

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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**PROCEDIMENTO VOLTAMÉTRICO OTIMIZADO PARA DETERMINAÇÃO DE
Ni²⁺ EM AMOSTRAS PRÉ-TRATADAS DE BIODIESEL, USANDO ELETRODO
MODIFICADO COM FILME DE MERCÚRIO**

EVA MICHELLY CARVALHO SANTANA NOBRE

São Luís

2011

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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**PROCEDIMENTO VOLTAMÉTRICO OTIMIZADO PARA DETERMINAÇÃO DE
Ni²⁺ EM AMOSTRAS PRÉ-TRATADAS DE BIODIESEL, USANDO ELETRODO
MODIFICADO COM FILME DE MERCÚRIO**

EVA MICHELLY CARVALHO SANTANA NOBRE

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

São Luís

2011

Nobre, Eva Michelly Carvalho Santana

Procedimento voltamétrico otimizado para determinação de Ni^{2+} em amostras pré-tratadas de biodiesel, usando eletrodo modificado com filme de mercúrio / Eva Michelly Carvalho Santana Nobre. – 2011.
70 f.

Orientadora: Cristina Alves Lacerda
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-Graduação em Química, 2011.

1. Biodiesel - Determinação – Voltametria adsortiva de redissolução. 3. Elementos traço. 2. Digestão em micro-ondas. I. Título

CDU 543.2: 662.756.3

EVA MICHELLY CARVALHO SANTANA NOBRE

**PROCEDIMENTO VOLTAMÉTRICO OTIMIZADO PARA DETERMINAÇÃO DE Ni²⁺
EM AMOSTRAS PRÉ-TRATADAS DE BODIESEL, USANDO ELETRODO
MODIFICADO COM FILME DE MERCÚRIO**

Aprovada em 04 / 07 / 2011

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Cristina Alves Lacerda (Orientadora)
Doutora em (Físico-Química) pela Universidade de São Paulo
Universidade Federal do Maranhão

Prof. José Roberto Pereira Rodrigues
Doutor em Engenharia Mecânica pela Universidade Estadual de Campinas
Universidade Federal do Maranhão

Prof. Jamal da Silva Char
Doutor em Ciências (Química-Química Analítica) pela Universidade de São Paulo
Universidade Federal do Amazonas

*Aos meus pais Francisco Maia
Nobre e Maria Salvelice Santana
Nobre, pelo amor e total apoio.*

AGRADECIMENTOS

À Deus, pelas bênçãos e por ter permitido que eu continuasse a minha caminhada com fé e perseverança;

Aos meus pais pela total doação, exemplos de superação e pela fortaleza em que me transformaram;

As minhas irmãs Janne Lúcia, Lady Diana e Luanna Maiara pelo incentivo e a companhia de sempre;

Aos meus sobrinhos Honorato Gomes, Eduardo Neto e Isabela Maia que só por existirem tornam minha vida mais feliz;

A toda minha família, em especial, aos tios Remy Soares e Maria Salete pela colaboração enorme que tiveram no decorrer desta caminhada;

Ao meu namorado André por ter me ajudado bastante, sempre me incentivando para que eu não viesse a desistir, através de sua tolerância, dedicação e presença constante;

À professora Dr^a. Cristina Alves Lacerda pela oportunidade de me orientar;

À professora Dr^a. Aldaléa Lopes Brandes Marques por ter me aceito no laboratório, pela oportunidade, confiança, por acreditar na minha capacidade;

A todos os amigos do curso de mestrado da UFMA;

Aos professores do curso de mestrado da UFMA;

Aos meus amigos do LPQA e do LAPQAP que colaboraram direta ou indiretamente para conclusão deste trabalho.

“O que sabemos é uma gota e o que ignoramos é um oceano.

(Isaac Newton)

RESUMO

A presença de metais no biodiesel pode estar relacionada com a matéria-prima, com o processo utilizado para a obtenção do biodiesel ou com sua estocagem e pode provocar reações de oxidação, corrosão e entupimento em motores, além de causar riscos à saúde humana e ao meio ambiente. Neste trabalho, é proposto um procedimento voltamétrico com base em condições experimentais adequadas para a determinação do íon Ni^{2+} em biodiesel (B100) por Voltametria Adsorviva de Redissolução no modo Onda Quadrada, usando o eletrodo de Filme de Mercúrio preparado no modo *ex situ*. Inicialmente, o filme de mercúrio foi preparado e a seguir realizaram-se as análises com amostra de biodiesel pré-tratada (digerida). A digestão da amostra foi realizada com forno de micro-ondas em sistema fechado, na presença de ácido nítrico ultra-puro e peróxido de hidrogênio. Após essa etapa, foi adicionado tampão amônia $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ pH 9,23 e NaOH $0,46 \text{ mol L}^{-1}$ na célula para ajustar o pH da amostra para um valor final de aproximadamente 9,2. Por fim, foi adicionado o quelante dimetilglioxima (DMG) $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ que funciona como complexante para captura do íon Ni^{2+} . Após esta etapa, vários experimentos voltamétricos, na ausência e presença de alíquotas crescentes de biodiesel e solução padrão do íon metálico foram realizados para otimizar as condições de análise. Os resultados obtidos indicam que a Voltametria Adsorviva de Redissolução no modo Onda Quadrada (VAdRSWV) apresentou resultado satisfatório para medidas do metal traço em Biodiesel (B100), em concentrações de até $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. Os experimentos realizados pela adição sucessiva de alíquotas de uma solução padrão do íon Ni^{2+} proporcionaram uma resposta linear da corrente de pico com a concentração do íon metálico. Cada amostra de biodiesel foi analisada em triplicata, apresentando resultados bastante satisfatórios do ponto de vista analítico por se tratar de análise de elementos traços, principalmente, em termos de exatidão (recuperação de 105 %) e precisão (DPR de 9,61%), para o íon metálico Ni^{2+} , utilizando um limite de confiança de 98%.

Palavras-chave: Biodiesel. Níquel. Voltametria adsorviva de redissolução. Digestão em micro-ondas.

ABSTRACT

The presence of metals in biodiesel can be related to raw material, the process used to obtain biodiesel or its storage and can cause reactions of oxidation, corrosion and clogging engines, besides causing risks to human health and the environment. In this paper, we propose a procedure based on voltammetric experimental conditions suitable for the determination of Ni^{2+} ion in biodiesel (B100) through Square Wave Adsorptive Stripping Voltammetry, using the mercury film electrode prepared ex situ. First, the mercury film was prepared and then was conducted the analysis of a biodiesel pre-treated (digested) sample. The sample digestion was performed with microwave oven in a closed system in the presence of ultra-pure nitric acid and hydrogen peroxide. After this, ammonia buffer 0.01 mol L^{-1} pH 9.23 and NaOH 0.46 mol L^{-1} was added into the cell to adjust the pH of the sample to a final value of approximately 9.2. Finally, the chelator dimethylglyoxime (DMG) 0.01 mol L^{-1} was added, which acts as a complexing element to capture the Ni^{2+} ion. Next, several voltammetric experiments, in the absence and presence of increasing aliquots of biodiesel and standard solution of the metallic ion, were performed to optimize the analysis conditions. The results indicate that the Square Wave Adsorptive Stripping Voltammetry (VAdRSWV) appeared suitable for measurements of trace metal in Biodiesel (B100) in concentrations up to $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. The experiments carried out by successive addition of aliquots of a standard solution of Ni^{2+} ions provided a linear response of peak current with the concentration of metal ion. Each sample of biodiesel was analyzed in triplicate, with very satisfactory results from the analytical point of view, once we were dealing with trace element analysis, especially in terms of accuracy (recovery 105%) and precision (RSD 9.61%) for the Ni^{2+} metal ion, using a confidence limit of 98%.

Keywords: Biodiesel. Nickel. Adsorptive stripping voltammetry. Digestion in a microwave oven.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Sistema eletroanalítico AUTOLAB PGSTAT.	28
Figura 2 - Célula eletroquímica convencional composta por um sistema de três eletrodos (trabalho, auxiliar e referência) utilizada nos experimentos de voltametria.	29
Figura 3 - Voltamogramas das variações das concentrações de Ni ²⁺ em meio aquoso: Modo Onda Quadrada, Tampão amônia 0.01 M (pH 9.5); [DMG] 1x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ ; E _{dep} e E _i = -0.7 V; t _{pré} = 60 s, t _{eq} = 15 s; Freqüência = 10 Hz; E _{final} = -1.3 V; amplitude = 25 mV; velocidade = 50 mV.s ⁻¹ ; sensibilidade = 100 uA. a) branco e adição de b) 2 x 10 ⁻⁸ , c) 4 x 10 ⁻⁸ , d) 6 x 10 ⁻⁸ , e) 8 x 10 ⁻⁸ mol L ⁻¹ de padrão de Níquel.	43
Figura 4 - Curva analítica da Concentração de Ni ²⁺ versus I _{pc} em meio tampão amônia pH 9,5 0.01 mol L ⁻¹ . Dados extraídos da Figura 3.	43
Figura 5 - Voltamogramas das variações das concentrações de Ni ²⁺ em meio NaNO ₃ 0.01 M : Modo Onda Quadrada, Tampão amônia 0.01 mol L ⁻¹ (pH 9.5); [DMG] 1x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ ; E _{dep} e E _i = - 0.7 V; t _{pré} = 60 s; t _{eq} = 15 s; freqüência = 10 Hz, E _{final} = -1.3 V; amplitude = 25mV; velocidade = 50mV.s ⁻¹ ; sensibilidade = 100 uA. a) Branco e adição de b) 2 x 10 ⁻⁸ , c) 4 x 10 ⁻⁸ , d) 6 x 10 ⁻⁸ , e) 8 x 10 ⁻⁸ mol L ⁻¹ de padrão de Níquel.	44
Figura 6 - Curva analítica da Concentração de Ni ²⁺ versus I _{pc} em meio NaNO ₃ 0.01M. Dados extraídos da Figura 5.	45
Figura 7 - Voltamogramas das variações das concentrações de Ni ²⁺ em meio NaNO ₃ 0.3 M: Modo Onda Quadrada, Tampão amônia 0.01 mol L ⁻¹ (pH 9.5); [DMG] 1x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ ; E _{dep} e E _i = -0.7 V; t _{pré} = 60 s; t _{eq} = 15 s; freqüência = 10Hz; E _{final} = -1.3 V; amplitude = 25mV; velocidade = 50 mV.s ⁻¹ ; sensibilidade = 100 uA. a) Branco e adição de b) 1 x 10 ⁻⁷ , c) 2 x 10 ⁻⁷ , d) 3 x 10 ⁻⁷ , e) 4 x 10 ⁻⁷ , f) 5 x 10 ⁻⁷ mol L ⁻¹ de padrão de Níquel.	46
Figura 8 - Curva analítica da Concentração de Ni ²⁺ versus I _{pc} em meio NaNO ₃ 0.3M. Dados extraídos da Figura 7.	46
Figura 9 - Estudo da concentração de DMG (Voltametria Adsorptiva de Redissolução Catódica no modo Onda Quadrada) para a determinação do metal Ni ²⁺ . Condições experimentais: 2mL amostra digerida + Tampão amônia pH 9.23 0.02 mol L ⁻¹ + NaOH 0,46 mol L ⁻¹ ; E _{dep} e E _i = - 0.8; t _{pré} = 60 s; t _{eq} = 15 s; freqüência = 10 Hz, E _{final} = -1.2V; Amplitude = 25 mV, velocidade = 50 mV.s ⁻¹ , Sensibilidade = 100 uA.	48
Figura 10 - Estudo do tempo de pré-concentração (Voltametria Adsorptiva de Redissolução Catódica no modo Onda Quadrada) para a determinação do metal Ni ²⁺ . Condições experimentais: 2mL amostra digerida + Tampão amônia pH 9.23 0.02 mol L ⁻¹ + NaOH 0,46 mol L ⁻¹ + [DMG] 1x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ , E _{dep} e E _i = -0.8 V; T _{eq} = 15 s; freqüência = 10 Hz; E _{final} = - 1.2 V; amplitude = 25 mV; velocidade = 50 mV.s ⁻¹ ; sensibilidade = 100 uA.	49
Figura 11 - Estudo da velocidade de varredura (Voltametria Adsorptiva de Redissolução Catódica no modo Onda Quadrada) para a determinação	

- do metal Ni^{2+} . Condições experimentais: 2mL amostra digerida + Tampão amônia pH 9.23 0.02 mol L^{-1} + NaOH $0,46 \text{ mol L}^{-1}$ + DMG $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; E_{dep} e $E_i = -0.8 \text{ V}$; $t_{\text{pré}} = 60 \text{ s}$, $t_{\text{eq}} = 15 \text{ s}$; frequência = 10 Hz; $E_{\text{final}} = -1.2 \text{ V}$; amplitude = 25 mV, sensibilidade = 100 μA 50
- Figura 12** - Estudo da amplitude (Voltametria Adsorviva de Redissolução Catódica no modo Onda Quadrada) para a determinação do metal Ni^{2+} . Condições experimentais: 2mL amostra digerida + Tampão amônia pH 9.23 0.02 mol L^{-1} + NaOH $0,46 \text{ mol L}^{-1}$ + DMG $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; E_{dep} e $E_i = -0.8 \text{ V}$; $t_{\text{pré}} = 60 \text{ s}$; $t_{\text{eq}} = 15 \text{ s}$; frequência = 10 Hz, $E_{\text{final}} = -1.2 \text{ V}$; velocidade = 50 mV.s^{-1} ; sensibilidade = 100 μA 51
- Figura 13** - Estudo da frequência (Voltametria Adsorviva de Redissolução Catódica no modo Onda Quadrada) para a determinação do metal Ni^{2+} . Condições experimentais: 2mL amostra digerida + Tampão amônia pH 9.23 0.02 mol L^{-1} + NaOH $0,46 \text{ mol L}^{-1}$ + DMG $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; E_{dep} e $E_i = -0.8 \text{ V}$; $t_{\text{pré}} = 60 \text{ s}$; $t_{\text{eq}} = 15 \text{ s}$; $E_{\text{final}} = -1.2 \text{ V}$; amplitude = 25 mV; velocidade = 50 mV.s^{-1} ; sensibilidade = 100 μA 52
- Figura 14** - Estudo do potencial de deposição (Voltametria Adsorviva de Redissolução Catódica no modo Onda Quadrada) para a determinação do metal Ni^{2+} . Condições experimentais: 2mL amostra digerida + Tampão amônia pH 9.23 0.02 mol L^{-1} + NaOH $0,46 \text{ mol L}^{-1}$ + DMG $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $E_i = -0.8 \text{ V}$; $t_{\text{pré}} = 60 \text{ s}$; $t_{\text{eq}} = 15 \text{ s}$; frequência = 10 Hz; $E_{\text{final}} = -1.2 \text{ V}$; amplitude = 25 mV; velocidade = 50 mV.s^{-1} ; Sensibilidade = 100 μA 53
- Figura 15** - Resposta voltamétrica (Voltametria Adsorviva de Redissolução Catódica no modo Onda Quadrada) da determinação de Ni^{2+} . Condições experimentais: 2 mL de branco digerido + Tampão amônia pH 9.1 0.02 mol L^{-1} + NaOH $0,46 \text{ mol L}^{-1}$ + DMG $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $E_{\text{dep}} = -0,9 \text{ V}$; $E_i = -0.8 \text{ V}$; $t_{\text{pré}} = 90 \text{ s}$; $t_{\text{eq}} = 15 \text{ s}$; frequência = 20 Hz; $E_{\text{final}} = -1.2 \text{ V}$; amplitude = 25 mV; velocidade = 30 mV.s^{-1} ; sensibilidade = 100 μA . [Ni]: (a) branco (b) 2×10^{-7} (c) 4×10^{-7} , (d) 6×10^{-7} , (e) 8×10^{-7} e (f) $10 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ 56
- Figura 16** - Curva analítica dos dados extraídos da Figura 15 57
- Figura 17** - Resposta voltamétrica (Voltametria Adsorviva de Redissolução Catódica no modo Onda Quadrada) da determinação de Ni^{2+} . Condições experimentais: 2mL amostra digerida + Tampão amônia pH 9.1 0.02 mol L^{-1} + NaOH $0,46 \text{ mol L}^{-1}$ + DMG $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $E_{\text{dep}} = -0,9 \text{ V}$; $E_i = -0.8$; $t_{\text{pré}} = 90 \text{ s}$; $t_{\text{eq}} = 15 \text{ s}$; frequência = 20 Hz; $E_f = -1.2 \text{ V}$; amplitude = 25 mV; velocidade = 30 mV.s^{-1} ; sensibilidade = 100 μA . [Ni]: (a) amostra (b) 2×10^{-7} ; (c) 4×10^{-7} (d) 6×10^{-7} , (e) 8×10^{-7} e (f) $10 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ 58
- Figura 18** - Curva analítica dos dados extraídos da Figura 17. 58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Programação utilizada para a digestão das amostras de biodiesel provenientes do Programa Interlaboratorial, coordenado pela ANP.	30
Tabela 2 - Parâmetros experimentais referentes à deposição de Hg(II) para obtenção de EFM.....	34
Tabela 3 - Dados da otimização das melhores condições para determinação de Ni ²⁺ em amostras de Biodiesel obtidos por Voltametria de Redissolução no modo onda quadrada.	54
Tabela 4 - Dados das concentrações do íon metálico Ni ²⁺ realizadas em triplicatas para biodiesel (B100) pela técnica Voltametria Adsorptiva de Redissolução no sentido catódico e no modo Onda Quadrada.	59
Tabela 5 - Parâmetros de mérito para determinação de concentrações de Ni ²⁺ em amostras de Biodiesel, provenientes do Programa Interlaboratorial de biodiesel, coordenado pela ANP.....	60

