

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

PAULINA ANDRÉA VIANA DE CARVALHO

**DETERMINAÇÃO DE Pb (II) EM MICROEMULSÕES DE BIODIESEL
USANDO ELETRODO DE FILME DE BISMUTO PELA VOLTAMETRIA DE
REDISSOLUÇÃO ANÓDICA NO MODO ONDA QUADRADA**

São Luís
2011

PAULINA ANDRÉA VIANA DE CARVALHO

**DETERMINAÇÃO DE Pb (II) EM MICROEMULSÕES DE BIODIESEL
USANDO ELETRODO DE FILME DE BISMUTO PELA VOLTAMETRIA DE
REDISSOLUÇÃO ANÓDICA NO MODO ONDA QUADRADA**

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

Orientador: Prof. Dr. Edmar Pereira Marques

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Aldaléa Lopes Brandes Marques

São Luís

2011

Carvalho, Paulina Andréa Viana de

Determinação de Pb (II) em microemulsões de biodiesel usando eletrodo de filme de bismuto pela voltametria de redissolução anódica no modo onda quadrada / Paulina Andréa Viana de Carvalho. – 2011.

68 f.

Orientador: Edmar Pereira marques

Co-orientadora: Aldaléa L. Brandes Marques

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-Graduação em Química, 2011.

Aos meus pais Francisco
Batalha e Valdete
Ferreira, pelo amor,
apoio e incentivo.

AGRADECIMENTOS

Ao Senhor pelo seu amor, pelas bênçãos e provações que me fortalecem e me levam a acreditar no seu poder.

Aos meus pais Francisco Batalha e Valdete Ferreira, por me amar e sempre lutarem para que eu tivesse uma vida digna, pelos conselhos, incentivo, apoio e dedicação.

Aos professores Edmar Pereira Marques e Aldaléa Lopes Brandes Marques pela oportunidade e incentivo no meu crescimento profissional, por acreditar na minha capacidade, pela orientação e compreensão.

Ao CNPQ pela concessão da bolsa no período de 18 meses incentivando o desenvolvimento científico.

Aos meus irmãos Pâmula, Pablo e Neuza por estarem ao meu lado, contribuindo cada um de uma forma especial.

Ao meu namorado Alderley pelo seu amor, incentivo, compreensão, pelos conselhos dados e por me ajudar na realização de mais um sonho.

Aos Professores Ridvan Fernandes, Regina Muller e Sirlane Santana pelas sugestões que contribuíram na melhoria deste trabalho.

Às amigas Myrna Guimarães e Eva Nobre pela contribuição na realização deste trabalho, apoio nas análises, pela amizade nos momentos de alegria e incentivo nos momentos difíceis.

Aos amigos Sakae Yotsumoto, André Freires, Nataliane Lima e Verônica Diniz pelas ideias sugeridas e momentos de descontração.

Agradeço ao grupo LPQA; à Joseany Almeida pelo incentivo e ajuda nesta dissertação; à Vanessa Ribeiro, Claudia Soares, Wendell Costa, Jethânia Glasses, Mirela Ghisi, Elmo Sena, Marcelo Santos, Edmilson Arruda, Madson Santos, Fabiana de Kássia, Helmara Diniz, Maria da Conceição, Nills do Nascimento, Débora Caldas que colaboraram direta ou indiretamente para conclusão deste trabalho.

RESUMO

O biodiesel tem sido estudado como uma das alternativas energéticas na redução de emissões de gases, no entanto, precisa-se avaliar a qualidade desse biocombustível devido à presença de possíveis contaminantes, tais como os metais, que degradam o biodiesel durante o processo de estocagem, além de possíveis emissões de resíduos oriundos da sua produção. Para analisar o Pb (II) em biodiesel, a amostra foi preparada por meio de microemulsão pela mistura de biodiesel, ácido nítrico e propan-1-ol. A vantagem na utilização de microemulsões em óleos vegetais é que as análises tornam-se mais rápidas, evitando-se erros aleatórios, uma vez que se eliminam as etapas de extração e pré-concentração durante o preparo da amostra. Assim, o presente trabalho teve por objetivo determinar Pb (II) em amostras de biodiesel, através do preparo da amostra em microemulsão usando o eletrodo de filme de bismuto e a técnica voltamétrica de Redissolução Anódica no modo Onda Quadrada. Essa técnica foi escolhida, pois é uma técnica sensível e de baixo custo. O filme de bismuto foi usado como alternativo devido sua baixa toxicidade, além de formar ligas com muitos metais o que contribui na determinação desses íons metálicos. Neste procedimento proposto, vários parâmetros experimentais foram otimizados, mostrando as melhores condições, tais como, potencial de deposição (-1,2 V), tempo de deposição (60s), estudo da composição do meio reacional (8 mL de mistura eletrolítica: 2 mL de microemulsão) e a possível influência de Zn (II), Cd (II) e Cu (II) na corrente de pico do íon Pb (II). Os parâmetros otimizados com relação à técnica foram os seguintes: frequência de 10 Hz e velocidade de varredura 60 mV s⁻¹. O eletrodo de bismuto exibiu uma boa linearidade na faixa de concentração de Pb(II) entre 2,5x10⁻⁹ e 7,5x10⁻⁹ mol L⁻¹ (R² =0,997- 0,999) para as amostras microemulsionadas, LD de 2,96x10⁻¹⁰ mol L⁻¹ além de boa reprodutibilidade (CV = 5,23-3,97 %) para concentrações de Pb(II) de 2,09x10⁻⁹ mol L⁻¹ e 3,35 x10⁻⁹ mol L⁻¹ (n = 3 medidas), respectivamente. Através dos resultados obtidos, foi possível constatar que a metodologia aplicada é adequada para análise desse metal na matriz de estudo.

Palavras chave: microemulsão, voltametria de redissolução anódica no modo onda quadrada, filme de bismuto, biodiesel, chumbo.

ABSTRACT

Biodiesel has been studied as an alternative in reducing emissions of gases, however, it is necessary to analyse and to assure the quality of this biofuel because of the presence of possible contaminants, such as metals, which degrade the biodiesel during the storage process besides possible emissions of waste from its production. To analyze the Pb (II) into biodiesel, the sample was prepared by means of microemulsion by mixing biodiesel, nitric acid and propan-1-ol, The advantage in the use of microemulsões in vegetable oils is that analyses become faster, avoiding random errors, since it eliminates extraction steps and pré-concentração during the preparation of the sample. This work was intended to determine Pb (II) in the sample of biodiesel, through the preparation of the sample in microemulsion, and analyze by Anodic voltammetry in square wave mode by film of bismuth (BiFE). The technique used for determination of analyte was differential voltammetry in square wave mode because it is a sensitive technique and has low cost. The bismuth film was used as an alternative because of its low toxicity, besides forming alloys with many metals. In this proposed procedure, several experimental parameters have been optimized, showing the best conditions, such as potential deposition (-1,2 V), time of deposition (60 s), study of the composition of the reaction mixture (8 mL of electrolyte mixture: 2 mL microemulsion) and the possible influence of Zn (II), Cd (II) and Cu (II) in the current peak Pb (II) ion. The optimized parameters for technique were: frequency of 10 Hz and scan rate 60 mV s⁻¹ bismuth electrode exhibited a good linearity in the concentration of Pb (II) in the range 2,5x10⁻⁹ - 7,5x10⁻⁹ mol L⁻¹ (R² =0,997- 0,999) for samples using microemulsions; LD of 2, 96x10⁻¹⁰ mol L⁻¹ besides a good reproducibility (CV = 5,23-3,97%) to concentrations of Pb (II) 2,09x10⁻⁹ mol L⁻¹ and 3,35x10⁻⁹ mol L⁻¹ (n = 3 measures), respectively. Through the results obtained, it was found that the methodology applied is suitable for analysis of metal in the array of study

Keywords: microemulsion, anodic voltammetry in square wave, bismuth film electrode, biodiesel, lead.

SUMÁRIO

RESUMO	v
ABSTRACT	vi
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xii
LISTA DE ABREVIATURAS	xiii
1	INTRODUÇÃO 15
1.1	Qualidade do Biodiesel..... 16
1.2	Preparo de Amostras de Biodiesel 17
1.2.1	<i>Microemulsões 17</i>
1.2.1.1	<i>Aplicações..... 18</i>
1.3	Metais-Traço em Biodiesel 22
1.4	Metodologia Eletroanalítica..... 23
1.4.1	<i>Voltametria de Onda Quadrada..... 23</i>
1.4.2	<i>Filme de Bismuto 26</i>
2	OBJETIVOS..... 30
2.1	Geral..... 30
2.2	Objetivos Específicos..... 30
3	PARTE EXPERIMENTAL 31
3.1	Equipamentos e Materiais 31
3.1.1	<i>Experimentos Voltamétricos..... 31</i>
3.1.2	<i>pHmetro 31</i>
3.1.3	<i>Célula Eletroquímica..... 32</i>
3.1.4	<i>Banho de Ultrassom 32</i>
3.2	Reagentes e Soluções 33
3.3	Procedimentos e Medidas Experimentais..... 33
3.3.1	<i>Aquisição e Armazenamento de Amostra de Biodiesel..... 34</i>
3.3.2	<i>Pré-tratamento da Superfície do Eletrodo de Carbono Vítreo..... 34</i>
3.3.3	<i>Preparação do Filme de Bismuto (BiFE)..... 34</i>
3.3.4	<i>Preparo das Microemulsões de Biodiesel 35</i>
3.3.5	<i>Otimização das Condições Experimentais 35</i>

3.3.6	Medidas Voltamétricas de Pb (II) em amostras de biodiesel.....	36
3.3.7	Estudo de Interferentes	36
3.3.8	Validação do Método Eletroanalítico.....	37
3.3.8.1	<i>Linearidade</i>	36
3.3.8.2	<i>Sensibilidade.....</i>	37
3.3.8.3	<i>Precisão do método</i>	37
3.3.8.4	<i>Limite de Detecção</i>	38
3.3.8.5	<i>Limite de Quantificação.....</i>	38
3.3.8.6	<i>Exatidão</i>	39
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1	Formação do Filme de Bismuto.....	41
4.2	Estudos Preliminares.....	42
4.3	Otimização das Condições Experimentais	43
4.3.1	<i>Potencial de Deposição</i>	44
4.3.2	<i>Tempo de Deposição</i>	44
4.3.3	<i>Velocidade de Varredura</i>	46
4.3.4	<i>Frequência.....</i>	47
4.3.5	<i>Estudo da Composição do Meio Reacional</i>	48
4.4	Curva de Resposta para Pb (II)	51
4.5	Interferentes	52
4.6	Determinação de Pb (II) em Amostras Microemulsionadas de Biodiesel.	55
4.6.1	<i>Amostra Interlaboratorial</i>	55
4.6.2	<i>Amostra de Biodiesel de Babaçu</i>	56
4.7	Validação do Método Eletroanalítico para Determinação Pb (II) em Amostras microemulsionadas de Biodiesel.	58
4.7.1	<i>Precisão</i>	59
4.7.2	<i>Limite de Detecção e Limite de Quantificação</i>	60
4.7.3	<i>Teste de Recuperação</i>	62
5	CONCLUSÃO	63
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura das microemulsões: (a) microemulsão água/óleo; (b) microemulsão óleo/água (OLIVEIRA, <i>et al.</i> , 2004)	19
Figura 2. Aplicação do potencial na voltametria de onda quadrada (ALEIXO, 2003).....	25
Figura 3. Parâmetros da voltametria de onda quadrada: onde: τ = tempo de um ciclo de onda quadrada; $1/\tau$ = frequência da onda quadrada em Hz; E_{sw} = amplitude de pulso da onda quadrada em mV; E_{etapa} = potencial em mV da etapa de rampa de potencial em degraus e $2E_{sw}$ é a amplitude de pico a pico da onda quadrada em mV (ALEIXO, 2003).....	26
Figura 4. Sistema eletroanalítico AUTOLAB PGSTAT acoplado ao computador.	31
Figura 5. Esquema representativo da célula eletroquímica.....	32
Figura 6. Voltamograma característico do filme de bismuto. Condições: Tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,5); Adição de $60 \mu\text{L}$ de Bi (III); $E_i = -1,4 \text{ V}$; $E_f = 0,4 \text{ V}$; $E_{dep} = -1,2 \text{ V}$; $t_{dep} = 480 \text{ s}$; $v = 40 \text{ mV s}^{-1}$; Amplitude: 100 mV	41
Figura 7. (A) Resposta Voltamétrica para determinação de Pb (II) em microemulsão de biodiesel sem adição de Pb(II) por SWV. Parâmetros: $E_{dep} = -1,0 \text{ V}$; $t_{dep} = 80 \text{ s}$; $v = 40 \text{ mV s}^{-1}$. (B) As mesmas condições de A e com adição de $7,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de Pb (II).....	43
Figura 8. Curva referente ao estudo do potencial de deposição para o íon Pb(II) . Dados obtidos a partir da resposta voltamétrica (SWV) em 2 mL da microemulsão ($890 \mu\text{L}$ de $\text{HNO}_3 \text{ } 1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; $334 \mu\text{L}$ de biodiesel; $2,15 \text{ mL}$ de propan-1-ol) com 8 mL da mistura eletrolítica (6 mL de $\text{HNO}_3 \text{ } 1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; $10,5 \text{ mL}$ de propan-1-ol). $E_{dep} = -1,4 \text{ V}$; $-1,3 \text{ V}$; $-1,2 \text{ V}$; $-1,1 \text{ V}$; $-1,0 \text{ V}$; $-0,9 \text{ V}$ e $-0,8 \text{ V}$; $v = 80 \text{ mVs}^{-1}$; Freq.= 20 Hz ; $t_{dep} = 60 \text{ s}$	44
Figura 9. Curva referente ao estudo do tempo de deposição para o íon metálico Pb(II) . Dados obtidos a partir da resposta voltamétrica (SWV) em 2 mL da microemulsão ($890 \mu\text{L}$ de $\text{HNO}_3 \text{ } 1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; $334 \mu\text{L}$ de biodiesel; $2,15 \text{ mL}$ de propan-1-ol) com 8 mL da mistura eletrolítica (6 mL de $\text{HNO}_3 \text{ } 1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; $10,5 \text{ mL}$ de propan-1-ol). $E_{dep} = -1,2 \text{ V}$; $v = 80 \text{ mVs}^{-1}$; Freq.= 20 Hz ; $t_{dep} = 30, 60, 90, 120$ e 150 s	45
Figura 10. Curva referente à análise das velocidades de varredura para o íon metálico Pb(II). Dados obtidos a partir da resposta voltamétrica (SWV) em 2 mL da microemulsão ($890 \mu\text{L}$ de $\text{HNO}_3 \text{ } 1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; $334 \mu\text{L}$ de biodiesel; $2,15 \text{ mL}$ de propan-1-ol) com 8 mL da mistura eletrolítica (6 mL de $\text{HNO}_3 \text{ } 1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; $10,5 \text{ mL}$ de propan-1-ol). $E_{dep} = -$	

