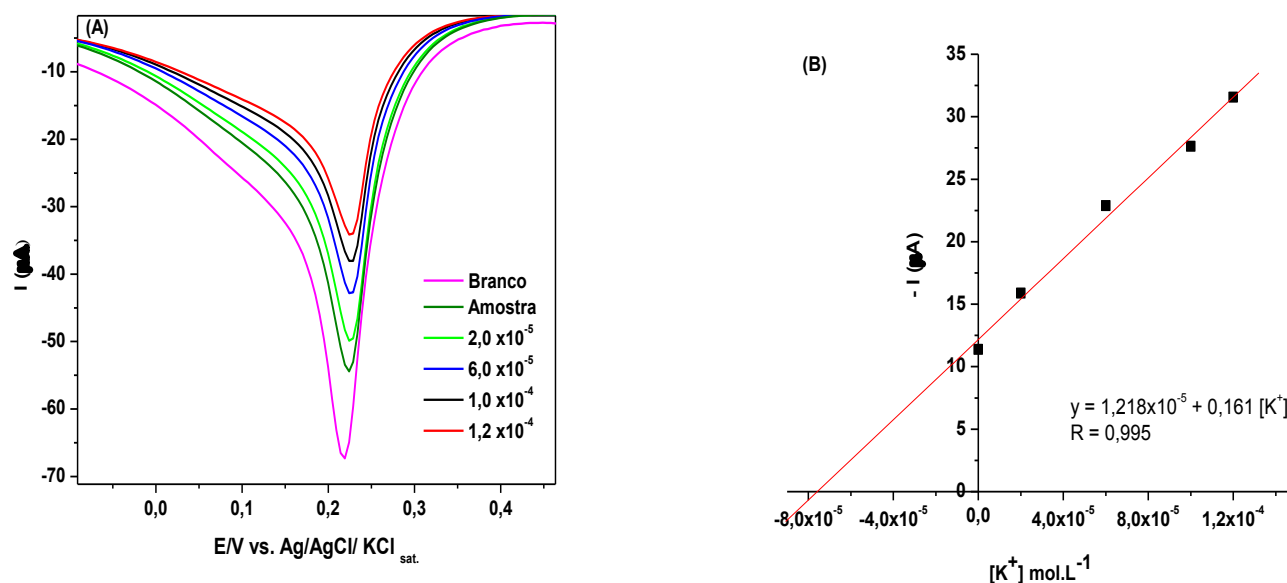


de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de rutênio. Segundo estes trabalhos o decaimento de corrente é explicado pela co-precipitação entre o analito e os constituintes do hexacianoferrato na superfície do eletrodo.

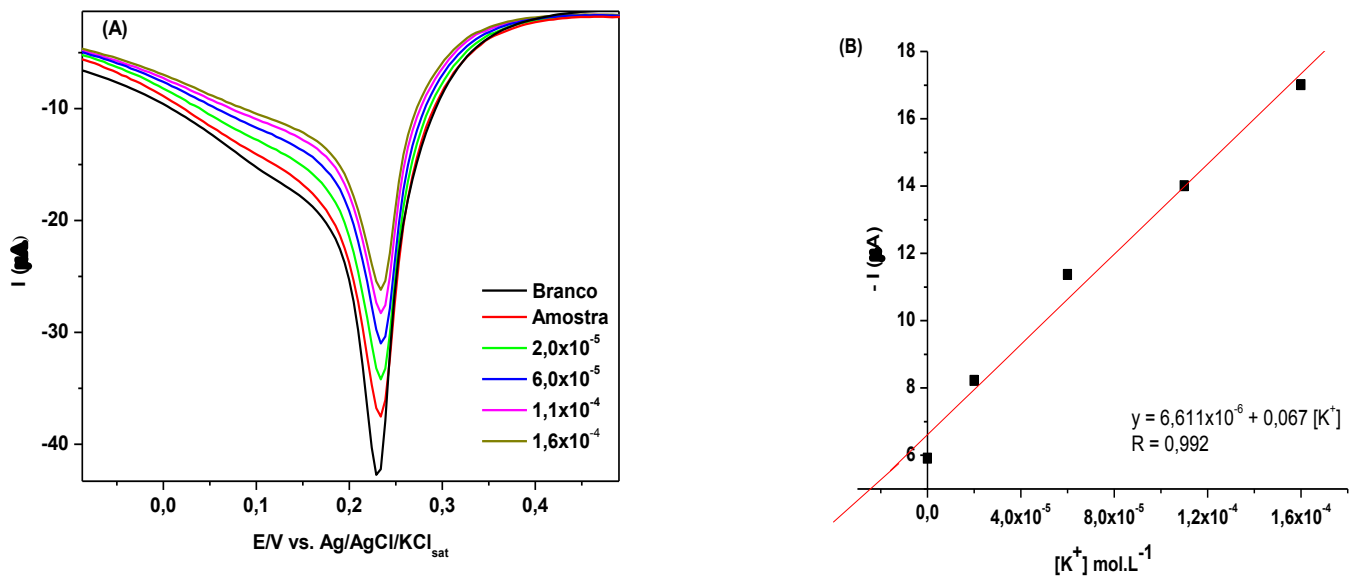
### 5.10 Aplicação do procedimento proposto em amostras reais de biodiesel

Foi avaliado o desempenho e a eficácia do sensor em duas amostras de biodiesel. Uma amostra interlaboratorial fornecida por um produtor autorizado pela ANP, tendo como matéria-prima soja e sebo (85:15), e outra amostra laboratorial de origem vegetal, tendo como matéria prima o óleo de coco babaçu. Ambas foram preparadas por rota metílica via catalise básica, utilizando KOH como catalizador.

A resposta do íon  $K^+$  para o eletrodo modificado mostrou comportamento linear para as duas amostras analisadas, conforme mostram as figuras 19 e 20.