LISTA DE SIGLAS

ANP	- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASV	- Voltametria de Redissolução Anódica
B100	- Biodiesel puro
CPE	- Eletrodo de Pasta de Carbono
CSV	- Voltametria de Redissolução Catódica
CV	- Coeficiente de Variação
DMG	- Dimetilglioxima
DPR ou RSD	- Desvio Padrão Relativo
EFM	- Eletrodo de Filme de Mercúrio
EGM	- Eletrodo Gotejante de Mercúrio
GF AAS	- Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite
LAPQAP Biocombustíveis	- Laboratório de Análise e Pesquisa em Química Analítica de Petróleo e Biocombustíveis
LD	- Limite de detecção
LQ	- Limite de quantificação
S	- Desvio Padrão
SDS	- Dodecilsulfato de sódio
SWV	- Voltametria por Onda Quadrada
TMAH	- Tetrametilamônio
UFMA	- Universidade Federal do Maranhão
VAdR	- Voltametria Adsorviva de Redissolução

SUMÁRIO

RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE SIGLAS	xii
1 INTRODUÇÃO	14
1.1 Metais–traço em biodiesel.....	16
1.1.1 <i>Níquel</i>.....	16
1.2 Metodologia para metais	17
1.3 Métodos voltamétricos	18
1.4 Voltametria adsortiva de redissolução.....	18
1.5 Voltametria de onda quadrada.....	19
1.6 Determinação de metais utilizando eletrodo de filme de mercúrio.....	20
1.7 Determinação de metais utilizando dimetilglioxima DMG como quelante	21
1.8 Preparo da amostra	21
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	22
2.1 Determinação de metais em combustíveis e biocombustíveis.....	22
3 OBJETIVOS.....	27
3.1 Geral.....	27
3.2 Específicos	27
4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	28
4.1 Equipamentos e materiais.....	28
4.1.1 <i>Sistema Eletroquímico</i>.....	28
4.1.2 <i>Célula eletroquímica e eletrodos</i>.....	28
4.1.3 <i>Equipamentos auxiliares</i>.....	29
4.1.4 <i>Forno de microondas</i>.....	30
4.2 Reagentes e soluções.....	31
4.3 Procedimentos e medidas experimentais.....	32
4.3.1 <i>Limpeza dos materiais</i>.....	32

4.3.2	<i>Aquisição e armazenamento das amostras de biodiesel</i>	32
4.3.3	<i>Pré-tratamento da superfície do eletrodo de carbono vítreo</i>	33
4.3.4	<i>Preparo do eletrodo modificado com filme de mercúrio - EFM</i>	33
4.3.5	<i>Testes preliminares</i>	34
4.3.6	<i>Otimização das condições experimentais</i>	35
4.3.7	<i>Determinação de Ni²⁺ em amostras de biodiesel utilizando Voltametria Adsorbtiva de Redissolução no modo Onda Quadrada.</i>	36
4.3.8	<i>Validação dos métodos eletroanalíticos</i>	36
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1	Testes preliminares	42
5.2	Estudo dos parâmetros experimentais para determinação do íon metálico Ni²⁺	47
5.3	Determinação da concentração de Ni²⁺ em amostra de biodiesel B100	54
5.4	Avaliação estatística dos resultados	59
6	CONCLUSÃO	62
	REFERÊNCIAS	64

1 INTRODUÇÃO

A evolução tecnológica, especialmente nas duas últimas décadas, tem se desenvolvido rapidamente, criando uma grande quantidade de produtos, que requerem em sua fabricação um enorme montante de energia. A energia não-renovável, derivada de combustíveis fósseis, aciona a maior parte de nossos processos de produção, provocando grandes emissões de poluentes na natureza, que causam enormes problemas ambientais, como por exemplo, o efeito estufa.

Dentre estes recursos naturais, pode-se identificar como principal fonte geradora de energia, o petróleo (ROSENHAIM, 2009).

Contudo, tornou-se crescente a busca por fontes renováveis de energia que pudessem substituir, gradativamente, as fontes de energias não renováveis como os combustíveis fósseis, particularmente o diesel de petróleo, em virtude dos grandes volumes deste combustível sendo queimados em automotores, principalmente nos setores de transportes em geral (TAVARES, 2009).

Diante da necessidade da utilização de fontes renováveis de combustíveis, o biodiesel vem a contribuir com suas excelentes qualidades, sendo um produto biodegradável, renovável e que obedece ao ciclo do carbono (BOCCARDO, 2004).

O biodiesel é fabricado através de um processo químico chamado transesterificação, produto resultante da reação química entre óleos vegetais e álcool, onde a glicerina é separada da gordura ou do óleo vegetal. O processo gera dois produtos: um éster (biodiesel) e glicerina (produto valorizado no mercado de sabões (PARENTE, 2003).

Diante de todo este contexto, vários estudos vêm sendo desenvolvidos a fim de aperfeiçoar a síntese do biodiesel (para cada oleaginosa que se propõe como matéria-prima), buscando aprimorar as suas propriedades físico-químicas e então, solucionar problemas na área de controle de qualidade, armazenamento e outros (MOURA, 2008).

A presença de luz, alta temperatura, metais, material de containers e outros materiais estranhos podem também afetar a qualidade do biodiesel promovendo, principalmente, sua oxidação (MONTEIRO *et al.*, 2008). A oxidação do biodiesel leva a uma variedade de espécies, incluindo ácidos graxos e aldeídos de

cadeias menores, assim como outras espécies de alto peso molecular através da polimerização oxidativa.

O biodiesel pode conter contaminantes inorgânicos, incluindo metais devido à absorção das plantas de metais do solo e / ou através de sua incorporação na produção, transporte e / ou armazenamento. A presença de metais em combustíveis pode dar origem a uma variedade de problemas, incluindo redução do desempenho de motores, envenenamento catalítico e até mesmo contaminação do meio ambiente. Assim, a determinação de elementos metálicos e não metálicos é muito importante no controle da qualidade do biodiesel, envolvendo pré-tratamento adequado de amostras para minimizar perdas, contaminação, decomposição parcial de compostos orgânicos, etc (LOBO *et al.*, 2009). Os pesquisadores têm interesse crescente pelo desenvolvimento de metodologias e estudos envolvendo a especificação do Biodiesel, um assunto considerado muito relevante, atualmente.

Análise elementar em combustível é necessária para garantir a qualidade do produto e bom desempenho dos motores. Vários procedimentos de preparo de amostra têm sido propostos na literatura cada um com suas vantagens e limitações. A análise direta de combustíveis é difícil devido sua volatilidade, baixa viscosidade, corrosividade e imiscibilidade em água. Métodos tradicionais, tais como procedimento de digestão por via úmida e microondas, que são amplamente utilizados têm suas compensações e problemas. Apesar de alguns inconvenientes, são altamente eficazes na eliminação de matéria orgânica, pelo uso de ácidos e oxidantes (LOBO *et al.*, 2009).

Além dos problemas relacionados com a complexidade da matriz, não há materiais de referência disponíveis para estas amostras.

O biodiesel de diferentes origens já está sendo utilizado em veículos automotores, porém ainda não há na legislação vigente uma normatização adequada para o controle de sua qualidade, em relação a metais (LOBO *et al.*, 2009). Portanto, é de suma importância o desenvolvimento de uma metodologia para determinar metais em amostras de biodiesel para que futuramente possa ser utilizado, pois muitos destes metais ainda não são controlados pelas normas brasileiras.

1.1 Metais–traço em biodiesel

Muitos metais, como cádmio, chumbo, cobre, vanádio, níquel, alumínio, ferro, cobalto, entre outros, podem estar presentes em várias matrizes, inclusive da indústria de combustíveis e biocombustíveis (CHAVES *et al.*, 2008c).

A determinação desses elementos é, portanto, um assunto de grande interesse, tanto pela relevância ambiental por considerar as emissões veiculares, como também por ser uma das fontes mais comuns de metais traços no ambiente. A reatividade desses elementos está também ligada à qualidade dos combustíveis, devido ser normalmente indesejável, pelo fato deles estarem, provavelmente, relacionados com a decomposição e o pouco desempenho do combustível, levando à corrosão do motor e formação de precipitados (SILVA, 2004).

Através dos vários aspectos que justificam a relevância de estudos sobre metodologias para metais pesados, a química analítica tem um papel fundamental na busca contínua de procedimentos adequados às diferentes matrizes. Os combustíveis são amplamente conhecidos como fontes de metais pesados, natural ou provenientes de aditivos. A otimização de metodologias voltadas para esse tipo particular de matriz é um assunto relevante e de interesse atual, no Brasil e em todo o mundo (CHAVES *et al.*, 2008b).

No presente estudo, foi avaliado o níquel devido a sua grande relevância ambiental, além de possivelmente afetar a estabilidade do biodiesel provocando a sua oxidação, além disso, não foi encontrado na literatura trabalhos com determinação de íon metálico Ni^{2+} em biodiesel utilizando métodos alternativos, ou seja, diferentes dos que já são utilizados como método padrão.

1.1.1 Níquel

A determinação de níquel é importante devido sua natureza tóxica, seu papel na metalurgia para produção de vários tipos de ligas férreas e não-férreas, seu uso difundido em indústrias de eletrodeposição, em baterias de acumulação, em hidrogenação catalítica de óleos vegetais, e ocorrência em vários efluentes (AMINI e

KABIRI, 2005). Maiores concentrações provêm de efluentes de fábricas de tintas e de processos de galvanoplastia (NASCIMENTO, 2010).

Níquel também está presente em baixas concentrações em vários alimentos de origem animal e vegetal como carne vermelha, semente de algodão, milho, óleos saturados, chocolates, leite e derivados de leite. Está entre os metais tóxicos de significância para vigilância sanitária, controle alimentar, toxicologia e higiene. A intoxicação por níquel pode causar pneumonia aguda, dermatite, asma, desordens no sistema nervoso central e câncer de cavidade nasal e pulmões (AMINI; KABIRI, 2005).

Em pilhas de Ni-Cd, a combinação desses metais resulta em boas propriedades mecânicas, vida útil longa e baixo custo. Já em alguns microorganismos, o níquel é indispensável, mas em níveis acima de 10 mg de níquel por m³ no ar, o níquel passa a ser considerado carcinogênico para seres humanos. Em 2004, a Associação Européia de Indústrias de Níquel (OPYDO, 2001) divulgou, baseada em resultados de pesquisa, que a inalação de compostos solúveis de níquel pode causar câncer. Além disso, contato epidérmico com o níquel pode causar eczema de pele. Por essas razões, há interesse na determinação de níquel nas mais diversas amostras de origem industrial ou de fontes naturais, para que haja um melhor controle sobre os níveis desse metal no ambiente. Uma fonte de contaminação do meio ambiente causada pelo níquel é o uso e descarte indiscriminado de pilhas Ni-Cd, entrando no solo e águas de rio via aterros sanitários (BERNANDES; ESPINOSA; TENÓRIO, 2004; PIETRELLI *et al.*, 2005).

1.2 Metodologia para metais

Nos últimos anos, a comunidade científica mundial tem proposto diversos métodos para a determinação de metais em amostras de biodiesel. Espectrometria de Absorção Atômica (LOBO, 2009; GHISI, 2010) e a Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) (CHAVES, 2008a; AMAIS *et al.*, 2010; SANTOS *et al.*, 2007; SOUZA *et al.*, 2006; MURILLO, 1999) têm sido comumente utilizadas. Porém, possuem como desvantagem o alto custo de equipamentos e

manutenção, quando comparadas com as técnicas voltamétricas, que utiliza instrumentação simples e de custo relativamente baixo, além disso, uma das principais vantagens das técnicas eletroquímicas é o fato das mesmas não necessitarem, muitas vezes, de pré-tratamento na maioria das matrizes analisadas (OLIVEIRA *et al.*, 2002; FREITAS *et al.*, 2009), ao contrário das técnicas espectrométricas.

1.3 Métodos voltamétricos

A voltametria compreende um grupo de métodos eletroanalíticos nos quais as informações qualitativas e quantitativas de uma espécie química são obtidas a partir de medidas de corrente em função do potencial aplicado. Ocorre em condições que estimulam a polarização de um eletrodo indicador ou de trabalho, feita durante a eletrólise dessa espécie em uma cela eletroquímica. Esta possui três eletrodos, sendo um deles um eletrodo de trabalho, um eletrodo de superfície relativamente grande (usualmente um eletrodo de referência) e o eletrodo auxiliar. O potencial é aplicado entre os dois eletrodos em forma de varredura, isto é, variando-o a uma velocidade constante em função do tempo. O potencial e a corrente resultante são registrados simultaneamente. A curva corrente vs. potencial obtida é chamada de voltamograma (CHRISTIAN; GARY, 1986).

1.4 Voltametria adsortiva de redissolução

As limitações apresentadas pela Voltametria de Redissolução Anódica (ASV) e Voltametria de Redissolução Catódica (CSV) podem ser removidas através de técnica voltamétrica chamada de Voltametria Adsorptiva de Redissolução (VAdR). Essa técnica foi desenvolvida mais recentemente tendo-se em vista justamente superar os limites impostos pela ASV e CSV e ampliar o uso da voltametria em análises de traço (ALEIXO, 2006).

Na Voltametria Adsorptiva de Redissolução, a pré-concentração é feita pela adsorção da espécie eletroativa na superfície do eletrodo. No caso de metais isto é feito através de seus íons complexos. Adiciona-se então à solução contendo o íon metálico um complexante adequado e o complexo formado (metal-ligante) é que será acumulado junto à superfície do eletrodo. Dessa maneira a pré-concentração não depende da solubilidade do metal no mercúrio, como no caso da voltametria de redissolução convencional, e metais pouco solúveis (no mercúrio) poderão ser determinados (ALEIXO, 2006).

O limite de detecção pode chegar a 100 vezes menor que o observado na voltametria de redissolução anódica, quando o eletrodo de trabalho é o de mercúrio obtém-se limites de detecção entre 10^{-11} - 10^{-12} mol L⁻¹ (ALEIXO, 2006).

O esquema de pré-concentração utilizado na Voltametria Adsorptiva de Redissolução é análogo ao da Voltametria de Redissolução convencional (ALEIXO, 2006).

1.5 Voltametria de onda quadrada

No modelo atual da Voltametria de Onda Quadrada (SWV), as leituras de correntes em função dos pulsos de potenciais aplicados são feitas a velocidades relativamente elevadas.

A SWV consiste em aplicar, ao eletrodo de trabalho, dois pulsos de potenciais simétricos sobre cada degrau de uma escada de potencial. Um dos pulsos é aplicado no sentido da escada de potencial (direto) e o outro, no sentido reverso. A corrente é medida no final de cada pulso, fechando um ciclo de onda quadrada (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002; WANG, 2006; BARD; FAULKNER, 2001).

A principal vantagem da SWV é a possibilidade de se obter correntes de pico bem definidas em experimentos executados em alta velocidade de varredura, resultando em análises mais rápidas e com alta sensibilidade. Além disso, por tratar-

se de uma técnica de pulso, a corrente faradaica pode ser registrada no final do pulso, instante no qual a contribuição da corrente capacitiva é minimizada (BARD e FAULKNER, 2001).

1.6 Determinação de metais utilizando eletrodo de filme de mercúrio

O uso de mercúrio metálico para detectar íons de metais pesados tóxicos é um assunto bastante discutido devido a sua alta toxicidade, estabilidade e volatilidade (SHERIGARA *et al.*, 2007).

Nas últimas cinco décadas, vários trabalhos sugeriram a substituição de mercúrio por outros materiais tais como, ouro, platina, irídio, diferentes modificações de carbono e outros. Mas nenhum deles mostrou comportamento mais favorável analiticamente, como o eletrodo de mercúrio (ZHU; LI; LUO, 2007). No entanto, o eletrodo de filme de mercúrio (EFM) vem sendo bastante utilizado em análises voltamétricas nos últimos anos como uma forma alternativa e menos tóxica para substituir o eletrodo de gota pendente (EGM) (ALMEIDA, 2000).

Eletrodos sólidos com a superfície modificada com filme de mercúrio são preparados pela deposição de mercúrio sobre carbono. Uma grande desvantagem desse tipo de eletrodo é que a distribuição do mercúrio na superfície do eletrodo de carbono vítreo não é uniforme, acarretando, desta forma, problemas com a reprodutibilidade da formação do filme (SILVA, 2004).

As propriedades ideais de um material para ser utilizado como eletrodo sólido estão associadas à facilidade em dar corpo a um eletrodo, à possibilidade de ser aplicado num estudo abrangendo um intervalo de potencial de interesse, à baixa resistência elétrica e à simplicidade na reprodução da superfície. Estas propriedades verificam-se, numa certa extensão, no eletrodo de pasta de carbono (CPE) e no eletrodo de carbono vítreo.