- 1,2 V; $v=40, 60, 80, 100$ e 120 mV s^{-1} ; Freq.= 20 Hz; $t_{\text{dep}}=60 \text{ s}$ 46
- Figura 11.** Curva referente à avaliação da frequência para o íon Pb(II) . Dados obtidos a partir da resposta voltamétrica (SWV) em 2 mL da microemulsão (890 μL de HNO_3 $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; 334 μL de biodiesel; 2,15 mL de propan-1-ol) com 8 mL da mistura eletrolítica (6 mL de HNO_3 $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; 10,5 mL de propan-1-ol). $E_{\text{dep}}= -1,2 \text{ V}$; $v= 60 \text{ mVs}^{-1}$; Freq. = 10, 20, 30, 40 e 50 Hz; $t_{\text{dep}}= 60\text{s}$ 47
- Figura 12.** Estudo dos parâmetros instrumentais no meio reacional de 7,0 mL de mistura eletrolítica e 3,0 mL de microemulsão de biodiesel. (A) $E_{\text{dep}} = -1,4; -1,3; -1,2; -1,1; -1,0; -0,9$ e $-0,8 \text{ V}$. (B) $t_{\text{dep}}= 30; 60; 90; 120$ e 150 s . (C) $v= 40; 60; 80; 100$ e 120 mV s^{-1} . (D) Freq.= 10; 20; 30; 40 e 50 Hz..... 49
- Figura 13.** Voltamogramas de resposta para Pb (II) no branco (HNO_3 $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ em propan-1-ol). Parâmetros: $E_i=-1,2 \text{ V}$; $E_f=-0,25 \text{ V}$; $E_{\text{dep}}= -1,2 \text{ V}$; $t_{\text{dep}}= 60 \text{ s}$; Freq.= 10 Hz; $v= 60 \text{ mV s}^{-1}$. [Pb(II)] na célula: (a) leitura do branco sem adição ; (b) $2,5 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$; (c) $5,0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$; (d) $7,5 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$; (e) $1,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ 51
- Figura 14.** Curva de reposta para Pb (II) no branco (HNO_3 $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ em propan-1-ol). Dados obtidos a partir da Figura 13. 52
- Figura 15.** Estudo de interferentes na determinação de Pb (II) em amostra microemulsionada de biodiesel interlaboratorial. Condições: 2 mL da microemulsão (890 μL de HNO_3 $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; 334 μL de biodiesel interlaboratorial; 2,15 mL de propan-1-ol) com 8 mL da mistura eletrolítica (6 mL de HNO_3 $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; 10,5 mL de propan-1-ol). $E_i= -1,2 \text{ V}$; $E_f= -0,25 \text{ V}$; $E_{\text{dep}}= -1,2 \text{ V}$; $t_{\text{dep}}= 60 \text{ s}$; Freq.= 10 Hz; $v= 60 \text{ mV s}^{-1}$. Adições de $2,5 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$; $5,0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$; $7,5 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de Zn (II), Cd (II) e Cu (II) na célula..... 53
- Figura 16.** Voltamogramas característicos do Pb (II) em 2 mL da microemulsão (890 μL de HNO_3 $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; 334 μL de biodiesel interlaboratorial; 2,15 mL de propan-1-ol) com 8 mL da mistura eletrolítica (6 mL de HNO_3 $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; 10,5 mL de propan-1-ol). Parâmetros: $E_i= -1,2 \text{ V}$; $E_f= -0,25 \text{ V}$; $E_{\text{dep}}= -1,2 \text{ V}$; $t_{\text{dep}}= 60 \text{ s}$; Freq.= 10 Hz; $v= 60 \text{ mV s}^{-1}$. [Pb(II)]: (a) Amostra; (b) $2,5 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$; (c) $5,0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$; (d) $7,5 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ 55
- Figura 17.** Curva analítica para determinação de Pb (II) na amostra Interlaboratorial. Dados obtidos a partir da Figura 16. 56
- Figura 18.** Voltamogramas característicos do Pb (II) em 2 mL da microemulsão (890 μL de HNO_3 $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; 334 μL de biodiesel de babaçu; 2,15 mL de propan-1-ol) com 8 mL da mistura eletrolítica (6 mL de HNO_3 $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; 10,5 mL de propan-1-ol). Parâmetros: $E_i= -1,2$; $E_f= -0,25$

V; $E_{\text{dep}} = -1,2 \text{ V}$; $t_{\text{dep}} = 60 \text{ s}$; Freq. = 10 Hz ; $v = 60 \text{ mV s}^{-1}$.
[Pb(II)]: (a) Amostra; (b) $2,5 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$; (c) $5,0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$; (d) $7,5 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ 57

Figura 19. Curva analítica da determinação de Pb (II) na amostra de babaçu. Dados obtidos a partir da Figura 18..... 58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros eletroquímicos para a formação do filme de Bi (III) por voltametria de redissolução anódica (GUIMARÃES, 2011)	42
Tabela 2. Influência do meio reacional na corrente (I_p) e no potencial (E) característico para determinação de Pb (II) em amostra microemulsionada de biodiesel por voltametria de redissolução por onda quadrada.	48
Tabela 3. Parâmetros voltamétricos otimizados para determinação de Pb (II) em microemulsões de biodiesel.	50
Tabela 4. Influência de alguns cátions nas correntes de pico de $5,0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ do Pb (II) em microemulsão de biodiesel nas condições otimizadas.	54
Tabela 5. Estudo de repetitividade entre as correntes obtidas a partir de cada medida de Pb (II) na amostra de biodiesel interlaboratorial microemulsionada.....	59
Tabela 6. Estudo de repetitividade entre as correntes obtidas a partir de cada medida de Pb (II) na amostra de biodiesel de babaçu microemulsionada.....	60
Tabela 7. Parâmetros de mérito obtidos a partir da determinação de Pb (II) em amostra de biodiesel pela SWV.	61
Tabela 8. Concentração adicionada e concentração obtida (mol L^{-1}) para Pb (II) na amostra de biodiesel e porcentagem de recuperação.	62

LISTA DE ABREVIATURAS

A/O: Água em Óleo

AAS: Espectroscopia de Absorção Atômica por Chama

B100: 100% de biodiesel

BiFE: Eletrodo de Filme de Bismuto

CA: Aspiração Contínua

CV(%): Coeficiente de Variação

DA: Aspiração Direta

E_{dep} : Potencial de Deposição

E_f : Potencial Final

E_i : Potencial Inicial

E_p : Potencial de Pico

Freq.: Frequência

GF AAS: Espectroscopia de Absorção Atômica em Forno de Grafite

HMDE: Eletrodo de Gota Pendente de Mercúrio

ICP-MS: Espectroscopia de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado

ICP-OES: Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado

I_p : Corrente de Pico

LD: Limite de Detecção

LQ: Limite de Quantificação

ME: Microemulsão

MFE: Eletrodo de Filme de Mercúrio

O/A: Óleo em Água

S: Desvio Padrão

SWV: Voltametria de Onda Quadrada

t_{dep} : Tempo de Deposição

v: Velocidade de Varredura

μ : Limite de Confiança

1 INTRODUÇÃO

Há algumas décadas que o mundo tem buscado um desenvolvimento sustentável, ambientalmente correto, socialmente justo e economicamente viável. A preocupação com diversas questões ambientais não se limita à preservação do planeta. Estudos apontam para a necessidade de adoção imediata de medidas mitigadoras ou de reversão dos danos já causados ao meio-ambiente, sob pena de impossibilitarmos a existência de vida em nosso planeta em poucas décadas (SEBRAE, [s.n.]).

Em 1997, em ação coletiva mundial, muitos países foram signatários do Protocolo de Kyoto, se comprometendo com a redução da emissão de gases causadores do efeito estufa, tendo os países mais industrializados se comprometido com metas. O Brasil, apesar de não estar entre os países que cumprirão metas, buscou repensar políticas que permitissem colaborar com os objetivos mundiais (SEBRAE, [s.n.]).

Entre as alternativas que o Brasil tem apresentado está a produção de etanol, devido a sua grande potencialidade na economia agrícola, e atualmente a produção de biodiesel, usado em mistura com diesel. O biodiesel, segundo Lei nº 11.097/2005, pode ser classificado como “Biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil”. Mas, a ANP regulamentou somente um tipo de biodiesel que segundo a Resolução nº 42/2004 é definido como “combustível composto de alquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais”.

Esse mercado é promissor e por isso, há um crescente desenvolvimento de pesquisas sobre a qualidade do biodiesel. Apesar das vantagens do uso do biodiesel na redução de emissões, ainda é necessário avaliar possíveis interferentes na produção desse biocombustível que podem afetar os veículos automotores, além de possíveis emissões de resíduos oriundos da produção e a degradação durante o processo de estocagem.

1.1 Qualidade do Biodiesel

Devido à aparente simplicidade de síntese do biodiesel, a qualidade do biodiesel pode sofrer variações conforme as estruturas moleculares dos seus ésteres constituintes ou devido à presença de contaminantes oriundos da matéria prima, do processo de produção ou formadas durante a estocagem do biodiesel (LÔBO; FERREIRA, 2009).

A garantia da qualidade do biodiesel, antes de ser adicionado ao diesel, é um dos assuntos mais relevantes e recentes. É o principal foco do Programa de biodiesel no Brasil envolve entre outros aspectos, a qualidade do produto. Inicialmente, as características e propriedades que determinavam os padrões de qualidade do biodiesel envolviam parâmetros baseados apenas em normas da Alemanha (DIN) e dos Estados Unidos (ASTM). O uso destas especificações estrangeiras distintas apresentou dificuldades para a definição de padrão de qualidade brasileiro (FRAZÃO, 2009).

Com o objetivo de garantir a qualidade do biodiesel, a ANP estabeleceu algumas normas com teores limites dos contaminantes para reduzir as possíveis emissões, manter a segurança durante o transporte e avaliar a possível degradação no processo de armazenamento.

Entre os parâmetros de qualidade estão alguns metais alcalinos e alcalinos terrosos, como Na, K, Ca e Mg que podem estar presentes principalmente pelo uso de seus hidróxidos como catalisadores das reações de transesterificação. Além desses metais, outros contaminantes inorgânicos (tais como Cu, Pb, Cd, Zn, Ni etc) podem estar contidos em amostras de biodiesel devida absorção de metais pela própria planta (matéria-prima) do solo, e/ou podem ser incorporados durante o processo de produção/estocagem (LOBO, *et al.*, 2009; TAGLIABUE, *et al.*, 2005).

Apesar de que biodiesel de diferentes origens já esteja sendo utilizado em veículos automotores, ainda não há na legislação vigente uma normatização adequada para o controle de sua qualidade em relação a metais, tais como o Pb (LOBO, *et al.*, 2009). Portanto, é de suma importância o desenvolvimento de uma metodologia para determinar esse metal em amostras de biodiesel para que futuramente possa ser utilizada.

1.2 Preparo de Amostras de Biodiesel

Embora o biodiesel apresente uma variedade de vantagens, uma característica que proporciona problemas na injeção do combustível é a sua viscosidade. Essa peculiaridade, também dificulta a análise das amostras *in natura*. Assim, muitas técnicas analíticas necessitam de um pré-tratamento da amostra para que ela seja compatível ao equipamento usado tornando eficiente a determinação do analito.

A digestão ácida de amostras de óleo tem sido utilizada para destruir a matéria orgânica e solubilizar o analito que pode estar presente sob a forma de partículas metálica e converter as espécies presentes, como as organometálicas, em íons metálicos. Em muitos casos, estes métodos são longos, tediosos, envolvem muitas etapas e, conseqüentemente, aumentam os riscos de contaminação e perda do analito (HUANG; JIANG, 2001).

A partir dessa questão, tem sido utilizada microemulsão como uma alternativa para a solubilização de amostras orgânicas líquidas com objetivo de analisar diferentes analitos. Neste trabalho, foram estudados Zn (II), Cd (II) e Cu (II) como possíveis interferentes na determinação do analito, já que a matriz é complexa e foi analisada sem tratamento prévio.

1.2.1 Microemulsões

As microemulsões (ME) foram introduzidas na literatura por Hoar e Shulman, em 1943, ao descreverem sistemas transparentes formados espontaneamente quando óleo e água eram misturados com quantidades relativamente grandes de tensoativo iônico misturado a um álcool de cadeia média. Entretanto, o termo microemulsão foi utilizado somente no final da década de 1950 por Schulman e colaboradores (SCHULMAN, 1959, *apud* OLIVEIRA *et al*, 2004).

Segundo DANIELSSON e LINDIMAN, 1981, microemulsões são soluções líquidas, opticamente isotrópicas e termodinamicamente estáveis, compostas de água, óleo e tensoativo.

Na microemulsão a fase hidrofóbica é uniformemente dispersa na fase aquosa como microgotículas estabilizadas nas micelas ou em vesículas criadas pela adição de um surfactante. Uma alternativa é o uso de microemulsões sem o uso de surfactante. Nestas, um co-solvente é responsável pela homogeneidade do sistema, ligando a fase aquosa à fase orgânica (AUCÉLIO; CURTIUS, 2002).

Macroscopicamente a microemulsão se apresenta com aspecto homogêneo, transparente e isotrópico e, microscopicamente é formado por milhares de gotículas estabilizadas pela adsorção de surfactantes na interface entre os dois líquidos. Em função da natureza do sistema, as gotículas têm distribuição de tamanho entre 100 a 1000 Å (OLIVEIRA *et al.*, 2004; FORMARIZ *et al.*, 2005; MENDONÇA *et al.*, 2003), gerando conseqüentemente uma grande área interfacial.

As características fazem das ME sistemas químicos adequados do ponto de vista analítico. No caso das emulsões, o sistema formado apresenta estabilidade limitada resultando em separação dos componentes imiscíveis. Porém, a homogeneidade desses sistemas pode eventualmente ser mantida por meios mecânicos (agitação dos componentes). As emulsões, na maioria das vezes, também são opacas ou de transparência limitada e não necessariamente opticamente isotrópicas (MIGUEL, 2008).

Do ponto de vista microestrutural, as ME podem ser do tipo água em óleo (A/O), óleo em água (O/A) (Figura 1). Nas microemulsões do tipo A/O, o componente hidrofílico é disperso na forma de gotículas coloidais no componente lipofílico. Já nas ME do tipo O/A, o componente lipofílico é disperso na forma de gotículas coloidais no componente hidrofílico e ambas podem ser invertidas de A/O para O/A ou vice-versa ao variar as condições de emulsificação (MO *et al.*, 2000; CRUZ;UCKUN, 2001, *apud* FORMARIZ).

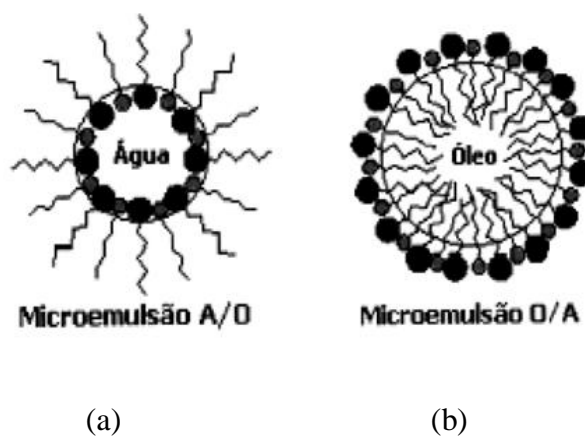


Figura 1. Estrutura das microemulsões: (a) microemulsão água/óleo; (b) microemulsão óleo/água (OLIVEIRA, *et al.*, 2004)

1.2.1.1 Aplicações

As principais aplicações das microemulsões exploram o fato de conterem um alto teor de surfactantes, fato este, utilizado na recuperação de petróleos. Neste caso as microemulsões são injetadas no reservatório com o objetivo de liberar surfactantes para as interfaces entre petróleo e rochas reduzindo a tensão interfacial e promovendo assim um melhor deslocamento do petróleo para a superfície (PAUL; MOULIK, 2001).

O uso de microemulsão para análise de metais em combustíveis tem crescido de forma significativa. Inicialmente era usada principalmente em técnicas espectroscópicas. Entretanto, recentemente, as técnicas eletroanalíticas mais especificamente as técnicas de pré-concentração, também têm usado as ME, cujos resultados são bastante promissores (CARDOSO *et al.*, 2007; MIGUEL, 2008; OLIVEIRA *et al.*, 2004; MUÑOZ, 2006).

AMAS; GARCIA, em 2010, desenvolveram um procedimento analítico para a introdução direta de amostras de biodiesel em espectrômetro de massas acoplado a uma fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) utilizando microemulsão para preparação de amostras. Os metais Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Ti e Zn foram determinados em amostras

de biodiesel microemulsionadas. Microemulsões foram preparadas usando 0,25 mL Triton X-100, 0,25 mL de 20% v/v de HNO₃, 0,50 mL da amostra de biodiesel e 4,0 mL de n-propanol. A exatidão do procedimento foi avaliada através da recuperação das amostras de biodiesel a partir de diferentes fontes. Recuperações entre 76,5-116,2% para todos os analitos foram obtidos, com exceção de Zn em amostras de biodiesel de mamona e de feijão 65,0-76,2%. Percentuais menores do que 86,6% também foram obtidos para a amostra de biodiesel de palma, provavelmente devido a efeitos de matriz. Os autores concluíram que o procedimento, baseado na formação de microemulsão, foi adequado para introdução direta de amostras de biodiesel em ICP-MS.

