



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL

Carlos Anderson Frazão Conceição

**FORMULAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MICROEMULSÕES PARA
PRÉ-TRATAMENTO DE BODIESEL EM MEDIDAS
ELETROANALÍTICAS**

São Luís

2016

Carlos Anderson Frazão Conceição

**FORMULAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MICROEMULSÕES PARA
PRÉ-TRATAMENTO DE BIODIESEL EM MEDIDAS
ELETROANALÍTICAS**

Monografia apresentada ao Curso de Química Industrial da Universidade Federal do Maranhão – UFMA, para obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Aldalea L. Brandes Marques

Coorientadora: Prof^a Dr^a. Maira Silva Ferreira

São Luís

2016

Frazão Conceição, Carlos Anderson.

Formulação e Caracterização de microemulsões para Pré-tratamento de Biodiesel em Medidas Eletroanalíticas /

Carlos Anderson Frazão Conceição. - 2016.

66 f.

Coorientador(a): Maira Silva Ferreira.

Orientador(a): Aldaléa Lopes Brandes Marques.

Monografia (Graduação) - Curso de Química Industrial, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2016.

1. Biodiesel. 2. Eletroanalítica. 3. Microemulsão.

I. Brandes Marques, Aldaléa Lopes. II. Ferreira, Maira Silva. III. Título.

Carlos Anderson Frazão Conceição

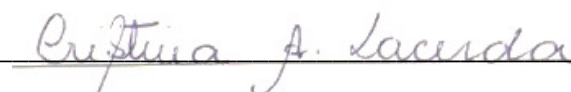
**FORMULAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MICROEMULSÃO PARA
BIODIESEL EM MEDIDAS ELETROANALÍTICAS**

Monografia apresentada ao Curso de Química Industrial da Universidade Federal do Maranhão – UFMA, para obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

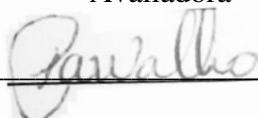
Aprovado em 02 / 09 / 2016



Prof. Dr^a. Aldaléa Lopes Brandes Marques - DETEQI
Orientadora



Prof^a Dr^a. Cristina Alves Lacerda - DEQUI
Avaliadora



Prof^a Msc. Paulina Andréa Viana de Carvalho - UFMA
Avaliadora



Prof^o Dr^o Alejandro Eusebio Rojas Nuñez - UFMA
Colaborador

São Luís

2016

A minhas Avós “Maria Frazão e Inalda Medeiros (in memorian)”, que me ofereceram educação, carinho, amor e compreensão. Meus exemplos de força, caráter, respeito e humildade.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

A professora Jethânia Glasses C. Furtado, a quem tenho enorme admiração e respeito, que me confiou à indicação para integrar como aluno de pesquisa no LPQA/UFMA. Agradecer por confiar e acreditar em minha capacidade, seus ensinamentos serão carregados por toda minha vida profissional e pessoal.

Ao LPQA/NEPE especial ao professor Edmar P. Marques, pela oportunidade de abrir as portas de seu Grupo de pesquisa e por compartilhar seus conhecimentos e contribuir para minha formação acadêmica.

A Professora Aldaléa Lopes Brandes Marques, pela oportunidade única de ter sido seu aluno e ter iniciado meus passos como pesquisador e profissional. Por suas orientações e conselhos de mãe.

A professora Maira Silva Ferreira que se dispôs a me orientar e passar seus ensinamentos, que certamente foi componente indispensável em minha formação acadêmica.

A professora Raquel Fernandes, que me auxiliou, orientou e agradeço por ter passado pela minha vida, pessoa que tenho grande admiração.

Agradeço a todos os professores da UFMA por minha formação, com destaque especial ao Professor Arão filho (Paizão) sempre acessível e ao Professor Nestor Everton outro que admiro como profissional e como exemplo de pessoa.

A minha mãe biológica Shirley Frazão agradecer por contribuir com minha formação pessoal. Aos todos os meus irmãos e familiares.

As minhas Avós, Maria da Conceição Frazão, Inalda de Medeiros de Azevedo, por sempre acreditar em meu potencial, por seus incentivos e amor incondicional, agradecer por fazer de mim a pessoa que sou hoje, nem sempre podendo me oferecer tudo que eu queria, mas sempre me ofertando tudo o que precisava: amor, carinho, educação e respeito. Elas, hoje e sempre serão meus espelhos e razão para existir.

A meus amigos, por sempre me ouvir, aconselhar e orientar. Em especial a Sakae Yotsmoto Neto (Saka) por seu companheirismo, amizade e orientação SEMPRE, seu auxílio foi fundamental. A Natalliane Lima (Naty) que é uma amiga (conselheira) que sem sombra de dúvidas uma amizade que levarei por toda a vida. A Paulina A. V. Carvalho, essa pessoa só tenho a agradecer, sempre dedicada a ensinar, ouvir e ajudar, és uma benção em minha vida, exercendo sempre um papel de uma irmã com instinto de mãe. A Jacyara Castelo (Jacy) por ser essa pessoa singular na minha vida, sua sinceridade indescritível, certamente foi e é de muita importância (mesmo às vezes tendo a vontade de lhe dar uns cascudos) uma companhia que esteve presente em quase todos os dias durante essa jornada. Sem esquecer alguns nomes, que sem eles também essa etapa da minha vida seria mais difícil, Aleff Castro (menino feio), Karén Lima a Dáffne K. Costa, Helmara Diniz,

Leila Maria (Professora e amiga que amo, tem respeito e vejo como uma mãe) ao Thulio Pereira...não podendo deixar de lado Nills do Nascimento sempre disposto ajudar, nas dezenas de vezes que virou a madrugada formatando meu computador.

A todos que direta e indiretamente fizeram parte e contribuíram por mais essa Conquista

...Meus sinceros agradecimentos!

“Embora ninguém possa voltar atrás e fazer um novo começo, qualquer um pode começar agora e fazer um novo fim.”

(Francisco Cândido Xavier)

RESUMO

O presente trabalho visa desenvolver e caracterizar microemulsões a base de biodiesel de babaçu puro (BMB-100) utilizando três diferentes surfactantes (Brometo de cetiltrimetil amônio - CTAB); (Dodecil sulfato de sódio – SDS); (polyethyleneglycol p-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenylether – Triton™-X100) e etanol como cotensoativo. Um estudo comparativo do comportamento eletroquímico do BMB-100 e dos sistemas microemulsionados foi realizado, utilizando a técnica espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). A viabilidade das medidas eletroanalíticas em amostras de biodiesel microemulsionadas para determinação de íons metálicos foi estudada com a aplicação das técnicas voltamétricas de redissolução. Os íons metálicos Cd^{2+} e Ca^{2+} foram estudados pela técnica de Voltametria de Redissolução Anódica (VRA). Para o íon Cd^{2+} as medidas foram realizadas no modo de varredura onda quadrada (VOQ) e diagramas pseudoternários foram construídos e caracterizados com o intuito de escolher um ponto de interseção, entre todos os diagramas, que garantisse a estabilização e melhor resposta eletroanalítica. A razão escolhida foi 70% da razão C/T (Etanol/Triton™) 2:1, 20% de biodiesel metílico de babaçu puro (BMB-100) e 10% de solução aquosa de HNO_3 . As medidas voltamétricas referentes ao íon Cd^{2+} foram realizadas após a otimização dos parâmetros instrumentais que apresentaram resultados satisfatórios, em termos de linearidade (coeficiente de correlação da curva analítica igual a 0,9998), precisão (2,35%) e exatidão (recuperação de 97%). O mesmo estudo e medidas eletroanalíticas similares foram também otimizadas para a determinação de Ca^{2+} , utilizando SDS como surfactante pela técnica de voltametria de Redissolução Catódica (VRC). O método mostrou também boa linearidade (coeficiente de correlação de 0,99912), precisão (DPR 0,07%) e exatidão (recuperação de 103,3%). Os métodos foram aplicados em amostras reais apresentando para Cd^{2+} e Ca^{2+} , concentrações de $8,4 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ e $7,9 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. Os bons resultados obtidos indicam a viabilidade do uso de microemulsões na determinação voltamétrica de íons metálicos em biodiesel.

Palavras Chave:

Microemulsão; Biodiesel; Eletroanalítica.

ABSTRACT

This work aims to develop and characterize microemulsions biodiesel basis of pure babassu (BMB-100) using three different surfactants (cetyltrimethyl ammonium bromide - CTAB); (Sodium dodecyl sulfate - SDS); (Polyethyleneglycol p- (1,1,3,3-tetramethylbutyl) -phenylether - Triton -X100 TM) and ethanol as a cosurfactant. Comparative a study of the electrochemical behavior of BMB-100 and microemulsion systems was performed using the technique electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The viability of electroanalytical measurements in microemulsion biodiesel samples for determination of metal ions was studied with the application of voltammetric of stripping techniques. The metal ions Cd²⁺ and Ca²⁺ were studied by voltammetry technique of anodic stripping voltammetry (VRA). For the ion Cd²⁺ measurements were performed in the square wave scan mode (VOQ) and diagrams pseudoternários were built and characterized in order to choose an intersection point between all diagrams, which guarantee the stability and better electroanalytical response. The chosen ratio was 70% of the ratio T/C (ethanol / Triton TM) 2: 1 20% methyl babassu pure biodiesel (BMB-100) and 10% aqueous HNO₃. The voltammetric measurements for the Cd²⁺ ion were performed after optimization of instrumental parameters showed satisfactory results in terms of linearity (correlation coefficient of analytical curve of 0,9998), accuracy (2.35%) and accuracy (recovery 97%). The same study similar electroanalytical measurements were also optimized for the measurement of Ca²⁺, using SDS as surfactant by stripping voltammetry technique Cathodic (VRC). The method also showed good linearity (0.99912 correlation coefficient), precision (RSD 0.07%) and accuracy (103.3% recovery). The methods were applied to real samples presented to Cd²⁺ and Ca²⁺ concentrations of 8.4 x 10⁻⁷ mol L⁻¹ and 7.9 x 10⁻⁹mol L⁻¹, respectively. The good results obtained clearly indicate the feasibility of using microemulsions in voltammetric determination of metal ions into biodiesel.

Keywords: *microemulsion; Biodiesel; Electroanalytical*

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Tipos de microemulsão: (a) microemulsão água em óleo – A/O; (b) microemulsão óleo em água - O/A; (c) Bicontínua. Tipos de microemulsão: (a) microemulsão água em óleo – A/O; (b) microemulsão óleo em água - O/A; (c) Bicontínua. ----- 5
- Figura 2. Classificação de Winsor para as microemulsões ----- 6
- Figura 3. (1) Diagrama de fases do sistema água, biodiesel de babaçu metílico, Triton® X-100, CTAB e SDS e etanol como cosurfactante. (2) ilustração da célula eletroquímica, com capacidade para 0,5 mL, contendo 2 eletrodos de platina (1,2 x 0,4 cm). -----19
- Figura 4. Ilustração da Célula eletroquímica e eletrodos utilizados na análise por voltametria. (1) ilustração do eletrodo de trabalho Ag/AgCl; (2) eletrodo de trabalho compósito de grafite poliuretana modificado SBA-15 (GPUSBA) e (3) eletrodo auxiliar de fio de Platina. -----20
- Figura 5. Diagramas de fases pseudoternário constituídos de água, Triton X-100™ BMB-100 para etanol com C/T= (a) 2,0; (b) 1,5; (c) 1,0; (d) 0,5 e (e) 0,25. Amostras de microemulsão (○), amostras bifásicas (◐) e trifásicas (◑). -----23
- Figura 6. Diagramas de fases pseudoternários constituídos de água, BBM-100 em diferentes razões C/T para isopropanol/Triton (a-e). Região de microemulsão (○), região bifásica (◐) e região trifásica (◑). -----24
- Figura 7. Diagramas de fases pseudoternários constituídos de água, BBM-100 em diferentes razões C/T para n-butanol/Triton (a-e). Região de microemulsão (○), região bifásica (◐) e região trifásica (◑). -----25
- Figura 8. Diagramas de fases pseudoternários constituídos de água, BBM-100 em duas razões C/T para isopropanol/CTAB (a-b). Região de microemulsão (○), região bifásica (◐) e região trifásica (◑). -----26
- Figura 9. Diagramas de fases pseudoternários constituídos de água, BBM-100 em duas razões C/T para n-butanol/CTAB (a-b). Região de microemulsão (○), região bifásica (◐) e região trifásica (◑). -----26
- Figura 10. Diagramas de fases pseudoternário constituídos de água, CTAB, BMB-100 para etanol com C/T= (a) 2,0; (b) 3,0. Amostras de microemulsão (○), amostras bifásicas (◐) e trifásicas (◑). -----26
- Figura 11. Localização da amostra de microemulsão no diagrama de fase pseudoternário.--29
- Figura 12. Ilustração do teste de viabilidade de adição e em microemulsão. -----30
- Figura 13. (a) Diagrama de Nyquist: resposta elétrica por EIE para BMB-100 e SME a base de BMB-100 (b) diagrama de Bode. -----31
- Figura 14. Resposta Voltamétrica para determinação de Cd²⁺ em microemulsão de biodiesel sem adição de Cd²⁺ por SWV. Parâmetros: Edep= -0,9 V; tdep= 120 s; v= 100 mV s⁻¹. As mesmas condições da amostra para a adição de 2,0 x10⁻² mol L⁻¹ de Cd²⁺. -----33

Figura 15. Curva referente ao estudo do potencial de deposição para o íon Cd^{2+} . Dados obtidos a partir da resposta voltamétrica (SWV) em 10 mL da microemulsão. Edep= -1,2 V; -1,1 V; -1,0 V; -0,9 V; -0,8 V; -0,7 V; Freq.= 60 Hz; tdep= 120s; $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$ -----34

Figura 16. Curva referente à análise das velocidades de varredura para o íon metálico Cd(II) . Dados obtidos a partir da resposta voltamétrica (SWV) em 10 mL da microemulsão. Edep= -0,9 V; $v=10, 20, 40, 60, 80$ e 100 mV s^{-1} ; Freq.= 60 Hz; tdep= 120 s. -----35

Figura 17. Curva referente à análise do tempo de deposição, para o íon metálico Cd^{2+} . Dados obtidos a partir da resposta voltamétrica (SWV) em 10 mL da microemulsão. Edep= -0,9 V; $v= 40 \text{ mV s}^{-1}$; Freq.= 10 Hz; tdep= 20, 40, 60, 80, 100, 120 s. -----36

Figura 18. Curva referente à análise do Potencial de Escada, para o íon metálico Cd^{2+} . Dados obtidos a partir da resposta voltamétrica (SWV) em 10 mL da microemulsão. Edep= -0,9 V; $v= 40 \text{ mV s}^{-1}$; Freq.= 10 Hz; tdep= 60 s. -----37

Figura 19. Curva referente à avaliação da frequência para o íon Cd^{2+} . Dados obtidos a partir da resposta voltamétrica (SWV) em 10 mL da microemulsão. Edep= -0,9 V; Freq. = 5, 10, 15, 20 e Hz; tdep= 60s; $v= 40 \text{ mV s}^{-1}$ -----38

Figura 20. voltamétrica (SWV) em 10 mL da microemulsão. Edep= -0,9 V; $v=40 \text{ mV s}^{-1}$; Freq.= 10 Hz; Curva referente à análise do Potencial de Escada, para o íon metálico Cd^{2+} . Dados obtidos a partir da resposta tdep= 60 s. -----39

Figura 21. Voltamogramas referentes à análise de Cd^{2+} em amostra de biodiesel de babaçu microemulsionada. [Cd^{2+}]: (A) branco: C/T Etanol/ Triton™ 2:1 e Solução de HNO_3 1%; (B) Amostra microemulsionada BMB-100; (C) $2 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$; (D) $4 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$; (E) $6 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ -----41

Figura 22. Curva analítica da determinação de Cd^{2+} em amostra microemulsionada de biodiesel de Babaçu. Dados obtidos a partir da Figura 22. -----42