EFM oferece algumas vantagens em relação ao EGM como uma elevada relação área superficial/volume, propiciando uma maior concentração de metal no amálgama durante a etapa de deposição, levando a uma elevada sensibilidade.

A aplicação de EFM *in situ* ou *ex situ* produzidos em carbono vítreo para quantificar traços de metais pesados utilizando voltametria de redissolução são bastante difundidos, seja para análise de solo, água, combustíveis ou análise de sulfito em alimentos (OLIVEIRA *et al.*, 2004; SHERIGARA *et al.*, 2007; OTHMAN, 2003; MONTERROSO *et al.*, 2004; DINÇKAYA *et al.*, 2007; BOGUSŁAW, 2006; ROBERT *et al.*, 2008; MALGORZATA; BOGUSLAW; MIE CZYLAW, 2008).

O procedimento usual para a preparação do EFM ocorre através da redução da espécie Hg^{2+} para Hg^0 em um substrato condutor. No presente trabalho foi utilizado o eletrodo de carbono vítreo como substrato, cuja grande preferência deste suporte tem sido devido a sua inércia química e baixa porosidade. Estes eletrodos são úteis quando uma sensibilidade maior é desejada.

A alta sensibilidade é explicada porque somente uma quantidade de mercúrio extremamente pequena é incorporada ao filme, resultando na formação de um amálgama muito concentrado durante a etapa de deposição (RAMOS, 2002).

1.7 Determinação de metais utilizando dimetilglioxima DMG como quelante

Os complexantes mais usados para a determinação voltamétrica de níquel são a dimetilglioxima e a nioxima. Dos dois, o dimetilglioxima (DMG) é o mais comumente utilizado, pois apresenta uma faixa linear mais ampla nas curvas analíticas para o níquel (OPYDO, 2001).

1.8 Preparo da amostra

Muitas técnicas analíticas necessitam de um pré-tratamento da amostra. A digestão ácida de óleos tem sido usada para eliminar a matéria orgânica da amostra e solubilizar o analito que pode estar presente sob a forma de partículas metálicas, além disso, converter as espécies presentes, como as organometálicas, em íons metálicos (VIEIRA *et al.*, 2009).

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Determinação de metais em combustíveis e biocombustíveis

LOBO *et al.* (2009) propuseram uma comparação de métodos univariados e multivariados na otimização de condições experimentais para a determinação de Cu, Pb, Ni e Cd em biodiesel por GF AAS, usando dois procedimentos de preparo da amostra, formação de microemulsão e digestão ácida total em forno micro-ondas. No método de microemulsão, as amostras foram preparadas pela mistura do biodiesel com o surfactante (Triton X-100) e o volume foi completado com HNO₃ 1% (v/v). O procedimento de digestão em micro-ondas foi feito com HNO₃ concentrado, H₂O₂ e V₂O₅ como catalisador. Diferentes modificadores químicos foram utilizados, como Pd + Mg e W. Os resultados obtidos para Cu e Pb indicaram que as variáveis de preparo da amostra para a digestão em micro-ondas foram o mais importante para os dois analitos.

Em outro trabalho, LOBO *et al.* (2011) propõem um método para determinar Ni e Cd em amostras de biodiesel por GF AAS. Tungstênio foi usado como modificador químico permanente e as amostras foram preparadas na forma de microemulsão pela mistura de aproximadamente 0,5 g de biodiesel com 5,0 g de surfactante (Triton X-100) e completando o volume com HNO₃ 1% (v/v). Os LDs obtidos para Ni e Cd foram de $\leq 0,9$ e $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. A exatidão foi confirmada por testes de recuperação. Como vantagens desse método, podem ser citadas a rápida e fácil preparação das amostras e o uso de padrões inorgânicos para a calibração.

Ghisi *et al.* (2011) propuseram método simples para a determinação de cobre e ferro por Espectrometria de Absorção Atômica em amostras de biodiesel tratadas hidróxido de tetrametilamônio (TMAH). Através desse estudo, os autores mostraram a eficiência do tratamento da amostra, evitando assim a contaminação da amostra e perda do analito, pois a digestão não foi necessária. A exatidão foi avaliada através do teste de recuperação, obtendo os valores entre 105 e 120%. A

precisão, expressa pelo desvio padrão relativo foi inferior a 3 % para Cu e menor do que 7 % para Fe.

Martiniano (2009) desenvolveu um método envolvendo voltametria de redissolução anódica usando eletrodo de carbono vítreo com filme de mercúrio preparado *ex situ* para determinação de chumbo em microemulsão de gasolina (gasolina: propan-1-ol: ácido nítrico) e *in situ* para determinação simultânea de chumbo e cobre em microemulsão de gasolina e biodiesel (biodiesel: propan-1-ol: ácido nítrico). A técnica foi escolhida devido ao baixo custo, alta sensibilidade e considerável seletividade. Com o objetivo de eliminar a etapa de pré-tratamento da amostra, uma microemulsão de gasolina foi avaliada como meio alternativo para o acesso aos metais pelas técnicas voltamétricas, apresentando boa precisão e exatidão. Dessa forma, obteve-se um LD de $2,9 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹ para Pb (II) e foram determinadas concentrações de Pb (II) na faixa de 10^{-8} mol L⁻¹ quando se utiliza o eletrodo de filme de mercúrio *ex situ* em microemulsões de gasolina. O LD para Pb (II) foi de $3,7 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ e para Cu (II) foi de $4,2 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ e as concentrações encontradas de Pb (II) e Cu (II) foram na faixa de 10^{-7} e 10^{-6} mol L⁻¹, respectivamente, quando se utiliza o eletrodo de filme de mercúrio *in situ* em microemulsões de gasolina e biodiesel.

Frazão (2010) desenvolveu um procedimento de análise simultânea de Cd²⁺, Pb²⁺ e Cu²⁺ em biodiesel por Voltametria de Redissolução nos modos pulso diferencial e onda quadrada, usando eletrodos de filme de mercúrio, preparados no modo *ex-situ* e *in-situ*. As amostras foram diluídas em uma solução de ácido acético em metanol para uma concentração final de $3,3 \times 10^{-1}$ mol L⁻¹ (v/v). Os resultados obtidos indicam que a voltametria de redissolução anódica no modo onda quadrada apresentou resultados mais sensíveis (concentração de metais no nível de 10^{-9} mol L⁻¹) do que os resultados obtidos no modo de pulso diferencial (concentração de metais no nível de 10^{-8} mol L⁻¹). A voltametria de redissolução no modo de varredura linear não apresentou sensibilidade suficiente nas condições estudadas. Foram obtidos limites de detecção na ordem de 10^{-9} mol L⁻¹ nas análises no modo de pulso diferencial e de 10^{-10} mol L⁻¹ para o modo onda quadrada. O metal Cd²⁺ não foi detectado nas amostras analisadas. Testes de recuperação foram realizados para avaliar a exatidão do método proposto.

Ferreira e Barbeira (2009) propuseram um método para a determinação Voltamétrica de zinco em óleo lubrificante utilizando-se um eletrodo de gota pendente de mercúrio. O procedimento teve boa repetibilidade e erros relativamente pequenos, com um limite de detecção de 6 mg kg^{-1} , por apenas 30 s de tempo de deposição e os resultados foram comparados com o método ASTM D4951. Além disso, o método dispensa o uso de solventes tóxicos, reagentes de alta pureza, ou um aparelho sofisticado e é adequado para análises de rotina dos aditivos, bem como para óleos lubrificantes (sintético ou mineral), usados ou não.

Chaves *et al.* (2008c) apresentaram determinação de Co, Cu, Fe, Mn, Ni e V em amostras emulsionadas de diesel e biodiesel por ETV-ICP-MS. A composição da emulsão foi de: 1,0 g de amostra de biodiesel ou diesel, 2,0 mL de solução de 5% m / v Triton X-100, 0,5 mL de HNO_3 e água deionizada para volume final de 10 mL. Os parâmetros experimentais otimizados. As determinações foram realizadas contra soluções aquosas usando $10 \mu\text{g L}^{-1}$ Rh como padrão interno. A exatidão do método foi verificada através da análise de petróleo de referência combustível residual do NIST 1634c, testes de recuperação e comparação dos resultados com os obtidos por GF AAS. Os resultados foram de acordo com o teste t com nível de confiança de 95%. Os valores de RSD, foram inferiores a 20%, a recuperação ficou entre 80 e 120% e os valores de LOD foram da ordem de 1 ng.g^{-1} , mostrando uma boa precisão e sensibilidade do método.

Serafim e Stradiotto (2008) desenvolveram um método sensível baseado em voltametria de onda quadrada para a determinação quantitativa de enxofre elementar, dissulfeto e mercaptanas em gasolina usando um filme de mercúrio. Estes compostos de enxofre podem ser quantificados por dissolução direta de gasolina em um eletrólito suporte seguido por medição voltamétrica. O eletrólito suporte é de $1,4 \text{ mol L}^{-1}$ de acetato de sódio 1 e 2% de ácido acético em metanol. As condições ótimas para a formação do filme de mercúrio foram analisados nesse estudo. Os valores obtidos foram uma espessura de $4,3 \mu\text{m}$ para o filme de mercúrio, a frequência de rotação de 1000 rpm, potencial aplicado 0,9 V e 600 s de tempo de deposição. Medidas voltamétricas foram obtidas utilizando voltametria de onda quadrada, com limite de detecção de $3,0 \cdot 10^{-9}$, $1,6 \cdot 10^{-7}$ e $4,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de enxofre elementar dissulfeto e mercaptana, respectivamente.

Castilho e Stradiotto (2008) utilizaram eletrodo modificado com hexacianoferrato de níquel para determinação de íons de potássio em biodiesel por potenciometria. O eletrodos modificados exibem uma resposta linear aos íons de potássio na faixa de concentração de $4,0 \times 10^{-5}$ a $1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹, com um limite de detecção de $1,9 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, e uma inclinação quase Nernstniana (53-55mV por década) em 25° C. O método desenvolvido neste trabalho foi comparado com fotometria de chama e a concentração de potássio encontrada em biodiesel mostraram que o método utilizando eletrodo modificado dá resultados semelhantes aos obtidos por fotometria de chama.

Takeuchi *et al.* (2006) utilizou um eletrodo de pasta de carbono sólido à base de parafina modificado com sílica organofuncionalizada 2-aminotiazol (Siat-SPCPE) que foi empregada na determinação Ni²⁺ em amostras comerciais de etanol combustível. O método proposto combina o Ni²⁺ com a alta capacidade de adsorção apresentada pela sílica organofuncionalizada 2 - aminotiazol com as propriedades eletroquímicas do complexo Ni (DMG)₂, cuja redução eletroquímica oferece um sinal analítico. Todos os parâmetros experimentais envolvidos no método proposto foram otimizados. Usando um tempo pré-concentração de 20 min, foi obtido um faixa linear de $7,5 \times 10^{-9}$ a $1,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ com limite de detecção de $2,0 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹. Os valores de recuperação foram entre 96,5 e 102,4%. O conteúdo do Ni²⁺ encontrados nas amostras comerciais pelo método proposto foram comparados com aqueles obtidos em grafite por espectroscopia de absorção atômica com forno usando o teste-F e teste-t. Nem o F e nem o t excederam os valores críticos a 95% de confiança.

Pierre *et al.* (2002) propuseram a determinação de Cu, Mn, Ni e Sn em gasolina usando vaporizador eletrotérmico para introdução da amostra em plasma acoplado a espectrômetro de massa. As amostras foram preparadas em duplicatas e diluídas com soluções surfatantes (Triton X – 100) após tratamento com ácido nítrico. Em forma de emulsão, as amostras foram pré-concentradas em tubo de grafite e para calibração foi usado um padrão aquoso em emulsão purificada de gasolina. Seis amostras de diferentes regiões (Estados) foram analisadas e as concentrações encontradas foram em níveis de µg L⁻¹, sendo os limites de detecção encontrados de 0,22; 0,02; 0,38 e 0,03 µg L⁻¹ para Cu, Mn, Ni e Sn, respectivamente.

Campos *et al.* (2002) descreveram um procedimento para a determinação de Cu, Fe, Pb, e Ni em gasolina por espectrofotometria de absorção atômica com atomizador eletrotérmico usando solução com três componentes. A amostra foi inicialmente estabilizada com três componentes em solução: água, gasolina e n-propanol. Para determinação de Pb e Fe, paládio e nitrato de magnésio mostraram-se eficientes como modificadores, diferentemente do caso de Cu e Ni que foram analisados sem a presença de modificadores. Concentrações em níveis de $\mu\text{g.L}^{-1}$ desses metais foram determinados com limites de detecção de 0,4; 3,0; 0,8 ; 1,8 $\mu\text{g.L}^{-1}$ para cobre, ferro, níquel e chumbo, respectivamente.

3 OBJETIVOS

3.1 Geral

Propor um procedimento voltamétrico com base em condições experimentais adequadas para a determinação do íon Ni^{2+} em biodiesel (B100) por Voltametria Adsorptiva de Redissolução, usando o eletrodo de Filme de Mercúrio.

3.2 Específicos

Foram estabelecidos objetivos específicos com a finalidade de atingir o objetivo geral:

- a) otimizar um procedimento analítico para determinação de metal traço Ni^{2+} em biodiesel por Voltametria Adsorptiva de Redissolução no sentido catódico no Modo Onda Quadrada ;
- c) quantificar a espécie metálica Ni^{2+} nas amostras de biodiesel (B100);
- d) realizar a avaliação estatística dos resultados.

4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1 Equipamentos e Materiais

4.1.1 Sistema Eletroquímico

A técnica utilizada para determinação do metal Ni^{2+} foi a VAdR no modo Onda Quadrada.

As medidas voltamétricas foram feitas em um analisador voltamétrico Autolab PGSTAT 302 como é mostrado na Figura 1, interfaceado a um computador Celeron Intel para registro de dados.

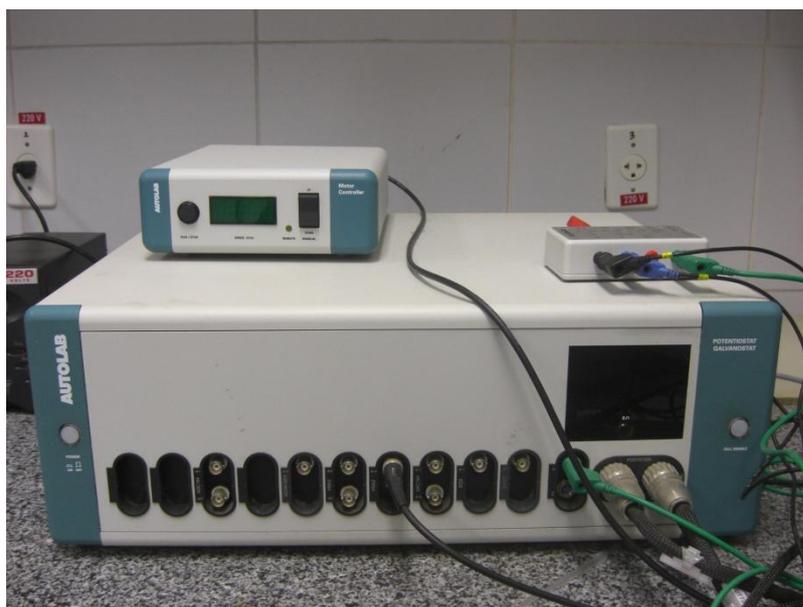


Figura 1 - Sistema eletroanalítico AUTOLAB PGSTAT.

4.1.2 Célula eletroquímica e eletrodos

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em células de vidro pirex, com volume de até 10 mL, contendo eletrodo de carbono vítreo modificado

com filme de mercúrio EFM (eletrodo de trabalho), um fio de platina (eletrodo auxiliar) e um eletrodo de Ag/AgCl (eletrodo de referência) como mostra a Figura 2.

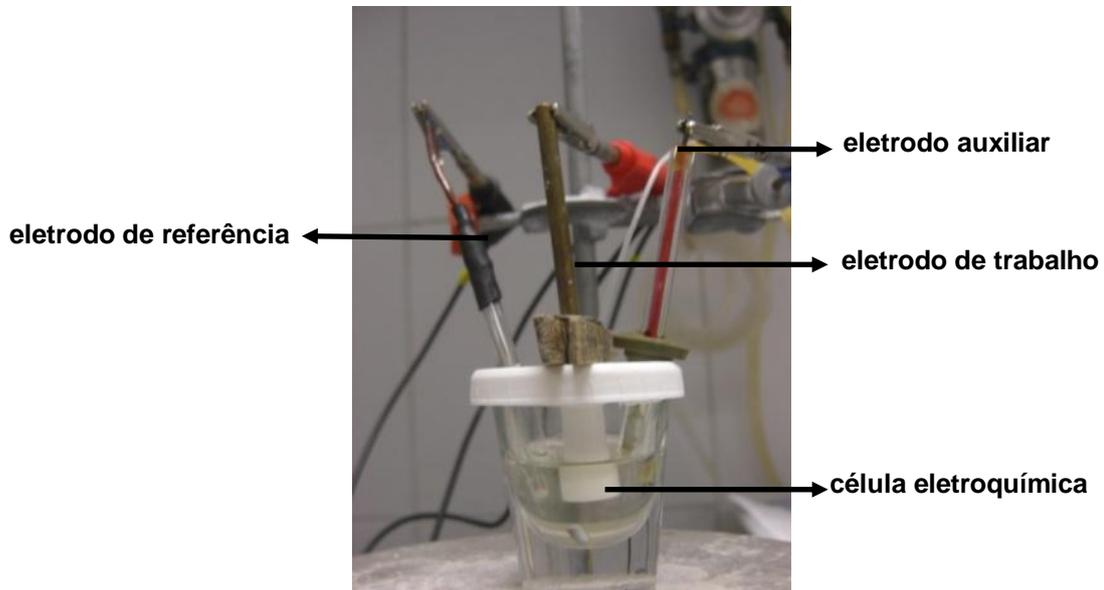


Figura 2 - Célula eletroquímica convencional composta por um sistema de três eletrodos (trabalho, auxiliar e referência) utilizada nos experimentos de voltametria.