SILVA *et al*, em 2010, testaram técnicas de calibração para determinação de Cd, Pb e Tl em microemulsão de biodiesel por espectroscopia de absorção atômica em forno de grafite (GF AAS). Foram preparadas microemulsões usando-se 2 g de biodiesel, 1 mL de solução aquosa de ácido nítrico 10% (v/v) e n-propanol até o volume final de 10 mL. Segundo os resultados discutidos, a calibração aquosa não corrigiu as interferências não espectrais, mas a calibração com simulação de matriz produziu resultados exatos com recuperações entre 80 e 116%. Os valores de CV foram menores do que 8% para e Cd e Pb com valores de LD de 0,5 ng g⁻¹ para Cd, 6 ng g⁻¹ para Pb e 1 ng g⁻¹ para Tl. Os resultados obtidos usando-se calibração pelo método de adições de analito e por simulação de matriz foram concordantes.

MARTINIANO, em 2009, determinou por voltametria de redissolução anódica, Pb em microemulsão de gasolina e Cu e Pb em microemulsão de biodiesel, visando eliminar a etapa de pré-tratamento nas amostras. O micro-eletrodo usado foi o filme de mercúrio preparado *ex situ* para determinação de chumbo nas amostras microemulsionadas de gasolina e *in situ* para determinação simultânea de chumbo e cobre em microemulsão de gasolina e biodiesel. Nesse trabalho, a microemulsão de gasolina foi avaliada como meio alternativo para o acesso aos metais pelas técnicas voltamétricas, apresentando boa precisão e exatidão. Foi possível determinar concentrações de Pb (II) na faixa de 10⁻⁸ mol L⁻¹ quando se

utilizou o eletrodo de filme de mercúrio *ex situ* em microemulsões de gasolina e concentrações de Pb (II) e Cu (II) na faixa de 10^{-7} e 10^{-6} mol L⁻¹ quando se utilizou o eletrodo de filme de mercúrio *in situ* em microemulsões de gasolina e biodiesel, respectivamente.

LOBO, *et al*, em 2009, propuseram métodos analíticos para determinação de Cu, Cd, Ni e Pb em amostras de biodiesel por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS). Dois procedimentos para o preparo das amostras foram usados e avaliados quanto à exatidão e precisão. Um dos procedimentos utilizado foi a amostra microemulsionada. Os procedimentos analíticos desenvolvidos foram considerados satisfatórios, visto que foram encontrados bons valores de recuperação e baixos desvios padrão relativos para todos os analitos avaliados nas amostras de biodiesel.

CHAVES *et al*, em 2008, propuseram um método para determinação de Na e K com uso de microemulsões de biodiesel pela Espectroscopia de Emissão Atômica. As microemulsões foram preparadas pela mistura de biodiesel, n-propanol e solução aquosa ácida, permitindo o uso de padrões inorgânicos para a calibração. Foram comparadas a introdução direta (DA) e aspiração contínua (CA) da amostra apresentando LDs semelhantes na ordem de $0,1\mu\text{g g}^{-1}$ para ambos analitos, que são adequados para a determinação dos mesmos, conforme os limites estabelecidos na legislação brasileira. A exatidão do método foi avaliada por testes de recuperação, com resultados entre 83% e 120% e, por meio da comparação dos resultados obtidos por ICP OES.

CARDOSO *et al*, em 2007, determinaram Cu (II) e Pb (II) em microemulsão de gasolina através do filme de bismuto e obtiveram resultados satisfatórios, já que as concentrações de Pb(II) e Cu (II) foram da ordem de 10^{-10} e 10^{-9} mol L⁻¹, respectivamente.

1.3 Metais-Traço em Biodiesel

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). 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. Os níveis das várias espécies de metais presentes no biodiesel são responsáveis pela sua qualidade, sendo o interesse crescente dos pesquisadores pelo desenvolvimento de metodologias e estudos envolvendo a especificação do biodiesel (FRAZÃO, 2010).

A determinação de metais em biodiesel passou a ter maior importância, principalmente, em países tropicais onde a umidade pode influenciar na sua oxidação. A introdução de metais pode ocorrer também a partir do material dos tanques e containers durante o período de armazenamento. Metais de transição têm habilidade de catalisar a oxidação do biodiesel e a análise destes elementos é, portanto, um aspecto relevante nos estudos sobre a estabilidade do biodiesel (FRAZÃO, 2010). No presente estudo foi avaliado o chumbo devido a sua grande relevância ambiental, além de possivelmente afetar a estabilidade do biodiesel catalisando a sua oxidação. Trata-se de um dos contaminantes ambientais mais comuns, em consequência do seu largo emprego industrial. Destacam-se, entre outras, a indústria extrativa, petrolífera, de acumuladores, de tintas e corantes, cerâmica, gráfica e bélica. Ele é tóxico para os homens e animais, e sem nenhuma função fisiológica conhecida no organismo. Seus efeitos nocivos podem afetar praticamente todos os órgãos e sistemas do organismo humano. O chumbo entra no corpo principalmente por inalação ou ingestão, sendo diretamente absorvido, distribuído e excretado. Os tratos gastrointestinais e respiratório são os principais sítios de absorção do chumbo (MOREIRA; MOREIRA, 2004).

1.4 Metodologia Eletroanalítica

As técnicas eletroquímicas constituem-se em uma ferramenta com algumas características vantajosas como a elevada sensibilidade das determinações, custo moderado e versatilidade (BRETT; BARD, *apud* LOWINSOHN; BERTOTTI, 2006). Estudos de processos de oxidação e redução em vários meios, de adsorção em superfícies e de mecanismo de transferência de elétrons, inclusive com a utilização de eletrodos modificados, exemplificam algumas das numerosas aplicações atuais dessas técnicas (SKOOG; LEARY, 1992)

Uma de suas mais importantes características relaciona-se com o fato destas técnicas possibilitarem o estabelecimento de relações diretas entre a concentração do analito e alguma propriedade elétrica como corrente, potencial, condutividade, resistência ou carga. Como as medidas destas propriedades são facilmente acessíveis experimentalmente, as técnicas eletroanalíticas são adequadamente utilizadas na quantificação de espécies de interesse nas diferentes áreas de estudo (SOUZA *et al*, 2003). Ainda são capazes de fornecer limites de detecção excepcionalmente baixos e uma abundância de informações como: estequiometria, velocidade de transferência de carga interfacial e de massa, entre outras, que caracterizam e descrevem eletroquimicamente determinados sistemas (MARTINIANO, 2009).

1.4.1 Voltametria de Onda Quadrada

Dentre os métodos eletroanalíticos, a voltametria, nos seus diversos modos, é uma técnica eletroquímica onde as informações qualitativas e quantitativas de uma espécie química são obtidas a partir do registro de curvas corrente-potencial, feitas durante a eletrólise dessa espécie em uma célula eletroquímica constituída de três eletrodos, sendo um deles um microeletrodo (o eletrodo de trabalho), um eletrodo de

referência e um eletrodo auxiliar (ALEIXO, 2003). O potencial é aplicado entre os dois eletrodos (trabalho e de referência) 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. O terceiro eletrodo é chamado de eletrodo auxiliar, podendo ser de platina, ouro, carbono vítreo, etc. Ele foi introduzido na célula voltamétrica para assegurar o sistema potenciostático (ALEIXO, 2003).

Uma das principais limitações da polarografia/voltametria clássica em relação à sensibilidade é a chamada corrente capacitiva, que é uma das principais componentes da corrente de fundo, que constitui a corrente residual mostrada nos voltamogramas. Essa corrente surge devido a fenômenos relacionados à dupla camada elétrica. Quando um potencial é aplicado a um microeletrodo ele adquire uma carga tipo condensador, devido ao carregamento e descarregamento da dupla camada elétrica. Como em voltametria usa-se varredura de potencial, a cada etapa de potencial aplicado o eletrodo apresentará esse carregamento e descarregamento da dupla camada, desenvolvendo uma corrente, que, por esta razão, é chamada de corrente capacitiva ou de condensador. A outra componente da corrente de fundo ou residual é uma corrente do tipo faradaica, que ocorre devido a impurezas presentes no eletrólito de suporte, em outros reagentes utilizados e ao oxigênio dissolvido. Essa corrente pode ser reduzida ou mesmo eliminada usando-se reagentes mais puros e removendo-se o oxigênio pela passagem de um gás inerte (ALEIXO, 2003).

Assim, ficou claro que a principal componente da corrente de fundo que limita a sensibilidade é a corrente capacitiva. Então a pesquisa científica direcionou-se na busca de procurar reduzir essa corrente para que a sensibilidade da técnica pudesse ser melhorada (ALEIXO, 2003).

No conjunto de técnicas voltamétricas, a Voltametria de Onda Quadrada (SWV) de varredura rápida tem sido incorporada em diversos instrumentos comerciais. Ainda que a voltametria de onda quadrada tenha surgido em 1957 devido aos estudos de Baker, a utilização da técnica era limitada pela tecnologia eletrônica. Com os progressos da tecnologia

analógica e digital, ela passou a ser incorporada nos polarógrafos a partir dos anos 80, principalmente, na sua forma de varredura rápida (ALEIXO, 2003). É uma das técnicas voltamétricas de pulso mais rápidas e sensíveis. Os limites de detecção podem ser comparados aos das técnicas cromatográficas e espectroscópicas. Além disso, a análise dos parâmetros característicos desta técnica também possibilita a avaliação cinética e mecanística do processo eletródico em estudo (SOUZA *et al*, 2003).

Esta técnica pode ser usada para realizarem-se experimentos de um modo bem mais rápido do que se usando a técnica de pulso diferencial, com sensibilidade semelhante ou um pouco melhor, pois aqui também ocorrem compensações da corrente capacitiva. Um experimento típico que requer cerca de três minutos para ser feito pela voltametria de pulso diferencial pode ser feito em segundos pela voltametria de onda quadrada (ALEIXO, 2003).

A programação de potencial usada na voltametria de onda quadrada pode ser vista na Figura 2. Uma onda quadrada simétrica (Figura 2b) é superposta sobre uma rampa de potencial em forma de degraus (Figura 2a) de tal forma que o pulso direto da onda quadrada coincida com o início do degrau da rampa (Figura 2c). O pulso reverso da onda quadrada por sua vez coincide com a metade da etapa da rampa em degraus. Os parâmetros tempo e potencial aplicado são mostrados na Figura 3, onde τ é o tempo de um ciclo de onda quadrada e também de um ciclo da rampa em degraus. A frequência da onda quadrada em Hz é $1/\tau$. E_{sw} é a amplitude do pulso de onda quadrada em mV, onde $2xE_{sw}$ é a amplitude pico a pico (amplitude do pico direto ao reverso) (ALEIXO, 2003).

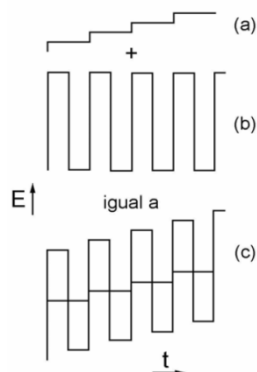


Figura 2. Aplicação do potencial na voltametria de onda quadrada (ALEIXO, 2003)

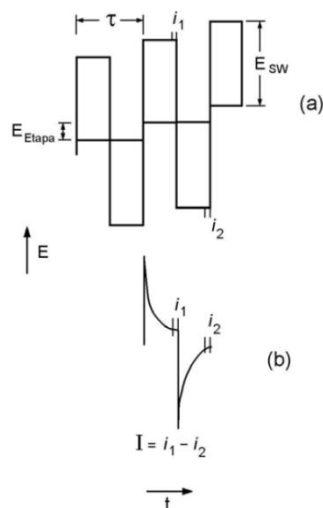


Figura 3. Parâmetros da voltametria de onda quadrada: onde: τ = tempo de um ciclo de onda quadrada; $1/\tau$ = frequência da onda quadrada em Hz; E_{sw} = amplitude de pulso da onda quadrada em mV; E_{etapa} = potencial em mV da etapa de rampa de potencial em degraus e $2E_{sw}$ é a amplitude de pico a pico da onda quadrada em mV (ALEIXO, 2003).

A medida de corrente (I) na voltametria de onda quadrada é feita amostrando-se a mesma duas vezes durante cada ciclo da onda quadrada, uma vez no final do pulso direto e a outra no final do pulso reverso. A técnica discrimina a corrente capacitiva em razão de sua diminuição mais rápida do que a corrente faradaica, e fazendo-se a amostragem da corrente perto do final da duração do pulso, como no caso da técnica de pulso diferencial (ALEIXO, 2003).

1.4.2 Filme de Bismuto

Ao longo das últimas duas décadas, os eletrodos de filme de mercúrio (MFE) e de gota pendente de mercúrio (HMDE) se revelaram úteis ferramentas para eletroanalítica, devido às vantajosas propriedades analíticas do mercúrio em um intervalo de potencial negativo. No entanto, o aumento de riscos associados ao uso, manipulação e eliminação de mercúrio metálico ou sais de mercúrio têm levado a busca por outros filmes (ECOMONOU, 2005).

Recentemente, eletrodos de filme de bismuto (BiFE's) apresentaram um atrativo considerável devido à sua baixa toxicidade notável e sua capacidade para formar ligas com muitos metais (CAO, 2008), além de apresentar uma ampla janela de potencial para determinação de metais traço combinando as técnicas eletroquímicas de redissolução (CAO, 2008).

Atualmente na literatura, vários trabalhos são apresentados com o uso do filme de bismuto (BiFE) para determinação de metais- traço em diversas amostras.

FRENA *et al*, em 2011, aplicaram o eletrodo de filme de bismuto (BiFE) em voltametria de redissolução anódica no modo onda quadrada (SWV), a fim de determinar Sn (IV) em amostras de biodiesel. A deposição simultânea *In situ* de estanho e bismuto a -1,2 V por 90 s foi realizado em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ em (pH 4,5) contendo e 1,73 mmol L⁻¹ ácido caféico, como agente complexante. A curva de calibração foi obtida no intervalo de concentração de 0,17-7,83 µmol L⁻¹ com limite de detecção sendo 0,14 µmol L⁻¹ (r = 0,9990). A repetitividade e reprodutibilidade para a medição da corrente de pico foram caracterizadas por coeficientes de variação de 3,6% e 4,1%, respectivamente, para de 5,0 µmol L⁻¹ solução de Sn (IV) (n=10). O método foi validado pela comparação dos resultados obtidos com os fornecidos pela aplicação da técnica de espectroscopia de absorção atômica.

CAPESTRINI, *et al*, em 2010, usaram o filme de bismuto para detectar sulfadiazina em formulações farmacêuticas. O filme foi depositado *ex situ* no carbono vítreo. Duas amostras de sulfas foram analisadas pela voltametria de pulso diferencial em 0,05 mol L⁻¹ de solução Britton-Robinson pH 4,5. A curva analítica foi obtida no faixa de concentração de 3,2 a 97,0 µmol L⁻¹. O limite de detecção foi de 2,1 µmol L⁻¹ para as concentrações de 3,2 a 20,0 µmol L⁻¹ (r = 0,9949) e 12,2 µmol L⁻¹ para concentrações entre 20,0 e 97,0 µmol L⁻¹ (r = 0,9951). Os estudos de recuperação realizados com duas amostras apresentaram valores sulfadiazina de 93,6-109,3%. A precisão dos resultados, fornecidos pelo eletrodo de filme de bismuto, foi comparada com os obtidos pelo método padrão de titulação amperométrica. O erro relativo entre eles foi menor do que 2,0%.

MIGUEL *et al*, em 2010, propuseram uma metodologia para determinar chumbo em querosene através da voltametria de redissolução anódica no modo onda quadrada com eletrodo de filme de bismuto (BiFE) onde o meio era microemulsionado. Nesse trabalho foi realizado o estudo de proporcionalidade entre os componentes da microemulsão. Os resultados obtidos foram avaliados quanto a exatidão pelo método de recuperação com amostra certificada, e confirmada pela técnica espectroscopia de absorção atômica. Os resultados da recuperação aproximaram-se de 99%. O estudo metroológico foi feito através do método de incerteza incluindo o cálculo da incerteza associada à medição voltamétrica indicando que a reprodutibilidade (variações na formação de filmes diferentes e no comportamento do analito nas microemulsões) é a principal contribuição da incerteza de medição.