**Figura 19.** (A) Voltamogramas para determinação de  $K^+$  em uma amostra interlaboratorial de biodiesel de soja e sebo por DPV. Os dados foram obtidos pela resposta voltamétrica das adições sucessivas de alíquotas (20, 60, 100, 120  $\mu$ L) de KCl  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$  numa mistura de solução contendo 8,0 mL do tampão fosfato de potássio  $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$  (pH 7,0) mais 2,0 mL da amostra de biodiesel diluída em meio alcoólico, usando o eletrodo de GPU/PB.  $E_{dep} = 0,6 \text{ V}$ ;  $t_{pré} = 120 \text{ s}$ ;  $Amp = 50 \text{ mV}$ ;  $V = 5 \text{ mV. s}^{-1}$ . (B) Curva analítica



**Figura 20.** (A) Voltamogramas para determinação de  $K^+$  em uma amostra laboratorial de biodiesel de babaçu por DPV. Os dados foram obtidos pela resposta voltamétrica das adições sucessivas de alíquotas (20, 60, 110, 160  $\mu\text{L}$ ) de  $\text{KCl } 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$  numa mistura de solução contendo 8,0 mL do tampão fosfato de potássio  $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$  (pH 7,0) mais 2,0 mL da amostra de biodiesel diluída em meio alcoólico, usando o eletrodo de GPU/PB.  $E_{\text{dep}} = 0,6 \text{ V}$ ;  $t_{\text{pré}} = 120 \text{ s}$ ;  $Amp = 50 \text{ mV}$ ;  $V = 5 \text{ mV. s}^{-1}$ . (B) Curva analítica

As curvas analíticas mostradas nas Figuras 19 B e 20B são representadas pelas equações “ $-I/\mu\text{A} = 1,218 \times 10^{-5} + 0,161[\text{K}^+]$ ” e “ $-I/\mu\text{A} = 6,611 \times 10^{-6} + 0,067[\text{K}^+]$ ” com coeficientes de correlação de 0,995 e 0,992 respectivamente. O limite de detecção (3 vezes o desvio padrão do branco dividido pelo coeficiente angular da curva analítica) obtido para o intervalo de concentração estudado foi de  $1,29 \times 10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}$  para a amostra interlaboratorial e de  $2,20 \times 10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}$  para a amostra laboratorial. O limite de quantificação (10 vezes o desvio padrão do branco dividido pelo coeficiente angular da curva analítica) foi de  $4,28 \times 10^{-6}$  e de  $7,34 \times 10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}$  para a amostra interlaboratorial e laboratorial respectivamente. Esses valores indicam uma boa sensibilidade do método, pois permitem identificar concentrações de potássio menor que o valor atribuído pelas normas oficiais vigentes que é de  $1,02 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$ .

A Tabela 2 mostra os principais parâmetros de mérito obtidos para o método proposto, quando aplicado às duas amostras de biodiesel.

**Tabela 2:** Parâmetros de mérito obtidos para a determinação de  $K^+$  em amostras de biodiesel pelo presente método.

Parâmetros	Amostra Interlaboratorial Biodiesel de soja e sebo [K <sup>+</sup> ] (mol L <sup>-1</sup> )	Amostra Laboratorial Biodiesel de babaçu [K <sup>+</sup> ] (mol L <sup>-1</sup> )
<b>X</b> média	6,97 x 10 <sup>-5</sup> *	9,29 x 10 <sup>-5</sup>
<b>CV (%)</b>	9,21	4,40
<b>LD</b>	1,29 x 10 <sup>-6</sup>	2,20 x 10 <sup>-6</sup>
<b>LQ</b>	4,28 x 10 <sup>-6</sup>	7,34 x 10 <sup>-6</sup>
<b>Coefficiente de correlação</b>	0,995	0,992
<b>μ (95%)</b>	6,97 x 10 <sup>-5</sup> ± 1,59 x 10 <sup>-5</sup>	9,29 x 10 <sup>-5</sup> ± 1,02 x 10 <sup>-5</sup>
<b>Sensibilidade (μA/mol L<sup>-1</sup>)</b>	0,16	0,07

\* Média da amostra interlaboratorial pelo método da ANP: 7,69 x 10<sup>-5</sup> mol. L<sup>-1</sup> de K<sup>+</sup>

A amostra interlaboratorial de biodiesel de soja e sebo foi analisada pelos métodos oficiais estabelecidos pela Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis – ANP por intermédio dos diferentes laboratórios vinculados ao programa de comparação interlaboratorial em biodiesel. O valor da média encontrada para a concentração de potássio presente nesta amostra foi 7,69 x 10<sup>-5</sup> mol. L<sup>-1</sup>.

Com o objetivo de avaliar se houve diferença significativa entre a média obtida pelo método proposto no presente trabalho (6,97 x 10<sup>-5</sup> mol. L<sup>-1</sup>) e a obtida por meios dos métodos oficiais da ANP (7,69 x 10<sup>-5</sup> mol. L<sup>-1</sup>), foi aplicado o teste t de *Student*, uma ferramenta que usa conceitos estatísticos para rejeitar ou não uma hipótese nula quando a estatística de teste segue uma distribuição t de *Student*.<sup>114</sup>

Para tal, foi utilizado a seguinte equação:

$$t_{\text{calculado}} = \frac{|\bar{x} - \text{valor conhecido}|}{s} \sqrt{n} \quad (6)$$

onde,  $\bar{x}$  é a média da amostra experimental, o **valor conhecido** é a média da amostra de referência,  $s$  é o desvio padrão,  $n$  é o número de observações e  $t$  é o teste t (calculado).

O valor encontrado para o t calculado foi de 1,94, ou seja, menor que 4,303 (valor obtido na tabela t *student*). Sendo assim podemos aceitar a hipótese nula (H<sub>0</sub>), na qual a média da amostra experimental é considerada igual à média da amostra de referência, e concluir que o valor encontrado experimentalmente pelo presente método de  $6,97 \times 10^{-5} \pm 1,59 \times 10^{-5}$  mol. L<sup>-1</sup> para a concentração de potássio, que corresponde a medida de três replicata, está dentro do esperado com um grau de liberdade igual 2,0 e nível de confiança de 95%.