Figura 23. Resposta Voltamétrica para os íons Ca^{2+} em amostra microemulsionada de biodiesel de babaçu em condições não otimizadas. -----44

Figura 24. (a) Voltamogramas referentes à análise de Ca^{2+} em amostra de Biodiesel de Babaçu microemulsionada. [Ca^{2+}]: (A) branco: C/T Butanol/ SDS 6:1; (B) Amostra microemulsionada BMB-100; Adições sucessivas (B) – (L) ($20 \mu\text{L}$) $2,5 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$. Eletrodo Referência: Ag/AgCl; Eletrodo de Trabalho: Carbono Vítreo; Eletrodo Auxiliar: Fio de platina. (b) Curva analítica. -----46

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	5
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	4
2.1. Microemulsão	4
2.2. Surfactantes ou Tensoativos	7
2.3. Biodiesel	7
2.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	11
2.5. Voltametria	11
3. OBJETIVOS.....	14
3.1. Geral	14
3.2. Específicos.....	14
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	15
4.1. Síntese do Biodiesel de Babaçu.....	15
4.2. Análise do Biodiesel de Babaçu	15
4.3. Padronização dos Pontos	16
4.4. Determinação das Regiões de Microemulsão.....	16
4.5. Influência dos constituintes sob o volume de microemulsão	17
4.6. Equipamentos, Materiais, Reagentes e Acessórios	17
4.6.1. Reagentes.....	17
4.6.2. Soluções Padrão (metais).....	18
4.6.3. Célula Eletroquímica e Eletrodos.....	18
4.6.3.1. Determinação de Metais por Voltametria.....	20
4.6.4. Teste de viabilidade de adições.....	21
4.6.5. Ajuste de pH.....	21
4.6.6. Limpeza dos materiais.....	21
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	22
5.1. Síntese do Biodiesel	22
5.2. Formulação e Caracterização de Microemulsão de Biodiesel.....	22
5.3. Avaliação da dinâmica do volume de Microemulsão sob seus constituintes..	27

5.4.	Microemulsão de biodiesel como meio para determinação de metais	29
5.5.	Avaliação por espectroscopia por Impedância Eletroquímica	30
5.6.	Ajuste de pH	32
5.7.	Teste preliminar para determinação de Cd^{2+}	32
5.8.	Otimização das Condições Experimentais	33
5.9.	Determinação de Cd^{2+} em amostra microemulsionadas de biodiesel.....	39
5.10.	Teste preliminar para determinação de Ca^{2+}	43
5.11.	Otimização das Condições Experimentais	44
5.12.	Determinação de Ca^{2+} em microemulsão de biodiesel.....	45
6.	CONCLUSÕES.....	48
	REFERÊNCIAS.....	49

1. INTRODUÇÃO

O crescimento da população mundial é acompanhado de um aumento no consumo per capita de energia. Para suprir tal demanda, a humanidade tem utilizado múltiplas fontes de energia com importâncias relativamente diferentes entre países industrializados e em desenvolvimento. Em 1988, por exemplo, 37% da energia consumida em países industrializados eram provenientes do petróleo, 25% do gás, 19% do carvão, 9% da energia nuclear e somente 10% de fontes renováveis como a hídrica e biomassa. Em contraste, em países em desenvolvimento embora o petróleo seja responsável por 33% das fontes de energia, as renováveis como biomassa (22%) e hídrica (7%), respondem por 29% de suas fontes de energia (GOLDEMBERG e VILLANUEVA, 2003).

A maior parte de toda a energia consumida no mundo provém do petróleo, carvão e do gás natural. Entretanto, essas são fontes não renováveis e possuem previsão de esgotamento em um futuro próximo (LIMA *et al*, 2007) além da contínua elevação do preço do barril de petróleo e as questões ambientais associadas à queima de combustíveis fósseis, também têm contribuído para colocar a humanidade frente à necessidade de novas fontes energéticas ou desenvolvimento de novas tecnologia para tornar tal combustível menos agressivo ao meio ambiente (LOBO *et al*, 2009).

Conjuntamente aos projetos e pesquisas de aperfeiçoamento de técnicas ou mesmo o desenvolvimento de novas tecnologias para indústria do petróleo deve-se ressaltar a importância de conciliar o desenvolvimento de combustíveis alternativos, principalmente devido a questões ambientais, econômicas e exigências internacionais de evolução concomitante as fontes de combustível usuais.

Várias políticas governamentais vêm incentivando a presença de biocombustíveis na forma de etanol e biodiesel na matriz energética de diferentes países (MASIERO, 2008). Certamente em uma perspectiva global, a Europa apresenta certo retardo em comparação com os programas que foram implantados no Brasil e nos Estados Unidos (BALLERINI, 2006).

Na atualidade, o potencial do uso do biodiesel como fonte energética “Nova e Renovável” é um dos assuntos mais discutidos no âmbito industrial e acadêmico, embora esse “velho” combustível já seja utilizado em um grande número de países

mesmo enfrentando sérias dificuldades para competir com o diesel de petróleo, o que tem forçado alguns países a estabelecer programas de subsídio ou de uso obrigatório nas misturas com diesel como é o caso do Brasil (DABDOUB E BRONZEL, 2009).

As pesquisas mundiais têm se concentrado no desenvolvimento de novos insumos básicos, para a produção e ou extração de combustíveis, devido principalmente ser preciso um alto investimento tecnológico para extração do petróleo (principal matriz combustível mundial), ou mesmo estudos que possam colocar a biomassa em um papel de destaque, reduzindo principalmente os custos para sua produção que ainda é bastante elevado, (SUAREZ *et al*, 2007). O biodiesel é um exemplo, já em aplicação, do emprego da biomassa para produção de energia (COSTA *et al*, 2014).

Em termos ambientais o biodiesel se destaca expressivamente pela redução da emissão de poluentes. Comparado ao óleo diesel derivado de petróleo, o biodiesel pode reduzir em 78% as emissões de gás carbônico, considerando-se a reabsorção pelas plantas. Além disso, reduz em 16 a 90% as emissões de fumaça e praticamente elimina as emissões de óxido de enxofre. É importante frisar que o biodiesel pode ser usado em qualquer motor de ciclo diesel, com pouca ou nenhuma necessidade de adaptação (LIMA, 2004).

Dentre os países que adotaram o biodiesel como componente obrigatório de sua matriz energética, o Brasil vem, de forma pró-ativa e coerente, realizando o que planejou, sendo um exemplo do alto potencial da realização efetiva da política de Estado (SUAREZ, 2007). Além disso, a sua grande base agrícola e florestal, vasta dimensão territorial, condições climáticas adequadas, são características favoráveis para produção de recursos renováveis em larga escala (RAMOS *et al*, 2009). A principal tecnologia para obtenção de biodiesel no Brasil e no mundo é a transesterificação (ou alcoólise) alcalina homogênea de óleos e gorduras (SUAREZ, 2004).

Sobre os dois combustíveis, quando tratamos do biodiesel é preciso garantir a qualidade do mesmo, ou mesmo é necessário estabelecer padrões de qualidade com o objetivo de fixar teores limites dos contaminantes que não venham prejudicar a

qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho, a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio (LÔBO, 2009).

Muitos metais, como cobre, chumbo, cádmio, vanádio, níquel, alumínio, ferro, cobalto, entre outros, podem estar presentes em várias matrizes da indústria de petróleo, inclusive os biocombustíveis e a gasolina. Em grandes concentrações, estes metais podem afetar o processo e o sistema econômico do combustível. A determinação desses elementos é, portanto, um assunto de grande interesse, tanto pela relevância ambiental por considerar as emissões veiculares, como também por ser uma das fontes mais comuns de metais traços no ambiente. Por outro lado, a reatividade desses elementos está também ligada à qualidade dos combustíveis. Adicionalmente, a presença de metais traços em combustíveis é normalmente indesejável, pelo fato deles estarem, provavelmente, relacionados com a decomposição e o pouco desempenho do combustível, levando à corrosão do motor e formação de precipitados (SILVA, 2004).

No Brasil a ANP é o órgão que regulamenta os parâmetros de qualidade para combustíveis, com fins de controle de qualidade para que ele possa ser comercializado em todo território nacional, a ANP estabelece limites máximos de concentração para elementos químicos que possam ser potencialmente prejudiciais ao desempenho (qualidade) ou mesmo gerar ônus ambientais. Em combustíveis, a presença de contaminantes inorgânicos normalmente ocorre em baixas concentrações, dessa forma, é necessário o uso de técnicas com grande sensibilidade para estas determinações (SOUSA *et al.*, 2008). As técnicas oficiais para a análise dos contaminantes no biodiesel estipulados pela ANP no Brasil é a espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) ou espectrometria de absorção atômica (AAS) (RAMOS, 2009).

Em combustíveis, a presença de metais normalmente ocorre em baixas concentrações, dessa forma, é necessário o uso de técnicas com grande sensibilidade para estas determinações (SOUSA *et al.*, 2008).

Até pouco tempo atrás, o uso de microemulsões para determinações analíticas em combustíveis, era realizado apenas pela técnica espectroscopia de absorção atômica com forno de grafite (SOUSA *et al.*, 2008). Entretanto, muito recentemente,

as técnicas eletroanalíticas mais especificamente as técnicas de pré-concentração, têm sido também estudadas, cujos resultados são bastante promissores (CARDOSO *et al.*, 2007).

As técnicas eletroquímicas são poderosas ferramentas para a resolução de problemas analíticos, especialmente por causa de algumas características vantajosas, como a elevada sensibilidade das determinações, custo moderado e portabilidade (BARD e FAULKNER, 2001). Das ferramentas eletroquímicas atuais a determinação voltamétrica de traço de metais vem ganhando espaço na literatura, principalmente em amostras ambientais, devido à sua sensibilidade, simplicidade e baixo custo em relação a outras técnicas instrumentais (CESARINO, 2009). A voltametria vem se destacando gradativamente no cenário de pesquisa em análise de contaminantes no biodiesel.

Estudos recentes mostraram o potencial da técnica voltamétrica na determinação de cálcio (Ca^{2+}) em amostras de biodiesel, consolidando a eficiência da voltametria, como ferramenta suporte ou potencial substituinte a técnica oficial (ICP-OES) na análise deste contaminante no biodiesel (ALMEIDA *et al.*, 2014). Entre a principal limitação do método desenvolvido, encontra-se o exaustivo preparo de amostra, que envolve digestão ácida em forno digestor, que eleva o tempo, o custo, oferece risco de contaminação da amostra e potencial perda do analito, no preparo do biodiesel para análise.

Matrizes muito complexas, como combustíveis, oferecem resistência de transporte de cargas, por isso, para analisar amostras dessa matriz por voltametria, é necessário realizar um tratamento da amostra. O método mais convencional envolve a digestão ácida que oferece um grande risco de contaminação da amostra, potencial perda do analito devido às várias etapas envolvidas, como também, é um processo demorado.

A necessidade do meio com um significativo teor iônico estimulou a ideia do uso de microemulsões, que é um meio avaliado satisfatoriamente para a realização de medidas eletroquímicas. Especialmente em matizes combustível, devido à dificuldade da sua análises direta, por causa da sua resistividade iônica, alta viscosidade, corrosividade e, em sua maioria, imiscibilidade em a água (MARTINIANO, 2001).

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

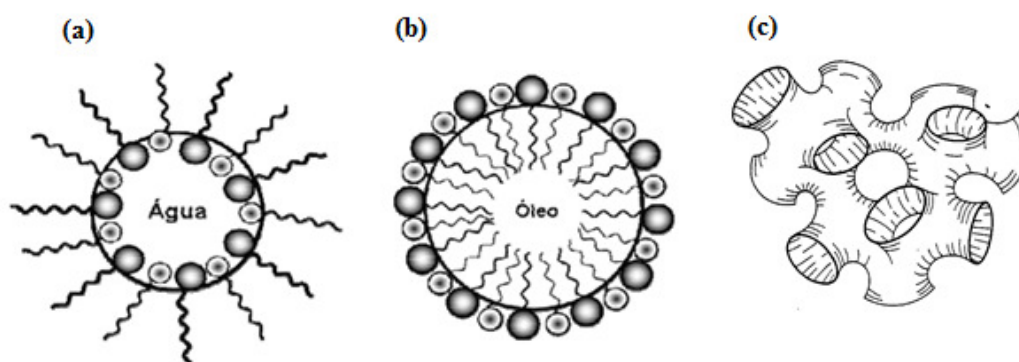
2.1. Microemulsão

Microemulsões são sistemas de água, óleo e moléculas anfifílicas que formam uma única solução líquida, termodinamicamente estável e opticamente isotrópica. Sistemas microemulsionados (SME), em função da sua composição química, apresentam uma grande diversidade estrutural e são constituídos de microgotículas dispersas e dinâmicas, que possuem diâmetro variando entre 5 - 100 nm. Apresenta uma camada mononuclear de moléculas anfifílicas que envolve as microgotículas como uma membrana. (SINTOV e SHAPIRO, 2004). 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 (ME) só foi utilizado por Schulman *et al* (1959).

Ostras definições as descrevem como dispersões termodinamicamente estáveis, formadas por duas fases líquidas, nas quais uma geralmente consiste de uma solução aquosa contendo uma mistura de surfactantes e eletrólitos e a outra, uma fase orgânica. Macroscopicamente a microemulsão se apresenta com aspecto homogêneo, transparente e isotrópico e, microscopicamente constante de 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. Apesar da denominação “micro”, o sistema envolve gotículas com tamanhos suficientemente pequenos para ser opticamente transparente, é importante ressaltar também que o uso do termo “micro” é um tanto errônea, como o tamanho das gotículas não é bem definido, pode-se chamar tanto de microemulsões como de nanoemulsões (HOLMBERG, 2002).

Também podemos definir como sistemas organizados que compreendem uma grande riqueza de estruturas entre a fase contínua e dispersa. Dentre estas podem se destacar dois tipos: as microemulsões óleo em água (O/A), também conhecidas como microemulsão regular, formada por micelas cercadas por moléculas anfifílicas, estabilizadas em uma fase aquosa contínua; e as microemulsões água em óleo (A/O), microemulsão reversa que consiste de domínios aquosos (denominados micela reversa) dispersos em uma fase óleo contínuos, ou mesmo estruturas bicontínuas, o qual há uma formação de estrutura complexa que não distingue-se as fases (OLIVEIRA *et al.*, 2004). Na Figura 1 são apresentados estes três tipos de microemulsões.

Figura 1. Tipos de microemulsão: (a) microemulsão água em óleo – A/O; (b) microemulsão óleo em água - O/A; (c) Bicontínua.



Fonte: Próprio Autor

A formação de microemulsões e seu equilíbrio com sistemas heterogêneos foram estudados por Winsor (1948), que criou um sistema de classificação que define os vários equilíbrios existentes entre a microemulsão e fases aquosas e oleosas, estabelecendo quatro tipos de sistemas conhecidos como:

- ✓ **Winsor I** – É representado pelo equilíbrio entre a fase microemulsionada com a fase oleosa em excesso. Por possuir densidade menor que a da microemulsão, a fase oleosa posiciona-se acima da microemulsão. Uma microemulsão O/A coexiste com excesso de fase oleosa, ou seja, corresponde a um sistema bifásico.

- ✓ **Winsor II** – Representa o equilíbrio entre a fase microemulsionada e a fase aquosa em excesso. Por possuir densidade menor que a da fase aquosa, a microemulsão posiciona-se na parte superior à fase aquosa. Uma microemulsão A/O coexiste com excesso de fase aquosa.

- ✓ **Winsor III** – Existem três fases em equilíbrio: óleo, microemulsão e água; o óleo é a fase superior, a microemulsão a fase intermediária e a água, a fase inferior. É uma fase microemulsionada intermediária em equilíbrio com fase oleosa e aquosa em excesso.

- ✓ **Winsor IV** – É um sistema em que apenas existe a fase microemulsão, isto é, um sistema visualmente monofásico. Corresponde à fase microemulsionada pura, ou seja, um sistema monofásico microemulsionado, em escala macroscópica, constituído por uma fase única. A Figura 2 ilustra detalhes do sistema de Winsor.