A temperatura durante os experimentos eletroquímicos foi de 25 ± 1 °C.

4.1.3 Equipamentos auxiliares

No que se refere às medidas de pH das soluções de trabalho, essas foram realizadas em um pH metro digital 744 pH Meter – Metrohn, com eletrodo combinado de vidro à uma temperatura de 25°C.

Para a remoção das impurezas no eletrodo de trabalho, o mesmo foi submetido a um banho ultrassom Quimis modelo Q335D com frequência de 40 Hz por 10 minutos numa solução 10% de HNO_3 .

4.1.4 Forno de microondas

Um sistema fechado de microondas – Multiwave 3000 (Anton Paar) foi utilizado para digestão das amostras de biodiesel.

Devido à complexidade da matriz do biodiesel e seu alto conteúdo orgânico, a digestão desse tipo de amostra é muitas vezes dificultada. Com isso, para a digestão das amostras de biodiesel foi utilizada a digestão da amostra por via úmida em forno micro-ondas, onde ocorre o aquecimento da amostra na presença de uma mistura de ácido mineral oxidante concentrado (HNO_3) com peróxido de hidrogênio.

O poder oxidante de um ácido aumenta pela utilização de um agente oxidante auxiliar, como no caso do H_2O_2 . Quando adicionado ao HNO_3 auxilia a remoção de vapores de óxidos nítricos e acelera a digestão das amostras orgânicas pelo aumento da temperatura. Neste tipo de digestão geralmente ocorre à oxidação completa das amostras e os elementos a serem determinados permanecem na solução ácida, na sua forma inorgânica simples, sendo ideal para a análise. Com a presença de HNO_3 os metais são convertidos em nitratos solúveis, permitindo determinações quantitativas. A decomposição em micro-ondas é útil para a determinação de baixas concentrações de metais em vários tipos de amostras.

Antes das medidas voltamétricas as amostras de biodiesel foram digeridas com HNO_3 (3,5mL) + H_2O_2 (3mL) + H_2O (4mL) + 150 μL de biodiesel sobre uma $T_{\text{máx}} = 191^\circ\text{C}$, Tempo para atingir 500W = 15 min, Tempo em 500W = 20 min e tempo de resfriamento = 20 min. Além disso, também ocorreu a digestão do branco.

Tabela 1 - Programação utilizada para a digestão das amostras de biodiesel provenientes do Programa Interlaboratorial, coordenado pela ANP.

Etapa	Potência (W)	Rampa (W/min)	Tempo
1	500	15	20
2	0	-	20

4.2 Reagentes e soluções

As soluções foram preparadas em água deionizada e purificada em um sistema NANOPURE Thermo Scientific, modelo D11901. Todos os reagentes e padrões de metais utilizados para o preparo das soluções foram de pureza analítica e de procedência MERCK.

Uma solução de Ácido Nítrico (10%) foi utilizada no banho de ultrassom para limpeza da superfície do eletrodo, e também para limpeza das vidrarias.

No preparo do EFM foi utilizada como solução estoque, uma solução padrão de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ com concentração em íons mercúrio de $4,98 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. A partir desta solução foi feita a diluição no eletrólito suporte para o preparo do EFM.

A solução de Cloreto de Lítio foi utilizada como eletrólito na preparação do filme de mercúrio na superfície do eletrodo. Esta foi preparada dissolvendo-se 0,4 g de cloreto de lítio em água deionizada para um volume de 1L.

Solução Tampão amônia/Cloreto de amônia foi preparado em um balão de 100 mL, contendo os seguintes reagentes: 1 mol L^{-1} de hidróxido de amônio e 1 mol L^{-1} de cloreto de amônio, resultando em uma concentração final do tampão de 2 mol L^{-1} (pH 9,23). Este sistema tampão foi usado para ajustar o pH da amostra na determinação do metal níquel pela técnica VAdR.

A solução de Hidróxido de Sódio foi utilizada para elevação do pH da amostra. Esta foi preparada dissolvendo-se 8 g de hidróxido de sódio em água deionizada para um volume de 100 mL e concentração de 2 mol L^{-1} .

HNO_3 (ácido nítrico) ultra puro, H_2O_2 (peróxido de hidrogênio) e HCl (ácido clorídrico) foi utilizado para digestão da amostra.

Soluções de NaNO_3 (nitrato de sódio) foram utilizadas nos testes preliminares na tentativa de simular o meio que continha a amostra.

A solução de DMG foi preparada dissolvendo-se 0,0290 g do ligante dimetilglioxima (DMG) em etanol para um volume 25mL de solução, proporcionando uma concentração de DMG igual a $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (ADELOJU; BOND, 1984).

Solução padrão de Níquel (tritol) 1000 ppm ($1,7 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) foi utilizada para fazer diluições, uma com concentração $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e a outra $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, ambas em meio aquoso.

As alíquotas necessárias dos metais para o preparo dessas soluções foram medidas com micropipetas “Digipet” com capacidades nas faixas de 10 a 100 μL e 100 a 1000 μL . As soluções estoque foram guardadas em geladeira.

A retirada de oxigênio (desaeração) na célula contendo o eletrólito de análise das soluções nas medidas voltamétricas foi realizada empregando-se o gás nitrogênio super seco de procedência WHITE MARTINS com pureza 4,6 FID, durante 20 minutos.

4.3 Procedimentos e medidas experimentais

4.3.1 Limpeza dos materiais

Todos os materiais utilizados nos experimentos, como por exemplo, célula eletroquímica, ponteiras, barras magnéticas, balões volumétricos, béckeres e pipetas volumétricas, foram deixados por 24 horas em uma solução 10% de ácido nítrico e lavados com água deionizada antes do uso.

4.3.2 Aquisição e armazenamento das amostras de biodiesel

A amostra de Biodiesel (B100) foi fornecida pelo Laboratório de Análises e Pesquisa em Química Analítica de Petróleo e Biocombustíveis (LAPQAP) da

Universidade Federal do Maranhão (UFMA). Esta amostra é originada do Programa Interlaboratorial de Biodiesel, coordenado pela ANP.

4.3.3 Pré-tratamento da superfície do eletrodo de carbono vítreo

Antes da modificação do eletrodo de carbono vítreo com filme de mercúrio, para obtenção da superfície limpa, o eletrodo de carbono vítreo foi submetido a um polimento manual, em suspensão de alumina de 0,3 μm . Em seguida o eletrodo foi lavado com água purificada e, logo após, submetido ao banho ultra-som durante 10 minutos numa solução 10% de HNO_3 , para remoção de possíveis partículas de alumina da superfície do eletrodo.

4.3.4 Preparo do eletrodo modificado com filme de mercúrio - EFM

No preparo do EFM foi utilizado procedimento descrito na literatura (OLIVEIRA et al., 2004), visto a seguir:

A escolha do filme de mercúrio feito *ex situ* deve-se à utilização do ligante na determinação voltamétrica e segue as condições descritas na Tabela 2.

O preparo do EFM é realizado fora da célula que contém a amostra. A deposição eletroquímica do filme de mercúrio foi realizada adicionando 120 μL de solução padrão de Hg(II) $4,98 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ diluída a um volume final de 10 mL de solução de LiCl $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Após esta etapa a solução foi desaerada com nitrogênio durante 20 minutos para remoção do oxigênio molecular, utilizando agitação mecânica.

Tabela 2 - Parâmetros experimentais referentes à deposição de Hg(II) para obtenção de EFM

Eletrólito suporte	LiCl
Potencial de deposição (V)	-0,9
Concentração do eletrólito suporte (mol L⁻¹)	1x10 ⁻²
Tempo de deposição (s)	1200

Após formação do filme, o eletrodo foi lavado com água deionizada e deixado em solução do eletrólito suporte até a realização das medidas eletroquímicas.

4.3.5 Testes preliminares

O objetivo inicial do trabalho foi o de determinar o íon metálico sem pré-tratamento da amostra, conforme procedimento a seguir:

Procedimento 1 – Determinar Ni²⁺ em microemulsão de biodiesel, de acordo com Aucélio *et al.* (2004), que utilizou HNO₃ e propan-1-ol.

Procedimento 2 – Determinar Ni²⁺ em microemulsão de biodiesel, de acordo com Oliveira *et al.* (2010), que utilizou dodecilsulfato de sódio.

Foram feitos testes com os seguintes tipos de pré-tratamento de amostra: microemulsões e amostra digerida sendo observadas as respostas voltamétricas (forma e definição dos picos) nos meios reacionais buscando uma resposta adequada para a presença do metal.

Além disso, foram realizados experimentos que simulassem o meio resultante da amostra digerida com NaOH, através de curvas analíticas realizadas com NaNO₃ como será visto no item 5.1.

4.3.6 Otimização das condições experimentais

O objetivo inicial do trabalho seria análise de amostras sem nenhum pré-tratamento, porém o meio proposto constituído por microemulsão não mostrou-se satisfatório para determinação do Ni^{2+} .

Para a otimização das condições experimentais, utilizou-se na célula eletroquímica as mesmas condições experimentais das análises feitas com a amostra contendo 8 mL de eletrólito suporte (Tampão Amônia / Cloreto de Amônio (pH 9,23) 2 mol L^{-1} e Hidróxido de Sódio 2 mol L^{-1}) e 2 mL de amostra digerida $100 \mu\text{L}$ de solução alcoólica de (DMG) de concentração igual a $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. O hidróxido de sódio 2 mol L^{-1} foi utilizado para elevar o pH da amostra pois esta se encontrava muito ácida devido a quantidade de ácido utilizada na digestão.

Inicialmente, a solução foi desaerada com nitrogênio super seco por um período de 5 minutos para a remoção de oxigênio do meio. Em seguida, o eletrodo foi polarizado a um potencial adequado para a pré-concentração do metal (adsorção do complexo) analisado. A pré-concentração foi feita sob agitação constante durante um tempo de 90 segundos. Posteriormente, a amostra ficou em repouso por 15 segundos e finalmente foi realizada a etapa da varredura de potencial no sentido catódico (negativo), para a obtenção dos voltamogramas. Em seguida, foram feitas as seguintes adições padrão de 25; 50 e 75 μL de solução estoque de Ni^{2+} de concentração igual a $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, de modo que as concentrações de níquel na célula eletroquímica foram de $2,5 \times 10^{-8}$, $5,0 \times 10^{-8}$ e $7,5 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente.

No meio resultante da adição de Ni^{2+} foi realizado um estudo exploratório, para aperfeiçoar as melhores condições experimentais do equipamento.

Na otimização das condições operacionais, cada parâmetro foi variado no equipamento, um por vez, enquanto os demais eram mantidos constantes (otimização univariada) até a obtenção do melhor conjunto de resultados.

As condições da solução também são de fundamental importância para a obtenção de uma boa resposta analítica. Alguns fatores são considerados de maior importância na influência do sinal analítico. Com isso, as condições experimentais otimizadas foram as seguintes: concentração do ligante (DMG), tempo de pré-concentração, velocidade de varredura, amplitude de pulso, frequência e potencial de deposição. O estudo do pH do meio não foi realizado devido a complexação do íon metálico com o ligante ocorrer em pH ideal em torno de 9,0 conforme determinado pelo método da dimetilglioxima (ADELOJU; BOND, 1984) que usa a técnica VAdR.

4.3.7 Determinação de Ni^{2+} em amostras de biodiesel utilizando Voltametria Adsorptiva de Redissolução no modo Onda Quadrada.

Após a otimização das condições experimentais e parâmetros operacionais do equipamento, as amostras foram submetidas às medidas voltamétricas, conforme procedimento apresentado a seguir:

O eletrodo foi transferido da célula onde foi preparado o filme de mercúrio, para a célula contendo o eletrólito suporte, na presença de amostra digerida de biodiesel B100 e padrões.

Foram feitas as seguintes adições padrão dos metais: 20, 40, 60, e 80 μL de solução estoque dos metais na concentração de $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. As concentrações dos íons metálicos na célula foram na ordem de $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. Após cada adição de padrão do metal em estudo, o ciclo pré-concentração-redissolução foi repetido.

4.3.8 Validação dos métodos eletroanalíticos

Através dos parâmetros analíticos estatísticos de linearidade, sensibilidade, precisão, repetitividade, reprodutibilidade, limite de detecção, limite de

quantificação e exatidão (recuperação) é realizada a validação dos procedimentos analíticos propostos.

Os parâmetros utilizados para a validação foram selecionados a partir do objetivo do método proposto e das características dos procedimentos envolvidos. Diversos critérios de validação de um método são discutidos na literatura, (RIBANI *et al.*, 2004; LEITE, 1996; VOGEL, 2000; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002; MILLER; MILER, 1993) dentre os quais, destacam-se alguns, conforme apresentados a seguir.

a) linearidade

É a capacidade de uma metodologia analítica demonstrar que os resultados obtidos são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra, dentro de um determinado intervalo. É recomendado que a linearidade seja determinada pela análise de, no mínimo, cinco concentrações diferentes (RIBANI *et al.*, 2004).

b) sensibilidade

A sensibilidade de um método indica sua capacidade de discriminar, com uma fidelidade estabelecida, concentrações próximas de um analito. Essa grandeza pode ser determinada por intermédio da inclinação do gráfico de calibração. No caso de uma reta, quanto maior o ângulo de inclinação da reta, mais sensível será o método (LEITE, 1996).

c) precisão

A precisão de um método analítico representa a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, sob condições definidas (VOGEL, 2000).

A precisão é avaliada pelo desvio padrão (S) que utiliza um número significativo de medições. Entretanto, na validação de métodos, o número de determinações é geralmente pequeno e o que se calcula é a estimativa do S.

$$S = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (01)$$

onde X é a média aritmética de um pequeno número de medições (média das determinações), X_i é o valor individual de uma medição e N é o número de medições.

Outra expressão da precisão é através da estimativa do desvio padrão relativo (RSD) também conhecido como coeficiente de variação (CV) em termos percentuais.

$$RSD = \frac{S}{\bar{x}} \quad (02)$$

Normalmente, métodos que quantificam compostos em macro quantidades requerem um RSD de 1 a 2%. Em métodos de análise de metais-traço ou impurezas, são aceitos RSD de até 25%, dependendo da complexidade da amostra. Uma maneira simples de melhorar a precisão é aumentar o número de replicatas (VOGEL, 2000).

A precisão é a expressão da concordância entre resultados analíticos de ensaios independentes obtidos para uma mesma amostra (BACCAN *et al.*, 2001). É geralmente medida através do desvio padrão, desvio padrão relativo ou coeficiente de variação.

A precisão das medidas foi avaliada pelo teste da repetitividade das leituras voltamétricas.

Para os testes de precisão foram realizados novos experimentos, onde a cada análise era preparado um novo filme de mercúrio e em seguida, realizadas as leituras voltamétricas com as suas respectivas curvas analíticas.

E através do CV em termos percentuais, representado pela Equação 3.

$$CV = \frac{S}{\bar{x}} \times 100 \quad (03)$$

d) repetitividade

A repetitividade representa a concordância entre os resultados de medições sucessivas de um mesmo método, efetuadas sob as mesmas condições de medição, chamadas condições de repetitividade. São elas: mesmo procedimento;

mesmo analista; mesmo instrumento usado sob as condições; mesmo local; repetições em um curto intervalo de tempo.

Neste trabalho o estudo de repetitividade foi realizado pela leitura voltamétrica em triplicata de amostra de biodiesel com metal (Ni^{2+}) de concentrações conhecidas.

O teste da repetitividade das leituras voltamétricas foi realizado com base em uma varredura voltamétrica de uma amostra com sucessivas adições do Ni^{2+} , sendo cada leitura realizada em triplicata, para obtenção da média.

e) reprodutibilidade

A reprodutibilidade é o grau de concordância entre os resultados das medições de uma mesma amostra, efetuada sob condições variadas (mudança de operador, laboratório, equipamentos, temperatura, dias diferentes, etc).

O estudo de reprodutibilidade foi realizado pela leitura voltamétrica em triplicata de amostra de biodiesel com metal (Ni^{2+}) de concentrações conhecidas variando-se somente os dias de análises.

f) limite de detecção

O limite de detecção (LD) corresponde à menor quantidade de um analito detectada. Na prática, é determinado como a menor concentração do analito a qual pode ser diferenciada do ruído do sistema, com segurança.