KEFALA *et al*, em 2003, estudaram o filme de bismuto, preparado *in situ*, para possível determinação de Cd, Pb e Zn por voltametria de onda quadrada. Nesse estudo, foi aplicado um potencial de deposição de -1,4 V para deposição simultânea dos íons e do bismuto, e em seguida, uma varredura de potencial de -1,4 a 0 V, para re-oxidação dos íons na solução. Além disso, foram estudados os parâmetros para determinação simultânea dos íons e obtiveram limites de detecção de 0,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o Cd e Pb e 0,7 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Zn em um tempo de pré-concentração de 10 min. Finalmente, o filme foi aplicado na determinação de Pb e Zn em água corrente e fio de cabelo humano e os resultados foram satisfatórios comparados aos da espectroscopia de absorção atômica (AAS).

WANG; LU, em 2000, estudaram o eletrodo de filme de bismuto para determinar Ni pela voltametria adsortiva com auxílio do agente complexante dimetilglioxima. As variáveis que afetam a sensibilidade do filme foram avaliadas. A otimização resultou em uma resposta favorável e altamente estável, com boa linearidade (até 80 $\mu\text{g L}^{-1}$) e precisão (CV de 1,8%), e um baixo limite de detecção (0,8 $\mu\text{g L}^{-1}$ com tempo de adsorção de 180s). O desempenho de adsorção do eletrodo de filme de bismuto mostrou-se atraente para as medições de Ni pela voltametria adsortiva.

Com base no que foi descrito, este trabalho visa contribuir na determinação de chumbo em amostra de biodiesel através de microemulsão pela técnica voltamétrica de onda quadrada com a modificação do eletrodo de carbono vítreo pelo filme de bismuto.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Determinar Pb (II), em microemulsões de biodiesel, através do filme de bismuto pela técnica voltamétrica de onda quadrada.

2.2 Objetivos Específicos

A partir do objetivo geral proposto, os seguintes objetivos específicos foram estabelecidos:

- a) Estudar a viabilidade da determinação de chumbo em amostra de biodiesel microemulsionada através do filme de bismuto;
- b) Otimizar parâmetros e procedimentos experimentais para obtenção de resposta eletroquímica para determinação de chumbo em microemulsão de biodiesel;
- c) Quantificar o íon metálico nas amostras de biodiesel (B100);
- d) Fazer o tratamento estatístico dos resultados;

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Equipamentos e Materiais

3.1.1 Experimentos Voltamétricos

As medidas voltamétricas foram realizadas em um sistema eletroanalítico Autolab PGSTAT 12/30/320 acoplado a um computador Celeron Intel.



Figura 4. Sistema eletroanalítico AUTOLAB PGSTAT acoplado ao computador.

As técnicas voltamétricas utilizadas para o preparo do filme de bismuto (BiFE) e determinação de Pb (II) em amostra de biodiesel microemulsionada foram a voltametria de redissolução de pulso diferencial e onda quadrada respectivamente.

3.1.2 pH-metro

As medidas de pH das soluções de trabalho foram realizadas em um pH-metro digital METROHM modelo pH 754 lab, equipado com eletrodo combinado de vidro.

3.1.3 Célula Eletroquímica

As análises voltamétricas foram realizadas em células de vidro Pirex. Os eletrodos de carbono vítreo, modificado com filme de bismuto (BiFE), platina e Ag/AgCl foram usados como eletrodos de trabalho, auxiliar e de referência, respectivamente. Na Figura 5 é mostrado o esquema da célula eletroquímica descrita anteriormente.

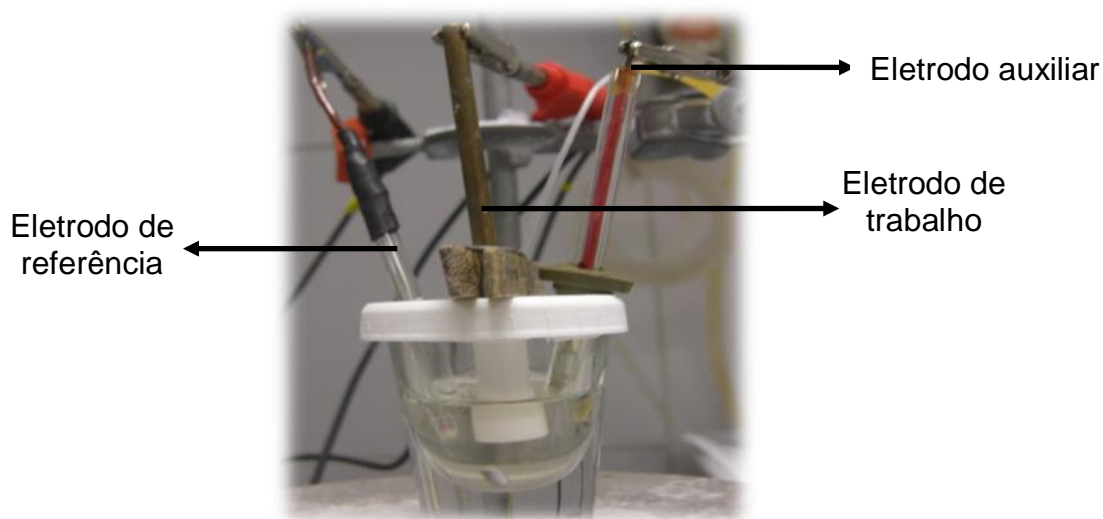


Figura 5. Esquema representativo da célula eletroquímica

A temperatura na célula, durante os experimentos, foi de aproximadamente $25^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$.

3.1.4 Banho de Ultrassom

Para remover as impurezas presentes no eletrodo de trabalho, foi usado um banho ultrassom Quimis, modelo Q335 D com frequência de 40 kHz.

3.2 Reagentes e Soluções

Todos os reagentes usados foram de pureza analítica P.A. e a água utilizada para limpeza de vidrarias e preparo de soluções foi destilada e em seguida, deionizada por meio da passagem desta através do sistema de purificação da NANOPURE modelo D11901 (BARNSTEAD).

A solução padrão de Pb(II), com concentração de 1000 mg L^{-1} de procedência Merck, foi usada para o preparo de soluções estoques do metal em propan-1-ol.

A solução de ácido nítrico foi preparada na concentração de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, em água destilada e purificada. Esta solução foi usada para o preparo das microemulsão de biodiesel e para a mistura eletrolítica.

A solução de tampão acetato foi preparada a partir de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido acético e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de acetato de sódio para um volume de 1 L.

Foi usada a solução padrão de nitrato de bismuto $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ com concentração de 1000 mg L^{-1} para o preparo do filme BiFE.

A solução de hidróxido de sódio foi preparada na concentração de $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, em propan-1-ol, para aferição do pH das amostras analisadas.

Durantes as análises, a remoção de oxigênio das soluções usadas nas medidas voltamétricas foi através do gás nitrogênio super seco (WHITE MARTINS).

3.3 Procedimentos e Medidas Experimentais

Todas as vidrarias, assim como todos os materiais utilizados nos experimentos, exceto o eletrodo de trabalho foram previamente deixados imersos em banho ácido (HNO_3 10% v/v) durante aproximadamente 16 horas, em seguida, limpos com água deionizada.

3.3.1 Aquisição e Armazenamento de Amostra de Biodiesel

As amostras de biodiesel foram cedidas pelo Laboratório de Pesquisa em Química Analítica de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis da UFMA (LAPQAP) e armazenada em geladeira.

3.3.2 Pré-tratamento da Superfície do Eletrodo de Carbono Vítreo

Para deixar a superfície do eletrodo de trabalho limpa, foi realizado o polimento manual com suspensão de alumina 0,3 μm e posteriormente limpo com água deionizada e submetido ao banho no ultrassom para remoção de possíveis resíduos de alumina.

3.3.3 Preparação do Filme de Bismuto (BiFE)

A deposição do filme foi através da adição de 60 μL de solução padrão de Bi (III) de concentração 1000 mg L^{-1} diluída a um volume final de 10 mL com uma solução 0,1 mol L^{-1} de tampão acetato pH 4,5, resultando em uma solução de concentração final de $2,87 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em íons de Bi (III). Após a etapa anterior, a solução foi desaerada com nitrogênio por 10 min para remoção do oxigênio dissolvido. Em seguida, foi aplicado um potencial de deposição de -1,2 V por 8 min. Os parâmetros descritos e outros parâmetros que serão apresentados posteriormente foram otimizados por GUIMARÃES, 2011. Após a formação do filme, o eletrodo foi imediatamente transferido para outra célula contendo o branco e/ou as amostras e o filme foi preparado a cada análise.

3.3.4 Preparo das Microemulsões de Biodiesel

Para o preparo das microemulsões foi feita uma mistura de três componentes (biodiesel: propan-1-ol: ácido nítrico). O preparo das microemulsões consistiu inicialmente na mistura de 890 μL de HNO_3 1×10^{-2} mol L^{-1} com 334 μL de biodiesel sob agitação de 5 min. Logo depois, foram adicionados 2,15 mL de propan-1-ol sob uma agitação leve para a homogeneização. Essas proporções foram obtidas por meio de testes de proporcionalidade, baseando-se no procedimento apresentado pela literatura (MARTINIANO, 2009). A formação da microemulsão foi observada através da transparência visual.

3.3.5 Otimização das Condições Experimentais

Antes de iniciar a determinação de Pb (II) foi necessário avaliar as melhores condições com o objetivo de aumentar o desempenho do BiFE, em termos de sensibilidade. Assim, os fatores estudados, que possivelmente influenciam no sinal analítico, foram: tempo de deposição, potencial de deposição, velocidade de varredura, frequência, composição da microemulsão e quantidade de microemulsão adicionada. A otimização dos parâmetros instrumentais procedeu-se da seguinte forma: variou-se um parâmetro por vez, mantendo-se os outros constantes.

Para avaliar os parâmetros mencionados acima, foi usada uma célula eletroquímica com adição de 8 mL da mistura eletrolítica (ácido nítrico e propan-1-ol) e 2 mL da microemulsão de biodiesel. A mistura eletrolítica foi preparada com 6 mL de ácido nítrico $1,0 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} e 10,5 mL de propan-1-ol. Antes de cada análise, a microemulsão formada foi desaerada por 5 min.

3.3.6 Medidas Voltamétricas de Pb (II) em amostras de biodiesel

Após a otimização das condições experimentais, foi realizada a análises voltamétricas para determinação de Pb(II) em amostras de biodiesel microemulsionadas.

Numa célula eletroquímica foi adicionado 60 µL do padrão de bismuto Bi(III) sobre 10 mL da solução tampão acetato $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ para formação do BiFE (GUIMARÃES, 2011).

Após a formação do filme, ele foi transferido para outra célula que continha 8 mL de mistura eletrolítica e 2 mL da microemulsão de biodiesel. O volume da mistura eletrolítica com a microemulsão foi otimizada em testes de proporção. Em seguida, foi aplicado o potencial de deposição de -1,2 V, agitação mecânica e desaeração durante um tempo de deposição de 60 s, para que ocorresse a eletrodeposição dos íons de Pb (II). Após essa etapa, a solução ficou em repouso por 15 s e finalmente ocorreu a varredura no sentido anódico (positivo) para a formação dos voltamogramas correspondentes ao analito. Foram feitas adições de 25 µL, 50 µL e 75 µL da solução estoque de chumbo $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, atingindo uma concentração final na célula na ordem de $10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$.

3.3.7 Estudo de Interferentes

Os íons metálicos Zn (II), Cd (II) e Cu (II) foram estudados em relação ao sinal analítico do Pb (II), pois a presença desses metais podem interferir na sensibilidade das análises já que estes apresentam correntes de pico máximas em torno do potencial do Pb (II). Esse estudo foi realizado em amostra microemulsionada de biodiesel interlaboratorial nas condições já otimizadas. Para fazer este teste, inicialmente foi adicionado 60 µL do padrão de bismuto, em uma célula eletroquímica que já continha 10 mL de solução tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e em seguida, a solução foi desaerada por 10 min. Por fim, foi aplicado um potencial de -1,2 V durante 8 min. Após a formação do filme, ele foi transferido para outra célula que continha 2 mL de microemulsão

do biodiesel interlaboratorial mais 8 mL de mistura eletrolítica. Em seguida, foi adicionado 50 μL de solução de Pb (II) $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e aplicado um potencial de deposição de -1,2 V em um tempo de deposição de 60s obtendo-se uma corrente inicial de $9,47 \times 10^{-1} \mu\text{A}$ de Pb (II). A partir dessa medida foi estudada a influência dos íons metálicos Zn (II), Cd (II) e Cu (II) a través da adição de alíquotas de 25 μL de solução estoque dos íons metálicos com concentração de $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ obtendo-se concentrações na ordem de 10^{-9} e $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ na célula. Após cada adição foram feitas as medidas voltamétricas e observado a influência dos íons na corrente de pico inicial do Pb (II) e cada íon metálico foi estudado separadamente.

3.3.8 Validação do Método Eletroanalítico

Para validação do método proposto, foram utilizadas as seguintes ferramentas estatísticas: linearidade, precisão (coeficiente de variação com base no desvio padrão, repetitividade), sensibilidade (limite de detecção e limite de quantificação) e exatidão (método de recuperação).

A importância de validar um novo método analítico é obter resultados confiáveis e garantir a qualidade pretendida.

Os parâmetros utilizados para a validação são selecionados a partir dos objetivos do novo método proposto. Diversos critérios de validação de um método são discutidos na literatura, dentre os quais, destacam-se alguns, conforme apresentados a seguir (LEITE, 1996, *apud* MARTINIANO, 2009).

3.3.8.1 Linearidade

A linearidade corresponde à capacidade do método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração da substância em exame, dentro de uma determinada faixa de aplicação. É recomendado que a linearidade seja determinada pela análise de, no mínimo, cinco concentrações diferentes. O critério mínimo aceitável de correlação deve ser de aproximadamente 0,99 para elementos-traço (RIBANI *et al.*, 2004, *apud* MARTINIANO, 2009).

3.3.8.2 Sensibilidade

Sensibilidade é um parâmetro que demonstra a variação da resposta em função da concentração do analito. A sensibilidade depende da natureza do analito e da técnica de detecção utilizada. Portanto, os limites de detecção e quantificação são parâmetros fundamentais para a determinação da sensibilidade da metodologia. Outro fator que pode contribuir é a inclinação da curva de regressão linear de calibração. (INMETRO, 2003)

3.3.8.3 Precisão do Método

Precisão é um termo geral para avaliar a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, em condições definidas. É normalmente determinada para circunstâncias específicas de medição e as formas mais comuns de expressá-la são por meio da repetitividade e a reprodutibilidade, sendo usualmente expressa pelo desvio padrão (INMETRO, 2003).

O desvio padrão é representado pela seguinte equação:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}} \quad \text{Equação 1}$$

Onde \bar{X} , é a média aritmética das medições, X_i é o valor individual de cada medição e n é número de medições.

Além do desvio padrão, existe outra ferramenta que estima a precisão dos resultados, em termos percentuais, chamada de desvio padrão relativo, também conhecida como coeficiente de variação.

$$RSD \text{ ou } CV (\%) = \frac{S}{\bar{X}} \cdot 100 \quad \text{Equação 2}$$

Onde, S é o desvio padrão e \bar{X} é a média aritmética das medidas.

Segundo MENDHAN *et al*, 2000, métodos que quantificam compostos em macro quantidades requerem um CV de 1 a 2%. Já para métodos que analisam a níveis de traço é aceitável um CV de até 25%.

Neste trabalho a precisão foi avaliada através da repetitividade, pois não foi possível fazer a reprodutibilidade dos dados, devido indisponibilidade de outros laboratórios que possibilitassem as análises.