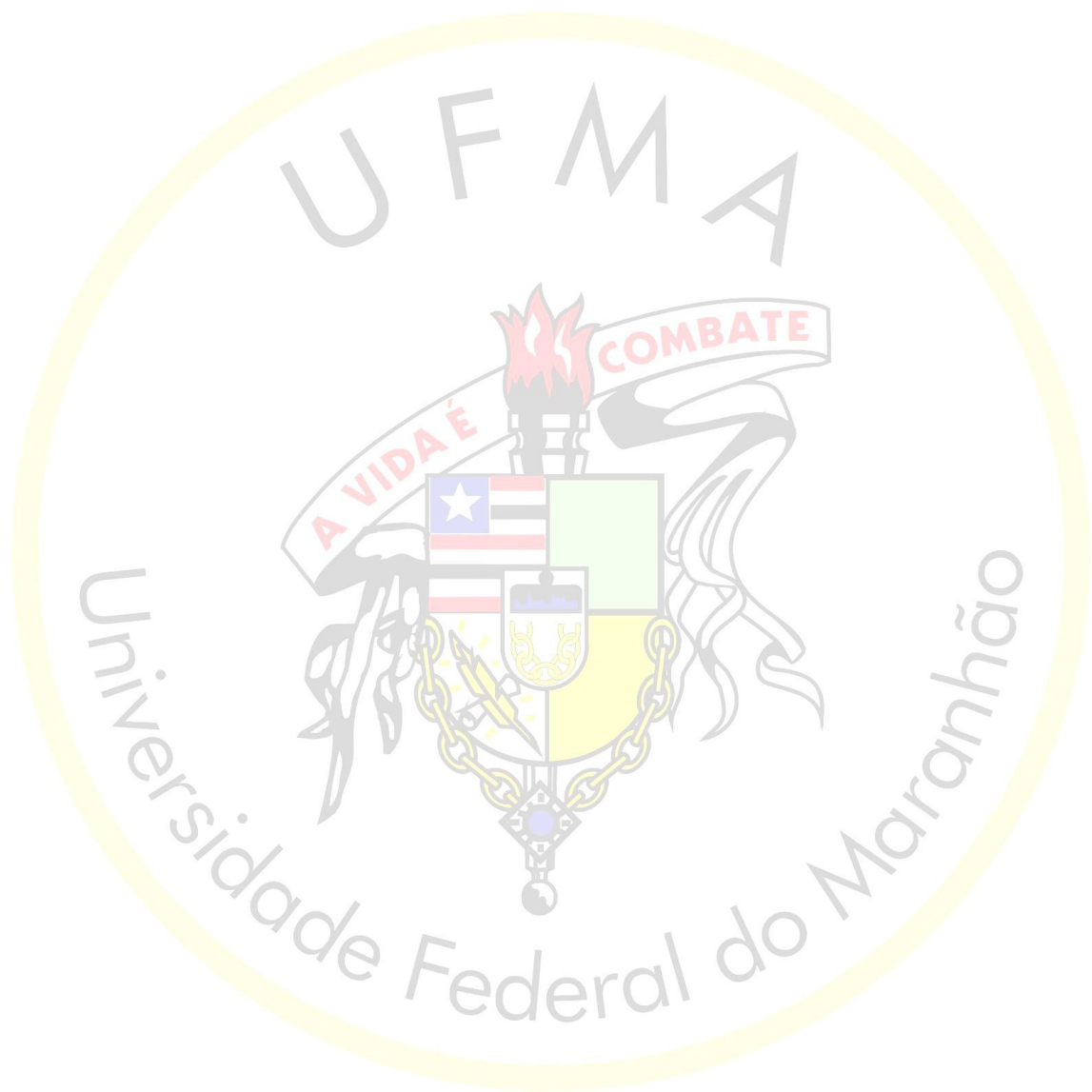
A concentração de potássio encontrada na amostra laboratorial de biodiesel de óleo de coco babaçu foi de  $9,29 \times 10^{-5} \pm 1,02 \times 10^{-5}$  mol. L<sup>-1</sup>, que corresponde a medida de três replicata considerando um intervalo de confiança de 95%.

A precisão foi calculada com o coeficiente de variação (CV%) e os valores encontrados de 9,21% e de 4,40% para a amostra interlaboratorial e laboratorial respectivamente, indicam uma boa precisão do método.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 2 infere-se que o sensor eletroquímico mostrou-se adequado, preciso e sensível, para as duas amostras analisadas, o que indica uma aplicação analítica adequada para determinação de potássio em amostras de biodiesel.

---

# CONCLUSÃO



## 6. CONCLUSÃO

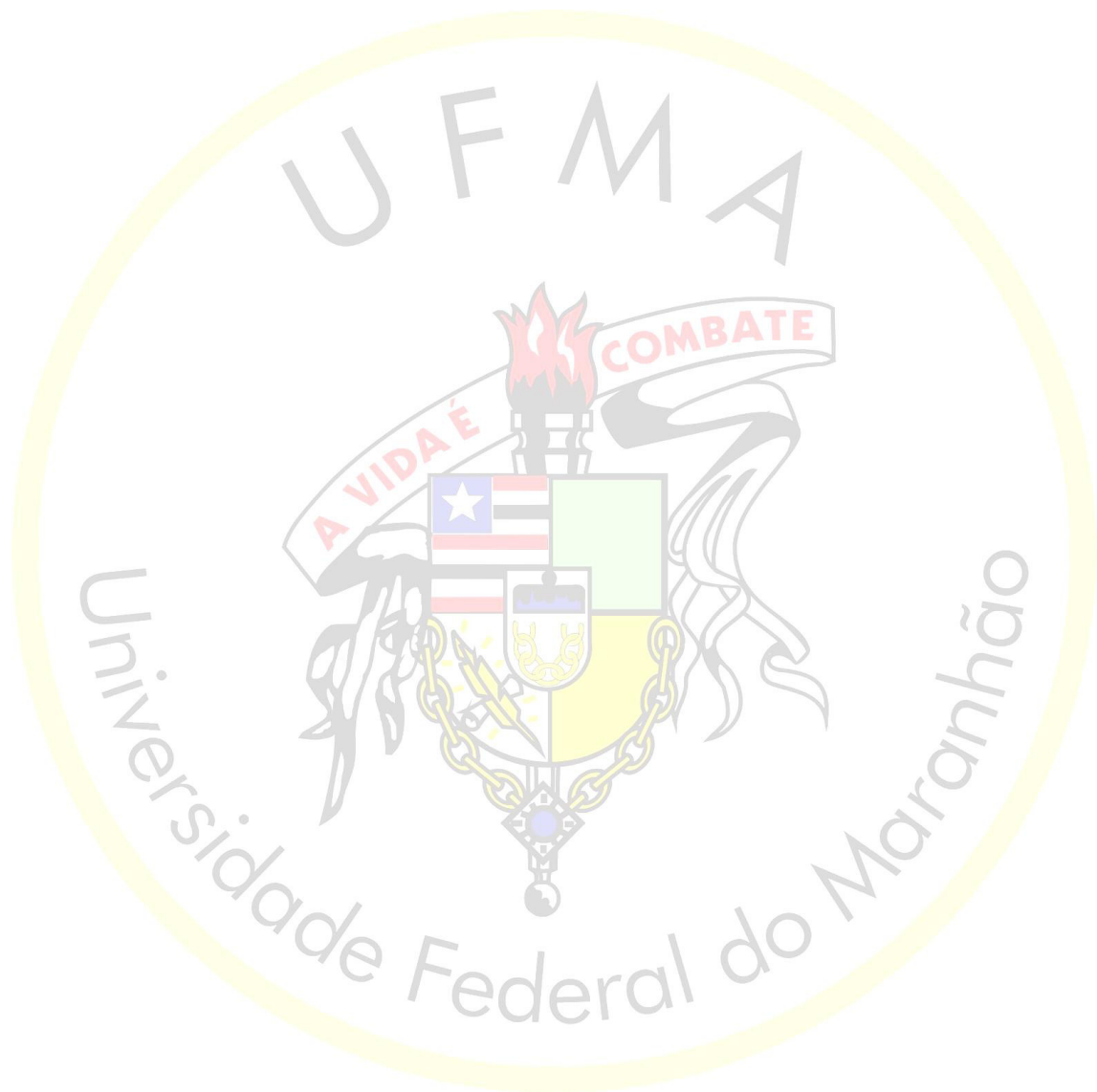
A metodologia proposta no presente trabalho, mostrou-se apropriada para a determinação de  $K^+$  em amostras biodiesel, numa faixa de concentração de  $2,0 \times 10^{-5}$  a  $1,6 \times 10^{-4}$  mol.  $L^{-1}$  para as amostras analisadas, apresentando bons resultados de precisão com valores de 9,21% e 4,40% para a amostra interlaboratorial e laboratorial respectivamente, indicando uma boa precisão do método.