Para determinação do limite de detecção utilizou-se o desvio padrão da média aritmética das concentrações obtidas de cinco voltamogramas de brancos, para um tempo de pré-concentração de 90 segundos, e a relação (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

$$LD = \frac{3 \times S}{b} \quad (04)$$

Onde S é o desvio padrão das concentrações obtidas dos brancos e b o valor do coeficiente angular da curva analítica.

g) limite de quantificação

O limite de quantificação (LQ) corresponde à menor quantidade de um analito que pode ser quantificada com exatidão e com confiabilidade determinada (MILLER; MILER, 1993).

O limite de quantificação também foi determinado pelas curvas analíticas do branco de Ni²⁺, obtido através da equação abaixo:

$$LQ = \frac{10 \times S}{b} \quad (05)$$

Onde S é o desvio padrão das concentrações obtidas dos brancos e b o valor do coeficiente angular da curva analítica.

h) exatidão (recuperação)

A exatidão de um método analítico é a proximidade dos resultados obtidos pelo método em estudo em relação ao valor verdadeiro. A exatidão pode ser calculada como porcentagem de recuperação de uma quantidade conhecida do analito adicionado à amostra, ou como a diferença percentual entre as médias e o valor verdadeiro aceito (LEITE, 1996).

A exatidão do método deve ser determinada após o estabelecimento da linearidade e da seletividade do mesmo, sendo verificada a partir de no mínimo nove determinações contemplando o intervalo linear do procedimento, ou seja, três concentrações, baixa, média e alta, com três réplicas cada. A exatidão que é expressa pelos ensaios de recuperação é a relação entre a concentração média determinada experimentalmente e a concentração teórica experimental correspondente, conforme a Equação 6:

$$Exatidão = \frac{C \times 100}{C_T} \quad (06)$$

Para o estudo de recuperação do metal na amostra de biodiesel, a mesma foi fortificada com diferentes quantidades de concentração do metal, ao nível de 10⁻⁸ e 10⁻⁷ mol L⁻¹.

A exatidão pode ser calculada como porcentagem de recuperação de uma quantidade conhecida do analito adicionado à amostra, ou como a diferença percentual entre as médias e o valor verdadeiro aceito (BACCAN *et al.*, 2001).

Para o estudo de recuperação do metal na amostra a mesma foi fortificada com diferentes quantidades de concentrações do metal, no nível de 10^{-8} mol L⁻¹, durante as análises da técnica de Voltametria Adsorbtiva de Redissolução no sentido catódico. Neste estudo, quantidades do metal foram adicionadas em uma amostra de biodiesel, cuja concentração original, foi previamente determinada.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Testes preliminares

Foram realizados testes em microemulsões:

I - seguindo procedimento descrito por AUCELIO *et al.* 2004, que utilizou HNO_3 e propan-1-ol para determinar chumbo em querosene com filme de bismuto.

Porém, não foram obtidos resultados satisfatórios, provavelmente em consequência da elevação do pH com utilização de Tampão amônia pH 9,23 e NaOH 2 mol L^{-1} que provocavam uma turvação na célula eletroquímica, devido a amostra voltar a sua constituição original.

II - seguindo procedimento descrito por OLIVEIRA *et al.* 2010, que utilizou dodecilsulfato de sódio - SDS, água, butanol e biodiesel utilizando óleo de fritura saponificado como tensoativo em microemulsões de biodiesel. A utilização desta microemulsão foi escolhida devido o pH nessas condições ser mais elevado (mais próximo de neutro).

Porém, na microemulsão de SDS, não foi possível a realização das medidas eletroquímicas, pois ao realizar a mistura da microemulsão ao biodiesel B100, os sistemas desestabilizaram-se, demonstrando a incompatibilidade do SDS mediante o aumento de fase orgânica (biodiesel).

Contudo, houve a necessidade de tratar a amostra para eliminação da matéria orgânica, através da digestão por microondas. A partir daí foram realizados testes preliminares sem utilização da amostra. Os eletrólitos suporte são importantes nestes experimentos, principalmente para diminuir a resistência da solução, manter constante a força iônica do meio e minimizar o efeito de migração das espécies eletroativas.

As figuras 3 e 4 correspondem ao meio Tampão Amônia pH 9,5 0,01 mol L⁻¹. Esses resultados mostram que o Ni²⁺ pode ser determinado facilmente em meio aquoso em concentrações de até 10⁻⁸ mol L⁻¹.

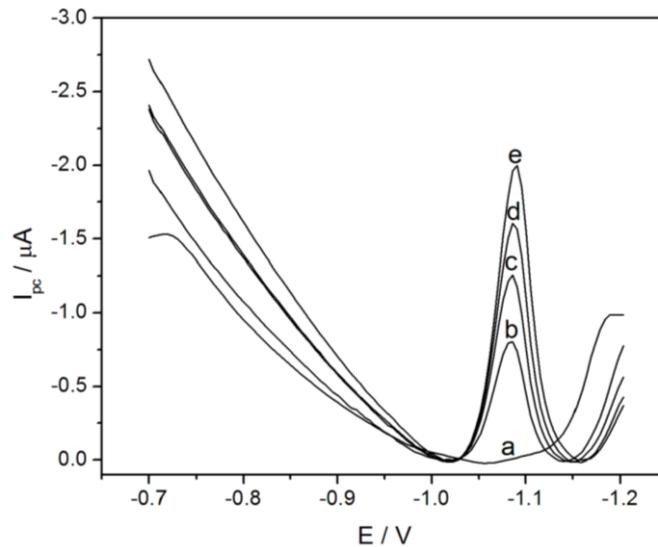


Figura 3 - Voltamogramas das variações das concentrações de Ni²⁺ em meio aquoso: Modo Onda Quadrada, Tampão amônia 0,01 M (pH 9.5); [DMG] 1x10⁻⁴ mol L⁻¹; E_{dep} e E_i = -0,7 V; t_{pré} = 60 s, t_{eq} = 15 s; Freqüência = 10 Hz; E_{final} = -1,3 V; amplitude = 25 mV; velocidade = 50 mV s⁻¹; sensibilidade = 100 uA. a) branco e adição de b) 2 x 10⁻⁸, c) 4 x 10⁻⁸, d) 6 x 10⁻⁸, e) 8 x 10⁻⁸ mol L⁻¹ de padrão de Níquel.

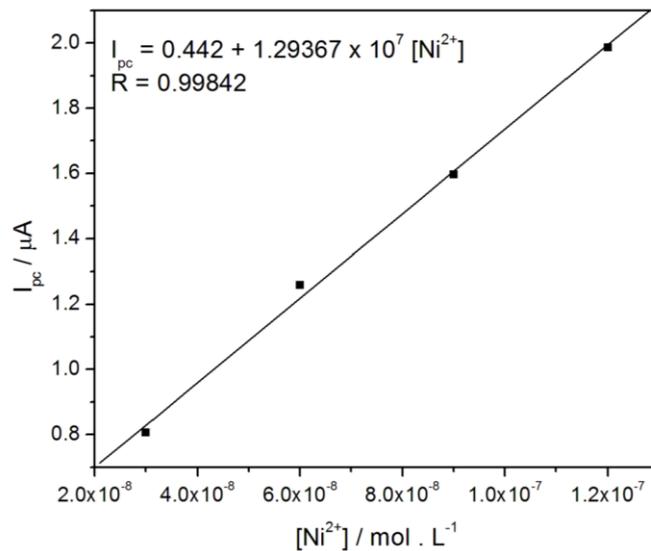


Figura 4 - Curva analítica da concentração de Ni²⁺ versus I_{pc} em meio tampão amônia pH 9,5 0,01 mol L⁻¹. Dados extraídos da Figura 3.

Porém nas determinações feitas utilizando amostra digerida, devido a presença de HNO_3 (utilizado na digestão) e de NaOH (utilizado para aferição do pH do meio amostral, tendo em vista que somente a adição de Tampão amônia pH 9,5 não é suficiente para que o pH do meio se eleve a cerca de 9), foram feitos testes que simulassem o meio resultante da mistura HNO_3 com NaOH até que se atingisse o pH desejado através da utilização do meio NaNO_3 . As figuras 5 e 6 correspondem ao meio NaNO_3 0,01M e Tampão amônia 0,01M pH 9,5. Esses resultados mostram que esse meio pode ser utilizado de forma conveniente na determinação de Ni^{2+} em ordem de concentração adicionada de até $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$.

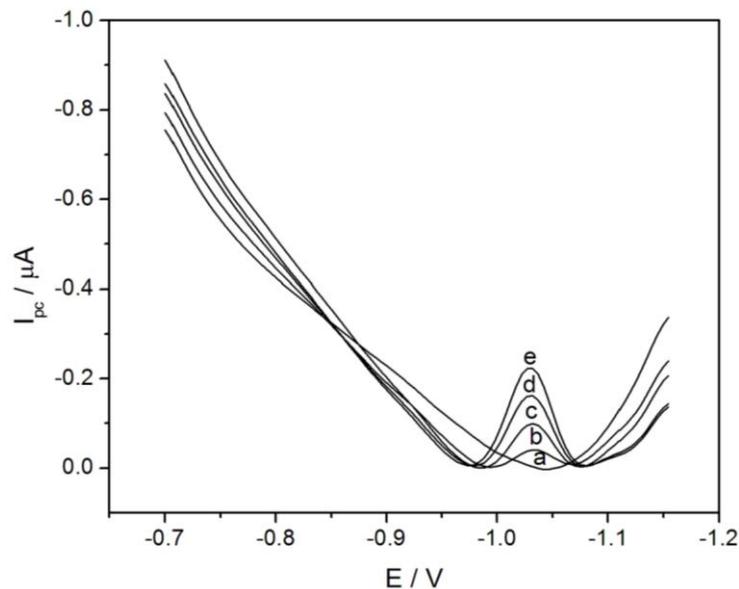


Figura 5 - Voltamogramas das variações das concentrações de Ni^{2+} em meio NaNO_3 0.01 M : Modo Onda Quadrada, Tampão amônia 0.01 mol L^{-1} (pH 9.5); $[\text{DMG}] 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; E_{dep} e $E_i = -0,7 \text{ V}$; $t_{\text{pré}} = 60 \text{ s}$; $t_{\text{eq}} = 15 \text{ s}$; frequência = 10 Hz, $E_{\text{final}} = -1,3 \text{ V}$; amplitude = 25mV; velocidade = 50 mV s^{-1} ; sensibilidade = 100 uA. a) Branco e adição de b) 2×10^{-8} , c) 4×10^{-8} , d) 6×10^{-8} , e) $8 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de padrão de Níquel.

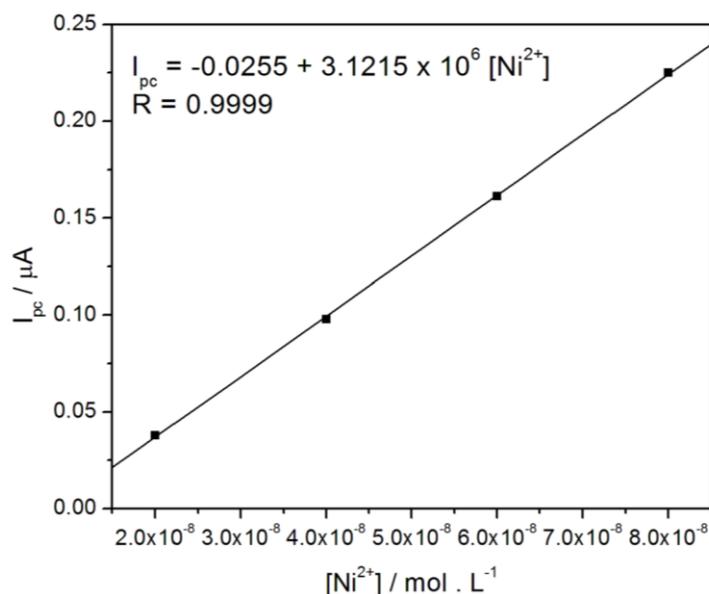


Figura 6 - Curva analítica da concentração de Ni²⁺ versus I_{pc} em meio NaNO₃ 0,01M. Dados extraídos da Figura 5.

Como a presença de HNO₃ e NaOH na amostra possui uma concentração elevada foram feitos testes em que o NaNO₃ se apresentasse numa concentração semelhante a que vai ser encontrada na análise da amostra.

As Figuras 7 e 8 correspondem ao meio NaNO₃ 0,3M e Tampão 0,01M, o teste mostrou que a detecção neste meio ocorre a partir de concentrações adicionadas na ordem de 10⁻⁷ mol L⁻¹, ou seja, em grandes concentrações de NaNO₃ ocorre uma diminuição no limite de detecção do Ni²⁺. Isso é indício que nas determinações realizadas em amostras digeridas haverá um menor limite de detecção do que ocorreria em condições em que o eletrólito se apresentasse menos concentrado.

Observou-se analisando os voltamogramas das Figuras 3, 5 e 7 que ao utilizar eletrólitos em concentração diferentes, ocorreu um considerável deslocamento do pico do Ni²⁺. Como o eletrólito utilizado na determinação de metais em amostra digerida se assemelha ao meio encontrado no voltamograma da Figura 07, é de se esperar que o potencial de Ni²⁺, seja próximo ao encontrado neste voltamograma.

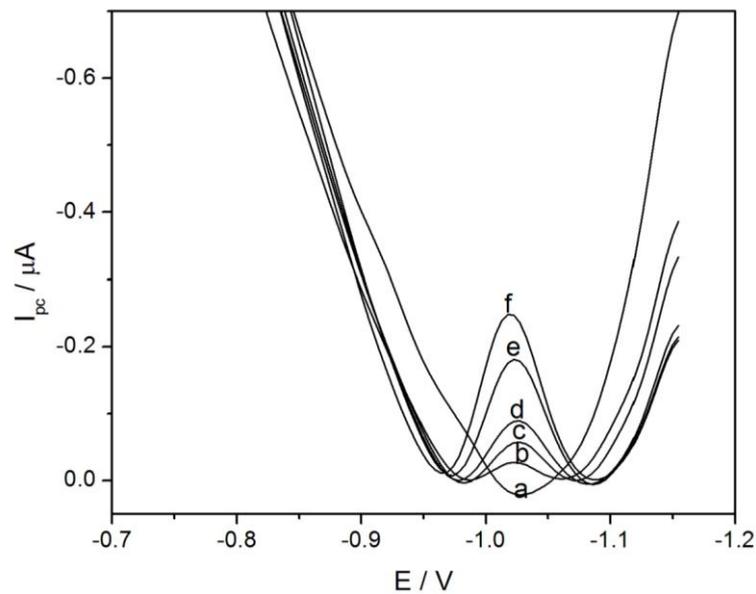


Figura 7 - Voltamogramas das variações das concentrações de Ni^{2+} em meio NaNO_3 0,3 M: Modo Onda Quadrada, Tampão amônia 0,01 mol L^{-1} (pH 9,5); $[\text{DMG}]$ 1×10^{-4} mol L^{-1} ; E_{dep} e $E_i = -0,7$ V; $t_{\text{pré}} = 60$ s; $t_{\text{eq}} = 15$ s; frequência = 10 Hz; $E_{\text{final}} = -1,3$ V; amplitude = 25 mV; velocidade = 50 mV s^{-1} ; sensibilidade = 100 μA . a) Branco e adição de b) 1×10^{-7} , c) 2×10^{-7} , d) 3×10^{-7} , e) 4×10^{-7} , f) 5×10^{-7} mol L^{-1} de padrão de Níquel.

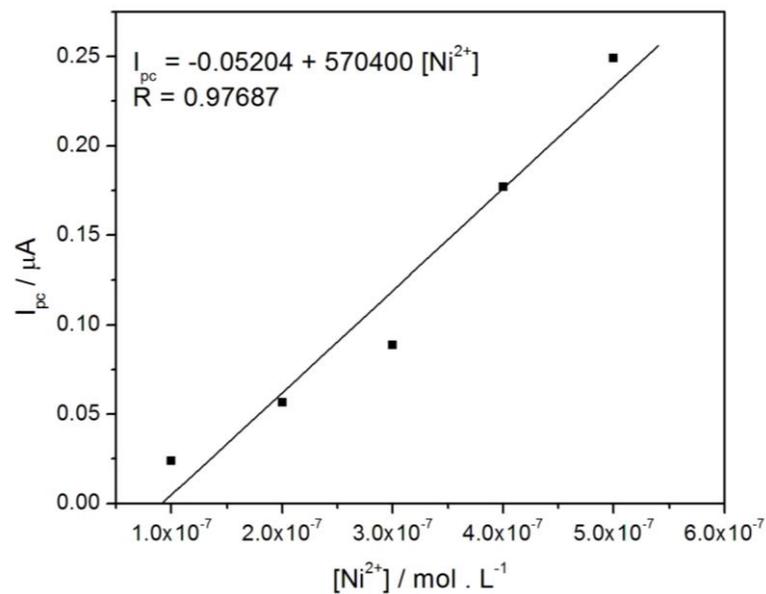


Figura 8 - Curva analítica da concentração de Ni^{2+} versus I_{pc} em meio NaNO_3 0,3M. Dados extraídos da Figura 7.