Repetitividade é o grau de concordância entre os resultados de medições sucessivas, efetuadas sob as mesmas condições de medição. Todas as medições com o mesmo procedimento, mesmo analista, mesma instrumentação, dentro de um curto período de tempo (SILVA; ALVES, 2006). Enquanto que a reprodutibilidade é a precisão interlaboratorial, ou seja, o grau de concordância entre os resultados obtidos em laboratórios diferentes como em estudos colaborativos (SILVA; ALVES, 2006).

A repetitividade neste trabalho foi estudada a partir das análises em triplicatas das amostras microemulsionadas de biodiesel através da adição padrão do analito de 25 µL, 50 µL e 75 µL, obtendo-se concentrações finais na célula de $2,5 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹, 5×10^{-9} mol L⁻¹ e $7,5 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹ respectivamente.

3.3.8.4 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 (SKOOG *et al.*, 2002).

O limite de detecção pode ser expresso como:

$$LD = \frac{3 \times S}{b} \quad \text{Equação 3}$$

Onde S é o desvio padrão das análises do branco e b é coeficiente angular da curva analítica (da equação da reta).

3.3.8.5 Limite de Quantificação

O Limite de Quantificação (LQ), algumas vezes também denominado “Limite de Determinação”, é a menor concentração do analito que pode ser

determinada com um nível aceitável de precisão e exatidão. (ALBANO; RAYA-RODRIGUES, 2009).

O limite de quantificação para determinação de Pb (II) foi determinado também pelas medidas do branco através da seguinte equação:

$$LQ = \frac{10 \times S}{b} \quad \text{Equação 4}$$

Onde S é o desvio padrão das análises do branco e b é coeficiente angular da curva analítica.

3.3.8.6 Exatidão

A exatidão de um método analítico é verificada quando são obtidos resultados muito próximos em relação ao valor verdadeiro, a exatidão é calculada como porcentagem de recuperação da quantidade conhecida do analito adicionado à amostra, ou como a diferença percentual entre as médias e o valor verdadeiro aceito, acrescida dos intervalos de confiança (SILVA; ALVES, 2006).

Neste estudo, para avaliar a exatidão das análises, foi utilizado o método de recuperação, devido à indisponibilidade de amostra certificada por tratar-se de um material caro e de difícil aquisição. Outro aspecto muito importante é a impossibilidade de comparar com um método oficial, como a espectrometria de absorção atômica que faz atomização completa dos elementos possibilitando a determinação total do analito. Já as técnicas voltamétricas, que apesar de apresentar uma boa sensibilidade, não permitem determinar a concentração total do analito quando se trata de uma amostra *in natura*. As análises foram realizadas com a fortificação de Pb (II) ao nível de $2,5 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Formação do Filme de Bismuto

Foi realizada uma varredura de potencial de -1,4 V até +0,4 V, com aplicação de voltametria de diferencial de pulso, obtendo-se um pico de redissolução anódica por volta de -0,2 V. O procedimento de preparo do eletrodo de filme de bismuto (BiFE) foi otimizado apresentando resultados satisfatórios (GUIMARÃES, 2011).

A Figura 6 mostra o voltamograma referente à formação do BiFE, onde pode-se observar uma boa resposta analítica.

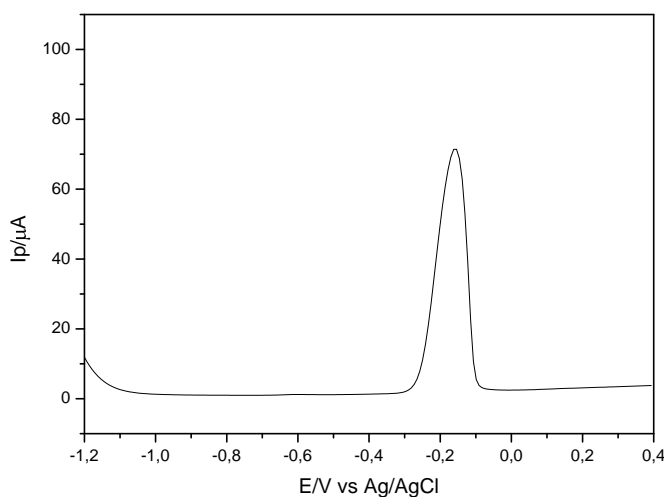


Figura 6. Voltamograma característico do filme de bismuto. Condições: Tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH 4,5); Adição de 60 μL de Bi (III); E_i= -1,4 V; E_f= 0,4 V; E_{dep}= -1,2 V; t_{dep}= 480 s; v= 40 mV s⁻¹; Amplitude:100 mV.

Este voltamograma foi obtido através da otimização para determinar as melhores condições para a formação do filme de bismuto depositado na superfície do eletrodo de carbono vítreo, conforme apresentado na Tabela 1. O eletrólito suporte (tampão acetato) foi escolhido com base na literatura (WANG; LU, 2000).

A voltametria de redissolução anódica por diferencial de pulso foi empregada para formação do filme e a Voltametria de Redissolução Anódica por Onda Quadrada, para análise quantitativa do analito. Segundo SOUZA *et al*, 2004, a última é uma técnica muito sensível principalmente pela possibilidade de obter correntes de pico bem definidas utilizando altas velocidades.

Tabela 1. Parâmetros eletroquímicos para a formação do filme de Bi (III) por voltametria de redissolução anódica (GUIMARÃES, 2011)

Parâmetros	Especificações
Tempo de pré-concentração	480 s
Tempo de equilíbrio	15 s
Potencial inicial	- 1,4 V
Potencial final	+0,4 V
Potencial de deposição	- 1,2 V
Velocidade de varredura	40 mV s ⁻¹
Amplitude de pulso	100 mV
Direção da Varredura	Anódica
Modo de Varredura	Diferencial de pulso

4.2 Estudos Preliminares

Antes de iniciar a otimização dos parâmetros instrumentais, foi realizado o estudo de viabilidade para determinação de Pb (II) em microemulsão de biodiesel através do BiFE com base no estudo realizado por MARTINIANO, 2009.

Na Figura 7, são apresentados voltamogramas do filme de bismuto imerso em uma célula eletroquímica contendo 10 mL de microemulsão de biodiesel (A) e após adição de $7,0 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ de Pb (II) (B)

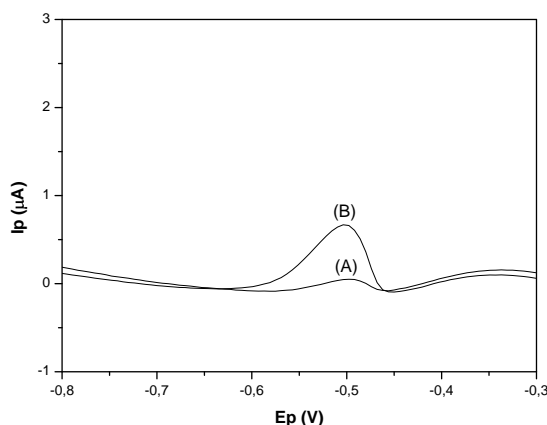


Figura 7. (A) Resposta Voltamétrica para determinação de Pb (II) em microemulsão de biodiesel sem adição de Pb(II) por SWV. Parâmetros: $E_{dep} = -1,0$ V; $t_{dep} = 80$ s; $v = 40$ mV s⁻¹. (B) As mesmas condições de A e com adição de $7,0 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ de Pb (II).

Os resultados mostram a formação de voltamogramas próximos de -0,504 V, onde no segundo voltamograma (Figura 7B) houve um aumento da corrente de pico provavelmente pela adição de $7,0 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ de Pb (II). Assim, o procedimento usado mostrou-se viável para analisar o íon metálico em estudo, principalmente pela boa resposta analítica.

4.3 Otimização das Condições Experimentais

Para melhorar o desempenho das análises foi necessário que os parâmetros instrumentais que influenciam na sensibilidade da técnica fossem otimizados. Abaixo, seguem os resultados da otimização obtidos para a quantificação de Pb (II). O estudo foi realizado na mistura eletrolítica juntamente com a microemulsão de biodiesel, que consistiu em 8 mL da mistura eletrolítica mais 2 mL da microemulsão.

4.3.1 Potencial de Deposição

O potencial de deposição é um dos parâmetros que mais influenciam na determinação de analitos, pois esse parâmetro é responsável pela deposição dos íons sobre a superfície do eletrodo de trabalho. O intervalo estudado foi de -1,4 V; -1,3 V; -1,2 V; -1,1 V; -1,0 V; -0,9 V e -0,8 V.

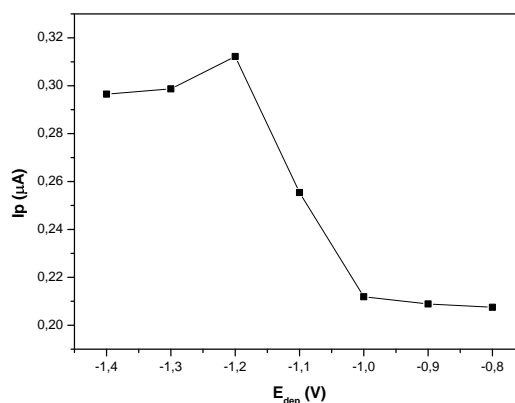


Figura 8. Curva referente ao estudo do potencial de deposição para o íon Pb(II). Dados obtidos a partir da resposta voltamétrica (SWV) em 2 mL da microemulsão (890 μL de HNO_3 1×10^{-2} mol L^{-1} ; 334 μL de biodiesel; 2,15 mL de propan-1-ol) com 8 mL da mistura eletrolítica (6 mL de HNO_3 1×10^{-2} mol L^{-1} ; 10,5 mL de propan-1-ol). $E_{dep} = -1,4V$; -1,3 V; -1,2 V; -1,1 V; -1,0 V; -0,9 V e -0,8 V; $v = 80$ mVs^{-1} ; Freq. = 20 Hz; $t_{dep} = 60s$.

Através da Figura 8, observou-se que ocorreu o aumento da corrente até o potencial de -1,2 V e acima desse potencial houve a diminuição da corrente de pico. Essa faixa apresenta um crescimento quase constante dos dados, portanto pode-se usar qualquer ponto desse intervalo. Assim, dos potenciais estudados, o de -1,2 V foi escolhido devido apresentar melhor resolução dos voltamogramas e sensibilidade ao íon Pb (II).

4.3.2 Tempo de Deposição

O tempo de deposição corresponde ao tempo em que ocorre a eletrodeposição dos íons no eletrodo de trabalho, quando é aplicado um

potencial sobre esse eletrodo. Portanto, é importante que este seja otimizado para que ocorra uma melhor acumulação do metal sobre a superfície do eletrodo de trabalho. Além disso, o tempo de deposição é um parâmetro importante, pois determina parcialmente a duração das análises. Neste trabalho, foi estudada uma faixa de 30s, 60s, 90s, 120s e 150s.

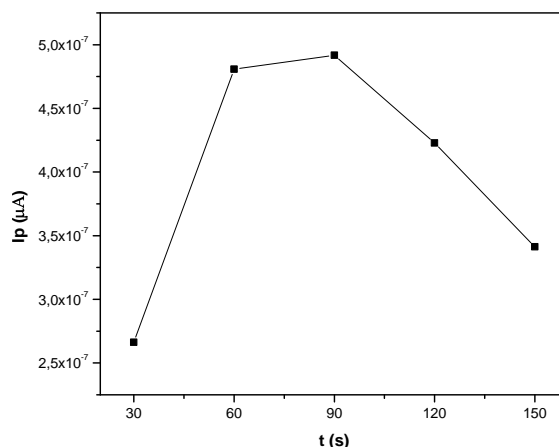


Figura 9. Curva referente ao estudo do tempo de deposição para o íon metálico Pb(II) . Dados obtidos a partir da resposta voltamétrica (SWV) em 2 mL da microemulsão (890 μL de HNO₃ 1x10⁻² mol L⁻¹; 334 μL de biodiesel; 2,15 mL de propan-1-ol) com 8 mL da mistura eletrolítica (6 mL de HNO₃ 1x10⁻² mol L⁻¹ : 10,5 mL de propan-1-ol). E_{dep} = -1,2 V; v= 80m Vs⁻¹; Freq.= 20 Hz; t_{dep}= 30, 60, 90, 120 e 150 s.

Nota-se que com o aumento gradativo do tempo de deposição, houve um crescimento significativo da corrente até o tempo de 60s e em 90s a sensibilidade aumentou, porém não de forma expressiva, provavelmente pela saturação do eletrodo. Após esse tempo, percebeu-se uma diminuição na corrente, como pode ser observado na Figura 9. Portanto, o tempo escolhido foi de 60s já que apresentou sensibilidade e é um tempo razoável, uma vez que antecipa o tempo em que ocorre a saturação na superfície do eletrodo.

4.3.3 Velocidade de Varredura

Outro estudo importante foi a influência da velocidade de varredura sobre a sensibilidade. Segundo a literatura (SOUZA, *et al*, 2003) em Voltametria de Onda Quadrada (SWV) utilizam-se altas velocidades de varredura sem perda de sensibilidade. Nesta avaliação, com o intuito de obter a melhor resposta ao íon em estudo, foi realizada uma variação de 40 mV s^{-1} ; 60 mV s^{-1} ; 80 mV s^{-1} ; 100 mV s^{-1} e 120 mV s^{-1} que podem ser observados na Figura 10.

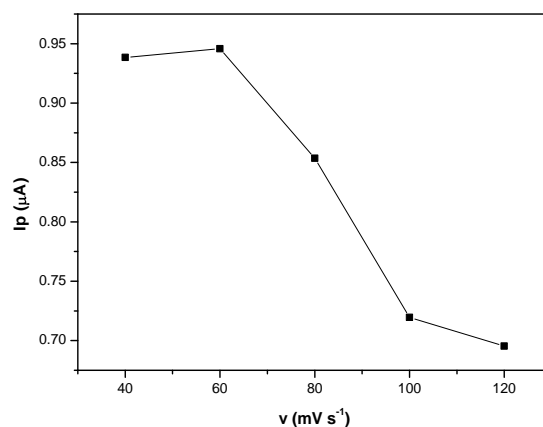


Figura 10. Curva referente à análise das velocidades de varredura para o íon metálico Pb(II). Dados obtidos a partir da resposta voltamétrica (SWV) em 2 mL da microemulsão (890 µL de HNO_3 $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; 334 µL de biodiesel; 2,15 mL de propan-1-ol) com 8 mL da mistura eletrolítica (6 mL de HNO_3 $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; 10,5 mL de propan-1-ol). $E_{\text{dep}} = -1,2 \text{ V}$; $v = 40, 60, 80, 100$ e 120 mV s^{-1} ; Freq. = 20 Hz; $t_{\text{dep}} = 60 \text{ s}$.

Observa-se na Figura 10, que a melhor velocidade em estudo para realização da determinação do analito foi a de 60 mV s^{-1} , pois ocorreu um aumento da corrente de pico. Acima dessa velocidade, houve a diminuição significativa da sensibilidade. Nota-se também que as maiores correntes correspondem às velocidades de 40 mV s^{-1} e 60 mV s^{-1} e por isso, um estudo em velocidades menores poderia ser feito. No entanto, foi observado experimentalmente que a velocidade escolhida foi adequada devida

principalmente a sensibilidade, a geração dos voltamogramas próximos ao potencial de -0,500 V e boa resolução desses voltamogramas.

4.3.4 Frequência

Na voltametria de onda quadrada, o estudo da frequência é importante, pois é a frequência em que ocorre a aplicação do pulso de onda quadrada.

Para verificar esse parâmetro, foi estudado um intervalo de 10 Hz, 20 Hz, 30 Hz, 40 Hz e 50 Hz. Na Figura 11, são apresentados os resultados obtidos nesse estudo.