O método apresentou baixos limites de detecção de  $1,29 \times 10^{-6}$  e  $2,20 \times 10^{-6}$  mol.  $L^{-1}$  para a amostra interlaboratorial e laboratorial respectivamente, e limites de quantificação com valores de  $4,28 \times 10^{-6}$  mol.  $L^{-1}$  para a amostra interlaboratorial de biodiesel de soja e sebo e de  $7,34 \times 10^{-6}$  mol.  $L^{-1}$  para a amostra laboratorial de biodiesel de óleo de coco babaçu, conferindo assim boa sensibilidade ao sistema.

Estes resultados confirmam que o procedimento é adequado e viável, pois a ordem de magnitude encontrada para as concentrações de  $K^+$  nas duas amostras analisadas foi cerca de  $10^{-5}$  mol.  $L^{-1}$ , inferior a estabelecida pela norma oficial vigente que está na faixa  $10^{-4}$  mol.  $L^{-1}$ .

---

# REFERÊNCIAS



## REFERÊNCIAS

1. ABDULLAH.; SIANIPAR, R. N. R.; ARIYANI, D.; NATA, I. F. Conversion of palm oil sludge to biodiesel using alum and KOH as catalysts. **Sustainable Environment Research**, v. 27, p. 291 – 295, 2017.
2. SABA, T.; ESTEPHANE, J.; KHOURY, B.; KHOURY, M.; KHAZMA, M.; ZAKHEM, H.; AOUAD, S. Biodiesel production from refined sunflower vegetable oil over KOH/ZSM5 catalysts. **Renewable Energy**, v. 90, p. 301 – 306, 2016.
3. DE 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.
4. Agência Nacional de Petróleo (Brasil), Gás Natural e Biocombustíveis, Resolução n. 45, 25.08.2014 – DOU 26.08.2014.
5. CHAVES, E. S.; SANTOS, E. J.; ARAUJO, R. G. O.; OLIVEIRA, J. V.; FRESCURA, V. L. A.; CURTIUS, A. J. Metals and phosphorus determination in vegetable seeds used in the production of biodiesel by ICP OES and ICP-MS. **Microchemical Journal**, v. 96, p. 71 – 76, 2010.
6. 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.
7. KORN, M. G.; SANTOS, D. S. S.; WELZ, B.; VALE, M. G. R.; TEIXEIRA, A. P.; LIMA, D. C.; FERREIRA, S. L. C. Atomic spectrometric methods for the determination of metal and metalloids in automotive fuels – A review. **Talanta**, v. 73, p. 1 – 11, 2007.
8. LOBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. DA. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, p. 1596 – 1608, 2009.
9. ALMEIDA, J. M. S.; DORNELLAS, R. M.; NETO, S. Y.; GHISI, M.; FURTADO, J. G. C.; MARQUES, E. P.; AUCÉLIO, R. Q.; MARQUES A. L. B. A. Simple electroanalytical procedure for the determination of calcium in biodiesel. **Fuel**, v. 115, p. 658 – 665, 2014.
10. MARTINIANO, L. C.; ABRANTES, V. R.; NETO, S. Y.; MARQUES, E. P.; FONSECA, T. C. O.; PAIM, L. L.; SOUZA, A. G.; STRADIOTTO, N. R.; AUCÉLIO, R. P.; CAVALCANTE, G. H. R.; MARQUES, A. L. B. Direct simultaneous determination of Pb(II) and Cu(II) in biodiesel by anodic stripping voltammetry at a mercury-film electrode using microemulsions. **Fuel**, v. 103, p. 1164 – 1167, 2013.