Figura 2. Classificação de Winsor para as microemulsões



Fonte: Próprio Autor

Bemert *et al.* (2009) relataram a eficiência de sistemas microemulsionados com um percentual de água ou outros componentes oxigenados na redução da emissão e de fuligem na ordem de 70 a 80 %. Segundo os autores, as microemulsões são estáveis

por uma ampla faixa de temperatura de operação, favorecendo sua aplicação como combustíveis em diversos tipos de motores estacionários e dinâmicos.

Desde a sua descoberta, as microemulsões vêm se destacando em pesquisas, devido à sua importância científica e tecnológica. As indústrias, bem como pesquisas, vêm estudando o seu uso e a sua aplicação de inúmeras formas, pois estas apresentam características muito importantes como: tensão superficial muito baixa, grande área superficial, estabilidade termodinâmica e capacidade de solubilizar substâncias inicialmente imiscíveis (PAUL e MOULIK, 2001).

2.2. Surfactantes ou Tensoativos

Tensoativos são substâncias capazes de reduzir a tensão em interfaces, podendo favorecer a formação de sistemas auto-organizáveis, como soluções micelares e microemulsões. Devido às suas estruturas e propriedades, substâncias tensoativas em presença de água e óleo, adsorvem-se nas interfaces orientando-se de maneira que o grupo polar fique voltado para a fase aquosa e o grupo apolar para a fase oleosa, formando um filme molecular ordenado nas interfaces, que reduz as tensões interfacial e superficial. Ainda podem ser classificados como compostos anfifílicos o qual apresenta em sua estrutura uma parte polar (cabeça), que é a parte hidrofílica e uma parte apolar (cauda), parte esta lipofílica (PROSSER, 2001).

Para Nome (1982) em soluções diluídas, as moléculas tensoativas atuam como eletrólitos típicos na forma de monômeros, orientando-se, preferencialmente, nas interfaces, de forma a reduzir a tensão interfacial. A água atrai os grupos polares, por forças eletrostáticas, enquanto a parte hidrofóbica é repelida pela fase aquosa.

2.3. Biodiesel

Os óleos vegetais, como alternativa de combustível, começaram a ser estudados no final do século XIX por R. Diesel, sendo que estes eram usados *in natura*, ou seja, na forma de óleo. Mas o uso direto nos motores apresentava muitos problemas. Porém, alternativas têm sido consideradas para melhorar o desempenho de óleos vegetais em motores do ciclo diesel, como por ex., a transesterificação do óleo

produzindo o Biodiesel que apresenta propriedades semelhantes ao Diesel (LIMA *et al.*, 2007).

Os óleos vegetais, como alternativa de combustível, começaram a ser estudados no final do século XIX por R. Diesel, sendo que estes eram usados in natura, ou seja, na forma de óleo. Mas o uso direto nos motores apresentava muitos problemas. Porém, alternativas têm sido consideradas para melhorar o desempenho de óleos vegetais em motores do ciclo diesel, como por ex., a transesterificação do óleo produzindo o Biodiesel que apresenta propriedades semelhantes ao Diesel (LIMA *et al.*, 2007).

Os óleos vegetais são constituídos predominantemente de substâncias conhecidas como triglicerídeos (também chamadas de triacilgliceróis ou triacilglicerídeos), que são ésteres formados a partir de ácidos carboxílicos de cadeia longa (ácidos graxos) e glicerol (STREITWIESER *et al.*, 1992).

Segundo a Lei nº 11.097/2005, o biodiesel pode ser classificado como qualquer “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”.

O biodiesel é um produto obtido da mistura de ésteres graxos resultante principalmente da reação química conhecida como transesterificação. É um combustível renovável, biodegradável, que apresenta menor emissão de poluentes, maior ponto de fulgor e maior lubricidade quando comparado ao óleo mineral ou diesel. Então, pode-se definir que tecnicamente o biodiesel é uma mistura de alquilésteres de cadeia linear, obtida por meio de reação química, onde as principais matérias primas são triglicerídeos de óleos ou de gorduras animal.

A história do biodiesel no mundo começou em 1937 quando surgiu a primeira patente relatando a transesterificação de óleos vegetais em uma mistura de ésteres, metílicos ou etílicos de ácidos graxos, utilizando catalisadores básicos, como os hidróxidos de metais alcalinos. Posteriormente, G. Chavanne, que pode ser considerado o inventor do biodiesel e autor desta patente, relatou que foram realizados

diversos testes de uso em larga escala, tendo inclusive rodado mais de 20.000 km com caminhões usando biodiesel obtido pela transesterificação de óleo de dendê com etanol (GONZALEZ *et al*, 2008).

Nessa mesma época, outros países desenvolveram pesquisas. Por exemplo, o Instituto Francês do Petróleo realizou em 1940 diversos testes utilizando a tecnologia belga para produção de biodiesel a partir de dendê e etanol, tendo obtido resultados extremamente satisfatórios. Já pesquisadores americanos desenvolveram um processo utilizando catalisadores ácidos seguidos de catalisadores básicos para evitar a formação de sabões e viabilizar a transformação de óleos brutos, com índices de acidez elevados, diretamente em biodiesel (GONZALEZ *et al*, 2008).

O Biodiesel foi introduzido, oficialmente, na matriz energética mundial, a partir de janeiro de 2005. Foram estabelecidos percentuais de mistura de biodiesel ao diesel (MOURA *et al.*, 2009). A partir de 1º de janeiro de 2010 o teor de biodiesel a ser adicionado ao óleo diesel passou a ser de 5%, em volume. Atualmente, as empresas brasileiras produtoras de Biodiesel cadastradas oficialmente junto a ANP garantem disponibilidade de oferta para elevar o percentual de mistura do biocombustível no diesel de 5% para 7% (já em aplicação). Embora o biodiesel ofereça diversas vantagens ambientais e de segurança, o biodiesel produzido de soja e outras oleaginosas é menos resistente a oxidação do que um típico diesel de petróleo, a menos que ele seja tratado com aditivos. O controle de qualidade do biodiesel é, portanto, muito importante para sua comercialização e aceitação no mercado, uma vez que a presença de contaminantes pode levar a problemas operacionais ou ambientais.

Este combustível é perfeitamente miscível ao óleo diesel, podendo ser utilizado puro ou em misturas sem que qualquer adaptação nos motores seja necessária (PARENTE, 2003). As características físicas e químicas do biodiesel são semelhantes entre si, independentemente de sua origem, ou seja, tais características são quase mesmas, independentes da natureza da matéria-prima e do agente de transesterificação utilizado, se etanol ou metanol (GONZALEZ *et al*, 2008).

Para garantir a qualidade do biodiesel é necessário estabelecer padrões de qualidade com o objetivo de fixar teores limites dos contaminantes que não venham prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho, a

integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio (LÔBO; FERREIRA, 2009).

Dentre os países que adotaram o biodiesel como componente obrigatório de sua matriz energética, o Brasil vem, de forma proativa e coerente, realizando o que planejou, sendo um exemplo do alto potencial da realização efetiva da política de Estado. Conciliado também a sua grande base agrícola e florestal, vasta dimensão territorial, excelentes características climáticas e grande capacidade para produzir recursos renováveis em larga escala (RAMOS *et al*, 2011).

No Brasil, a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) define o biodiesel como um combustível para motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil (GONZALEZ *et al*, 2008).

O Brasil tem se destacado no cenário mundial na produção de biodiesel e também adotado políticas governamentais para impulsionar e incentivar tal produção. Para alcançar tal objetivo criou um programa voltado exclusivamente aos biocombustíveis.

O Programa Brasileiro de Biocombustíveis, coordenado pelo Ministério da Ciência e Tecnologia/Secretaria de Política Tecnológica Empresarial tem como principal agente executor o Centro de Referência em Biocombustíveis - CERBIO. O PROBIODIESEL envolve ações de viabilização das tecnologias de adição do etanol e de óleos vegetais ao óleo diesel derivado de petróleo. O PROBIODIESEL se efetiva através da ação integrada, em rede de pesquisas, para o desenvolvimento das tecnologias de produção e uso de misturas biocombustíveis, propõe-se a avaliação da sua viabilidade e competitividade técnica, socioambiental e econômica para o mercado brasileiro e para exportação futura, além de sua produção e distribuição espacial nas diferentes regiões do País. Abrange ações de pesquisa e desenvolvimento tecnológico, incluindo testes em campo, nas adições óleos vegetais/óleo diesel (BX), além de tecnologias específicas que viabilizem o desenvolvimento sócio-econômico de assentamentos rurais pela produção de eletricidade e combustíveis (CAMPOS, 2003).

2.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica utilizada na análise de processos eletroquímicos que ocorrem na interface eletrodo/solução eletrolítica. Trata-se de um método de identificação e determinação de parâmetros de um modelo elaborado com base na resposta de frequência do sistema eletroquímico em estudo. Em tais experimentos é utilizado um Analisador de Resposta de Frequência, acoplado a uma interface eletroquímica, o qual mede a resposta na corrente do sistema, à medida que se altera a frequência de um sinal senoidal de entrada (CAPELA, 2003).

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) fornece uma visão completa e detalhada das características elétricas da interface eletrodo/solução, e estas informações são de grande interesse na eletroquímica aplicada ou básica. A técnica de espectroscopia de impedância é uma técnica de caracterização elétrica, que permite estudar o comportamento geral de um sistema quando um número grande de processos intercorrelacionados ocorre em diferentes velocidades. Atualmente, a EIE é utilizada em ampla gama de estudos, abrangendo desde o transporte eletrônico em dispositivos semicondutores até o estudo de processos cinéticos eletroquímicos das mais diferentes naturezas, ou seja, processos que ocorrem em baterias de íons lítio, células fotovoltaicas, sistemas de corrosão e/ou processos eletrocatalítico (CARVALHO *et al*, 2006).

2.5. Voltametria

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.

A voltametria é uma técnica eletroanalítica que se baseia nos fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada fina de solução adjacente a essa superfície. Essa técnica é classificada como dinâmica, pois a cela eletroquímica é operada na presença de corrente elétrica ($i > 0$) que é medida em função da aplicação controlada de um potencial. Assim, nessa técnica, as informações sobre o analito são obtidas por meio da medição da magnitude da corrente elétrica que surge no eletrodo de trabalho ao se aplicar um potencial entre um eletrodo de trabalho e um eletrodo auxiliar. O parâmetro ajustado é o potencial (E) e o parâmetro medido é a corrente resultante (i). O registro da corrente em função do potencial, é denominado voltamograma, e a magnitude da corrente obtida pela transferência de elétrons durante um processo de oxirredução (reação 1), pode ser relacionada com a quantidade de analito presente na interface do eletrodo e conseqüentemente, na cela eletroquímica (PACHECO, 2004).



Sendo O a forma oxidada do analito e R a forma reduzida.

As condições experimentais são ajustadas para que o transporte por migração (movimento de íons através da solução causada pela atração ou repulsão entre as espécies iônicas em solução e o eletrodo de trabalho) e convecção (movimentação das espécies causadas por perturbação mecânica do fluxo da solução) sejam minimizados (Pacheco, 2004). Em voltametria, o transporte de massa é feito basicamente por difusão, que é a movimentação espontânea da espécie química devido à formação de um gradiente de concentração do analito de interesse, pois outras formas de transporte de massa são propositalmente limitadas.

O potencial aplicado no eletrodo de trabalho atua como a força motriz para a reação eletroquímica. É o potencial controlado que possibilita a espécie presente na solução ser oxidada ou reduzida na superfície do eletrodo (Pacheco, 2004).

- **Voltametria de onda quadrada (VOQ)**

No conjunto de técnicas voltamétricas, a voltametria de onda quadrada (VOQ) 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).

A principal vantagem da VOQ é a possibilidade de se obter correntes de pico bem definidas em experimentos executados em alta velocidade de varredura, resultando em análises mais rápidas e com alta sensibilidade. Além disso, por tratar-se de uma técnica de pulso, a corrente faradaica pode ser registrada no final do pulso, instante no qual a contribuição da corrente capacitiva é minimizada (BARD; FAULKNER, 2001).

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).

3. OBJETIVOS

3.1. Geral

Desenvolver e caracterizar sistemas de alta estabilidade (microemulsão) para serem empregados no pré-tratamento de amostras de Biodiesel em medidas eletroanalíticas.

3.2. Específicos

- Desenvolver diagramas de fases para avaliar as regiões formadas a partir da mistura dos componentes que constituem as micromeulsões (Biodiesel; água, surfactante e co-surfactante);
- Avaliar a influência de cada componente na formação das amostras estáveis;
- Selecionar amostras (microemulsão) para caracterização eletroquímica, por espectroscopia de impedância eletroquímica;
- Aplicar a técnica voltametria de redissolução para avaliar a viabilidade das microemulsões selecionadas na determinação de metais em Biodiesel;
- Validar estaticamente os resultados analíticos obtidos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Síntese do Biodiesel de Babaçu

A síntese do Biodiesel de Babaçu Metílico Puro (BMB-100) foi realizada seguindo o que foi descrito pela literatura (SANTOS, 2008) a partir de uma reação de transesterificação.

O óleo bruto foi inicialmente seco na estufa a 100°C por duas horas. Para cada 100 g de óleo, utilizou-se 1,84 g do catalisador hidróxido de potássio, 135 mL de metanol e misturou-se sob agitação magnética e aquecimento até a completa homogeneização, formando então o metóxido de potássio. Após a secagem, foi levado a um reator (Ekipar) sobre temperatura entre 50 e 60 °C A mistura foi transferida a um funil de decantação para separar as fases. A separação dos ésteres da glicerina ocorreu em 24 horas.

A glicerina foi retirada e o biodiesel, lavado com uma solução 1% de ácido clorídrico. Em seguida, lavagens sucessivas com água deionizada foram realizadas até que até que o pH do descarte oriundo da lavagem ficasse próximo de 7,0. Posteriormente, o biodiesel foi levado para a estufa a mais de 100°C até que possíveis traços de álcool e ou excesso de umidade evaporasse.

4.2. Análise do Biodiesel de Babaçu

A caracterização do biodiesel foi feita seguindo os métodos da Resolução da Agência Nacional de Petróleo Biocombustíveis e Gás Natural (RANP 45/14); da *American Society for Testing and Materials* D1298 e D130, da Associação Brasileira de Normas e Técnicas NBR 1041 e da Norma Europeia ISO 1411 e 14112 que constam na Resolução da ANP 45/ 14 (RANP 45/14).

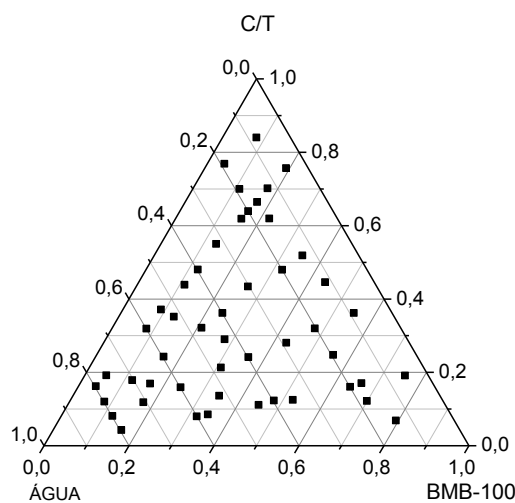
Foram analisados os seguintes parâmetros: densidade, com o auxílio de um densímetro *Anton Paar DMA 4500*; ponto de Fulgor, por meio do equipamento *NerzooEnsky-Martens HFP 360*; teor de metanol por um *Cromatógrafo Gasoso Varian 450 GC*; Índice de acidez, por titulação; estabilidade oxidativa por meio de

Metrohm Biodiesel Rancimat 873 e viscosidade cinemática, com um viscosímetro (*Nerzoo Visco Bathhbv 328*).

4.3. Padronização dos Pontos

Para uma maior distribuição dos pontos usados como modelo, montou-se um diagrama padrão, que define cada ponto do diagrama de acordo com termos de composição em massa. (Figura 3).