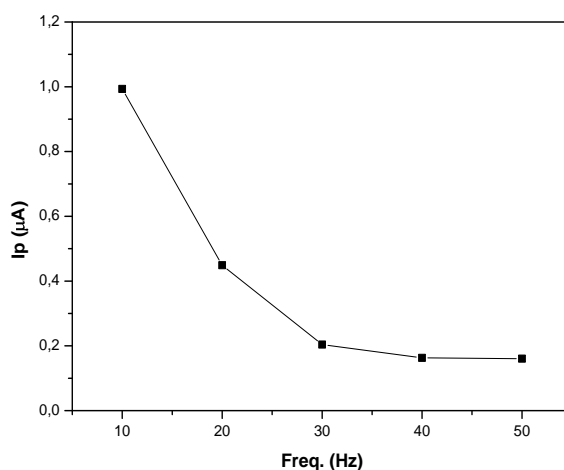


Figura 11. Curva referente à avaliação da frequência para o íon Pb(II) . Dados obtidos a partir da resposta voltamétrica (SWV) em 2 mL da microemulsão (890 µL de HNO₃ 1x10⁻² mol L⁻¹; 334 µL de biodiesel; 2,15 mL de propan-1-ol) com 8 mL da mistura eletrol olítica (6 mL de HNO₃ 1x10⁻² mol L⁻¹ : 10,5 mL de propan-1-ol). E_{dep}= -1,2 V; v= 60 mVs⁻¹; Freq. = 10, 20, 30, 40 e 50 Hz; t_{dep}= 60s.

Conforme a Figura 11 nota-se que, das frequências estudadas, a de 10 Hz foi que apresentou maior sensibilidade para o metal, pois obteve maior corrente e uma boa resolução dos picos. Acima dessa frequência houve um decaimento da corrente e a partir de 30 Hz o pico não ficou bem resolvido. Em estudos iniciais, frequências menores que 10 Hz não influenciaram significativamente na sensibilidade.

4.3.5 Estudo da Composição do Meio Reacional

Foi estudada a composição do meio reacional entre a mistura eletrolítica (HNO_3 1×10^{-2} mol L^{-1} ; propan-1-ol) e a quantidade de microemulsão adicionada, para observar a melhor corrente de pico e em qual potencial essa corrente foi gerada.

Esse estudo foi realizado a partir da otimização dos parâmetros instrumentais e da adição de 100 μL da solução estoque de Pb(II) $1,0 \times 10^{-6}$ mol L^{-1} , atingindo uma concentração final na célula de $1,0 \times 10^{-8}$ mol L^{-1} , como pode ser observado na Tabela 2.

Tabela 2. Influência do meio reacional na corrente (i_p) e no potencial (E) característico para determinação de Pb(II) em amostra microemulsionada de biodiesel por voltametria de redissolução por onda quadrada.

Proporções (mL) da Mistura eletrolítica / *ME de Biodiesel	Pb (II)	
	** i_p (μA)	*** E_p (V) vs Ag/AgCl
9,0 mL / 1,0 mL	$8,44 \times 10^{-3}$	- 0,328
8,0 mL / 2,0 mL	$6,81 \times 10^{-2}$	-0,538
7,0 mL / 3,0 mL	$6,73 \times 10^{-2}$	- 0,505
6,0 mL / 4,0 mL	$3,73 \times 10^{-2}$	-0,530

* Microemulsão; **corrente de pico; ***potencial de pico

A partir dos resultados obtidos, a proporção 8:2 foi escolhida, por apresentar melhor resposta ao analito. Porém, observou-se que a proporção 7:3 apresentou condições semelhantes à proporção escolhida. Assim, foi realizado um novo estudo com a proporção 7:3 já que esta apresentou uma boa resposta em relação ao analito. Esse estudo foi realizado através da otimização dos parâmetros instrumentais da mesma forma que foi feita para a proporção 8:2. Na Figura 12 são apresentados os resultados obtidos na otimização.

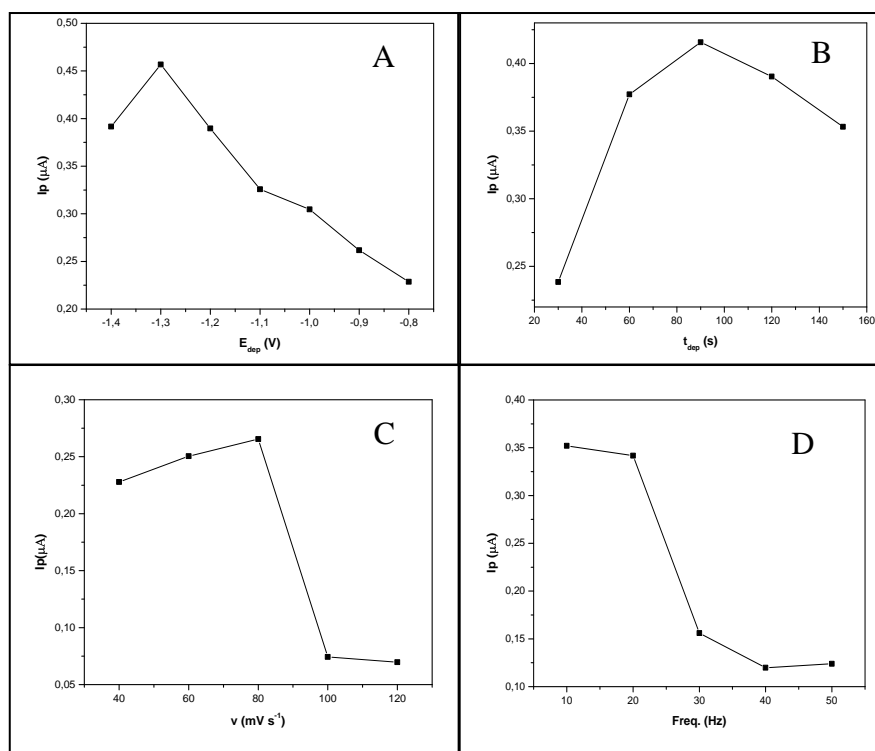


Figura 12. Estudo dos parâmetros instrumentais no meio reacional de 7,0 mL de mistura eletrolítica e 3,0 mL de microemulsão de biodiesel. (A) $E_{\text{dep}} = -1,4; -1,3; -1,2; -1,1; -1,0; -0,9$ e $-0,8$ V. (B) $t_{\text{dep}} = 30; 60; 90; 120$ e 150 s. (C) $v = 40; 60; 80; 100$ e 120 mV s^{-1} . (D) Freq. = $10; 20; 30; 40$ e 50 Hz.

Na Figura 12 (A), pode-se observar que o potencial que apresentou melhor sensibilidade foi o de $-1,3$ V, com a corrente de pico bem expressiva. Já na Figura 12 (B), os tempos que apresentaram melhor desempenho foram 60 s, 90 s e 120 s. Neste caso, o tempo escolhido foi o de 60 s, pois foi um tempo razoável e com boa resposta analítica. Na Figura 12 (C) é mostrado o estudo de velocidades de varredura, onde é observada uma faixa com crescimento linear entre 40 mV s^{-1} e 80 mV s^{-1} e por isso, podem ser usadas velocidades dentro dessa faixa. Mas, a velocidade escolhida foi a de 60 mV s^{-1} , por obter uma boa sensibilidade e resolução dos voltamogramas. E o último parâmetro estudado foi a frequência onde 10 Hz foi escolhida, por produzir uma boa corrente e resolução dos seus voltamogramas.

Após a otimização, foram realizadas as medições e a corrente de pico obtida (I_p) foi de $5,22 \times 10^{-2} \mu\text{A}$ e o voltamograma gerado apresentou E_p em

-0,520 V. O pH foi aferido para 3,0 com auxílio da uma solução de NaOH 0,1 Mol L⁻¹. Mesmo, tendo-se utilizado, neste trabalho, a proporção 8:2; a proporção apresentada 7:3, na tabela 2, também pode ser usada como meio reacional para as análises já que esta apresentou também uma boa resposta.

Não houve necessidade de estudo pormenorizado de pH uma vez que o chumbo é determinado em métodos eletroanalíticos em uma faixa ácida de pH 2,0 a 4,0. No presente estudo, os melhores resultados foram em pH 3,0.

Após a escolha dos principais parâmetros que influenciam na sensibilidade das análises, foram obtidas as melhores condições para determinação de Pb (II) em microemulsões de biodiesel, conforme Tabela 3:

Tabela 3. Parâmetros voltamétricos otimizados para determinação de Pb (II) em microemulsões de biodiesel.

Parâmetros	Especificações
Tempo de Desaeração	5 min.
Tempo de Deposição	60 s
Tempo de Equilíbrio	15 s
Potencial Inicial	-1,2 V
Potencial Final	-0,25 V
Potencial de Deposição	-1,2 V
Velocidade de Varredura	60 mV s ⁻¹
Frequência	10 Hz
Direção da Varredura	Anódica
Modo de Varredura	Onda Quadrada
Amplitude de Pulso	0,025 V

O estudo do parâmetro "amplitude de pulso" não foi mostrado, pois se notou que esse parâmetro não influenciou de forma expressiva na sensibilidade para a técnica em estudo.

4.4 Curva de Resposta para Pb (II)

A partir dos parâmetros otimizados foi obtido o voltamograma correspondente a análise do branco que contém somente o eletrólito suporte (mistura de ácido nítrico $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e propan-1-ol) nas mesmas proporções usadas com a microemulsão como pode ser observado na Figura 13.

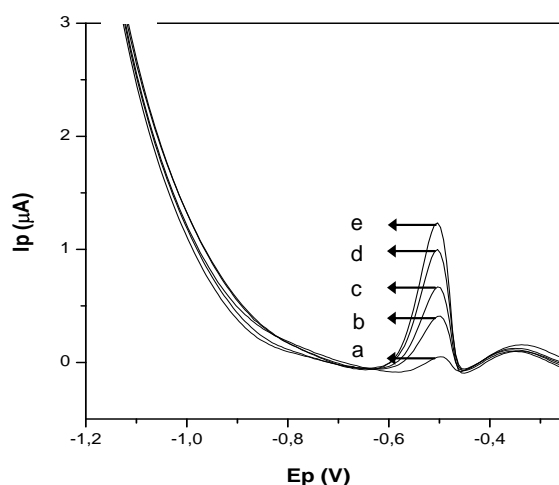


Figura 13. Voltamogramas de resposta para Pb (II) no branco (HNO_3 $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ em propan-1-ol). Parâmetros: $E_i = -1,2 \text{ V}$; $E_f = -0,25 \text{ V}$; $E_{\text{dep}} = -1,2 \text{ V}$; $t_{\text{dep}} = 60 \text{ s}$; Freq. = 10 Hz ; $v = 60 \text{ mV s}^{-1}$. [Pb(II)] na célula: (a) leitura do branco sem adição; (b) $2,5 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$; (c) $5,0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$; (d) $7,5 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$; (e) $1,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$.

Na figura 13 estão dispostos os voltamogramas obtidos com o eletrodo de filme de bismuto nas condições já descritas acima. Estes voltamogramas apresentam um máximo de corrente em $-0,504 \text{ V}$, onde: (a) corresponde ao voltamograma do branco (mistura eletrolítica); (b-e) correspondem aos voltamogramas obtidos após adição de alíquotas de $25 \mu\text{L}$ da solução estoque de Pb (II) $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ na célula. Estas adições produziram as concentrações de chumbo na célula correspondentes a $2,5 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$; $5,0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$; $7,5 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$.

A adição de alíquotas da solução de chumbo produz um aumento na corrente do pico, ficando evidente uma dependência desta com relação à

concentração de chumbo. Isto fica evidente quando se faz a curva analítica, vista na Figura 14, com processos redoxes próximos de -0,504 V.

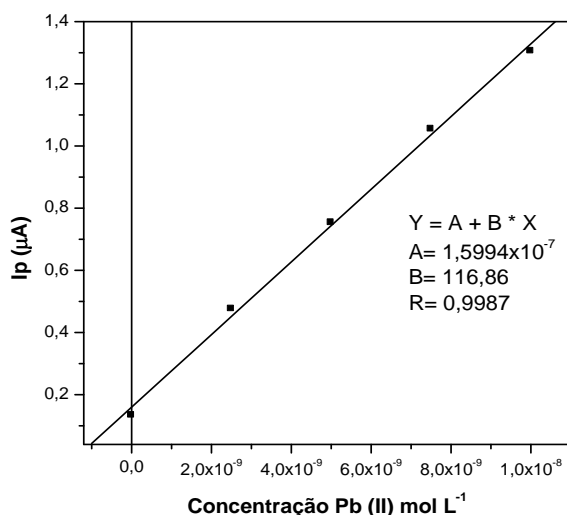


Figura 14. Curva de resposta para Pb (II) no branco (HNO_3 1×10^{-2} mol L⁻¹ em propan-1-ol). Dados obtidos a partir da Figura 13.

A Figura 14 representa a curva analítica resultante da adição padrão na qual se observa uma boa relação linear entre a corrente de pico e a concentração do analito, confirmado pelo coeficiente de correlação de 0,9987. A partir dos valores obtidos de coeficientes linear (A) e angular (B) na curva analítica, encontrou-se a concentração de Pb (II) no branco através da média de 3 replicatas e o valor encontrado foi de $1,37 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹ cujo valor foi utilizado para subtrair dos demais valores de concentração encontrados nas microemulsões de biodiesel, pois foi observado “efeito de memória” em relação às análises posteriores. Isso pode ter ocorrido devido ao uso de reagentes de pureza analítica, ou até de vidrarias contaminadas, já que em análise de traços esse tipo contaminação é comum.

4.5 Interferentes

Para a avaliação de interferentes considerou-se a amostra de biodiesel interlaboratorial seguindo-se o procedimento descrito abaixo. Foi

estudada a influência de Zn (II), Cd (II) e Cu (II) na análise do Pb (II), através da diferença percentual da corrente de pico inicial do analito em relação as adições de

alíquotas de 25 μL de $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de soluções estoques de cada íon metálico com concentrações finais na ordem de $\times 10^{-9}$ e $\times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ na célula. Esse estudo foi realizado separadamente para cada íon metálico. Na Figura 15, são mostrados os resultados obtidos.

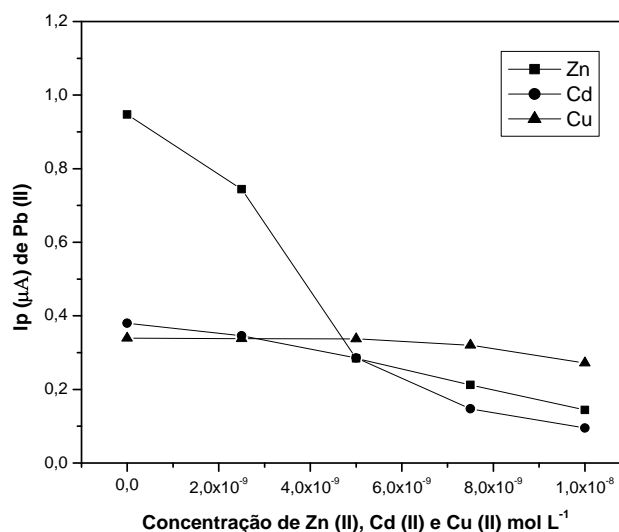


Figura 15. Estudo de interferentes na determinação de Pb (II) em amostra microemulsionada de biodiesel interlaboratorial. Condições: 2 mL da microemulsão (890 μL de HNO_3 $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$: 334 μL de biodiesel interlaboratorial: 2,15 mL de propan-1-ol) com 8 mL da mistura eletrolítica (6 mL de HNO_3 $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$: 10,5 mL de propan-1-ol). $E_i = -1,2 \text{ V}$; $E_f = -0,25 \text{ V}$; $E_{\text{dep}} = -1,2 \text{ V}$; $t_{\text{dep}} = 60 \text{ s}$; $\text{Freq.} = 10 \text{ Hz}$; $v = 60 \text{ mV s}^{-1}$. Adições de $2,5 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$; $5,0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$; $7,5 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de Zn (II), Cd (II) e Cu (II) na célula.

Conforme a Figura 15, o Zn (II) apresentou maior influência nas correntes de pico do Pb (II), onde houve diferença de até 85% da corrente inicial. Além do Zn (II), o Cd (II) também influenciou na resposta das correntes do Pb (II), esse por sua vez, interferiu em até 75% da corrente inicial. Já o Cu (II) não interferiu de forma significativa, pois sua influência na queda de corrente foi de até 20 % quando adicionado uma concentração quase que 10 vezes maior que a do analito. As interferências podem ser em função da competição entre as espécies metálicas pela superfície do eletrodo. Esses resultados estão resumidos na Tabela 4.