11. SANTOS, A. L.; TAKEUCHI, R. M.; MUNOZ, R. A. A.; ANGNES, L.; STRADIOTTO, N. R. Electrochemical Determination of Inorganic Contaminants in Automotive Fuels. **Electroanalysis**, v. 24, p. 1681 – 1691, 2012.
12. TRINDADE, J. M.; MARTINIANO, L. C.; GONÇALVES, V. R. A.; SOUZA, A. G.; MARQUES, A. L. B.; BAUGIS, G. L.; FONSECA, T. C. O.; CANÇÃO, C.; ZHANG, J.; MARQUES, E. P. Anodic stripping voltammetry coupled with design of experiments for simultaneous determination of  $Zn^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Pb^{+2}$ , and  $Cd^{+2}$  in gasoline. **Fuel**, v. 91, p. 26 – 32, 2012.
13. ZEZZA, T. R. C.; CASTILHO, M. S.; STRADIOTTO, N. R. Determination of phosphorus in biodiesel using 1:12 phosphomolybdic modified electrode by cyclic voltammetry. **Fuel**, v. 95, p. 15 – 18, 2012.
14. WANG, J. *Analytical Electrochemistry*. 2<sup>o</sup> ed. John Wiley & Sons: New York, 2000.
15. SILVA, T. G.; SALLES, M. O.; PAIXÃO, T. R. L. C. Investigação do uso de eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de rutênio para detecção de procaína. **Química Nova**, v. 38, n. 1, p. 85 – 90, 2015.
16. CHEN, W.; TANG, J.; CHENG, H. S.; XIA, X. H. A. Simple method for fabrication of sole composition nickel hexacyanoferrate modified electrode and its application. **Talanta**, v. 80, p. 539 – 545, 2009.
17. CASTRO, S. L. S.; MORTIMER, R. J.; OLIVEIRA, M. F.; STRADIOTTO, N. R. Electrooxidation and Determination of Dopamine Using a Nafion®-Cobalt Hexacyanoferrate Film Modified Electrode. **Sensors**, v. 8, p. 1950 – 1959, 2008.
18. SUAREZ, W. T.; MARCOLINO-JUNIOR, L. H.; FATIBELLO-FILHO, O. Voltammetric determination of N-acetylcysteine using a carbon paste electrode modified with copper (II) hexacyanoferrate (III). **Microchemical Journal**, v. 82, p. 163 – 167, 2006.
19. DE OLIVEIRA, M. F.; SACZK, A. A.; NETO, J. A. G.; ROLDANE, P. S.; STRADIOTTO, N. R. Flow injection amperometric determination of persulfate in cosmetic products using a Prussian Blue film-modified electrode. **Sensors**, v. 3, p. 371 – 380, 2003.
20. LIN, M. S.; SHIH, W. C.; Chromium hexacyanoferrate based glucose biosensor. **Analytica Chimica Acta**, v. 381, p. 183 – 189, 1999.
21. KONG, B.; SELOMULYA, C.; ZHENG, G.; ZHAO, D. New faces of porous Prussian blue: interfacial assembly of integrated hetero-structures for sensing applications. **Chemical Society Reviews**, v. 44, p. 7997 – 8018, 2015.

22. SILVA, W. C.; GUIX, M.; ANGELES, G. A.; MERKOÇI, A. Compact microcubic structures platform based on self-assembly Prussian blue nanoparticles with highly tuneable conductivity. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, p. 15505 – 15511, 2010.
23. FERLAY, S.; MALLAH, T.; QUAHES, R.; VEILLET, P.; VERDAGUER, M. A room-temperature organometallic magnet based on Prussian blue. **Nature**, v. 378, p. 701 – 703, 1995.
24. BUSER, H. J.; SCHWARZENBACH, D.; PETTER, W.; LUDI, A. The Crystal Structure of Prussian Blue:  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . **Inorganic Chemistry**, v. 16, n. 11, p. 2704 – 2710, 1977.
25. RICCI, F.; PALLESCI, G. Sensor and biosensor preparation, optimisation and applications of Prussian Blue modified electrodes. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 21, n. 3, p. 389 – 407, 2005.
26. ITAYA, K.; ATAKA, T.; TOSHIMA, S. Spectroelectrochemistry and Electrochemical Preparation Method of Prussian Blue Modified Electrodes. **Journal of American Chemical Society**, v. 104, n. 18, p. 4767 – 4772, 1982.
27. ANG, J. Q.; LI, S. F. Y. Novel sensor for simultaneous determination of  $\text{K}^+$  and  $\text{Na}^+$  using Prussian blue pencil graphite electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 173, p. 914 – 918, 2012.
28. ANG, J. Q.; NGUYEN, B. T. T.; TOH, C. A dual  $\text{K}^+$ – $\text{Na}^+$  selective Prussian blue nanotubes sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.157, p. 417 – 423, 2011.
29. NGUYEN, B. T. T.; ANG, J. Q.; TOH, C. Sensitive detection of potassium ion using Prussian blue nanotube sensor. **Electrochemistry Communications**, v. 11, p. 1861 – 1864, 2009.
30. HO, K.; LIN, C. A novel potassium ion sensing based on Prussian blue thin films. **Sensors and Actuators**, v. 76, p. 512 – 518, 2001.
31. KRISHNAN, V.; XIDIS, A. L.; NEFF, V. D. Prussian blue solid-state films and membranes as potassium ion-selective electrodes. **Analytica Chimica Acta**, v. 239, p. 7 – 12, 1990.
32. GRIMES, C. A. Synthesis and application of highly ordered arrays of  $\text{TiO}_2$  nanotubes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, p. 1451 – 1457, 2007.
33. BAKKER, E. **Electrochemical Sensors Analytical Chemistry**, v. 76, p. 3285, 2004.
34. ROY, P.; BERGER, S.; SCHMUKI, P.  $\text{TiO}_2$  Nanotubes: Synthesis and Applications. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, p. 2904 – 2939, 2001.
35. TOLEDO, R. A. **Estudo eletroquímico e desenvolvimento de novas metodologias eletroanalíticas para determinação de antidepressivos tricíclicos e neurotransmissores**. 2006. 146f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