Figura 3 - Diagrama Padrão, que define cada ponto com suas diferentes composições em massa.



Fonte: Próprio autor

4.4. Determinação das Regiões de Microemulsão

Determinou-se a região de microemulsão através de diagramas de fases e o método para construção destes diagramas de microemulsão baseia-se inicialmente na titulação volumétrica com pesagem analítica das proporções, a fim de se obter as proporções mássicas respectivas. Para construção do diagrama partiu-se de várias proporções no binário cotensoativo/tensoativo denominados razão C/T em proporções conhecidas (2,0; 1,5; 1,0; 0,5; 0,25) de forma a obter as regiões de microemulsão e diagnosticar as demais fases. Nas concentrações dos constituintes utilizou-se o Biodiesel Metílico de Babaçu puro (BMB-X-100), água deionizada, surfactante e cosurfactante. Para os surfactantes utilizaram-se dois, sendo um não iônico (Triton X-100™) e um Catiônico (CTAB©). Para o Triton™ utilizou-se as razões (2;0 1,5; 1,0;

0,5; 0,25) variando para as mesmas razões o cotensoativos, partindo de alcoóis de cadeia mais curtas para cadeias médias (Etanol, Propanol e Butanol). Para o CTAB®, estudou-se as razões (2:1 e 3:1) utilizando os mesmos cotensoativos estudados para o Triton™.

4.5. Influência dos constituintes sob o volume de microemulsão

Para avaliar a dinâmica do volume de microemulsão, estudou-se a influência de seus constituintes, para este estudo construiu-se três gráficos cartesianos avaliando linhas fixas no diagrama pseudoternário e seus respectivos pontos predefinidos, comparando com as amostras que representam cada ponto e as estudando através do método comparativo visual. Este procedimento foi realizado para Triton™ /etanol em todas as razões, estudando a influência do aumento da concentração de Biodiesel, água e C/T sob o volume de SME.

4.6. Equipamentos, Materiais, Reagentes e Acessórios

4.6.1. Reagentes

Todos os reagentes químicos utilizados foram de pureza analítica P.A. A água foi deionizada em um purificador *Nanopure Barnstead* atrelado a um sistema de água *Quimis*.

Na produção do biodiesel, o hidróxido de potássio e o metanol usados foram da *Synth* e da *Merck*, respectivamente. Nas medidas cromatográficas foram usados o gás hélio da *White Martins* e o isobutanol da *Merck*.

Para a lavagem das vidrarias utilizou-se solução 10% de *Extran* seguida de água deionizada. As vidrarias sujas de óleo, principalmente as usadas no *Rancimat* foram lavadas com álcool comercial, seguido de água deionizada. Para as análises de índice de acidez utilizou-se hidróxido de potássio (*Synth*), isobutanol (*Isofar*) e biftalato de potássio (*Merck*). Já no preparo das microemulsões foram utilizados os seguintes reagentes: etanol (*Merck*), isopropanol (*Isofar*) n-butanol (*Isofar*), brometo de cetiltrimetil amônio conhecido por CTAB (*Sigma-Aldrich*) e polietilenoglicol p-t-octil-fenol chamado de Triton™ X-100 (*Merck*).

4.6.2. Soluções Padrão (metais)

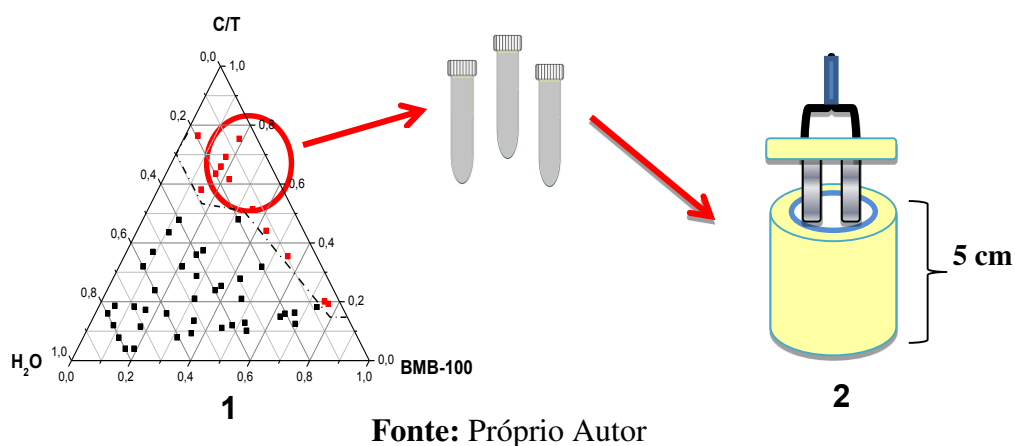
Para o estudo eletroanalítico, foram preparadas soluções estoques dos íons metálicos Cd^{2+} e Ca^{2+} de concentrações $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,00 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ a partir de soluções padrão dos metais Cd^{2+} e Ca^{2+} 1000 mg L^{-1} .

4.6.3. Célula Eletroquímica e Eletrodos

- *Impedância Eletroquímica*

Após a etapa da construção de diagramas de fases pseudoternários, amostras da região monofásica foram selecionadas para atestar sua viabilidade eletroquímica como meio de análise do biodiesel. Foram realizadas medidas por EIE para alcançar tal objetivo. Neste estudo, os componentes utilizados foram biodiesel metílico de babaçu puro (BMB-100), água e, além dos surfactantes já estudados nos diagramas de fases pseudoternários, foi acrescentado o Dodecil sulfato de sódio (SDS) de natureza aniônica a fim de avaliar o comportamento da microemulsão com três diferentes surfactantes. Como co-surfactante foi usado o etanol sendo a combinação do binário álcool/surfactante na razão 2:1. O comportamento elétrico das amostras foi avaliado em um Potenciostato Autolab (Metron) PGSTAT 302, interfaceado a um computador para registro dos dados. Utilizou-se para as análises, uma célula eletroquímica de teflon de cinco (5) centímetros de diâmetro com capacidade meio (0,5) mL de solução acoplada a dois eletrodos de platina semelhantes e posicionado paralelamente, com 50 mV de amplitude rms, num intervalo de frequência de 100 kHz a 100 mHz, aplicando 10 pontos por década de medida, em potencial de circuito aberto (OCP), esquema demonstrado na Figura 4.

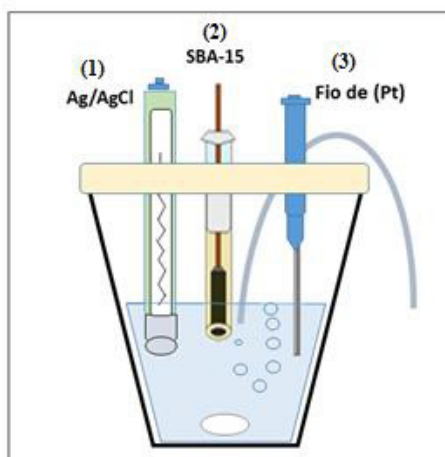
Figura 4. (1) Diagrama de fases do sistema água, biodiesel de babaçu metílico, Triton® X-100, CTAB e SDS e etanol como co-surfactante. (2) ilustração da célula eletroquímica, com capacidade para 0,5 mL, contendo 2 eletrodos de platina (1,2 x 0,4 cm).



- *Experimentos Voltamétricos*

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em células de vidro pirex. Os eletrodos compósito de grafite poliuretana modificado SBA-15 (GPUSBA) e de carbono vítreo foram utilizados como eletrodos de trabalho para a determinação de íons Cd^{2+} e Ca^{2+} , respectivamente. Um fio de platina como eletrodo auxiliar e um eletrodo de Ag/AgCl como referência. O esquema de uma célula eletroquímica está representado na Figura 5.

Figura 5. Célula eletroquímica e eletrodos utilizados na análise por voltametria. (1) Eletrodo de referência Ag/AgCl; (2) eletrodo de trabalho compósito de grafite poliuretana modificado SBA-15 (GPUSBA) para determinação de íons e (3) eletrodo auxiliar de fio de Platina.



Fonte: Próprio autor

As medidas voltamétricas foram efetuadas em um analisador Voltamétrico Autolab (Metron) PGSTAT 302, interfaceado a um computador para registro dos dados.

A técnica utilizada para determinação do metal Cd^{2+} e Ca^{2+} foi a Voltametria de redissolução, no modo onda quadrada. Alguns parâmetros usuais referentes à técnica como amplitude de pulso e velocidade de varredura e outros foram otimizados para melhorar a sensibilidade da técnica, estes foram ajustados mediante estudos prévios.

4.6.3.1. Determinação de Metais por Voltametria

Após avaliar e estudar a dinâmica dos SME, nos diagramas pseudoternários construídos, amostras foram selecionadas e utilizadas como meio para análise e determinação de metais no biodiesel. Para aplicações eletroquímicas, escolheu um ponto (amostra) que correspondeu a interseção entre as regiões de microemulsão entre todos os diagramas caracterizados.

4.6.4. *Teste de viabilidade de adições*

Partindo para a parte prática, as amostras pré-selecionada foram submetida a uma série de adições sucessivas, até que esta atingisse a concentração micelar crítica (limite de estabilidade), dessa forma garantindo, que quando aplicada nestas mesmas condições para a determinação de metais garantisse sua estabilidade, mesmo após as adições das soluções de metais o qual se deseja determinar.

4.6.5. *Ajuste de pH*

As principais literaturas sob determinação de metais em amostras de combustíveis, especificam que para melhorar as condições da amostra, e que o meio fique mais favorável para algumas espécies metálicas o pH deve ser ajustado. Para alcançar uma amostra que correspondesse as condições ideais para os metais de interesse, o pH das microemulsões foram ajustados, com a substituição da água por uma solução aquosa de ácido nítrico (para correção ácida) e de hidróxido de sódio (para correção alcalina) em concentração conhecida até que este atingisse o pH desejado.

4.6.6. *Limpeza dos materiais*

Os materiais utilizados nos experimentos eletroanalíticos (vidrarias, frascos de polietileno, ponteiras, etc.) foram previamente lavados com água de torneira e com uma solução de Extran[®] diluído a 10% (v/v), removendo assim os resíduos orgânicos destes materiais. Posteriormente, os mesmos materiais foram lavados com água destilada e então deixados imersos, por no mínimo 24 h, em uma solução de HNO₃ 10% (v/v) e, em seguida, lavados com água deionizada.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Síntese do Biodiesel

O Biodiesel usado nos experimentos deste trabalho e sintetizados neste laboratório, foi caracterizado seguindo as normas oficiais vigentes (RANP 45/14), cujos resultados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Padrões de Qualidade do Biodiesel

CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL DE BABAÇU (BMB - 100)				
Características	Unidade	BMB-100	LIMITES ANP	MÉTODO
Aspecto	-	Límpido e sem particulado	Límpido e isento de impurezas	RANP 45/2014
Metanol e Etanol	% massa	0,01	< 0,20	
Massa Específica	kg/m ³	857,5	850-900 a 20° C	
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,420	3,0 - 6,0	
Ponto de Fulgor	°C	118° C	100	
Índice de iodo	g/100g	0,0299	< 120 g I ₂ /100 g	
Estabilidade oxidativa à 100°C	h	> 25,4	6	
Índice de Acidez	mgKOH/g	1,12	< 0,5	
Corrosividade ao Cobre, 50°C	-	1	1	

Fonte: Próprio Autor

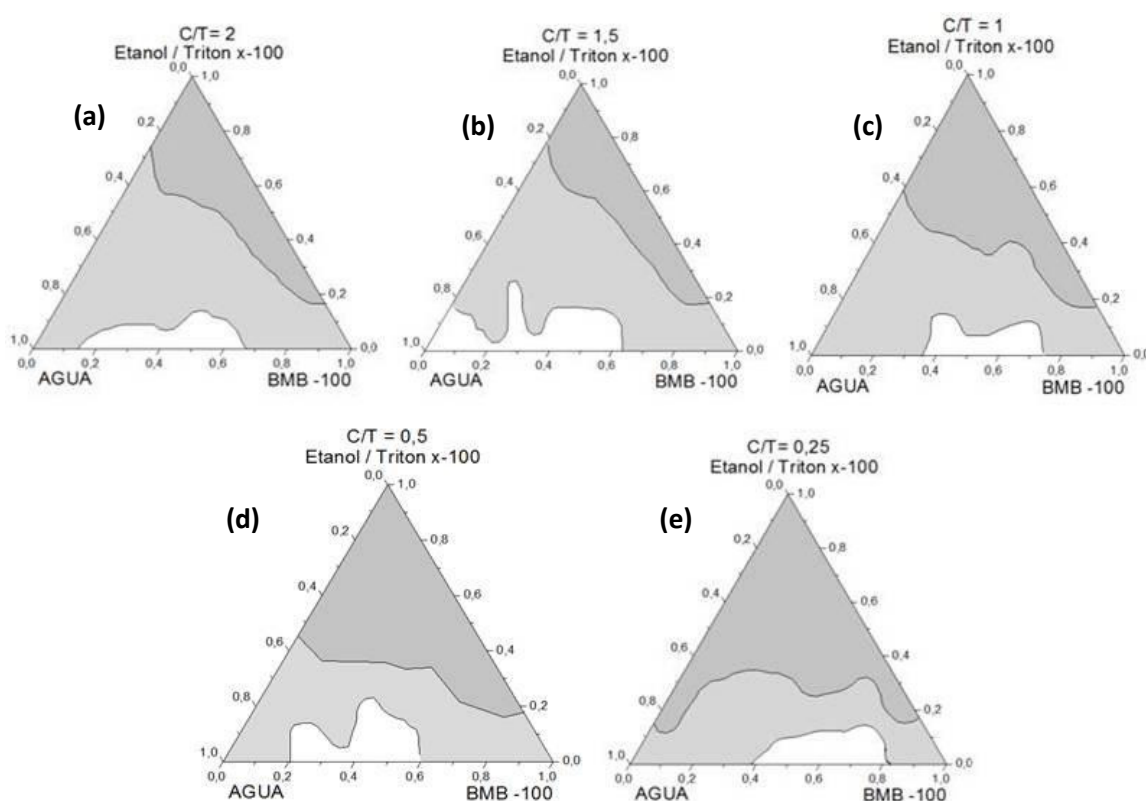
Os resultados obtidos (Tabela 1) referentes à caracterização do biodiesel produzido, encontra-se em total conformidade com as especificações e limites estabelecidos pela ANP através da RANP45/2014.

5.2. Formulação e Caracterização de Microemulsão de Biodiesel

Foram construídos 21 diagramas pseudoternários a partir das diversas amostras constituídas pelos componentes descritos na seção dos dados obtidos pela formulação de divers de Como resultados obtidos através das diversas amostras de ME, 21 diagramas pseudoternário foram construídos, possibilitando uma análise da dinâmica das diferentes concentrações dos constituintes nos diagramas. Três regiões distintas foram observadas em todos os diagramas obtidos, a região almejada, a de microemulsão, região bifásica e trifásica.

O primeiro diagrama formado partiu-se da composição já conhecida nos pontos predeterminados no digrama padrão, sendo utilizado o surfactante (Triton x-100TM), juntamente com o primeiro cosurfactante estudado (Etanol). Para a razão cosurfactante/ surfactante (C/T) estudou-se inicialmente a proporção 2:1, sendo esta denominada de C/T = 2. Sendo os resultados expressos na Figura 6.

Figura 6. Diagramas de fases pseudoternário constituídos de água, Triton X-100TM BMB-100 para etanol com C/T= (a) 2,0; (b) 1,5; (c) 1,0; (d) 0,5 e (e) 0,25. Amostras de microemulsão (◻), amostras bifásicas (◻) e trifásicas (◻).