5.2 Estudo dos parâmetros experimentais para determinação do íon metálico Ni²⁺

Antes da determinação analítica do íon Ni²⁺ é necessário determinar as condições adequadas para tal análise. Sabe-se que alguns fatores influenciam nas análises de determinação do íon, principalmente no que se refere à obtenção de limites de detecção mais baixos, sendo assim, foi feito o estudo dos parâmetros considerados mais importantes tais como: concentração do ligante (DMG), tempo de pré-concentração, velocidade de varredura, amplitude de pulso, frequência e potencial de deposição. O estudo do pH do meio não foi realizado devido a complexação do íon metálico com o ligante ocorrer em pH ideal em torno de 9,0 conforme determinado pelo método da dimetilglioxima (ADELOJU; BOND, 1984) que usa a técnica VAdR.

A Figura 9 apresenta a dependência da corrente de pico catódico do íon Ni²⁺ em função da concentração do ligante DMG, que mostra um aumento entre 5×10^{-5} e 1×10^{-4} mol L⁻¹ e uma diminuição da corrente na faixa de concentração que foi de 1×10^{-4} a 5×10^{-3} mol L⁻¹. Ao contrário do esperado, que seria o aumento contínuo da corrente, os resultados obtidos mostram que numa determinada concentração do ligante DMG ocorre diminuição da corrente de pico catódica do íon Ni²⁺, a possível explicação para tal resultado seria que, como a otimização foi feita na própria amostra (com concentrações de metal na ordem de 10^{-7} mol L⁻¹) a concentração do íon metálico vai se tornando muito pequena em comparação com a concentração do ligante DMG à medida que são feitas as adições do mesmo. Baseado neste resultado a melhor concentração de DMG para a realização das medidas analíticas é de 1×10^{-4} mol L⁻¹.

O uso do ligante DMG é indispensável uma vez que o íon Ni²⁺ é pouco solúvel no eletrodo de mercúrio. A DMG forma um quelato metálico com características adsorptivas no eletrodo de mercúrio.

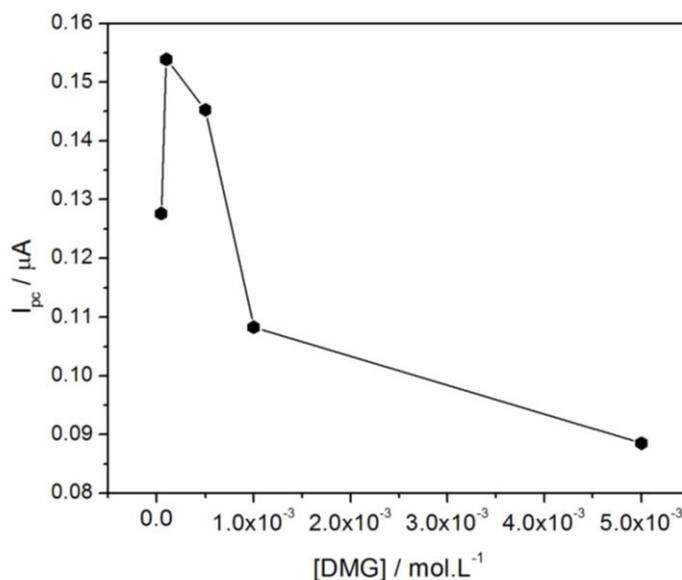


Figura 9 - Estudo da concentração de DMG (Voltametria Adsorviva de Redissolução Catódica no modo Onda Quadrada) para a determinação do metal Ni²⁺. Condições experimentais: 2 mL amostra digerida + Tampão amônia pH 9,23 0,02 mol L⁻¹ + NaOH 0,46 mol L⁻¹; E_{dep} e E_i = - 0,8; t_{pré} = 60 s; t_{eq} = 15 s; freqüência = 10 Hz, E_{final} = -1,2V; Amplitude = 25 mV, velocidade = 50 mV s⁻¹, Sensibilidade = 100 uA.

A Figura 10 mostra a influência do tempo de pré-concentração sobre a corrente de pico, para uma concentração do íon Ni²⁺. O resultado mostra que até os 90s de pré-concentração a corrente de pico aumenta com o aumento do tempo de pré-concentração, tendo um máximo no tempo de 90s. Além deste tempo observa-se uma diminuição da corrente de pico com o aumento do tempo de pré-concentração. Baseado neste resultado conclui-se que a cinética da reação de formação do complexo Ni(DMG)₂ é rápida. A explicação para diminuição da corrente de pico para tempos de pré-concentração maiores do que 90s estaria relacionado com a saturação da superfície do eletrodo já que há tempo mais do que necessário para formação do complexo. Sendo escolhido o tempo de 90s o tempo ótimo de pré-concentração para o presente estudo.

Quando se utiliza a técnica com ondas quadradas necessita-se de menores tempos de deposição, que de outro modo teriam que ser elevados, principalmente para concentrações muito baixas, pois a sensibilidade aumenta notavelmente pela aplicação deste método. Deste modo não somente se reduz o

tempo de análise, o que é fundamental em rotina, mas também todos os problemas que frequentemente aparecem na análise de multielementos (GONÇALVES, 2001).

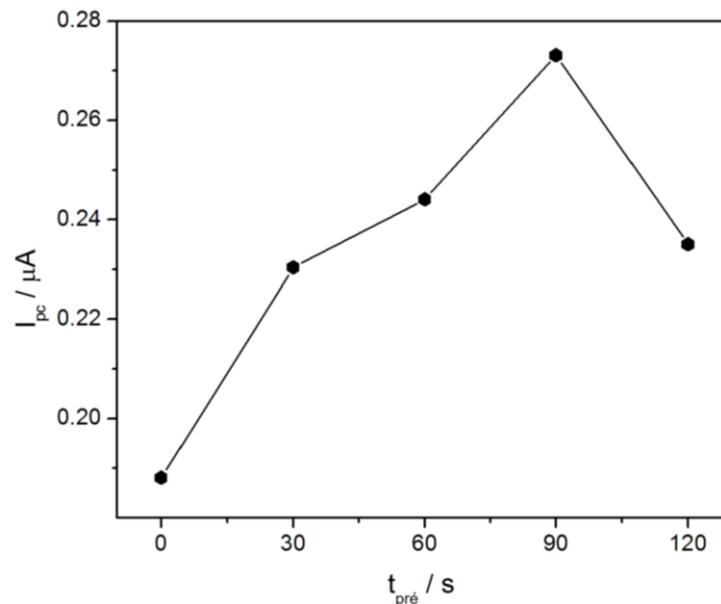


Figura 10 - Estudo do tempo de pré-concentração (Voltametria Adsorção de Redissolução Catódica no modo Onda Quadrada) para a determinação do metal Ni^{2+} . Condições experimentais: 2 mL amostra digerida + Tampão amônia pH 9,23 $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ + NaOH $0,46 \text{ mol L}^{-1}$ + [DMG] $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, E_{dep} e $E_i = -0,8 \text{ V}$; $T_{\text{eq}} = 15 \text{ s}$; frequência = 10 Hz; $E_{\text{final}} = -1,2 \text{ V}$; amplitude = 25 mV; velocidade = 50 mV s^{-1} ; sensibilidade = 100 μA .

A relação corrente de pico e velocidade varredura, apresentada na Figura 11, mostra que a corrente de pico catódica do íon metálico Ni^{2+} aumenta com o aumento da velocidade até 30 mV s^{-1} . A partir desta velocidade tem-se uma estabilização da corrente independente do aumento na velocidade de varredura. O máximo de corrente está relacionado a uma velocidade relativamente alta, estando de acordo com o resultado obtido na figura 2, para a qual foi sugerida uma cinética rápida para reação de complexação entre o íon Ni^{2+} e o ligante DMG. Este resultado permite que a análise seja realizada rapidamente. A velocidade de varredura escolhida para o estudo foi de 30 mV s^{-1} .

Enquanto a Voltametria de Pulso Diferencial funciona com velocidade de varredura de forma efetiva na faixa de 1 a 10 mV s^{-1} , a Voltametria de Onda Quadrada pode alcançar até 1 V s^{-1} , isso mostra que a SWV que foi o modo de redissolução utilizado, apresenta vantagens como maior velocidade na análise.

(BRETT, 1996). Isso ocorre devido a ausência da interferência proveniente da corrente capacitiva, já que as medidas de corrente são realizadas ao final do degrau de potencial onde a corrente capacitiva já se tornou negligenciável, melhorando a resolução dos dados experimentais, a sensibilidade analítica e, ainda, possibilitando a realização das análises em altas velocidades de varredura (SOUSA, 2004).

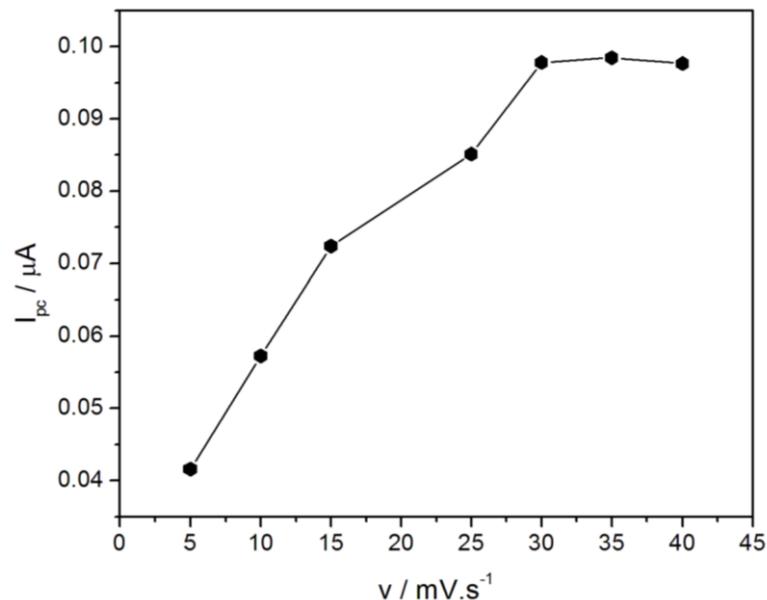


Figura 11 - Estudo da velocidade de varredura (Voltmetria Adsorviva de Redissolução Catódica no modo Onda Quadrada) para a determinação do metal Ni²⁺. Condições experimentais: 2mL amostra digerida + Tampão amônia pH 9,23 0,02 mol L⁻¹ + NaOH 0,46 mol L⁻¹ + DMG 1x10⁻⁴ mol L⁻¹; E_{dep} e E_i = -0,8 V; t_{pré} = 60 s, t_{eq} = 15 s; frequência = 10 Hz; E_{final} = -1,2 V; amplitude = 25 mV, sensibilidade = 100 µA.

A Figura 12 mostra que a amplitude é também um fator de grande influência na sensibilidade para determinação do íon metálico Ni²⁺. Observa-se nesta figura que a corrente de pico aumenta com o aumento da amplitude até o valor de 25 mV, valor este que apresenta o máximo de corrente. A 30 mV uma grande queda no valor da corrente de pico é registrada, mesmo havendo um aumento na corrente a 35 mV esta elevação ainda é baixa comparada a obtida na amplitude de 25 mV. Com base nos resultados, a amplitude de pulso mais sensível escolhida para realização das análises foi de 25 mV s⁻¹ devido a melhor resolução dos picos que é muito importante para determinações voltamétricas.

Muitas vezes, mesmo com o aumento de amplitude de pulso produzindo correntes de pico maiores, pode ocorrer também uma diminuição na resolução dos picos.

Diminuindo a amplitude de potencial da onda quadrada, observa-se o decréscimo da intensidade de corrente do pico, sem melhoria significativa da resolução, enquanto elevando acima de um valor de 25 mV, obtém-se um alargamento do pico voltamétrico, sem aumento significativo da sensibilidade. (ALMEIDA, 2000).

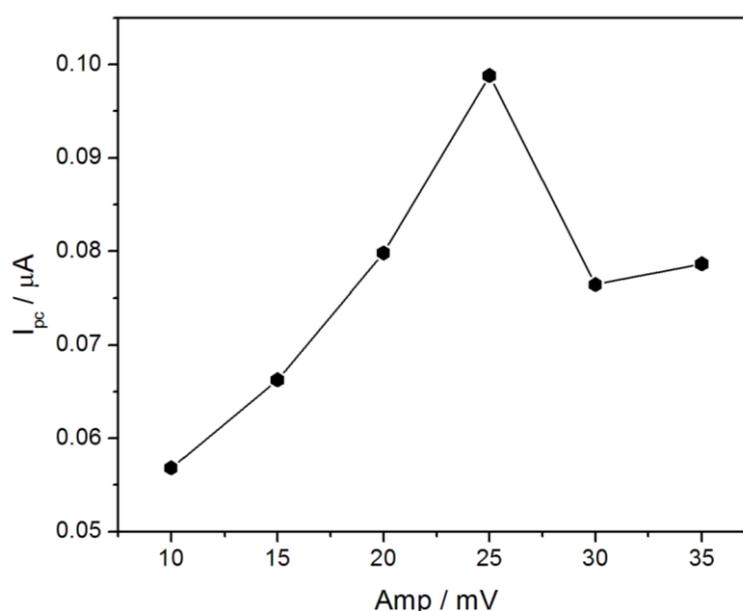


Figura 12 - Estudo da amplitude (Voltametria Adsorptiva de Redissolução Catódica no modo Onda Quadrada) para a determinação do metal Ni²⁺. Condições experimentais: 2mL amostra digerida + Tampão amônia pH 9,23 0,02 mol L⁻¹ + NaOH 0,46 mol L⁻¹ + DMG 1x10⁻⁴ mol L⁻¹; E_{dep} e E_i = -0,8 V; t_{pré} = 60 s; t_{eq} = 15 s; frequência = 10 Hz, E_{final} = -1,2 V; velocidade = 50 mV s⁻¹; sensibilidade = 100 uA.

Outro parâmetro analisado foi a frequência que é muito importante para os experimentos usando o modo Onda Quadrada. Foram analisados os seguintes valores: 10, 15, 20, 25, 30 e 35 Hz. A Figura 13 apresenta os resultados da influência da frequência em relação à corrente de pico catódica. Observou-se que o aumento da frequência até 20 Hz proporcionou uma elevação na corrente de pico catódica e que nas frequências posteriores ocorreu uma queda. Mesmo havendo

aumento de corrente novamente, este não deve ser considerado tendo em vista sua magnitude. Portanto a frequência escolhida foi a que corresponde a 20 Hz.

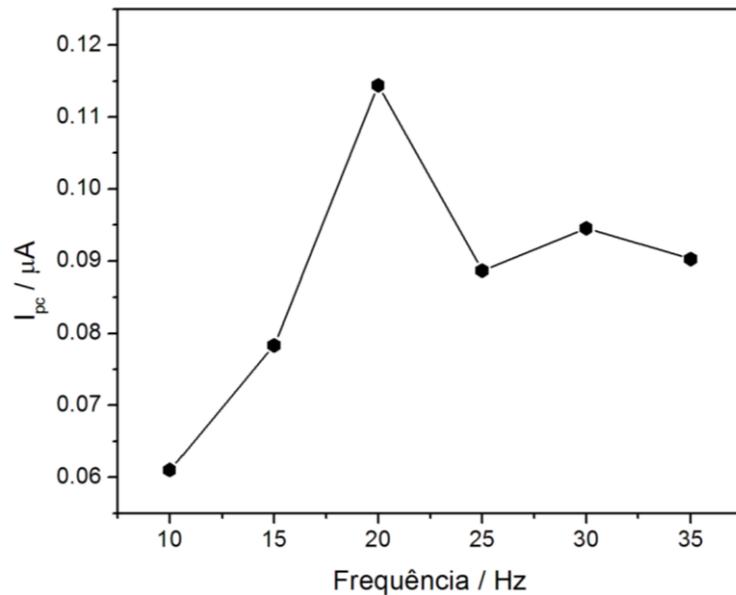


Figura 13 - Estudo da frequência (Voltametria Adsorviva de Redissolução Catódica no modo Onda Quadrada) para a determinação do metal Ni^{2+} . Condições experimentais: 2mL amostra digerida + Tampão amônia pH 9,23 $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ + NaOH $0,46 \text{ mol L}^{-1}$ + DMG $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; E_{dep} e $E_i = -0,8 \text{ V}$; $t_{pré} = 60 \text{ s}$; $t_{eq} = 15 \text{ s}$; $E_{final} = -1,2 \text{ V}$; amplitude = 25 mV ; velocidade = 50 mV s^{-1} ; sensibilidade = 100 uA .

O potencial de deposição, parâmetro que promove a deposição do íon Ni^{2+} como Ni metálico na superfície do eletrodo contendo o filme de mercúrio, mostra ter influencia sobre a corrente de pico só que de forma desordenada como pode ser visto na figura 14, onde se observa que inicialmente há um aumento considerável da corrente quando o potencial de deposição vai se tornando mais negativo em $-0,85$, logo em seguida são observados aumentos consecutivos, porém, mesmo ocorrendo aumento da corrente de pico catódica nos potenciais de deposição seguintes o voltamograma que se mostrou mais bem definido foi o obtido no valor de $-0,85 \text{ V}$, logo, este foi o valor de potencial de deposição escolhido para ser utilizado nas medições. A corrente de pico de Ni^{2+} atinge um valor máximo, no potencial de acumulação de $-0,85 \text{ V}$ e, em seguida, nos potenciais mais negativos sofre aumentos, porém com redução na definição dos picos como resultado da redução de Ni^{2+} no complexo com DMG ao estado metálico.