36. MENDES, R. K.; CLARO-NETO, S.; CAVALHEIRO, E. T. G. Evaluation of a new rigid carbon-castor oil polyurethane composite as an electrode material. **Talanta**, v. 57, p. 909 – 917, 2002.
37. MENDES, R. K.; CERVINI, P.; CAVALHEIRO, E. T. G. The use of a graphite-castor oil polyurethane composite electrode for the determination of hydroquinone in photographic developers. **Talanta**, v. 68, p. 708 – 712, 2006.
38. TALLMAN, D. E.; PETERSEN, S. L. Composite electrodes for electroanalysis: Principles and applications. **Electroanalysis**, v. 2, p. 499 – 510, 1990.
39. MENDES, R. K. **Desenvolvimento de eletrodos à base de grafite e poliuretana**. 2002. 91f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.
40. CERVINI, P. **Aplicação de Eletrodos Compósitos a Base de Poliuretana-Grafite**. 2006. 191f. Tese (doutorado) Instituto de química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
41. CERVINI, P.; RAMOS, L. A.; CAVALHEIRO, E. T. G. Determination of hidroquinone using composite graphite-PU in FIA. **Analytical Chemistry: An Indian Journal**, v. 2, p. 187 – 194, 2006.
42. CERVINI, P.; CAVALHEIRO, E. T. G. Determination of paracetamol at a graphite polyurethane composite electrode as an amperometric flow detector. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, n. 5, p. 836 – 841, 2008.
43. CERVINI, P.; CAVALHEIRO, E. T. G. Graphite-polyurethane composite electrode as an amperometric flow detector in the determination of atenolol. **Analytical Letters**, v. 41, n. 10, p. 1867 – 1877, 2008.
44. CALIXTO, C. M. F.; CERVINI, P.; CAVALHEIRO, E. T. G. Determination of tetracycline in environmental water samples at a graphite-polyurethane composite electrode. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 5, p. 938 – 943, 2012.
45. SEMAAN, F. S.; PINTO, E. M.; CAVALHEIRO, E. T. G.; BRETT, C. M. A. A Graphite-Polyurethane Composite Electrode for the Analysis of Furosemide. **Electroanalysis**, v. 20, n. 21, p. 2287 – 2293, 2008.
46. TOLEDO, R. A.; SANTOS, M. C.; HONÓRIO, K. M.; DA SILVA, A. B. F.; CAVALHEIRO, E. T. G.; MAZO, L. H. Use of Graphite-Polyurethane Composite Electrode for imipramine oxidation – Mechanism Proposal and Electroanalytical Determination. **Analytical Letters**, v. 39, p. 507 – 520, 2006.

47. TOLEDO, R. A.; VAZ, C. M. P. Use of a graphite-polyurethane for electroanalytical determination of indole-3-acetic acid in soil samples. **Microchemical Journal**, v. 86, p. 161 – 165, 2007.
48. CESARINO, I.; MARINO, G.; CAVALHEIRO, E. T. G. A novel grafite-polyurethane composite electrode modified with thiol-organofunctionalized silica for the determination of copper ions in ethanol fuel. **Fuel**, v. 89, n. 8, p. 1883 – 1888, 2010.
49. NETO, S. Y.; VIÉGAS, H. D. C.; ALMEIDA, J. M. S.; CAVALHEIRO, E. T. G.; ARAUJO, A. S.; MARQUES, E. P.; MARQUES, A. L. B. Electrode based on nickel-containing SBA-15 for the determination of copper in ethanol biofuel. **Electroanalysis**, v. 28, p. 1035 – 1043, 2016.
50. ALBUQUERQUE, D. S. **Determinação de  $\text{Cu}^{2+}$  em biocombustíveis com uso de eletrodo de filme de bismuto, após eliminação da interferência do  $\text{Bi}^{3+}$** . 2013. 94f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) Departamento de Química, Universidade Federal do Maranhão, Maranhão, 2013.
51. OLIVEIRA, D. C. V. **Compósitos de grafite a base de poliuretana modificado com SBA-15 na determinação dos antioxidantes BHA e TBHQ em biodiesel**. 2017. 49f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) Departamento de Química, Universidade Federal do Maranhão, Maranhão, 2017.
52. SHARPE, A. G. The chemistry of cyano complexes of the transition metals. **New York: Academic Press**, p. 302, 1976.
53. BEALL, G. W.; MILLIGAN, W. O.; PETRICH, J. A.; SWANSON, B. I. Crystal structure and Raman spectral study of ligand substitution in  $\text{Mn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{L}$ . **Inorganic Chemistry**, v. 17, p. 2978 – 2981, 1978.
54. KEGGIN, J. F.; MILES, F. D. Structure and Formulae of the Prussian blues and Related Compounds. **Nature**, v. 137, p. 577 – 578, 1936.
55. KARYAKIN, A. A. Prussian Blue and Its Analogues: Electrochemistry and Analytical Applications. **Electroanalysis**, v. 13, n. 10, p. 813 – 819, 2001.
56. ROGEZ, G.; PARSONS, S.; PAULSEN, C.; VILLAR, V.; MALLAH, T. A Prussian Blue Nanomolecule: Crystal Structure and Low-Temperature Magnetism. **Inorganic Chemistry**, v. 40, n. 16, p. 3836 – 3837, 2001.
57. NEFF, V.D. Electrochemical Oxidation and Reduction of Thin Films of Prussian Blue. **Jornal of the Electrochemical Society**, v. 125, n. 6, p. 886 – 887, 1978.

58. VILAS-BOAS, M.; FREIRE, C.; CASTRO, B.; HILLMAN, A. R. Electrochemical characterization of a novel salen-type modified electrode. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 43, p. 8533 – 8540, 1998.
59. KARYAKIN, A.; KARYAKINA, E.; GORTON, L. On the mechanism of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reduction at Prussian Blue modified electrodes. **Electrochemistry Communications**, v.1, p.78 – 82, 1999.
60. OLIVEIRA, M. F.; MORTIMER B, R. J.; STRADIOTTOC, N. R. Voltammetric determination of persulfate anions using an electrode modified with a Prussian blue film. **Microchemical Journal**, v. 64, p. 155 – 159, 2000.
61. LIMA, J. R. O.; SILVA, R. B.; SILVA, C. C. M.; SANTOS, L. S. S.; JÚNIOR, J. R. S. S.; MOURA, E. M.; MOURA, C. V. R. Biodiesel de babaçu (*orbignya sp.*) obtido por via etanólica. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 600 – 603, 2007.
62. RAMOS, L. P.; COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 531 – 537, 2000.
63. MONIRUL, I. M.; MASJUKI, H. H.; KALAM, M. A.; MOSAROF, M. H.; ZULKIFLI, N. W. M.; TEOH, Y. H.; HOW, H. G. Assessment of performance, emission and combustion characteristics of palm, jatropha and Calophyllum inophyllum biodiesel blends. **Fuel**, v. 181, p. 985 – 995, 2016.
64. LAKSMONO, N.; PARASCHIV, M.; LOUBAR, K.; TAZEROUT, M. Biodiesel production from biomass gasification tar via thermal/catalytic cracking. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 776 – 783, 2013.
65. DOYLE, A. M.; ALBAYATI, T. M.; ABBAS, A. S.; ALISMAEEL, Z. T. Biodiesel production by esterification of oleic acid over zeolite y prepared from kaolin. **Renewable Energy**, v. 97, p.19 – 23, 2016.
66. ZHANG, Y.; LI, Y.; ZHANG, X.; TAN, T. Biodiesel production by direct transesterification of microalgal biomass with co-solvent. **Bioresource Technology**, v. 196, p. 712 – 215, 2015.
67. RAMOS, M. J.; FERNÁNDEZ, C. M.; CASAS, A.; RODRÍGUEZ, L.; PÉREZ, Á. Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 261 – 268, 2009.
68. PEREIRA, R. G.; OLIVEIRA, C. D.; OLIVEIRA, J. L.; OLIVEIRA, P. S. P.; FELLOWS, C. E.; PIAMBA, O. E. Exhaust emissions and electric energy generation in a stationary engine using blends of diesel and soybean biodiesel. **Renewable Energy**, v. 32, p. 2453 – 2460, 2007.