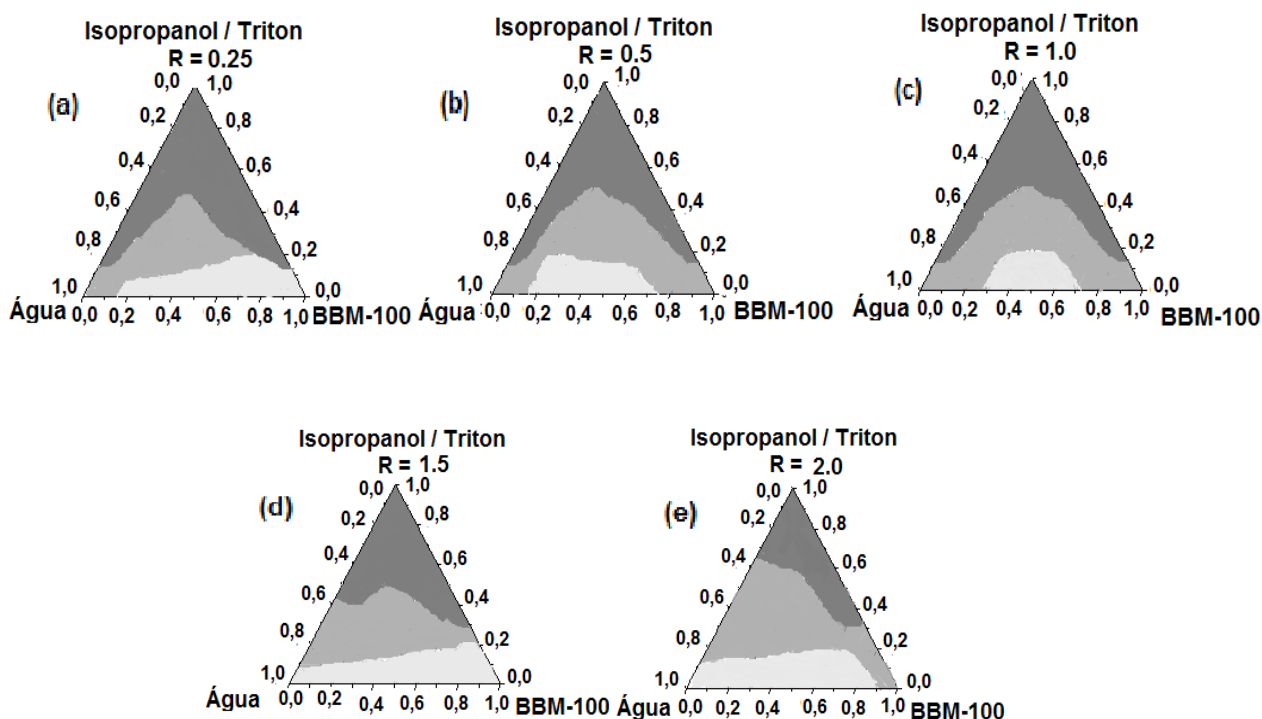


Fonte: Próprio autor

Observando os diagramas acima, percebe-se que existe um aumento da região de ME à medida que a razão C/T decresce de R=2 à R=0,25, justificado pelo aumento de surfactante nesta respectiva ordem. Na questão custo benefício, compreende-se que mesmo diminuindo a quantidade de surfactante, no caso do C/T=2, tem-se também uma faixa significativa de ME, tornando-a uma razão apta a ser utilizada no emprego de técnicas analíticas.

Sob essas mesmas condições, de razão C/T havendo uma substituição cosurfactante, sendo desta vez estudado o Isopropanol, os resultados obtidos encontram-se dispostos nos diagramas abaixo:

Figura 7. Diagramas de fases pseudoternários constituídos de água, BBM-100 em diferentes razões C/T para isopropanol/Triton (a-e). Região de microemulsão (■), região bifásica (■) e região trifásica (■).

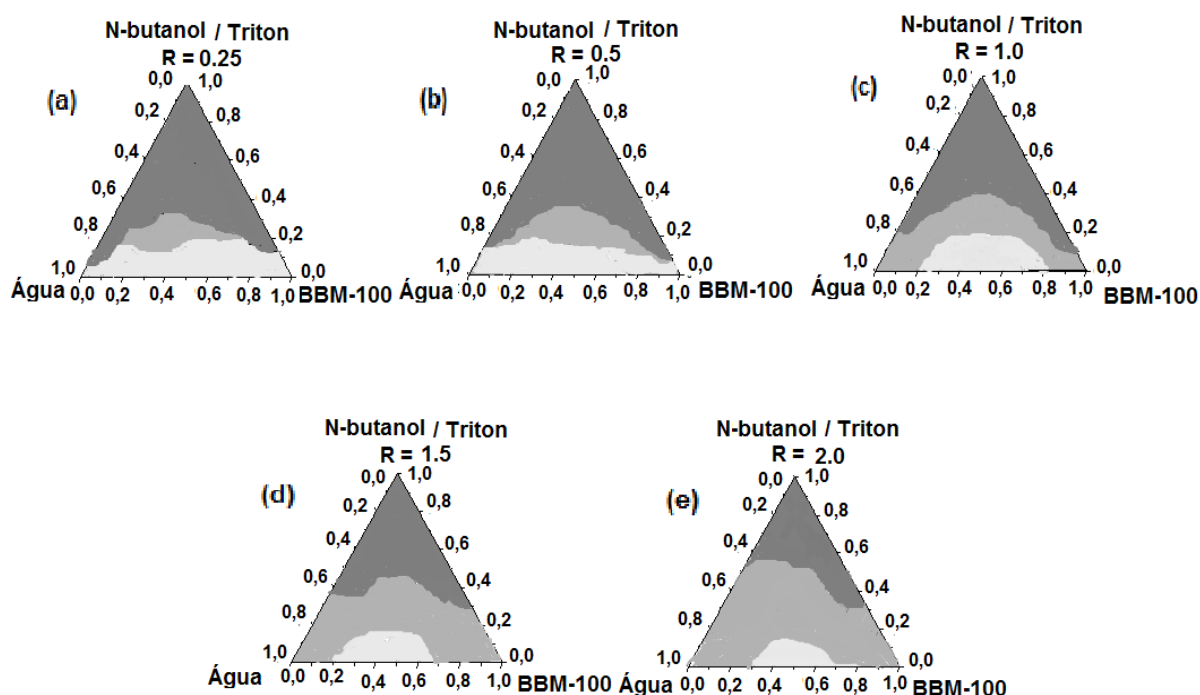


Fonte: Próprio autor

Observando os diagramas acima pode-se verificar a dinâmica sob a influencia do isopropanol empregado como cosurfactante, onde sob as mesmas condições de etanol, verifica-se que o etanol representou uma região de microemulsão maior se comparado com este segundo empregado.

O álcool seguinte, utilizado foi o N-Butanol, cujo os resultados estão descritos na forma de diagramas, estes abaixo descritos.

Figura 8. Diagramas de fases pseudoternários constituídos de água, BBM-100 em diferentes razões C/T para n-butanol/Triton (a-e). Região de microemulsão (■), região bifásica (■) e região trifásica (■).



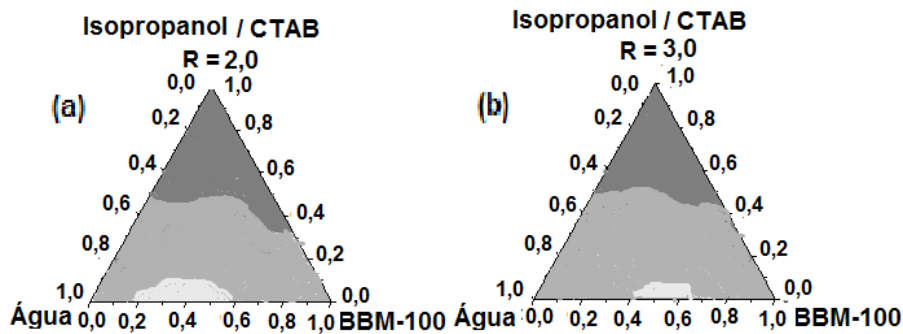
Fonte: Próprio autor

Ao analisar estes diagramas percebe-se que o comportamento em relação a cadeia do álcool empregado, percebe-se que também é possível analisar a dinâmica de fases sob a presença deste álcool, neste sentido notou-se também um decréscimo na região de interesse, se comparados com os demais alcoóis analisados.

Ao analisar a influência de diferentes cotensoativos empregados para a formulação de microemulsão possibilitou uma visão analítica para a possibilidade do emprego destas amostras em técnicas analíticas.

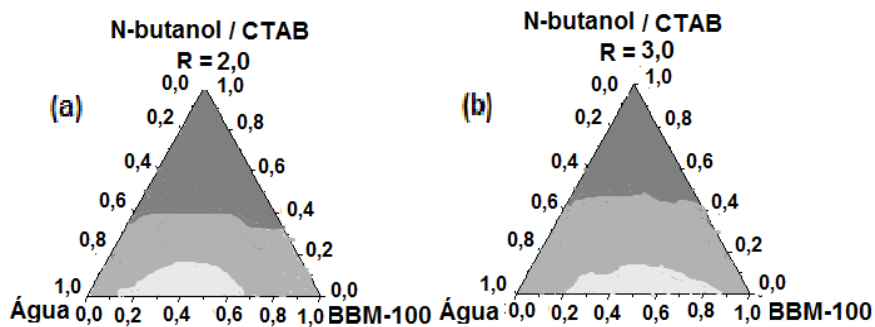
Após a análise da presença de etanol, iso-propano e n-butanol, o estudo que veio a ser realizado posteriormente foi sob as condições dos diagramas estudados anteriormente, dessa vez avaliando o comportamento de segundo surfactante, sendo empregado desta vez o CTAB© (brometo-exadeciltrimetilamonio) sob as razões C/T 2 e 3. Os resultados encontram-se nos digramas abaixo.

Figura 9. Diagramas de fases pseudoternários constituídos de água, BBM-100 em duas razões C/T para isopropanol/CTAB (a-b). Região de microemulsão (■), região bifásica (■) e região trifásica (■).



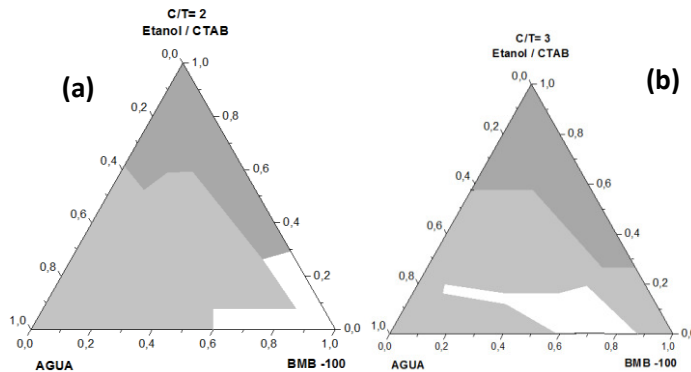
Fonte: Próprio autor

Figura 10. Diagramas de fases pseudoternários constituídos de água, BBM-100 em duas razões C/T para n-butanol/CTAB (a-b). Região de microemulsão (■), região bifásica (■) e região trifásica (■).



Fonte: Próprio autor

Figura 2. Diagramas de fases pseudoternário constituídos de água, CTAB, BMB-100 para etanol com C/T= (a) 2,0; (b) 3,0. Amostras de microemulsão (■), amostras bifásicas (■) e trifásicas (■).



Fonte: Próprio autor

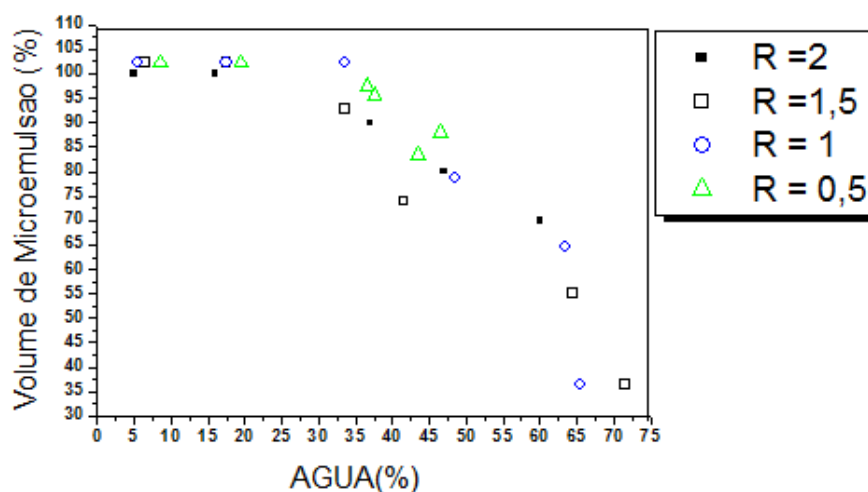
Ao realizar a formulação destes diagramas percebeu-se que em razões C/T menores que a 2, percebeu-se as amostras microemulsinadas apresentavam um comportamento diferenciado, estas formavam coloides que se assemelhavam a um gel, e por apresentar tal comportamento que impossibilita sua aplicação na técnica pretendida para utilizar estas amostras como meio para determinação de metais, com base nestes resultados preliminares, avaliou apenas a razão 2, e posteriormente uma razão maior partindo para a razão 3, e quando comparados, notou-se que estes não apresentarão variações significativas na região de interesse.

5.3. Avaliação da dinâmica do volume de Microemulsão sob seus constituintes

Para compreender e avaliar a dinâmica do volume de microemulsão, avaliou-se o comportamento dos seus constituintes e sua capacidade de alterar seu volume.

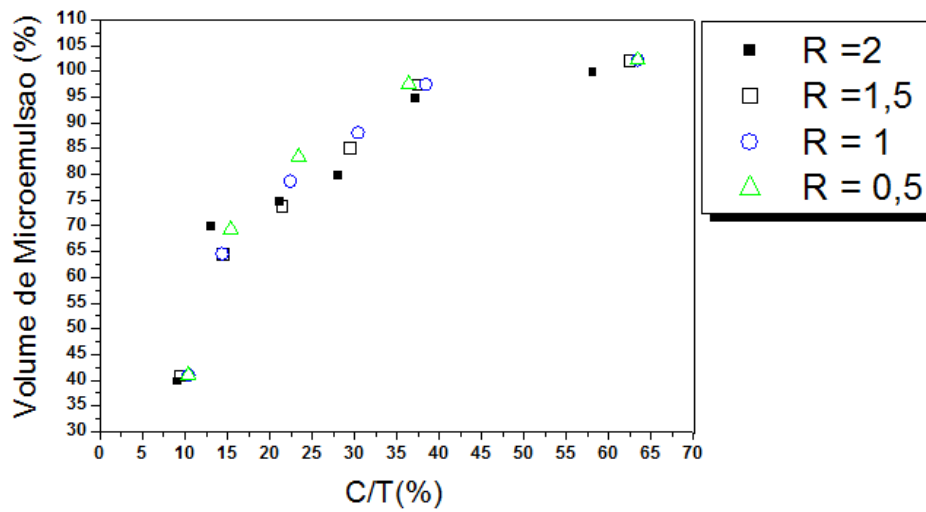
Gráficos foram construídos para compreender e melhor caracterizar os diagramas estudados.

Gráfico 1 - da Influencia dos Constituintes da Microemulsão sob seu Volume



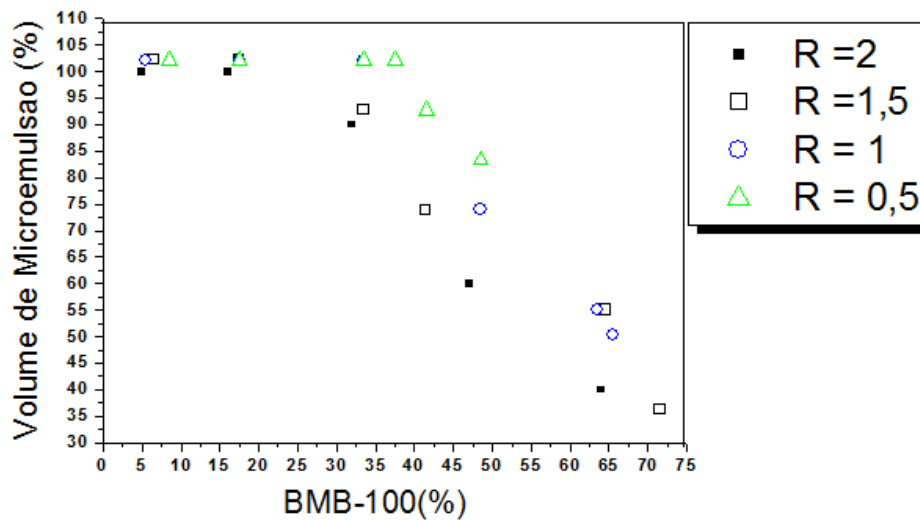
Fonte: Próprio autor

Gráfico 2 – Região de microemulsões sob influência do aumento do volume de água.