Tabela 4. Influência de alguns cátions nas correntes de pico de $5,0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ do Pb (II) em microemulsão de biodiesel nas condições otimizadas.

<i>*I_{p0}</i> (μA) de Pb (II)	<i>Interferentes</i>	<i>Concentração na célula (mol L^{-1})</i>	<i>**I_p</i> (μA) de Pb (II)	<i>***ΔI_p</i> (%) de Pb (II)
9,470 $\times 10^{-1}$	Zn (II)	2,5 $\times 10^{-9}$	7,440 $\times 10^{-1}$	21,0
		5,0 $\times 10^{-9}$	2,842 $\times 10^{-1}$	70,0
		7,5 $\times 10^{-9}$	2,121 $\times 10^{-1}$	78,0
		1,0 $\times 10^{-8}$	1,443 $\times 10^{-1}$	85,0
3,802 $\times 10^{-1}$	Cd (II)	2,5 $\times 10^{-9}$	3,459 $\times 10^{-1}$	9,0
		5,0 $\times 10^{-9}$	2,855 $\times 10^{-1}$	25,0
		7,5 $\times 10^{-9}$	1,472 $\times 10^{-1}$	61,0
		1,0 $\times 10^{-8}$	9,517 $\times 10^{-2}$	75,0
3,393 $\times 10^{-1}$	Cu (II)	2,5 $\times 10^{-9}$	3,382 $\times 10^{-1}$	0,32
		5,0 $\times 10^{-9}$	3,371 $\times 10^{-1}$	0,65
		7,5 $\times 10^{-9}$	3,206 $\times 10^{-1}$	5,5
		1,0 $\times 10^{-8}$	2,716 $\times 10^{-1}$	20,0

*Corrente de pico inicial do Pb(II) sem adição dos íons metálicos; **Corrente de pico do Pb (II) após a adição dos íons metálicos;***Diferença percentual entre a corrente inicial do Pb (II) e após a adição dos íons metálicos.

Conforme descrito na Tabela 4, o método pode sofrer interferências de alguns íons metálicos, onde o íon zinco apresentou maior grau de interferência; enquanto o íon cobre só influenciou de forma significativa ao adicionar $1,0 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ na célula. Assim, é necessário que haja um estudo para eliminação ou diminuição desses interferentes, além disso, avaliar a possível influência, na corrente de pico do Pb (II), quando todos os íons estão presentes na amostra.,

4.6 Determinação de Pb (II) em Amostras Microemulsionadas de Biodiesel.

Após a análise do branco foi realizada a determinação de Pb (II) em amostras microemulsionadas de biodiesel (B100). Foram analisadas três amostras: interlaboratorial, biodiesel de babaçu e biodiesel de soja.

4.6.1 Amostra Interlaboratorial

A Figura 16 são apresentados os voltamogramas referentes à determinação de Pb (II) em microemulsão de biodiesel na amostra interlaboratorial pela técnica SWV.

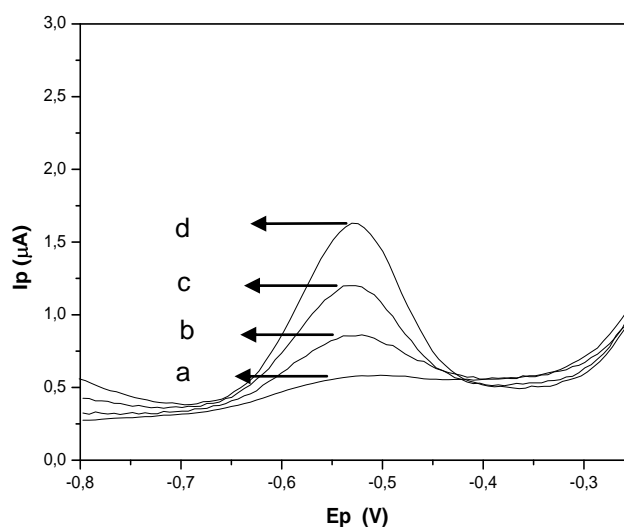


Figura 16. Voltamogramas característicos do Pb (II) em 2 mL da microemulsão (890 μL de HNO_3 1×10^{-2} mol L^{-1} : 334 μL de biodiesel interlaboratorial: 2,15 mL de propan-1-ol) com 8 mL da mistura eletrolítica (6 mL de HNO_3 1×10^{-2} mol L^{-1} : 10,5 mL de propan-1-ol). Parâmetros: $E_i = -1,2$ V; $E_f = -0,25$ V; $E_{\text{dep}} = -1,2$ V; $t_{\text{dep}} = 60$ s; Freq. = 10 Hz; $v = 60$ mV s^{-1} . [Pb(II)]: (a) Amostra; (b) $2,5 \times 10^{-9}$ mol L^{-1} ; (c) $5,0 \times 10^{-9}$ mol L^{-1} ; (d) $7,5 \times 10^{-9}$ mol L^{-1} .

Os voltamogramas obtidos por meio da adição de alíquotas de 25 μL de solução estoque de Pb(II) 1×10^{-6} mol L^{-1} , apresentou uma boa resolução

dos picos do ponto de vista analítico, caracterizados por processos redox próximos do potencial característico do Pb (II).

A Figura 17 representa a curva analítica correspondente à adição padrão referente aos voltamogramas apresentados na Figura 16.

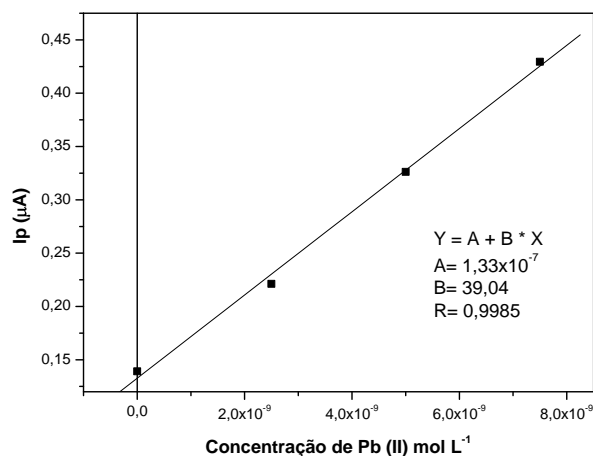


Figura 17. Curva analítica para determinação de Pb (II) na amostra Interlaboratorial. Dados obtidos a partir da Figura 16.

Conforme observado na curva analítica, os resultados obtidos apresentam uma boa relação linear entre a concentração e a corrente de pico. Essa relação é representada pela regressão linear obtendo-se um coeficiente de correlação de 0,9985. A concentração média de Pb (II) encontrada foi de $2,09 \times 10^{-9} \pm 2,73 \times 10^{-10}$ mol L⁻¹, a um intervalo de confiança de 95% para n= 3 replicatas, calculada pela razão entre o coeficiente linear e o angular, e subtraindo do valor da concentração do branco. O valor do coeficiente angular, ou seja, a inclinação da reta foi de 39,04 μA/ mol L⁻¹.

4.6.2 Amostra de Biodiesel de Babaçu

Na Figura 18, são mostrados os voltamogramas obtidos na determinação de Pb (II) na amostra microemulsionada de biodiesel de babaçu.

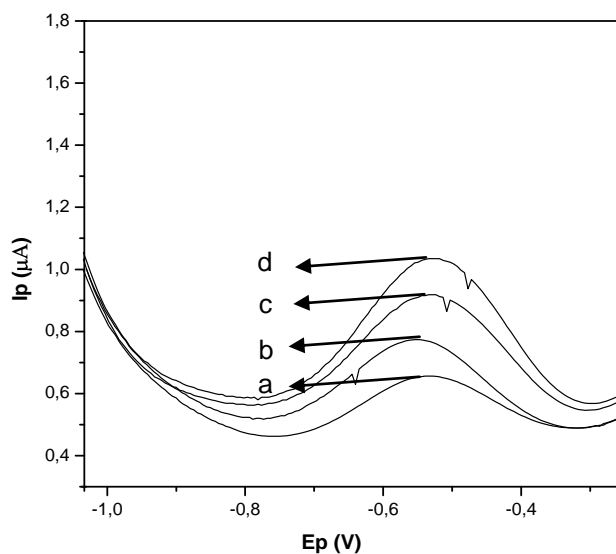


Figura 18. Voltamogramas característicos do Pb (II) em 2 mL da microemulsão (890 μL de HNO_3 $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$: 334 μL de biodiesel de babaçu: 2,15 mL de propan-1-ol) com 8 mL da mistura eletrolítica (6 mL de HNO_3 $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$: 10,5 mL de propan-1-ol). Parâmetros: $E_i = -1,2$; $E_f = -0,25 \text{ V}$; $E_{\text{dep}} = -1,2 \text{ V}$; $t_{\text{dep}} = 60 \text{ s}$; Freq. = 10 Hz; $v = 60 \text{ mV s}^{-1}$. [Pb(II)]: (a) Amostra; (b) $2,5 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$; (c) $5,0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$; (d) $7,5 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$.

A análise de Pb (II) nesta amostra, apresentou uma boa relação entre as concentrações adicionadas e as correntes de pico havendo um crescimento proporcional que pode ser observado na Figura 18.

Na Figura 19, é apresentado a relação linear entre as concentrações de Pb (II) adicionadas e as correntes em cada medida obtida a partir dos voltamogramas da Figura 18.

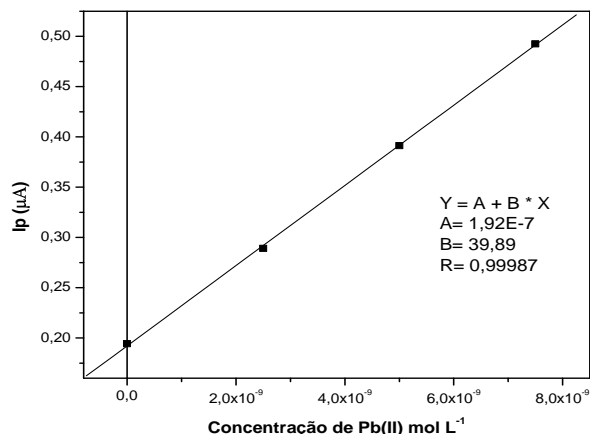


Figura 19. Curva analítica da determinação de Pb (II) na amostra de babaçu. Dados obtidos a partir da Figura 18.

Na Figura 19, observa-se a relação entre as concentrações e as correntes de pico através da regressão linear com coeficiente de correlação de 0,99987. A concentração média de Pb (II) encontrada foi de $3,35 \times 10^{-9} \pm 3,3 \times 10^{-10}$ mol L⁻¹, a um intervalo de confiança de 95% para n= 3 medidas, calculada pela razão entre o coeficiente linear e o angular, subtraindo o valor da concentração do branco. O valor do coeficiente angular foi de 39,89 μA/ mol L⁻¹.

Não foi possível detectar o analito na amostra microemulsionada de biodiesel de soja, pois a sua concentração estava abaixo do limite de detecção da técnica.

4.7 Validação do Método Eletroanalítico para Determinação Pb (II) em Amostras microemulsionadas de Biodiesel.

A metodologia proposta foi validada pelas seguintes ferramentas estatísticas: repetitividade, precisão (coeficiente de variação), exatidão, sensibilidade (LD, LQ e coeficiente angular) e linearidade.

A exatidão foi avaliada somente pelo teste de recuperação das amostras, pois as mesmas foram analisadas sem um tratamento prévio, apenas o uso de microemulsão e quando se trabalha com técnicas voltamétricas, se determina apenas os íons em solução, ao contrário das técnicas de espectrometria que quantificam a concentração do metal total devido à atomização durante a análise. Por isso, não é viável comparar os resultados obtidos com outra técnica padrão, além disso, não foi utilizado material certificado conforme descrito anteriormente no item procedimentos e medidas experimentais.

4.7.1 Precisão

A precisão foi estudada através da repetitividade das análises a partir de medidas consecutivas em triplicatas, referente a cada adição, em que os valores usados para avaliar a precisão, foram os valores da corrente de pico, calculando o desvio padrão e o coeficiente de variação, conforme descrito nas Tabelas 5 e 6.

Tabela 5. Estudo de repetitividade entre as correntes obtidas a partir de cada medida de Pb (II) na amostra de biodiesel interlaboratorial microemulsionada.

Amostra Interlaboratorial	*ME sem adição	ME + $2,5 \times 10^{-9}$ mol L ⁻¹ de Pb(II)	ME + $5,0 \times 10^{-9}$ mol L ⁻¹ de Pb(II)	ME + $7,5 \times 10^{-9}$ mol L ⁻¹ de Pb(II)
**Ip ₁ (μ A)	$1,39 \times 10^{-1}$	$2,21 \times 10^{-1}$	$3,26 \times 10^{-1}$	$4,29 \times 10^{-1}$
Ip ₂ (μ A)	$1,44 \times 10^{-1}$	$2,52 \times 10^{-1}$	$3,55 \times 10^{-1}$	$4,51 \times 10^{-1}$
Ip ₃ (μ A)	$1,32 \times 10^{-1}$	$2,31 \times 10^{-1}$	$3,29 \times 10^{-1}$	$4,25 \times 10^{-1}$
\bar{x}	$1,38 \times 10^{-1}$	$2,35 \times 10^{-1}$	$3,36 \times 10^{-1}$	$4,35 \times 10^{-1}$
S	$6,04 \times 10^{-3}$	$1,58 \times 10^{-2}$	$1,62 \times 10^{-2}$	$1,4 \times 10^{-2}$
CV (%)	4,38	0,67	4,82	3,22
$\mu(95\%)$	$1,38 \times 10^{-1} \pm 1,50 \times 10^{-2}$	$2,35 \times 10^{-1} \pm 3,92 \times 10^{-2}$	$3,36 \times 10^{-1} \pm 4,02 \times 10^{-2}$	$4,35 \times 10^{-1} \pm 3,47 \times 10^{-2}$

*Microemulsão; **corrente de pico.

De acordo com os dados descritos na Tabela 5, observa-se uma boa precisão entre os resultados obtidos na determinação de Pb(II) na amostra interlaboratorial, com valores de CV entre 0,67% e 4,82% que segundo MENDHAM *et al*, 2000, valores estes aceitáveis e satisfatórios do ponto de vista analítico, uma vez que estão abaixo de 25% que é um erro considerado aceitável tratando-se de análise a nível de traços.

Tabela 6. Estudo de repetitividade entre as correntes obtidas a partir de cada medida de Pb (II) na amostra de biodiesel de babaçu microemulsionada.

Amostra de Babaçu	*ME sem adição	ME + $2,5 \times 10^{-9}$ mol L ⁻¹ de Pb(II)	ME + $5,0 \times 10^{-9}$ mol L ⁻¹ de Pb(II)	ME + $7,5 \times 10^{-9}$ mol L ⁻¹ de Pb(II)
**Ip ₁ (μA)	$1,94 \times 10^{-1}$	$2,89 \times 10^{-1}$	$3,91 \times 10^{-1}$	$4,93 \times 10^{-1}$
Ip ₂ (μA)	$1,95 \times 10^{-1}$	$2,85 \times 10^{-1}$	$3,96 \times 10^{-1}$	$4,92 \times 10^{-1}$
Ip ₃ (μA)	$1,91 \times 10^{-1}$	$2,84 \times 10^{-1}$	$3,97 \times 10^{-1}$	$4,96 \times 10^{-1}$
\bar{x}	$1,93 \times 10^{-1}$	$2,86 \times 10^{-1}$	$3,95 \times 10^{-1}$	$4,94 \times 10^{-1}$
S	$2,12 \times 10^{-3}$	$2,65 \times 10^{-3}$	$3,24 \times 10^{-3}$	$2,12 \times 10^{-3}$
CV (%)	1,1	0,93	0,82	0,43
μ(95%)	$1,93 \times 10^{-1} \pm 5,26 \times 10^{-3}$	$2,86 \times 10^{-1} \pm 6,58 \times 10^{-3}$	$3,95 \times 10^{-1} \pm 8,04 \times 10^{-3}$	$4,94 \times 10^{-1} \pm 5,3 \times 10^{-3}$

* microemulsão; **corrente de pico

Assim como os resultados da análise da amostra interlaboratorial, os obtidos na amostra de babaçu na determinação de Pb (II) foram satisfatórios, pois apresentaram CV entre 0,43% e 1,1% que estão acordados com o limite aceitável descrito na literatura. Portanto, as medidas foram precisas, já que os valores ficaram próximos entre si.