69. HOEKMAN, S. K.; BROCH, A.; ROBBINS, C.; CENICEROS, E.; NATARAJAN, M. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 143 – 169, 2012.
70. MANEERUNG, T.; KAWI, S.; DAI, Y.; WANG, C. Sustainable biodiesel production via transesterification of waste cooking oil by using CaO catalysts prepared from chicken manure. *Energy Conversion and Management*, v. 123, p. 487 – 497, 2016.
71. HALIM, R.; DANQUAH, M. K.; WEBLEY, P. A. Extraction of oil from microalgae for biodiesel production: A review. **Biotechnology Advances**, v. 30, p. 709 – 732, 2012.
72. BALAT, M.; BALAT, H. Progress in biodiesel processing. **Applied Energy**, v. 87, p. 1815 – 1835, 2010.
73. KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology**, v. 86, n. 10, p. 1059 – 1070, 2005.
74. MITTELBACH, M. Diesel Fuel derived from vegetable oils, VI: Specifications and Quality Control of Biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 56, p. 7 – 11, 1996.
75. CHAVES, E. S.; LEPRI, F. G.; SILVA, J. S. A.; DE QUADROS, D. P. C.; SAINT'PIERRE, T. D.; CURTIUS, A. J. Determination of Co, Cu, Fe, Mn, Ni and V in diesel and biodiesel samples by ETV-ICP-MS. **Journal of Environmental Monitoring**, v.10, p. 1211 – 1216, 2008.
76. SANTOS, E. J.; HERRMANN, A. B.; CHAVES, E. S.; VECHIATTO, W. W. D.; SCHOEMBERGER, A. C.; FRESCURA, V. L. A.; CURTIUS, A. J. Simultaneous determination of Ca, P, Mg, K and Na in biodiesel by axial view inductively coupled plasma optical emission spectrometry with internal standardization after multivariate optimization. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 22, p. 1300 – 1303, 2007.
77. CHAVES, E. S.; SAINT'PIERRE, T. D.; SANTOS, E. J.; TORMEN, L.; BASCUÑAN, V. L. A. F.; CURTIUS, A. J. Determination of Na and K in Biodiesel by Flame Atomic Emission Spectrometry and Microemulsion Sample Preparation. **Journal Braziliense Chemical Society**, v. 19, n. 5, p. 856 – 861, 2008.
78. LYRA, F. H.; CARNEIRO, M. T. W. D.; BRANDÃO, G. P.; PESSOA, H. M.; CASTRO, E. V. R. Direct determination of phosphorus in biodiesel samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry using a solid sampling accessory. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 24, p. 1262 – 1266, 2009.
79. CHAVES, E. S.; LOOS-VOLLEBREGT, M. T. C.; CURTIUS, A.; VANHAECKE, J. F. Determination of trace elements in biodiesel and vegetable oil by inductively coupled plasma

- optical emission spectrometry following alcohol dilution. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 66, p. 733 – 739, 2011.
80. TEIXEIRA, L. S. G.; QUADROS, D. P. C.; CHAVES, E. S.; SILVA, J. S. A.; CURTIUS, A. J.; PEREIRA, P. A. P. Contaminantes em Biodiesel e Controle de Qualidade. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 5, p. 376 – 384, 2011.
81. SOUZA, R. M.; LEOCÁDIO, L. G.; SILVEIRA, C. L. ICP OES Simultaneous Determination of Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na and P in Biodiesel by Axial and Radial Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry. **Analytical Letters**, v. 41, p. 1615 – 1622, 2008.
82. EDLUND, M.; VISSER, H.; HEITLAND, P. Analysis of biodiesel by argon–oxygen mixed-gas inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 17, p. 232 – 235, 2002.
83. MITTELBACH, M.; SCHOBER, S. The influence of antioxidants on the oxidation stability of biodiesel. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 80, p. 817 – 823, 2003.
84. WOODS, G. D.; FRYER F. I. Direct elemental analysis of biodiesel by inductively coupled plasma–mass spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 389, p. 753 – 761, 2007.
85. FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 92, p. 405 – 416, 2001.
86. MANNY, A. The determination of phosphorus sulfur, sodium, potassium, calcium, and magnesium in biodiesel. **Spectroscopy**, v. 47, p. 47 – 50, 2008.
87. NOWKA, R. Determination of alkali metal elements in biodiesel using flame atomic emission spectrometry: a real alternative to ICP-OES. **Labor-Fachzeitschrift**, v. 47, n. 5, p. 518 – 520, 2003.
88. OLIVEIRA, A. P. Determination of sodium in biodiesel by flame atomic emission spectrometry using dry decomposition for the sample preparation. **Fuel**, v. 88, n. 4, p. 764 – 766, 2009.
89. WU, M. X.; WANG, J.; XUAN, H. Spectrophotometric determination of microamounts of phosphorus in biodiesel fuels by phospho-molybdenum blue. **Jiangsu Gongye Xueyuan Xuebao**, v. 16, n. 2, p. 23 – 25, 2004.
90. EGOROV, V. V. et al. Determination of potassium by direct potentiometric titration with the use of a  $K^+$ -ion-selective electrode. **Industrial Laboratory**, v. 55, n. 11, p. 1234 – 1237, 1989.