Fonte: Próprio autor

Gráfico 3 – Região de microemulsões sob influência do aumento do volume de Biodiesel metílico de babaçu puro (BMB-100).



Fonte: Próprio autor

Os gráficos acima nos possibilitou compreender melhor a dinâmica das microemulsões estudadas. Verificou-se que os constituintes biodiesel e água exercem uma influência no decréscimo do volume de microemulsão, enquanto o C/T este exerce uma influencia positiva, no que se diz respeito ao aumento do volume do sistema estudado.

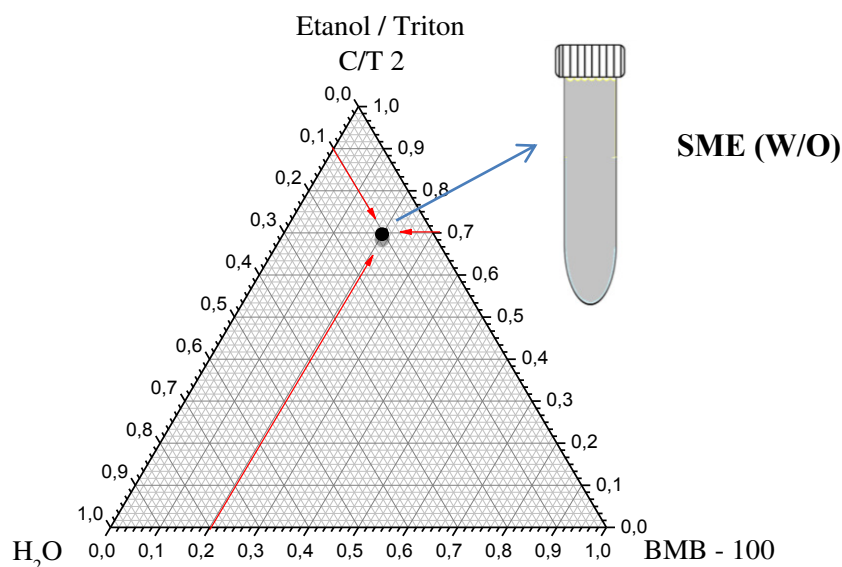
5.4. Microemulsão de biodiesel como meio para determinação de metais

- *Escolha da amostra de microemulsão para aplicação eletroanalítica*

Inicialmente um teste de viabilidade de amostra foi realizado, para garantir que estivesse apta para ser estudada. A técnica escolhida para determinação de metais foi à voltametria no modo onda quadrada. Considerando que a amostra a ser medida, voltametricamente, trata-se de microemulsão, primeiramente, fez-se um estudo buscando a composição ideal, cuja razão entre os constituintes garantissem a estabilidade requerida pela técnica eletroanalítica.

Nesse estudo, foram selecionadas 3 amostras, que correspondiam aos pontos de intercessão em todos os diagramas formulados (dentro da região caracterizada como microemulsão). Antes das medidas voltamétricas, realizou-se um teste com uma série de adições de água a cada microemulsão, para se verificar o limite da concentração micelar crítica (desestabilização), ou seja, a microemulsão que suportou a maior carga de adições de água, sendo esta, selecionada para as medidas voltamétricas, subsequentes. A figura abaixo mostra sua localização dentro do diagrama de fase.

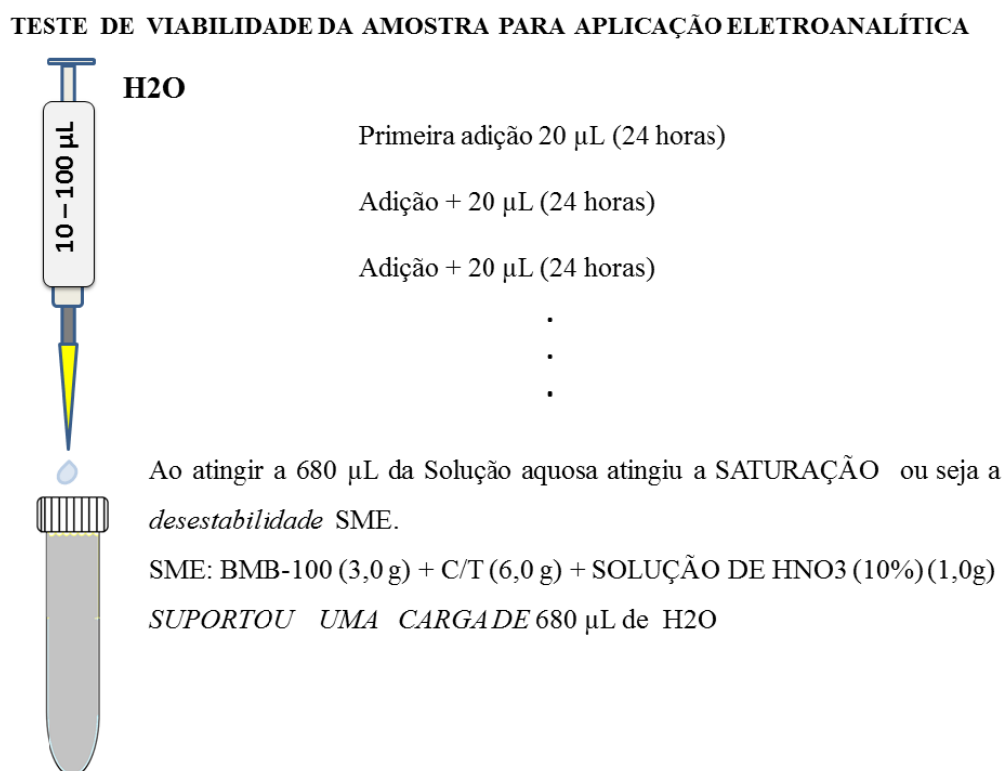
Figura 32. Localização da amostra de microemulsão no diagrama de fase pseudoternário.



Fonte: Próprio autor

A amostra selecionada no presente estudo é constituída de 70% da razão C/T; 10% de água e 20% de biodiesel, cuja microemulsão, nestas concentrações, suportou uma carga de 680 μL de uma determinada solução aquosa (Figura 12), tornando-se apta a aplicação na voltametria e garantindo sua estabilidade.

Figura 43. Ilustração do teste de viabilidade de adição e em microemulsão.



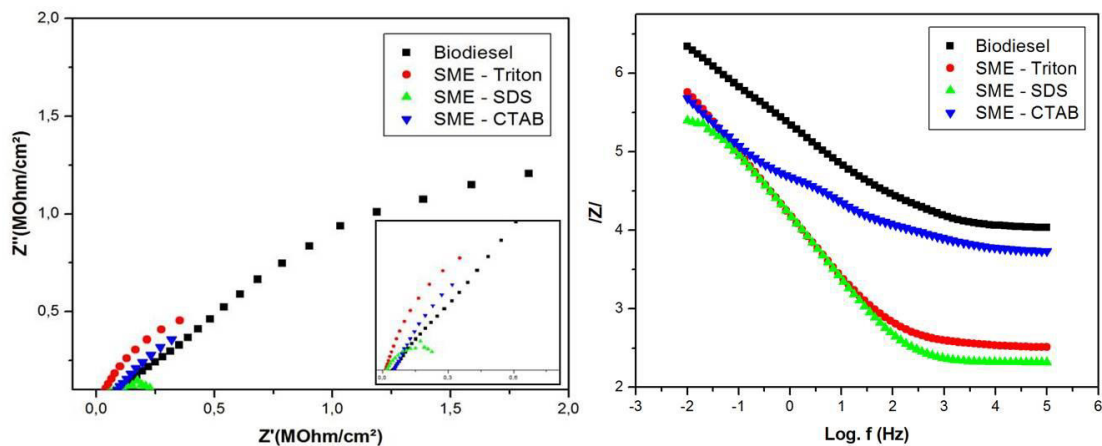
Fonte: Próprio autor

5.5. Avaliação por espectroscopia por Impedância Eletroquímica

Ao avaliar eletricamente o comportamento do biodiesel *in natura* utilizando o diagrama de Nyquist (Figura 13 a) verifica-se uma alta resistência a transferência de carga na interface (R_{tc}), o que inviabiliza sua aplicação direta em análises voltamétricas. Entretanto, percebe-se, claramente, uma considerável diminuição no valor de R_{tc} quando o biodiesel é avaliado na forma de sistemas microemulsionados.

Este comportamento também foi demonstrado no diagrama de Bode (Figura 13b), onde percebe-se, claramente, que a impedância total do sistema ($|Z|$) é maior para o biodiesel quando comparada com os sistemas microemulsionados. Observando o comportamento demonstrado no diagrama de Nyquist (Figura 7a) para SME e do BMB-100, nota-se similaridade no aspecto dos arcos capacitivos, o que indica uma resposta do biodiesel também na microemulsão, fator este justificado pelo tipo de SME caracterizado como sendo água em óleo (A/O) onde o meio contínuo é o biodiesel. A resposta elétrica das microemulsões com três diferentes surfactantes (não iônico, catiônico e aniônico) demonstra uma diminuição na resistividade nessa respectiva ordem, sendo o sistema mais condutivo, o estabilizado pelo SDS. As informações complementares contidas no diagrama de Bode (Figura 13b) indicam essa diminuição.

Figura 14. (a) Diagrama de Nyquist: resposta elétrica por EIE para BMB-100 e SME a base de BMB-100 (b) diagrama de Bode.



Fonte: Próprio autor

5.6. Ajuste de pH

O SME tem um pH natural igual a 7,0. Para a determinação de metais na microemulsão selecionada, foi feito um ajuste do pH com HNO₃ com vistas a melhorar as condições da amostra. Neste caso, a solução do ácido substituiu a água na microemulsão. O ajuste do pH foi feito variando a concentração de HNO₃ até que se encontrasse um valor de pH próximo do ideal, considerando o analito de interesse, particular. O esquema representado na figura abaixo mostra o ajuste de pH na amostra, referente a determinação de Cálcio, até atingir o pH “ideal”.

Os valores de pH ajustados para Cd²⁺ (pH= 3) e para Ca²⁺ (8) são geralmente usados para este analito em diversas matrizes.

5.7. Teste preliminar para determinação de Cd²⁺

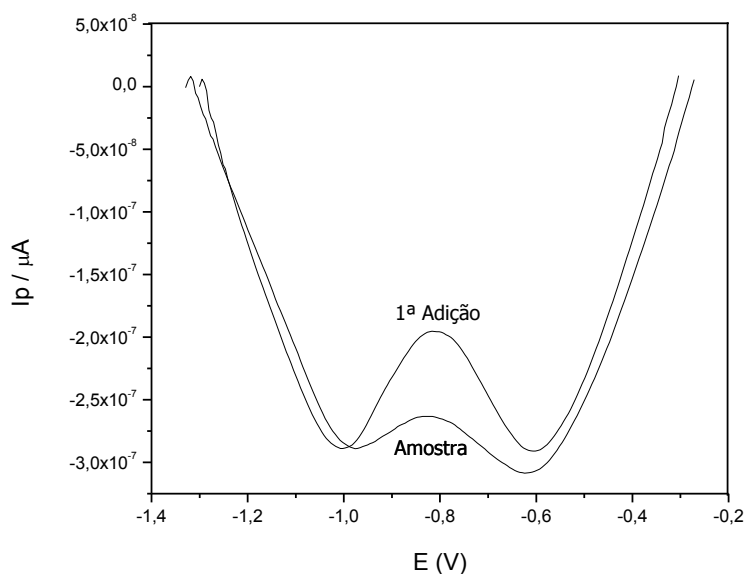
Foi realizado um teste preliminar de viabilidade da metodologia estudada para a determinação de Cd²⁺ em condições experimentais não otimizadas. Neste teste a amostra foi analisada nas condições experimentais expressas na Tabela 2, onde inicialmente a leitura da amostra apresentou um “pico” em um potencial próximo ao do metal Cd²⁺ -800 (v). Com a adição de 20 µL do padrão de uma solução de Cd²⁺ (2 x 10⁻² mol L⁻¹), que corresponde a uma concentração de Cd²⁺ igual a 4x10⁻⁵ mol L⁻¹, observou-se um aumento na corrente de pico, indicando que a amostra de microemulsão de biodiesel contém este ion metálico (Figura 15).

Tabela 2. Condições experimentais não otimizadas para a determinação de Cd²⁺ através da técnica de Voltametria de onda quadrada (SWV)

Parâmetros	Especificações
pH	~3
Tempo de deposição	120s
Potencial inicial e final	-1,3 V e 0,3 V
Potencial de deposição	-0,9 V
Velocidade de varredura	100 mV.s ⁻¹
Frequência	60 Hz
Amplitude	25 mV

Fonte: Próprio autor

Figura 15. Resposta Voltamétrica para determinação de Cd^{2+} em microemulsão de biodiesel sem adição de Cd^{2+} por SWV. Parâmetros: $E_{\text{dep}} = -0,9 \text{ V}$; $t_{\text{dep}} = 120 \text{ s}$; $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. As mesmas condições da amostra para a adição de $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd^{2+} .



Fonte: Próprio autor

Assim, o procedimento usado mostrou-se viável para analisar o íon metálico em estudo, principalmente pela boa resposta analítica.

5.8. Otimização das Condições Experimentais

Com o objetivo de otimizar a resposta analítica, principalmente, em termos de resolução e sensibilidade da técnica, com vistas a determinação do analito Cd^{2+} , uma otimização dos parâmetros instrumentais foi realizada. Neste estudo, os parâmetros potencial de deposição, tempo de deposição, velocidade de varredura, amplitude e frequência foram otimizados de forma univariada, ou seja, variando-se um parâmetro de cada vez e mantendo-se os demais constantes.

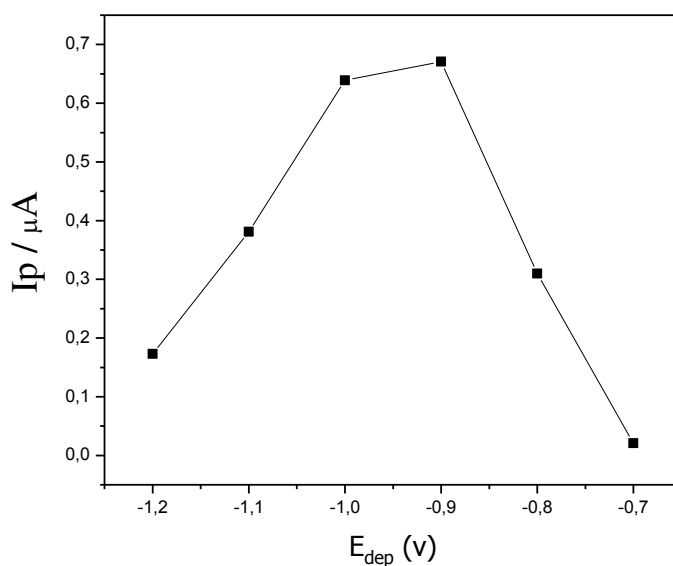
Neste estudo as medidas foram feitas em uma célula eletroquímica foram adicionados 10 mL de Microemulsão de biodiesel. Preparado uma solução aquosa de Cd^{2+} a $5,54 \times 10^{-4}$ onde, este foi realizado uma adição de 20 μL desta solução na

microemulsão. Esta mistura foi deaerada com nitrogênio durante 10 minutos e em seguida procederam-se as medidas eletroquímicas.