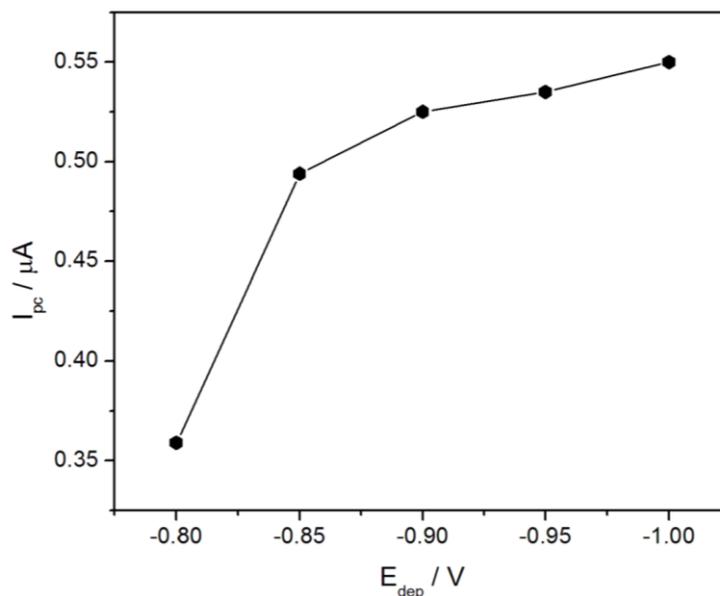


Figura 14 - Estudo do potencial de deposição (Voltametria Adsorviva de Redissolução Catódica no modo Onda Quadrada) para a determinação do metal Ni^{2+} . Condições experimentais: 2mL amostra digerida + Tampão amônia pH 9,23 $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ + NaOH $0,46 \text{ mol L}^{-1}$ + DMG $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $E_i = -0,8 \text{ V}$; $t_{pré} = 60$; $t_{eq} = 15 \text{ s}$; frequência = 10 Hz; $E_{final} = -1,2 \text{ V}$; amplitude = 25 mV; velocidade = 50 mV s^{-1} ; Sensibilidade = 100 μA .

A Tabela 3 apresenta os melhores resultados de otimização dos principais parâmetros operacionais do equipamento. Estes resultados foram realizados com o EFM preparado no modo *ex situ*.

Estes resultados preliminares definiram as seguintes condições ideais do procedimento voltamétrico (no modo de varredura: onda quadrada) para a determinação simultânea do metal níquel: $[DMG] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $E_i = -0,8 \text{ V}$; $E_{final} = -1,2 \text{ V}$; $t_{pré} = 90 \text{ s}$; velocidade = 30 mV s^{-1} ; amplitude: 25 mV; frequência = 20 Hz; $E_{dep} = -0,85 \text{ V}$.

Tabela 3 - Dados da otimização das melhores condições para determinação de Ni²⁺ em amostras de Biodiesel obtidos por Voltametria de Redissolução no modo onda quadrada.

Modo de varredura	Onda Quadrada
pH	≈ 9
Sensibilidade do equipamento	100 μA
Concentração de Dimetilglioxima	1x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹
Tempo de pré-concentração	90 s
Potencial inicial	-0,8 V
Potencial final	-1,2 V
Potencial de deposição	-0,85 V
Tempo de equilíbrio	15 s
Velocidade de varredura	30 mV s ⁻¹
Direção de varredura	Catódica
Amplitude de pulso	25 mV
Frequência	20 Hz

5.3 Determinação da concentração de Ni²⁺ em amostra de biodiesel B100

O trabalho de Lobo *et al.* 2011 apresenta um método para determinar Ni e Cd em amostras de biodiesel por GF AAS. Os resultados mostram um limite de detecção obtido pelo Ni ≤ 0,9 μg.L⁻¹. Porém, as concentrações de Ni em todas as amostras estudadas foram menores que este valor, ou seja, menores que o limite de quantificação. Portanto, o níquel não foi detectado nestas amostras usando o método empregado. Esses resultados mostraram valores de recuperação de 93 – 108%. Baixo desvio padrão relativo (R.S.D. %) foi obtido, 9,0%.

No trabalho de Ghisi *et al.* 2011 foi realizada a análise qualitativa dos principais metais presentes no biodiesel utilizando a técnica de ICP-MS após a digestão das amostras em micro-ondas. Os principais metais identificados nas

amostras de biodiesel analisadas são Al, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sr e Zn. Porém, neste trabalho, só foi possível determinar qualitativamente esses metais. A alta concentração de ácido utilizado nas amostras digeridas exige uma diluição adequada para evitar a introdução de altas concentrações de ácido e também reduzir problemas com interferências. Geralmente, amostras de biodiesel contém metais em quantidades relativamente baixas, uma diluição muito alta pode fazer com que a concentração do analito fique muito abaixo do limite de quantificação da técnica, gerando dúvidas nos resultados.

Nos trabalhos de Lobo *et al.* 2011 e Guisi *et al.* 2011 é possível perceber a dificuldade da análise quantitativa do íon metálico Ni²⁺.

Para validação do método proposto foram realizadas análises com ICP-MS para determinação do íon metálico em estudo. Porém, o limite de detecção do equipamento não foi adequado para a quantificação de Ni²⁺, provavelmente por ser um equipamento utilizado em análises de rotina em que não são realizadas calibrações frequentes e, além disso, não ocorreu uma otimização adequada para essa determinação.

Tendo em vista todas as dificuldades encontradas nos métodos acima, é necessária a procura por meios alternativos mais sensíveis que os já conhecidos e utilizados em análises de rotina para determinação de metais (GF AAS e ICP – MS). A eletroquímica surge como uma excelente alternativa.

A curva analítica do metal foi realizada após a otimização dos parâmetros voltamétricos que já foram anteriormente estudados e discutidos no item 5.2.

Após a varredura, observou-se um pico que caracteriza o metal Ni²⁺ de corrente próximo ao potencial -1,0 V, correspondendo ao pico do respectivo metal.

Para se certificar que os picos encontrados na leitura voltamétrica da amostra era de Ni²⁺ e que seria possível encontrar este metal, adicionou-se sucessivas alíquotas de solução padrão de Ni²⁺ proporcionando um aumento linear da altura da corrente de pico. Todas as leituras voltamétricas foram realizadas em triplicata, onde eram efetuadas as médias e plotadas nas curvas de calibração.

O voltamograma obtido na Voltametria Adsorviva de Redissolução no Modo Onda Quadrada se mostra muito adequado, conforme apresentado na Figura 15 e 16 que correspondem às adições realizadas no branco digerido. Observa-se, bom limite de detecção e uma resolução razoavelmente boa dos picos. O voltamograma apresenta uma boa linearidade entre a corrente de pico e a concentração adicionada e coeficiente de correlação 0,99942 que é bastante satisfatório. Pode ser destacado que o voltamograma apresenta uma corrente de pico até mesmo no branco, esse Ni^{2+} , provavelmente é proveniente do hidróxido de sódio adicionado na aferição do pH da amostra, tendo em vista que o frasco do reagente acusa a presença de níquel.

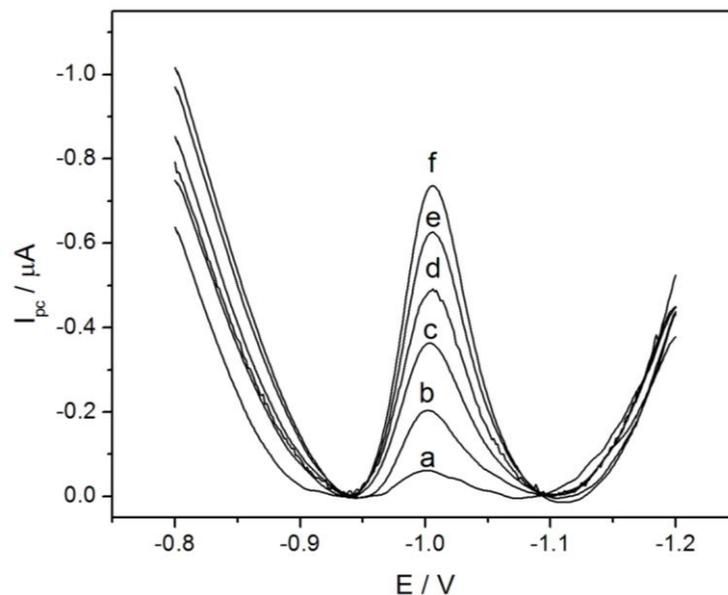


Figura 15 - Resposta voltamétrica (Voltametria Adsorviva de Redissolução Catódica no modo Onda Quadrada) da determinação de Ni^{2+} . Condições experimentais: 2 mL de branco digerido + Tampão amônia pH 9,1 $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ + NaOH $0,46 \text{ mol L}^{-1}$ + DMG $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $E_{\text{dep}} = -0,9 \text{ V}$; $E_i = -0,8 \text{ V}$; $t_{\text{pré}} = 90 \text{ s}$; $t_{\text{eq}} = 15 \text{ s}$; frequência = 20 Hz; $E_{\text{final}} = -1,2 \text{ V}$; amplitude = 25 mV; velocidade = 30 mV s^{-1} ; sensibilidade = 100 uA. [Ni]: (a) branco (b) 2×10^{-7} (c) 4×10^{-7} , (d) 6×10^{-7} , (e) 8×10^{-7} e (f) $10 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$

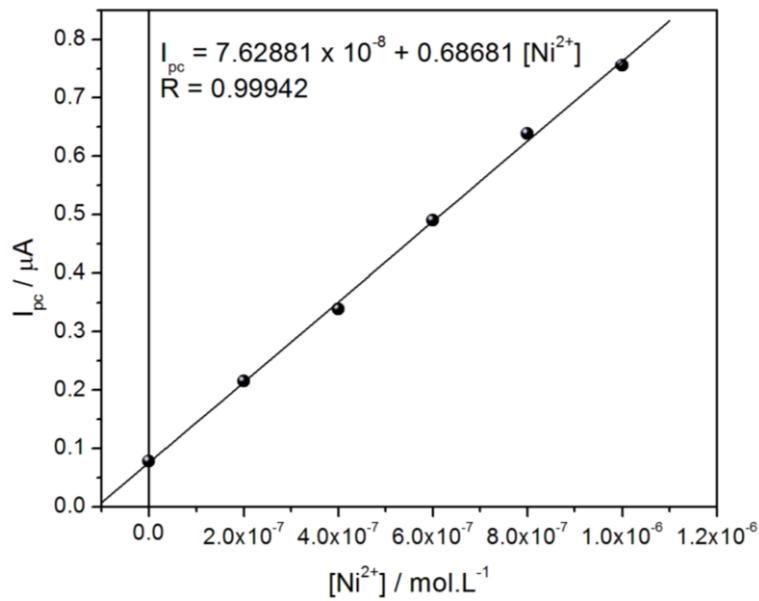


Figura 16 - Curva analítica dos dados extraídos da Figura 15

Através da curva analítica de adição padrão mostrada na Figura 17 e 18 pode-se dizer que a resposta analítica é bastante satisfatória para o íon metálico, principalmente considerando-se a linearidade observada entre a corrente de pico e a concentração de Ni²⁺, na faixa de concentração estudada. Isto é comprovado pelo coeficiente de correlação de 0,99945. Para determinação da concentração de Ni²⁺ na célula, foi necessária a subtração do valor encontrado nas médias da amostra pelo valor encontrado nas médias do branco mostrado anteriormente.

Conforme observação realizada nos testes preliminares, ocorreu o esperado, pois o limite de detecção do procedimento proposto não foi muito baixo, além disso, o potencial do Ni²⁺ apresentou-se semelhante ao encontrado na figura 07, que apresentava condições semelhantes às encontradas no experimento utilizando o branco digerido e a amostra digerida nas figuras 15 e 17, respectivamente.

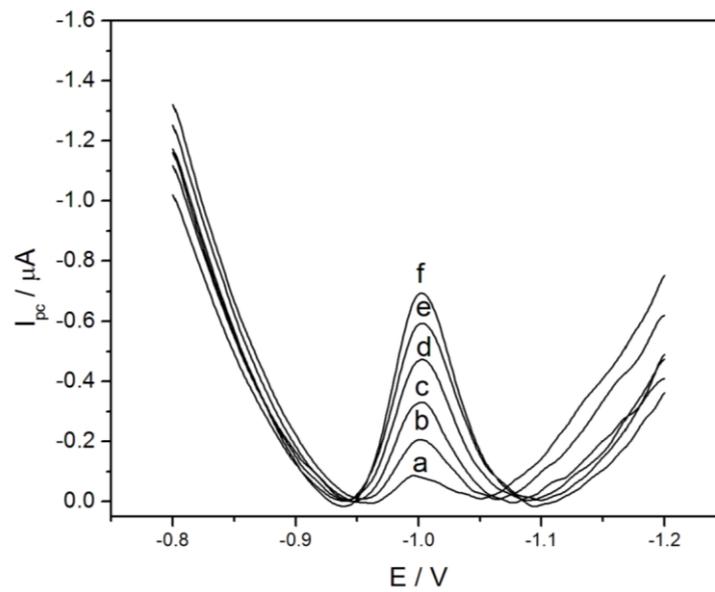


Figura 17 - Resposta voltamétrica (Voltametria Adsorptiva de Redissolução Catódica no modo Onda Quadrada) da determinação de Ni^{2+} . Condições experimentais: 2mL amostra digerida + Tampão amônia pH 9.1 0.02 mol L^{-1} + NaOH 0.46 mol L^{-1} + DMG $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $E_{\text{dep}} = -0.9 \text{ V}$; $E_i = -0.8$; $t_{\text{pré}} = 90 \text{ s}$; $t_{\text{eq}} = 15 \text{ s}$; frequência = 20 Hz ; $E_f = -1.2 \text{ V}$; amplitude = 25 mV ; velocidade = 30 mV.s^{-1} ; sensibilidade = 100 uA . [Ni]: (a) amostra (b) 2×10^{-7} ; (c) 4×10^{-7} (d) 6×10^{-7} , (e) 8×10^{-7} e (f) $10 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$

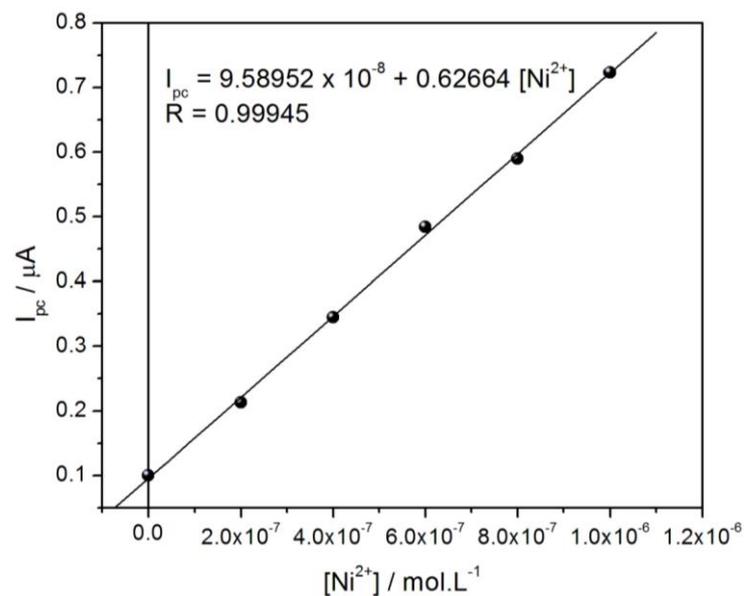


Figura 18 - Curva analítica dos dados extraídos da Figura 17.

5.4 Avaliação estatística dos resultados

A partir dos valores obtidos de coeficiente linear (A) e coeficiente angular (B) na curva analítica, calculou-se a concentração do íon Ni^{2+} na amostra de biodiesel como é mostrado na Tabela 4.

Tabela 4 – Dados das concentrações do íon metálico Ni^{2+} realizadas em triplicatas para biodiesel (B100) pela técnica Voltametria Adsorptiva de Redissolução no sentido catódico e no modo Onda Quadrada.

Amostra de biodiesel	$[\text{Ni}^{2+}]$ (mol L⁻¹)
Análise 1	$5,3 \times 10^{-8}$
Análise 2	$5,8 \times 10^{-8}$
Análise 3	$4,7 \times 10^{-8}$

Como o método proposto para validação não conseguiu detectar o íon metálico em estudo, por motivos mostrados no item 5.3, a avaliação estatística foi feita, apenas através da recuperação de quantidades conhecidas, adicionadas, do analito (íon Ni^{2+}) à solução contendo a amostra.

Os parâmetros de mérito do procedimento foram realizados através da determinação da: precisão (desvio padrão relativo), exatidão (recuperação), limite de detecção, limite de quantificação, sensibilidade e linearidade. A Tabela 5 apresenta os parâmetros avaliados, estatisticamente, com base nos experimentos realizados para determinação de Ni^{2+} em amostras de Biodiesel obtidos por Voltametria Adsorptiva de Redissolução no modo onda quadrada.