91. QUAGRAINE, E. K.; GADZEKPO, V. P.Y. Studies of potassium ion-selective electrodes based on salicylaldehyde. **Discovery and Innovation**, v. 10, p. 41 – 45, 1998.
92. ARIDA, H. A.; AGLAN, R. F. A solid-state potassium selective electrode based on potassium zinc ferrocyanide ion exchange. **Analytical Letters**, v. 23, n.5, p. 895 – 907, 2003.
93. EFTEKHARI, A. Silver hexacyanoferrate film directly modified electrode as a potentiometric sensor for potassium ion. **Analytical Letters**, v. 36, n. 2, p. 263 – 276, 2003.
94. CASTILHO, M. S.; STRADIOTTO, N. R. Determination of potassium ions in biodiesel using a nickel (II) hexacyanoferrate-modified electrode. **Talanta**, v. 74, p. 1630 – 1634, 2008.
95. MORTIMER, R. J.; BARBEIRA, P. J. S.; SENE, A. F. B.; STRADIOTTO, N. R. Potentiometric determination of potassium cations using a nickel (II) hexacyanoferrate-modified electrode. **Talanta**, v. 49, n. 2, p. 271 – 275, 1999.
96. HUANG, H.; WANG, L.; MA, C.; ZHANG, X.; LIU, C. Simultaneous determination of sodium(I) and potassium(I) by adsorption voltammetry. **Chemistry Letters**, v. 26, n. 3, p. 227 – 228, 1997.
97. STAS, I. E.; NEDYAKINA, I. A.; SHIPUNOV, B. P. Determination of potassium and sodium in nonaqueous solvents by stripping voltammetry in a radio-frequency electromagnetic field. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 58, n. 10, p. 959 – 964, 2003.
98. GOTOH, A.; UCHIDA, H.; ISHIZAKI, M.; SATOH, T.; KAGA, S.; OKAMOTO, S.; OHTA, M.; SAKAMOTO, M.; KAWAMOTO, T.; TANAKA, H.; TOKUMOTO, M.; HARA, S.; SHIOZAKI, H.; YAMADA, M.; MIYAKE, M.; KURIHARA, M. Simple synthesis of three primary colour nanoparticle inks of prussian blue and its analogues. **Nanotechnology**, v. 18, n. 32, p. 1 – 6, 2007.
99. NOSSOL, E.; ZARBIN, A. J. G. Transparent films from carbon nanotubes/Prussian blue nanocomposites: preparation, characterization, and application as electrochemical sensors. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 5, p. 1824 – 1833, 2012.
100. SHOKOUHIMEHR, M.; SOEHNLEN, E. S.; KHITRIN, A.; BASU, S.; HUANG, S. D. Biocompatible Prussian blue nanoparticles: Preparation, stability, cytotoxicity, and potential use as an MRI contrast agent. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 13, n. 1, p. 58 – 61, 2010a.
101. MELO, A. F. A. A.; LUZ, R. A. S.; IOST, R. M.; NANTES, I. L.; CRESPILO, F. N. Highly stable magnetite modified with chitosan, ferrocene and enzyme for application in magneto-



- switchable bioelectrocatalysis. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 2, p. 285 – 294, 2013.
102. JANG, S-C.; HALDORAIS, Y.; LEE, G-W.; HWANG, S-K.; HAN, Y-K.; ROH, C.; HUH, Y. S. Porous three-dimensional graphene foam/Prussian blue composite for efficient removal of radioactive <sup>137</sup>Cs. **Scientific Reports**, v. 5, n. 17510, 2015.
103. LI, X-D.; LIANG, X-L.; MA, F.; JIANG, L-J.; YANG, Y-B.; FENG, S-S.; FU, G-L.; YUE, X-L.; DAI, Z-F. Chitosan stabilized Prussian blue nanoparticles for photothermally enhanced gene delivery. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 123, p. 629 – 638, 2014.
104. SHOKOUHIMEHR, M.; SOEHNLEN, E. S.; HAO, J.; GRISWOLD, M.; FLASK, C.; FAN, X.; BASILION, J. P.; BASU, S.; HUANG, S. D. Dual purpose Prussian blue nanoparticles for cellular imaging and drug delivery: a new generation of T1-weighted MRI contrast and small molecule delivery agents. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 25, p. 5251 – 5259, 2010b.
105. SHEN, X.; WU, S.; LIU, Y.; WANG, K.; XU, Z.; LIU, W. Morphology syntheses and properties of well-defined Prussian Blue nanocrystals by a facile solution approach. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 329, n.1, p. 188 – 195, 2009.
106. MATTOS, I. L.; GORTON, L. Filmes de metal-hexacianoferrato: Uma ferramenta em química analítica. **Química Nova**, v. 24, n. 2, p. 200 – 205, 2001.
107. LUNDGREN, C. A.; MURRAY, R. W. Observations on the composition of Prussian blue films and their electrochemistry. **Inorganic Chemistry**, v. 27, p. 933 – 939, 1988.
108. ABBASPOUR, A.; KAMYABI, M. A. Electrochemical formation of Prussian blue films with a single ferricyanide solution on gold electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 584, p. 117 – 123, 2005.
109. ITAYA, K.; UCHIDA, I.; NEFF, V. D. Electrochemistry of polynuclear transition metal cyanides: Prussian blue and its analogues. **Accounts of Chemical Research**, v.19, p. 162 – 168, 1986.
110. BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. *Eletroquímica: Princípios, métodos, e aplicações*. 1ª ed. Almedina: Coimbra, 1996.
111. ZHANG, D.; WANG, K.; SUN, D.; XIA, X.; CHEN, H. Potentiodynamic deposition of Prussian Blue from a solution containing single component of ferricyanide and its mechanism investigation. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 7, p. 561, 2003.

112. FENGA, P. G.; STRADIOTTO, N. R.; PIVIDORI, M. I. Preparation and Characterization of Graphite-Epoxy Composite Modified with Zinc Hexacyanoferrate and Their Electrochemical Behaviour in Presence of Substituted Anilines. **Electroanalysis**, v. 22, p. 2979 – 2984, 2010.
113. DIAS, I. A. R. B.; COSTA, W. M.; CERVINI, P.; CAVALHEIRO, E. T. G.; MARQUES, A. L. B. Ruthenium Hexacyanoferrate (III) Modified Glassy Carbon Electrode for Determination of Captopril. **Electroanalysis**, v. 28, p. 2136 – 2142, 2016.
114. SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*. 1<sup>a</sup> ed. Thomson, 2006.