➤ Potencial de deposição

Potencial de deposição pode ser ajustado para que ocorram transferências de elétrons tão rapidamente quantos eles são transportados para a superfície do eletrodo, por isso é necessário que a solução seja agitada. A seleção correta dos potenciais de deposição pode ser feita com base nos voltamogramas os quais podem ser obtidos para íons metálicos de interesse em solução (RAMOS, 2002).

Figura 56. Curva referente ao estudo do potencial de deposição para o íon Cd^{2+} . Dados obtidos a partir da resposta voltamétrica (SWV) em 10 mL da microemulsão. $E_{\text{dep}} = -1,2 \text{ V}; -1,1 \text{ V}; -1,0 \text{ V}; -0,9 \text{ V}; -0,8 \text{ V}; -0,7 \text{ V}$; Freq.= 60 Hz; $t_{\text{dep}} = 120\text{s}$; $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$



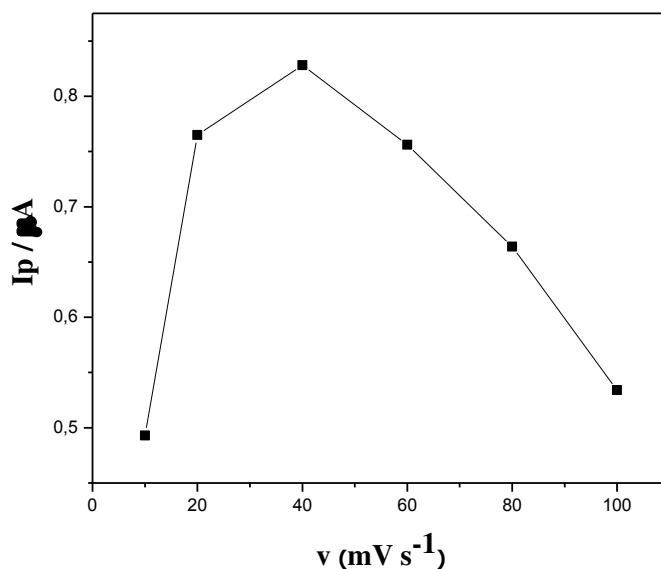
Fonte: Próprio autor

➤ 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, o objetivo foi obter a melhor resposta ao íon em estudo.

Figura 67. Curva referente à análise das velocidades de varredura para o íon metálico Cd(II). Dados obtidos a partir da resposta voltamétrica (SWV) em 10 mL da microemulsão. Edep= -0,9 V; v=10, 20, 40, 60,80 e 100 mV s⁻¹; Freq.= 60 Hz; tdep= 120 s.

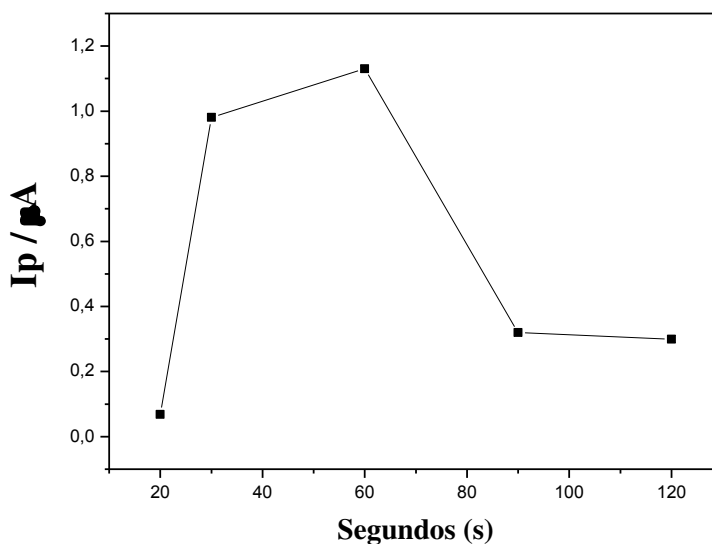


Fonte: Próprio autor

➤ Tempos 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.

Figura 18. Curva referente à análise do tempo de deposição, para o íon metálico Cd^{2+} . Dados obtidos a partir da resposta voltamétrica (SWV) em 10 mL da microemulsão. $E_{\text{dep}} = -0,9 \text{ V}$; $v = 40 \text{ mV s}^{-1}$; Freq. = 10 Hz; $t_{\text{dep}} = 20, 40, 60, 80, 100, 120 \text{ s}$.



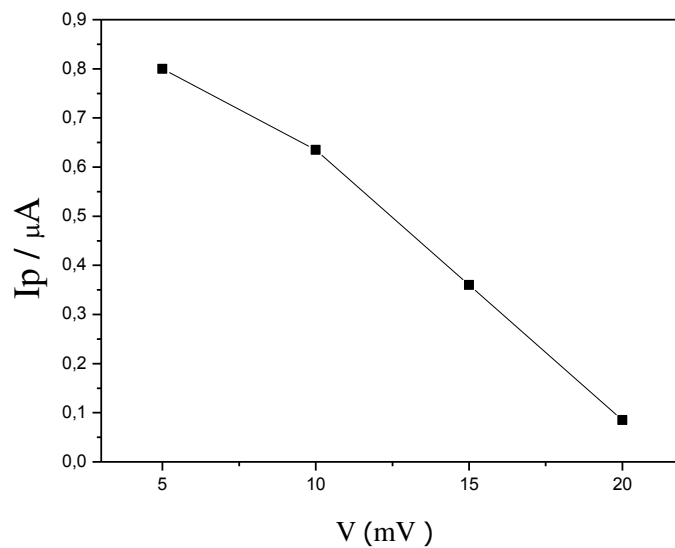
Fonte: Próprio autor

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.

➤ **Potencial de escada**

Outro estudo importante foi do potencial de escada, que está diretamente ligado com a velocidade de varredura. Segundo a literatura em Voltametria de Onda Quadrada (SWV) utilizam-se altas velocidades de varredura sem perda de sensibilidade.

Figura 19. Curva referente à análise do Potencial de Escada, para o íon metálico Cd^{2+} . Dados obtidos a partir da resposta voltamétrica (SWV) em 10 mL da microemulsão. $E_{\text{dep}} = -0,9 \text{ V}$; $v = 40 \text{ mV s}^{-1}$; Freq. = 10 Hz; $t_{\text{dep}} = 60 \text{ s}$.

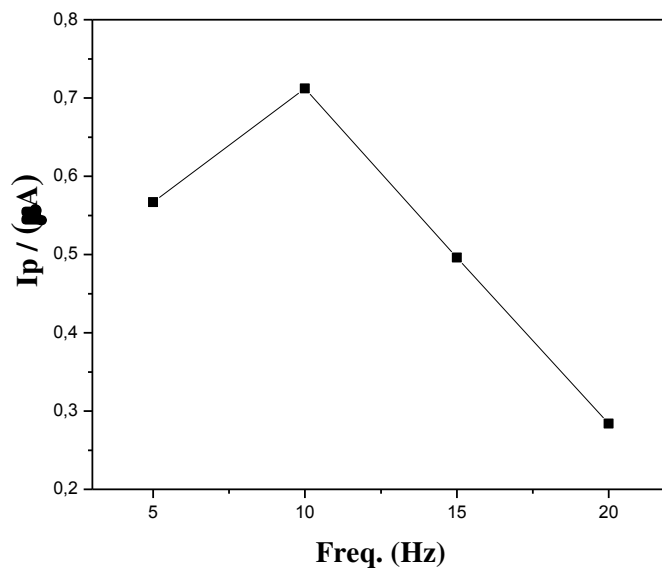


Fonte: Próprio autor

➤ **Frequência**

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

Figura 20. Curva referente à avaliação da frequência para o íon Cb^{2+} . Dados obtidos a partir da resposta voltamétrica (SWV) em 10 mL da microemulsão. Edep= -0,9 V; Freq. = 5, 10, 15, 20 e Hz; tdep= 60s; $v = 40 \text{ mV s}^{-1}$

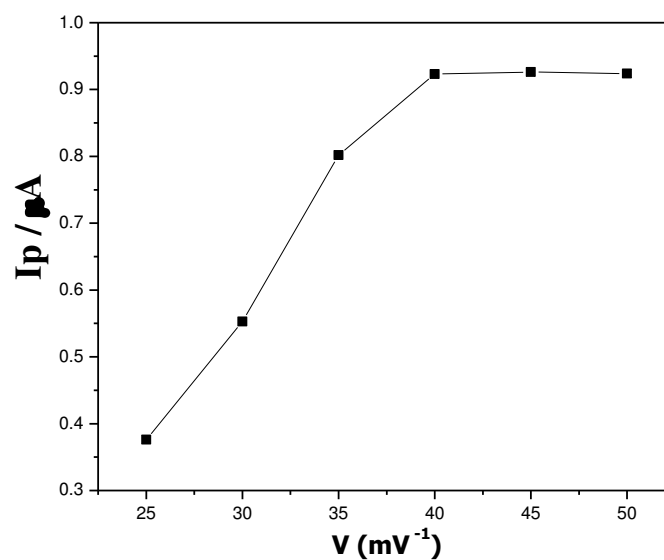


Fonte: Próprio autor

Conforme a Figura 20, nota-se que, das frequências estudadas, a de 10 Hz foi que apresentou maior sensibilidade para o metal, pois obteve maior corrente. Acima dessa frequência houve um decaimento da corrente e a partir de 15 Hz. Em estudos iniciais, frequências menores que 10 Hz não influenciaram significativamente na sensibilidade.

➤ Amplitude de Pulso

Figura 21. voltamétrica (SWV) em 10 mL da microemulsão. $E_{dep} = -0,9$ V; $v = 40$ mV s⁻¹; Freq. = 10 Hz; Curva referente à análise do Potencial de Escada, para o íon metálico Cd²⁺. Dados obtidos a partir da resposta $t_{dep} = 60$ s.



Fonte: Próprio autor

5.9. Determinação de Cd²⁺ em amostra microemulsionadas de biodiesel

Após a otimização das condições experimentais iniciou-se o estudo para a determinação de íon Cd²⁺, as melhores condições, aquelas onde apresentaram as melhores correntes, foram utilizadas para a realização do mesmo, valores estes expressos na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros voltamétricos otimizados para determinação de Cd^{2+} em amostras de Biodiesel.

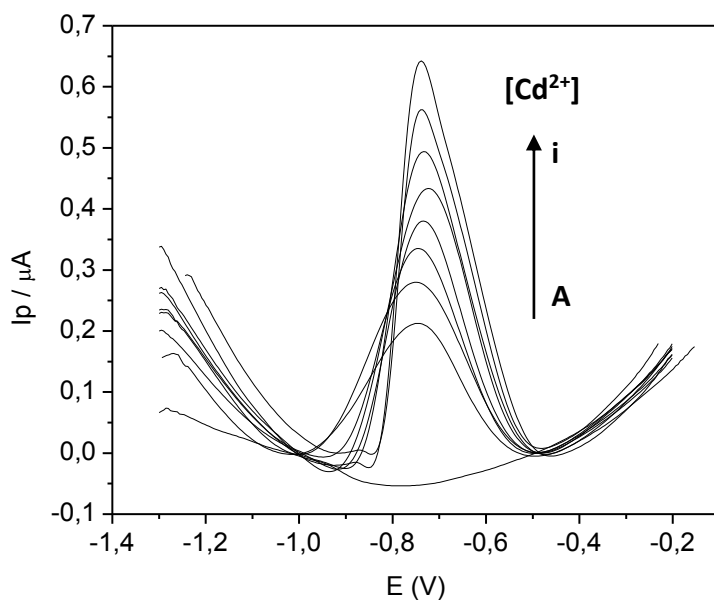
PARÂMETROS	ESPECIFICAÇÕES
Tempo de Deposição	60s
Tempo de Equilíbrio	15 s
Potencial Inicial	-1.3 V
Potencial Final	-0.3 V
Potencial de Deposição	-0.9 V
Frequência	10 Hz
Amplitude de Pulso	40 mV
Potencial de Escada	5 mV
Direção de Varredura	Anódica
Modo de Varredura	SW

Fonte: Próprio Autor

➤ **Resposta voltamétrica nas condições ideais**

A Figura 18 apresenta os voltamogramas obtidos para Cd^{2+} em amostras microemulsionadas de biodiesel metílico de babaçu (BMB-X100), nas condições otimizadas, obtidos pela técnica SWV.

Figura 22. Voltamogramas referentes à análise de Cd^{2+} em amostra de biodiesel de babaçu microemulsionada. $[\text{Cd}^{2+}]$: (A) branco: C/T Etanol/ Triton™ 2:1 e Solução de HNO_3 1%; (B) Amostra microemulsionada BMB-100; (C) $2 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$; (D) $4 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$; (E) $6 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$



Fonte: Próprio autor

Os voltamogramas apresentados na Figura 22 mostram um pico próximo 750 mV, atribuído ao íon Cd^{2+} , tendo em vista que o pico observado na amostra pura de biodiesel microemulsionado (voltamograma B), teve sua corrente aumentada proporcionalmente com as sucessivas adições padrão de Cd^{2+} , conforme pode ser visto nos voltamogramas Bc a BI. Cada adição padrão foi feita, adicionando 20 μL de solução estoque de Cd^{2+} $1,00 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, que corresponde a $2 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd^{2+} na célula.

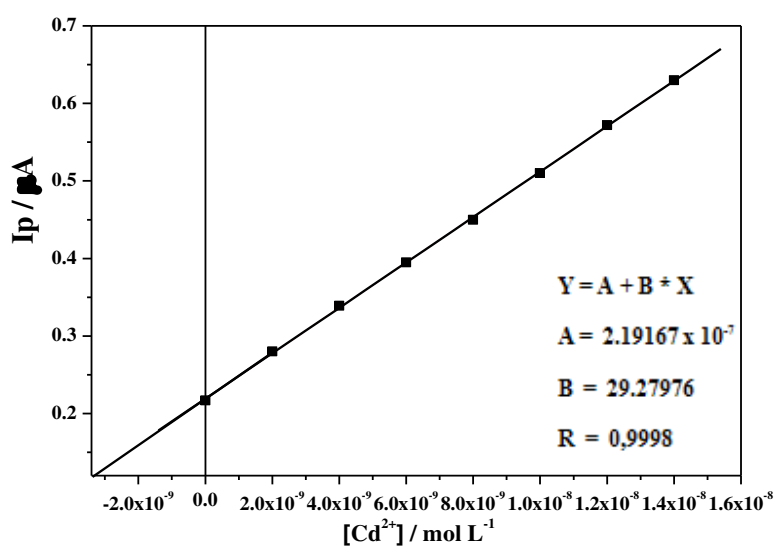
Conforme pode ser observado, os picos são bem definidos e com uma alta sensibilidade, considerando-se o nível de concentração correspondente a estas adições padrão (2 a $14 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd^{2+}).

Comparando a posição de pico do Cd^{2+} nas figuras 15 - 22, houve um deslocamento para o lado anódico (de -800mV para -750mV), o qual é atribuído as

mudanças nas condições de medidas após a otimização das condições experimentais (Figura 23).

A curva analítica correspondente a Figura 21 é apresentada na Figura 22, a corresponde, portanto, a medidas realizadas com os parâmetros otimizados. Observada uma relação linear entre a corrente e a concentração de Cd^{2+} , o que garante a aplicação analítica do método.

Figura 73. Curva analítica da determinação de Cd^{2+} em amostra microemulsionada de biodiesel de Babaçu. Dados obtidos a partir da Figura 22.



Fonte: Próprio autor

A equação “ $I_p (\mu\text{A}) = 2,19 \times 10^{-7} + 29,28 [\text{Cd}^{2+}]$ ” que representa a regressão linear entre a corrente e a concentração comprova a viabilidade do método, cujos coeficiente de correlação (0,9998) e sensibilidade ($29,28 \mu\text{A} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$) são considerados bons. A partir desta equação foi possível calcular a concentração de Cd^{2+} ($8,4 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$) na amostra representativa, à qual o procedimento foi aplicado.