Tabela 5 - Parâmetros de mérito para determinação de concentrações de Ni^{2+} em amostras de Biodiesel, provenientes do Programa Interlaboratorial de biodiesel, coordenado pela ANP.

Amostra de biodiesel	$[\text{Ni}^{2+}]$ (mol L^{-1})
Equação da reta	$I_{pc} = 9,58952 \times 10^{-8} + 0,62664 [\text{Ni}^{2+}]$
X, média	$5,2 \times 10^{-8}$
SD	$5,0 \times 10^{-9}$
CV (%)	9,6%
Limite de detecção	$2,3 \times 10^{-8}$
Limite de quantificação	$6,3 \times 10^{-8}$
Sensibilidade ($\mu\text{A/mol L}^{-1}$)	0,69
Coefficiente de correlação	0,99942
μ (95%)	$5,2 \times 10^{-8} \pm 1,2 \times 10^{-8}$
Exatidão (recuperação)	105%

A média e o intervalo de confiança para 95%, para $n=3$. O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) foram calculados considerando-se o desvio padrão e o coeficiente angular da curva analítica, sendo encontrado o valor para o LD de $2,3 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ e LQ de $6,3 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ para Ni^{2+} , mostrando a boa sensibilidade da técnica. A precisão foi calculada com o coeficiente de variação, obtendo um valor de 9,61% para Ni^{2+} .

Conforme apresentado na Figuras 17 e 18 bem como na Tabela 5, os procedimentos voltamétricos no modo onda quadrada, com o uso do EFM preparado *ex situ*, apresentaram resultados bastante satisfatórios em termos de resolução dos picos voltamétricos que é um aspecto relevante, principalmente, em se tratando de medidas que envolvem amostras complexas e análises de traços (baixas concentrações de metais) e do ponto de vista analítico, pois os parâmetros usados para validação dos resultados obtidos foram considerados muito bons,

principalmente, em termos de exatidão (recuperação de 105%) e precisão (DRP de 9,61%), para um nível de confiança de 95%.

Considerando-se, a natureza complexa das amostras, os resultados são satisfatórios.

6 CONCLUSÃO

O estudo de otimização do procedimento aplicado para determinação do íon metálico Ni^{2+} em amostra de biodiesel (B100) microemulsionada não se mostrou satisfatório.

A determinação do Ni^{2+} em amostras digeridas mostrou-se adequada, pois as condições otimizadas apresentaram uma boa resposta eletroanalítica pela técnica Voltametria Adsorptiva de Redissolução no sentido Catódico e no modo Onda Quadrada.

A análise da curva analítica do branco confirmou a viabilidade de detectar o íon pela metodologia. Além disso, o preparo da amostra por meio de digestão mostrou-se eficiente.

Os resultados obtidos mostraram que a metodologia usada é adequada para análise de íons de níquel a níveis de traço na ordem de $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ em amostra de biodiesel, confirmado pelos valores de LD e LQ obtidos de $2,3 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ e $6,3 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente.

Os resultados obtidos confirmam que o EFM apresenta grande potencialidade para a determinação de íons metálicos como Ni^{2+} em amostras de biodiesel (B100), preparado, no modo *ex situ*;

A concentração média obtida na amostra digerida foi de $5,2 \times 10^{-8} \pm 1,2 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ a um intervalo de confiança de 95%.

As figuras de mérito mostraram que a metodologia é precisa e sensível, já que o coeficiente de variação, das análises de concentração da amostra (9,6%), apresentou valor abaixo do limite descrito pela literatura. Além, de um bom coeficiente de correlação, obtido a partir da curva analítica, apresentando o valor de 0,99945, indicando boa linearidade da curva analítica para a amostra.

A recuperação de 105% comprovou a exatidão do método. Portanto, o procedimento avaliado pode ser usado como alternativa na determinação de Ni²⁺ em amostra de biodiesel.

Com os resultados obtidos no presente trabalho, confirma-se a importância das técnicas eletroanalíticas, especialmente, a Voltametria de Redissolução nos seus diferentes modos. Trata-se de uma alternativa viável, barata, eficaz e sensível, para determinação de metais em amostras complexas, como os biocombustíveis, quando comparada a outras técnicas analíticas.

REFERÊNCIAS

- ADELOJU, S.B.; BOND, A. M. Assesment of Diferential Pulse Adsorption Voltammetry for the simultaneous determination of nickel and cobalt in Biological Materials. **Anal. Chim. Acta**, v. 164, p. 181-194, 1984.
- ADRIANO, D. C. **Trace elements in the terrestrial environment**. New York: Spring - Verlag, 1986.
- ALEIXO, L. M.; Voltametria: conceitos e técnicas. 2006. Disponível em: <www.chemkeys.com>. Acesso em: 9 nov. 2009.
- ALMEIDA, P. J. F. **Aplicações Analíticas da Voltametria com Adsorção**. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Faculdade de Ciências, Porto, 2000.
- AMAI, R. S.; GARCIA, E. E.; MONTEIRO, M. R.; NOGUEIRA, A. R. A.; NÓBREGA, J. A. Direct analysis of biodiesel microemulsions using an inductively coupled plasma mass spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 96, p. 146-150, 2010.
- AMINI, M. K.; KABIRI, M. Determination of Trace Amounts of Nickel by Differential Pulse Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry Using Calconcarboxylic Acid as a Chelating Agent. **Journal of the Iranian Chemical Society**, v. 2, n. 1, p. 32-39, 2005.
- AUCÉLIO, R. Q., DOYLE, A., PIZZORNO, B. S., TRISTÃO, M. L. B., CAMPOS, R. C. Electrothermal atomic absorption spectrometric method for the determination of vanadium in diesel and asphaltene prepared as detergentless microemulsions. **Microchemical Journal**, v. 78, p. 21-26, 2004.
- BACCAN, N.; GODINHO, O. E. E.; ANDRADE, J. C. de; BARONE, J. S. **Química Analítica Quantitativa Elementar**. 3. Ed. Campinas, SP: [p.n], 2001.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R., **Electrochemical Methods Fundamentals and Applications**. 2^a ed. New York: John Wiley & Sons, 2001.
- BERNANDES, A.M.; ESPINOSA, D.C.R; TENÓRIO, J.A.S. Recycling of Batteries: a Review of Current Processes and Technologies. **Journal of Power Sources**, v. 130, n. 291, 2004.
- BOCCARDO, R. C. Panorama Atual do Biodiesel, Programa Brasileiro de Formação em Motores e Combustíveis, Instituições PUC-PR, CEFET-PR, UFPR e UFSC, Monografia, 2004.
- BOGUSŁAW, B. Refreshable mercury film silver based electrode for determination of chromium(VI) using catalytic adsorptive stripping voltammetry. **Analytica Chimica Acta**, v. 570 , p. 195–201, 2006.

BRETT, A. M. O. Electroquímica. Departamento de química. Universidade de Coimbra, ed. Livraria Almedina. Portugal, 1996.

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.

CHAVES, E. S. Determinação de elementos traço em diesel e biodiesel por espectrometria de emissão atômica em chama e por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com introdução da amostra por vaporização eletrotérmica. Dissertação de mestrado – Departamento de Química, UFSC, Florianópolis, 2008a.

CHAVES, E. S.; SAINT'PIERRE, T. D.; SANTOS, Eder José dos, TORMEN, L.; BASCUNANA, V. L. A. F. and CURTIUSA, A. J. Determination of Na and K in Biodiesel by Flame Atomic Emission Spectrometry and Microemulsion Sample Preparation. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 19, n. 5, p. 856-861, 2008b.

CHAVES, E.S. 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, sept., 2008c.

CHRISTIAN; GARY. Analytical Chemistry, 4th ed., New York: John Wiley & Sons, 1986.

DINÇKAYA, E.; SEZGINTÜRK, M. K.; AKYILMAZ, E.; ERTAS, F. N.; Sulfite determination using sulfite oxidase biosensor based glassy carbon electrode coated with thin mercury film. **Food Chem.** v. 101, p. 1540- 1544, 2007.

FERREIRA, H. B. P.; BARBEIRA, P. J. S. Voltammetric Determination of Zinc in Lubricating Oils. Belo Horizonte/MG. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 6, p. 3048–3053, 2009.

FRAZÃO, Érica Vanessa Pereira. **Determinação simultânea de metais em biodiesel (B100), por voltametria de redissolução anódica usando eletrodo de filme de mercúrio em meio alcoólico.** 2010. Dissertação (Mestrado) em Química – Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Maranhão. Maranhão, 2010

FREITAS, L.; SOUZA, D. L. T.; RUFINO, M. P.; BALLOTTIN, D. P. M., STRADIOTTO, N. R. Desenvolvimento de sensor eletroanalítico para determinação de Cu^{2+} em álcool combustível utilizando eletrodo compósito a base de poliuretana-grafite. Instituto de Química. UNESP – Araraquara, 2009.

GHISI, M.; CHAVES, E. S.; QUADROS, D. P. C.; MARQUES, E. P.; CURTIUS, A. J.; MARQUES, A. L. B. Simple method for the determination of Cu and Fe by electrothermal atomic absorption spectrometry in biodiesel treated with tetramethylammonium hydroxide. **Microchem. J.** v. 98, p. 62-65, 2011.

- LEITE, F. **Validação em análise química**. Campinas: Átomo, 1996.
- LOBO, F. A.; GOUVEIA, D. G.; OLIVEIRA, A. P. O.; PEREIRA, E. R.; FRACETO, L. F.; DIAS, N. L.; ROSA, A. H. Comparison of the univariate and multivariate methods in the optimization of experimental conditions for determining Cu, Pb, Ni and Cd in biodiesel by GFAAS. *Fuel*. v. 88, p. 1907–1914, apr. 2009.
- LOBO, F. A.; GOVEIA, D.; OLIVEIRA, A. P.; ROMÃO, L. P. C.; FRACETO, L. F.; DIAS, N. L. F.; ROSA, A. H. Development of a method to determine Ni and Cd in biodiesel by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Fuel* **90**: 142-146, 2011.
- MALGORZATA, G.; BOGUSŁAW, B.; MIECZYŚLAW, K. Application of a renewable silver based mercury film electrode to the determination of Cr(VI) in soil samples. *Microchim Acta*, 2008, Disponível em: <<http://www.springerlink.com/content/>>. Acesso em: 9 out. 2007.
- MILLER, J. C.; MILER J. N. **Estatística para química analítica** – 2 ed. Addison – Wesley Ibero-americano, 1993.
- MARTINIANO, L. C. **Validação de um método para determinação de metais em microemulsões de combustíveis por Voltametria de Redissolução**. 2009. Tese (Doutorado), Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, 2009.
- MAY, G. M. **Otimização Multivariada para a Determinação Direta de Ni Utilizando Voltametria de Redissolução Anódica em um Sistema Homogêneo de Solventes**. 2006. Tese (Doutorado). Programa de Pós-graduação em Química Analítica. Universidade estadual de Campinas, Campinas, 2006.
- MONTEIRO, M. R.; AMBROZIN, A. R. P.; LIÃO, L. M.; FERREIRA, A. G. Critical review on analytical methods for biodiesel characterization. *Talanta*, v.77, n. 2, p. 593-605, 2008.
- MONTERROSO, S. C. C.; CARAPUÇA, H. M.; SIMÃO, J. E.J.; DUARTE, A. C.; Optimisation of mercury film deposition on glassy carbon electrodes: evaluation of the combined effects of pH, thiocyanate ion and deposition potential. *Anal. Chim. Acta*. v. 503, p. 203-212, 2004.
- MOURA, K. R. M. **Otimização do processo de Produção de biodiesel metílico do sebo bovino aplicado um deliamento composto central rotacional (DCCR) e a avaliação da estabilidade térmica**. Tese (Doutorado), Programa de Pós-graduação em Química Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, 2009.
- MURILLO, M.; BENZO, Z.; MARCANO E.; GOMEZ, C.; GARABOTO, A.; MARIN, C. Determination for copper, iron and nickel in edible oils using emulsified solutions by ICP-AES. *J. Anal. Atom. Spectrom.* v.14, p. 815-820, 1999.

- NASCIMENTO, L. V. Características dos principais parâmetros para determinação da qualidade da água. Agência Técnica da Bacia do Rio doce, Belo Horizonte, 2000 [online].Disponível em:<www.fcth.br/public/cursos/phd/zoneamentodasaguas.pdf.> Acesso em 15 out. 2010.
- OLIVEIRA, A. P.; GOMES NETO J. A.; MORAES M.; LIMA E. C. Simultaneous determination of Al, As, Cu, Fe, Mn and Ni in fuel ethanol by GFAAS. **At Spectrosc.** v. 23, p. 39–43, 2002.
- OLIVEIRA, I. R.; OLIVEIRA, I. B.; CASTAGNO, K. R. L.; PIATNICKI, C. M. S.; MENDONÇA, C. R. Óleo de fritura saponificado como tensoativo em microemulsões de biodiesel. In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 19. Pelotas, 2010.
- OLIVEIRA, M. F. de; SACZK, A. A.; OKUMURA, L. L.; FERNANDES, A. P.; MORAES, M. de; STRADIOTTO, N. R.; Simultaneous determination of zinc, copper, lead, and cadmium in fuel ethanol by anodic stripping voltammetry using a glassy carbon–mercury-film electrode. **Anal. Bioanal Chem.**, v. 380 p. 135-140, 2004.
- OPYDO, J. Cathodic Adsorptive Stripping Voltammetry for Estimation of the Forest Area Pollution with Nickel and Cobalt. **Mikrochimica Acta**, v.137, p.157, 2001.
- OTHMAN, A. F.; Direct and simultaneous voltammetric analysis of heavy metals in tap water samples at Assiut city: an approach to improve the analysis time for nickel and cobalt determination at mercury film electrode. **Microchem. J.**, v. 75, p. 119-131, 2003.
- PARENTE, E. J. S., Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. Fortaleza, Ceará: Tecbio, p. 66, 2003.
- PIETRELLI, L.; BELLOMO, B.; FONTANA, D. e MONTEREALI, M. Characterization and Leaching of NiCd and NiMH Spent Batteries for the Recovery of Metals. **Waste Management.**, v. 25, p. 221, 2005.
- RAMOS, C. **Construção, otimização e aplicação analítica de ultramicroeletrodos de platina e de fibra de carbono modificados com filme de mercúrio.** 2002. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2002.
- RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.
- ROBERT, P.; BOGUSŁAW, B.; WŁADYSŁAW, W. K. The cyclic renewable mercury film silver based electrode for determination of manganese(II) traces using anodic stripping voltammetry. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.621, n. 1, p. 43-48, 2008a.
- ROSENHAIM, R. **Avaliação das Propriedades Fluido-dinâmicas e Estudo Cinético por Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC) de**

Biodiesel Etílico Derivado de óleo de fritura usado. 2009. Tese (Doutorado) Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, 2009.

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.1-4, 2007.

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

SHERIGARA, B. S.; SHIVARAJ, Y.; MASCARENHAS, R. J.; SATPATI, A. K.; Simultaneous determination of lead, copper and cadmium onto mercury film supported on wax impregnated carbon paste electrode Assessment of quantification procedures by anodic stripping voltammetry. **Electrochim. Acta**, v. 52, p. 3137-3142, 2007.

SILVA, L. M. S. **Avaliação de Procedimentos Analíticos com Vistas a Determinação Eletroanalítica de Metais em Gasolina.** 2009. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Maranhão, Maranhão, 2004.

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

SOUZA, R. M.; MELIANDE, A. L. S.; SILVEIRA, C. L. P.; AUCÉLIO, R. Q. Determination of Mo, Zn, Cd, Ti, Ni, V, Fe, Mn, Cr and Co in crude oil using inductively coupled plasma optical emission spectrometry and sample introduction as detergentless microemulsions. **Microchem. J.** v. 82, n. 82, p. 137-141, 2006.

TAKEUCHI, R. M., SANTOS, A. L., PADILHA, P. M., STRADIOTTO, N. A solid paraffin-based carbon paste electrode modified with 2-aminothiazole organofunctionalized silica for differential pulse adsorptive stripping analysis of nickel in ethanol fuel. **Analytica Chimica Acta**, v. 584, p. 295–301 dec. 2006.

TAVARES, M. L. A. **Análise termo-oxidativa do biodiesel de girassol (*helianthus annuus*).** 2009. Tese (Doutorado), Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, 2009.

VIEIRA, M. A.; OLIVEIRA, L. C. C.; GONÇALVES, R. A.; SOUZA, V.; CAMPOS, R. C. Determination of As in vegetable oil and biodiesel by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Energy Fuels**, v. 23, p. 5942–5946, 2009.

VOGEL, A. I. *Análise Química Quantitativa*. 6. ed. LTC, Londres, 2000.

WANG, J. Analytical Electrochemistry. 3 ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2006.

ZHU, W. W.; LI, N. B.; LUO, H. Q.; Simultaneous determination of chromium(III) and cadmium (differential pulse anodic stripping voltammetry on a stannum film electrode. **Talanta**, v. 72, p. 1733-1737, 2007.