4.7.2 Limite de Detecção e Limite de Quantificação

Além da precisão entre as correntes, foram estudados os limites de detecção e quantificação que determinou a sensibilidade da técnica a níveis de concentração na ordem de 10^{-9} mol L⁻¹. Os limites de detecção (LD) e

quantificação (LQ) foram calculados a partir do desvio padrão e o coeficiente angular da curva analítica do branco obtida através de 5 medições. O valor obtido para o LD foi de $2,96 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ e para o LQ foi de $9,88 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$.

Na Tabela 7, são apresentados os resultados obtidos dos parâmetros de mérito na determinação de Pb (II) em microemulsões de biodiesel pela voltametria de redissolução anódica no modo onda quadrada.

Tabela 7. Parâmetros de mérito obtidos a partir da determinação de Pb (II) em amostra de biodiesel pela SWV.

Parâmetros	Amostra	Amostra de	Amostra de
	Interlaboratorial	Babaçu	Biodiesel de Soja
		<i>[Pb] (mol L⁻¹)</i>	
Equação da reta	$Y = 1,33 \times 10^{-7} + 39,04X$	$Y = 1,92 \times 10^{-7} + 39,89X$	-
Medição 1	$2,03 \times 10^{-9}$	$3,44 \times 10^{-9}$	*ND
Medição 2	$2,22 \times 10^{-9}$	$3,42 \times 10^{-9}$	ND
Medição 3	$2,02 \times 10^{-9}$	$3,20 \times 10^{-9}$	ND
\bar{x}	$2,09 \times 10^{-9}$	$3,35 \times 10^{-9}$	-
s	$1,1 \times 10^{-10}$	$1,33 \times 10^{-10}$	-
CV (%)	5,26	3,97	-
LD		$2,96 \times 10^{-10}$	
LQ		$9,88 \times 10^{-10}$	
Coeficiente angular ($\mu\text{A/ mol L}^{-1}$)	39,04	39,89	-
Coeficiente de correlação	0,9985	0,9998	-
μ (95%)	$2,09 \times 10^{-9} \pm 2,73 \times 10^{-10}$	$3,35 \times 10^{-9} \pm 3,30 \times 10^{-10}$	-

*Não Detectado.

Conforme apresentado na Tabela 7, os resultados obtidos foram satisfatórios do ponto de vista analítico, pois a precisão avaliada entre os resultados apresentou coeficientes de variação (CV) de 5,26% e 3,97% para as

amostras de biodiesel microemulsionadas feitas em triplicata. Portanto, os valores obtidos na Tabela 7 confirmam que a metodologia proposta é adequada, sensível e precisa.

4.7.3 Teste de Recuperação

Para avaliar a exatidão do método, foi feito o teste de adição e recuperação nas amostras microemulsionadas de biodiesel. Na Tabela 8, são mostrados a concentração adicionada e a concentração obtida (mol L^{-1}) para Pb (II) no teste de recuperação. A porcentagem de recuperação também é dada nesta tabela.

Tabela 8. Concentração adicionada e concentração obtida (mol L^{-1}) para Pb (II) na amostra de biodiesel e porcentagem de recuperação.

<i>Amostras</i>	<i>Valor adicionado</i> <i>(mol L⁻¹)</i>	<i>Valor encontrado</i> <i>(mol L⁻¹)</i>	<i>Recuperação</i> <i>(%)</i>
Biodiesel Interlaboratorial	$2,5 \times 10^{-9}$	$2,2 \times 10^{-9}$	88
Biodiesel de Babaçu	$2,5 \times 10^{-9}$	$2,73 \times 10^{-9}$	109,4

Os resultados obtidos de 88% e 109,4% de recuperação de Pb (II) nas amostras de biodiesel demonstram recuperações consideradas aceitáveis, levando em conta que a maioria dos procedimentos analíticos de validação adota como aceitável a faixa entre 80 a 120% de recuperação.

5 CONCLUSÃO

Os resultados confirmaram a viabilidade de detectar o íon Pb (II) pela metodologia proposta nesse trabalho. Além disso, o preparo da amostra por meio de microemulsão mostrou-se eficiente devido à solubilização da amostra sem que esta passasse por outro tratamento longo, como a digestão, evitando maior contaminação e ganhando tempo nas análises.

O estudo de otimização do procedimento aplicado para determinação do Pb (II) em amostras de biodiesel (B100) microemulsionadas mostrou-se satisfatório, pois as condições otimizadas apresentaram uma boa resposta eletroanalítica pela técnica voltametria de redissolução anódica no modo onda quadrada.

Outro aspecto importante foi a resposta do filme de bismuto em relação à sensibilidade ao analito, pois houve uma boa repetitividade entre as correntes de cada medida, feita em triplicata, além da durabilidade durante as análises.

Os resultados obtidos mostraram que a metodologia usada é adequada para análise de Pb (II) a níveis de traço na ordem de 10^{-9} mol L⁻¹ em amostras de biodiesel, confirmado pelos valores de LD e LQ obtidos de $2,96 \times 10^{-10}$ mol L⁻¹ e $9,88 \times 10^{-10}$ mol L⁻¹ respectivamente.

Os estudos de interferentes mostraram que os íons metálicos Zn (II) e Cd (II) interferem no sinal analítico de Pb (II) em amostras microemulsionadas de biodiesel em até 85% e 75%, respectivamente, isto quando as concentrações desses íons estão aproximadamente 10 vezes maior que a do analito.

As concentrações médias obtidas nas amostras de biodiesel microemulsionadas foram de $2,09 \times 10^{-9} \pm 2,73 \times 10^{-10}$ mol L⁻¹, para a interlaboratorial, e $3,35 \times 10^{-9} \pm 3,30 \times 10^{-10}$, para a de babaçu, a um intervalo de confiança de 95%. Já para a amostra microemulsionada de soja não foi possível determinar o analito, pois sua concentração provavelmente está abaixo do limite de detecção da técnica.

Os parâmetros de mérito mostraram que a metodologia é precisa e sensível, já que os coeficientes de variação, tanto para análises de repetitividade entre as correntes de cada medida de 0,64%-4,82%, para

amostra de biodiesel interlaboratorial, e de 0,43% - 1,1%, para amostra de biodiesel de babaçu, quanto das análises de concentração das amostras 5,26%, para biodiesel interlaboratorial e, 3,97%, para o biodiesel de babaçu, apresentaram valores abaixo do limite descrito pela literatura, além de bons coeficientes de correlação, obtidos a partir das curvas analíticas apresentando valores de 0,9985 e 0,9998, para as amostras interlaboratorial e babaçu, respectivamente e assim, indicando a relação linear entre as concentrações e as correntes medidas.

As recuperações de 88% e 109,4% mostram que os resultados são confiáveis. Portanto, o procedimento avaliado pode ser usado como alternativa na determinação de Pb(II) em amostra de biodiesel diminuindo a contaminação durante as análises tanto da amostra, devido ao tratamento utilizado, quanto a contaminação do meio ambiente, pelo tipo de filme usado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBANO, F. de M.; RAYA-RODRIGUES, M. T. **Validação e garantia da qualidade de ensaios laboratoriais**. Porto Alegre: Rede Metrológica RS, 2009. p. 136.

ALEIXO, Luiz Manoel. **Voltametria: Conceitos e Técnicas**. Chemkeys. Universidade estadual de Campinas, Instituto de Química, CP 6154, 13084 – 862, 2003. Campinas, São Paulo- Brasil.

AMAI, R. S.; GARCIA E. E., Direct analysis of biodiesel microemulsions using an inductively coupled plasma mass spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 96, n. 1, p. 146-150, 2010.

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis. Resolução nº 42, de 13 de setembro de 2004. Regulamento Técnico nº 04/2004. Brasília: Diário Oficial da União, n. 236.

AUCÉLIO, R. Q.; CURTIUS, A. J., Evaluation of electrothermal atomic absorption spectrometry for trace determination of Sb, As and Se in gasoline and kerosene using microemulsion sample introduction and two approaches for chemical modification, **J. Anal. At. Spectrom**, v. 17, n. 3, p. 242-247, 2002.

BRASIL. Decreto-lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. **Introdução do Biodiesel na Matriz Energética Brasileira**. Presidência da República Casa Civil Subchefia para Assuntos Jurídicos. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm>. Acesso em: 23 de mar. 2001.

CAO, L.; JIA, J.; WANG, Z. Sensitive determination of Cd and Pb by differential pulse stripping voltammetry with in situ bismuth-modified zeolite doped carbon paste electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 5, p. 2177–2182, 2008.

CAPESTRINI, I.; BRAGA, O. C. DE; VIEIRA, I. C.; ISPINELLI, A. Application of bismuth-film electrode for cathodic electroanalytical determination of sulfadiazine. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 17, p. 4970–4975, 2010.

CARDOSO, C. E.; PACHECO, W. F.; SARUBI, R.; FARIAS, P. A.; AUCÉLIO, R. Q. Voltammetric Determination of Copper and Lead in Gasoline Using Sample Preparation as Microemulsions. **Analytical Sciences**, v. 23, n. 9, p. 1065, 2007.

CHAVES, E. S. 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, 2008.

DANIELSSON, I.; LINDMAN, B. The definition of microemulsion. **Colloids Surf.**, v. 3, n. 4, p. 391-392, 1981.

ECONOMOU, A. Bismuth-film electrodes: recent developments and potentialities for electroanalysis. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 24, n. 4, p. 334-340, 2005.

FORMARIZ, T. P.; URBAN, M. C. C.; JÚNIOR, A. A. DA. S.; GREMIÃO, M. P. D.; OLIVEIRA, A. G. DE. Microemulsão e Fases Líquidas Cristalinas como Sistemas de Liberação de Fármacos. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 41, n. 3, p. 301- 313, 2005.

FRAZÃO, E. V. P. **Determinação Simultânea De Metais Em Biodiesel (B100), Por Voltametria De Redissolução Anódica Usando Eletrodo De Filme De Mercúrio Em Meio Alcolóico**. 2009. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2010.

FRENA, M.; CASPETRINI, I.; BRAGA, O. C. de; ISPINELLI, A. In situ bismuth-film electrode for square-wave anodic stripping voltammetric determination of tin in biodiesel. **Electrochimica Acta.**, v. 56, n. 12, p. 4678-4684, 2011.

GUIMARÃES, M. B. **Determinação de Cádmi e Chumbo em Biodiesel por Voltametria de Pulso Diferencial e de Redissolução Anódica usando Eletrodo de Filme de Bismuto em Meio Etanólico**. 2011. Dissertação (Mestrado em Química Analítica)- Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2011.

HUANG, S. J.; JIANG S. J. Determination of Zn, Cd and Pb in vegetable oil by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. **J. Anal. Atom. Spectrom.**, v. 16, n. 6, p. 664-668, 2001.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL- INMETRO. **Orientações Sobre Validação De Métodos De Ensaio Químicos**. [S.I.], 2003.

KEFALA, G.; ECONOMOU, A.; VOULGAROPOULOS, A.; SOFONIOU, M. A study of bismuth-film electrodes for the detection of trace metals by anodic stripping voltammetry and their application to the determination of Pb and Zn in tapwater and human hair. **Talanta**, v. 61, n. 5, p. 603- 610, 2003.

LOBO, F. A. **Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de Cd, Cu, Ni e Pb em biodiesel por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite**. 2009. Tese (Doutorado em Química)- Universidade Estadual Paulista Júlio Mesquita Filho, Araraquara, 2009.

LOBO, F. A. GOVEIA, D.; OLIVEIRA, A. P. de; PEREIRA-FILHO, E. R.; FRACETO, L. F.; DIAS-FILHO, N. L.; ROSA, A. H. Comparison of the univariate and multivariate methods in the optimization of experimental conditions for determining Pb, Cu, Ni and Cd in biodiesel by GFAAS. **Fuel**, v. 88, n. 10, p. 1907- 1914, 2009.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L.C. Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos. **Quim. Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

LOWINSOHN, D.; BERTOTTI, M. Sensores Eletroquímicos: Considerações sobre Mecanismos de Funcionamento e Aplicações no Monitoramento de Espécies Químicas em Ambientes Microscópicos. **Quim. Nova**, v. 29, n. 6, p. 1318-1325, 2006.

MARTINIANO, L. de C. **Validação de um Método para Determinação de Metais em Microemulsões de Combustíveis por Voltametria de Redissolução**. 2009. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. **Análise Química Quantitativa**. VOGEL. 6ª ed. Londres: LTC, 2000.

MENDONÇA, C. R. B.; BICA, C. I. D.; PIATNICKI, C. M. S. Water in Soybean Oil Microemulsions as Medium for Electrochemical Measurements. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 14, n. 4, p. 628-636, 2003.

MIGUEL, E. M. **Determinação de Chumbo em Querosene e Óleo Lubrificante por Voltametria de Redissolução Anódica usando Eletrodo de Filme de Bismuto e Amostra Preparada em Meio Microemulsionado**. 2008. Dissertação (Mestrado em Química) – PUC, Rio de Janeiro, 2008.

MIGUEL, E. M.; DA CUNHA, A. L. M. C.; PACHECO, W. F.; FARIAS, P. A. M.; AUCÉLIO, R. Q. Bismuth Film Stripping Voltammetry for the Determination of Lead in Kerosene: A Metrological Study. **Electroanalysis**, v. 22, n. 13, p. 1505–1510, 2010.

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.

MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C. A cinética do chumbo no organismo humano e sua importância para a saúde. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 9, n. 1, p. 167-181, 2004.

MUÑOZ, R. A. A.; **Desenvolvimento de métodos eletroanalíticos (análise por redissolução e eletroforese capilar para determinação de metais e ânions e combustíveis e derivados de petróleo**. 2006. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

OLIVEIRA, A. G.; SCARPA, M. V.; CORREA, M. A.; CERA, L. F. R.; FORMARIZ, T. P. Microemulsões: Estrutura E Aplicações Como Sistema De Liberação De Fármacos. **Quim. Nova**, v. 27, n. 1, p. 131-138, 2004.

PAUL, B. K.; MOULIK, S. P. Uses and Applications of Microemulsions. **Cuffent Sci.**,v. 80, n. 8, p. 990-101, 2001.

SERVIÇO BRASILEIRO DE APOIO ÀS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS-SEBRAE, **Biodiesel**. [S.l.: s.n.]. Disponível em:< <http://www.biodiesel.gov.br>>. Acesso em 23 de mar. de 2011.

SILVA, A. de S.; ALVES, M. C. C. **Como Iniciar A Validação De Métodos Analíticos**. Congresso e Feira da Qualidade em Metrologia Rede Metrológica do Estado de São Paulo – REMESP, São Paulo, 2006.

SILVA, J. S. A.; CHAVES, E. S.; SANTOS, E. J. dos; SAINT'PIERRE, T. D.; FRESCURA, V. L. A; CURTIUS, A. J. Calibration Techniques and Modifiers for the Determination of Cd, Pb and TI in Biodiesel as Microemulsion by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 21, n. 4, p. 620-626, 2010.

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

SKOOG, D. A.; LEARY, J. J.; **Principles of Instrumental Analysis**, Saunders College Publishing: USA, 1992.

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

SOUZA, D. de; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de Onda Quadrada. Primeira Parte: Aspectos Teóricos. **Quim. Nova**, v. 26, n. 1, 81-89, 2003.

TAGLIABUE, S.; GASPAROLI, A.; DELLA BELLA, L.; BONDIOLI, P. Influence of metal contamination on biodiesel thermo-oxidation stability. **Riv. Ital. Sostanze Grasse**, v. 82, n. 2, p. 93-96, 2005.

WANG, J.; LU, J., Bismuth film electrodes for adsorptive stripping voltammetry of trace nickel. **Electrochemistry Communications**, v. 2, n. 2, p. 390–393, 2000.