5.10. Teste preliminar para determinação de Ca^{2+}

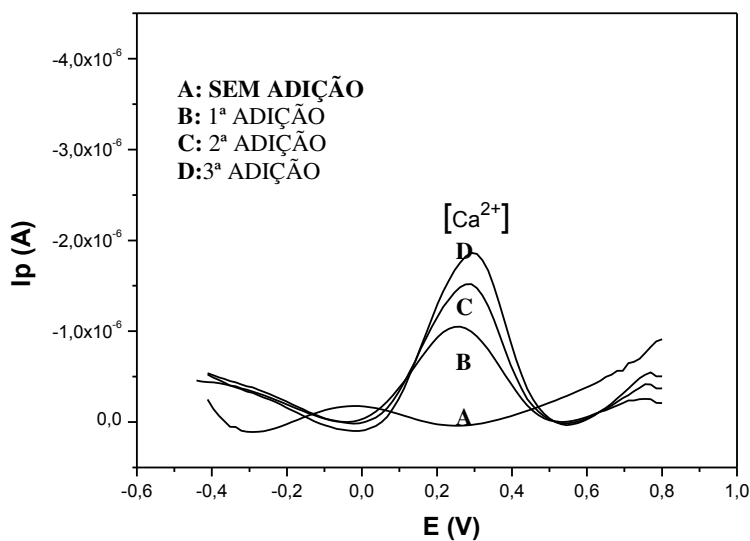
Foi realizado um teste preliminar de viabilidade, segundo parâmetros otimizados na metodologia proposta por Almeida (2013). Neste teste a amostra foi analisada nas condições experimentais expressas na Tabela 4, inicialmente a leitura da amostra, que apresentou um “pico” em um potencial próximo ao do metal Ca^{2+} 0,2 (v), após realizou uma adição de (20 μL) $2,5 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ da Solução estoque de Ca^{2+} . O aumento linear da corrente após as adições da solução estoque, sugeriu a viabilidade na determinação do íon Ca^{2+} nesta amostra de microemulsão de biodiesel, o voltamograma obtido com esse teste experimental, está abaixo demonstrado na Figura 23.

Tabela 4. Condições experimentais para determinação de Ca (II) através da técnica de Voltametria de onda quadrada (SWV)

Parâmetros	Especificações
pH	~ 9,4
Tempo de Deposição	90 s
Potencial inicial e Final	- 0,5 V e 1,0
Potencial de deposição	-0,8 V
Velocidade de Varredura	75 mV. S ⁻¹
Frequência	15 Hz
Amplitude	25 mV

Fonte: Almeida *et al*, 2014.

Figura 84. Resposta Voltamétrica para os íons Ca^{2+} em amostra microemulsionada de biodiesel de babaçu em condições não otimizadas.



Fonte: Próprio Autor

5.11. Otimização das Condições Experimentais

Com o objetivo de aumentar a sensibilidade da técnica em relação ao analito (Cálcio (II)), foi realizada a otimização dos parâmetros instrumentais.

Após a escolha dos principais parâmetros que influenciam na sensibilidade das análises, foram obtidas as melhores condições para determinação de Ca^{2+} na amostra microemulsionada conforme Tabela 5.

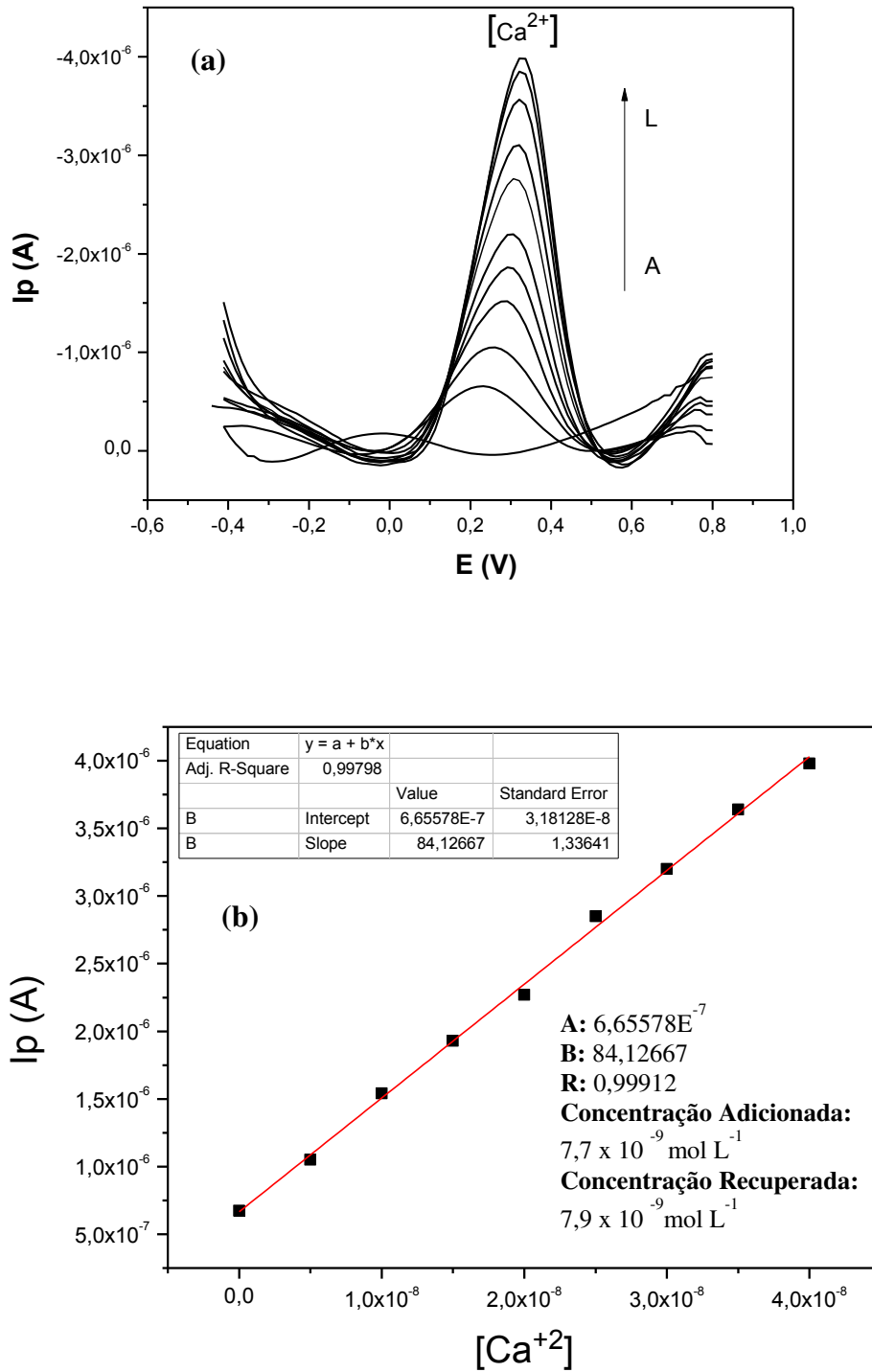
Tabela 5. Parâmetros voltamétricos otimizados para determinação de Ca^{2+} em amostras de Biodiesel.

PARÂMETROS	ESPECIFICAÇÕES
Tempo de Deposição	60s
Tempo de Equilíbrio	15 s
Potencial Inicial	0.8 V
Potencial Final	-0.5 V
Potencial de Deposição	0.6 V
Frequência	10 Hz
Amplitude de Pulso	0,25 mV
Potencial de Escada	0,015 mV
Direção de Varredura	Catódico
Modo de Varredura	SW

5.12. Determinação de Ca^{2+} em microemulsão de biodiesel

A obtenção da curva analítica depende da otimização dos parâmetros anteriormente estudados e discutidos. Após a otimização das condições voltamétricas, as mesmas foram aplicadas em amostra microemulsionada de biodiesel para a determinação de Ca^{2+} . Nas Figuras 25 (a) e 25 (b) são apresentados gráficos representativos, obtidos quando o procedimento foi aplicado em amostragem de biodiesel.

Figura 95. (a) Voltamogramas referentes à análise de Ca^{2+} em amostra de Biodiesel de Babaçu microemulsionada. $[\text{Ca}^{2+}]$: (A) branco: C/T Butanol/ SDS 6:1; (B) Amostra microemulsionada BMB-100; Adições sucessivas (B) – (L) ($20\mu\text{L}$) $2,5 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$. Eletrodo Referência: Ag/AgCl ; Eletrodo de Trabalho: Carbono Vítreo; Eletrodo Auxiliar: Fio de platina. (b) Curva analítica.



A regressão linear da curva analítica Figura 25(b), representada pela equação: $y = 6,65578E^{-7} + 84,12667x$, mostrou um coeficiente de correlação de 0,99912, considerado satisfatoriamente (boa linearidade) pela literatura, cuja concentração de Ca^{+2} é $7,9 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$. A partir dos resultados obtidos, verificou-se a possibilidade de se determinar Ca^{2+} em microemulsão de biodiesel dos dados estatísticos do método encontram-se na tabela 5.

Tabela 6. Parâmetros de mérito obtidos a partir da determinação de Ca^{2+} em amostra de biodiesel e amostras de água mineral pela SWV.

Amostra	[Ca²⁺], mol L⁻¹
1	$7,9993 \times 10^{-9}$
2	$7,9891 \times 10^{-9}$
3	$7,9987 \times 10^{-9}$
Valor médio	$7,996 \times 10^{-9}$
SD	$5,17588 \times 10^{-12}$
LD	$1,846 \times 10^{-9}$
LQ	$6,152 \times 10^{-9}$
Recuperação	103,3%

Fonte: Próprio Autor

6. CONCLUSÕES

O biodiesel sintetizado segue as exigências básicas exigidas de ANP, tornando-o um combustível equivalente ao que é comercializado nos postos de combustível. É possível formar microemulsão clássica de água, óleo e surfactante/cosurfactante. Através da formulação do diagrama de fases é possível estudar a dinâmica de fase dos SME sob diferentes concentrações dos seus constituintes. Quando menor a cadeia do álcool empregado como cosurfactante, maior é a região de SME; Quando menor a razão C/T, maior é a região de interesses. As Microemulsões estudadas mantêm-se após 12 meses de estocagem em condições ambiente, comprovando sua alta estabilidade;

Através do comportamento elétrico (por EIE) das microemulsões, conclui-se que são sistemas viáveis para aplicação em técnicas eletroquímicas que apresentam corrente de fluxo contínuo, a exemplo das técnicas voltamétricas, pois apresenta baixa resistência a transferência de carga. O comportamento dos arcos capacitivos similares ao biodiesel *in natura* denota que o principal componente avaliado no SME é o biodiesel e este, quando avaliado isoladamente constata-se sua inviabilidade ao ser aplicado sem pré-tratamento nas técnicas voltamétricas devido suas características resistivas.

As Microemulsões estudadas são meios propícios e viáveis para a determinação de espécies metálicas em biodiesel por técnicas eletroquímicas, pois foi observado uma boa resposta nas análises de Cd^{2+} e Ca^{2+} pela técnica de “Voltametria de Redissolução” no modo onda quadrada, usando um eletrodo de eletrodo composto de grafite poliuretana modificado SBA-15 (GPUSBA) para o Cd^{2+} e carbono vítreo (sem modificação), já que houve linearidade satisfatória entre as correntes de pico e as concentrações dos íons metálicos. Relação esta, obtida a partir da curva de calibração de ambos os analitos determinados e validados estaticamente.

REFERÊNCIAS

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Resolução ANP n. 14, 11.5.2012 - DOU 18.5.2012

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

ALMEIDA, J. M.S.; DORNELLAS, R. M.; YOTSUMOTO, S. NETO.; GHISI, MI.; FURTADO, J. G. C.; MARQUES, E. P.; AUCÉLIO, R. Q.; MARQUES, A. L. B. **A simple electroanalytical procedure for the determination of calcium in biodiesel.** *Fuel*. Fuel 115 (2014) 658–665.

BALLERINI, D. *Les biocarburants: état des lieux, perspectives et enjeux du développement* Editions Technip, Paris, 2006.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R.; **Electrochemical methods: Fundamentals and Applications**, John Wiley & Sons, Inc.: New York, 2001.

BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O.; **Electroanalysis**, Oxford University Press; Oxford, 1998.

CAMPOS, Ivone. **Biodiesel e Biomassa: duas fontes para o Brasil.** *Ambiente Brasil*. Disponível em: http://ambientes.ambientebrasil.com.br/energia/artigos_energia/biodiesel_e_biomassa%3A_duas_fontes_para_o_brasil.html. Acesso em julho de 2016.

CAPELA, J. M. V.; CAPELA, M. V.; MAGNANI, R. Generalização de um modelo linear de impedância eletroquímica. *Eclética química*, v. 28, n. 1, p. 63-67, 2003.

CARDOSO, C. E., PACHECO, W. F., SARUBI, R., RIBEIRO, M. L. N., FARIAS, P. A. M., AUCÉLIO, R. Q. **Voltammetric Determination of Copper and Lead in Gasoline Using Sample Preparation as Microemulsions**, *ANALYTICAL SCIENCES*, 23, 1065, 2007.

CARVALHO, L. A. de; ANDRADE, A.R. de; BUENO, Paulo R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. *Química Nova*, v. 29, n. 4, p. 796-804, 2006.

CESARINO, I. **Funcionalização de sílicas mesoporosas com benzotiazol-2-tiol e 3-mercaptopropiltrimetoxissilano para aplicações em eletroanalítica.** 2009. 147p. Tese (doutorado) Instituto de Química de São Carlos Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

COSTA, G. HAYS Recruiting experts worldwide. **Petróleo e gás: o desafio do mercado brasileiro**. Disponível em:

https://www.hays.com.br/cs/groups/hays_common/@br/@content/documents/digital_asset/hays_440946.pdf. acesso em: 13 ago. 2014.

Curtius, A. J.; Pereira, P. A. P. Contaminantes em Biodiesel e Controle de Qualidade. 379 Rev. **Virtual Quim.** [Vol3] [No. 5] [376-384]

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L. *Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria*. Química. Nova, v. 32, n. 3, p.776-792, 2009.

Decretos nº 5.297 de 6/12/2004 e nº 5.457 de 6/12/2005; Suarez, P. A. Z.; Meneghetti, S. M. P.; Quim. Nova 2007, 30, 2068.

DIAS FILHO, N. L.; CAETANO, L.; CARMOA, D. R.; ROSA, A. H. **Preparation of a silica gel modified with 2-amino-1,3,4-thiadiazole for adsorption of metal ions and electroanalytical application**. Journal of Brazilian Chemical Society, v. 17, p. 473-481, 2006.

FARAH, M. A. **Caracterização do petróleo e seus derivados** - Programa Trainees Petrobras 2002 - Engenheiro de processamento júnior. Rio de Janeiro, RJ. 2003.

GOLDEMBERG, J. VILLANUEVA D. Luz **Energia, Meio Ambiente & Desenvolvimento**. 2ª edição revista. São Paulo: EDUSP, 2003.

GONZALEZ W. A., MACHADO C. R., BARRETO E. J. F., DALL'OGGIO E. L., CORREIA J. DE C., BORGES L. E. P., ALMEIDA M. D., PASTURA N. M. R., MENDONÇA N. B., SOUSA P. T. DE JR., NUNES P. P., SILVA R. M. DA., SOUZA R. O. L., RODRIGUES V. **Biodiesel e Óleo Vegetal in Natura: Soluções Energéticas para a Amazônia**. Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2008.

LIMA, J. R. DE O.; SILVA, R. B.; SILVA, C. C. M.; SANTOS, L. S. S.; SANTOS, J. R. JR.; MOURA, E. M.; MOURA C. V. R. Biodiesel de Babaçu (*Orbignya Sp.*) Obtido por via Etanólica. **Quim. Nova**, Vol. 30, No. 3, 600-603, 2007.

LIMA, P.C.R. **“O Biodiesel e a Inclusão Social”** Consultoria Legislativa da Câmara dos Deputados, Brasília, 2004.

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

MARTINIANO, L. C.; Gonçalves, V. R. A.; Yotsumoto Neto, S.; Maques, E. P.; Fonseca, T. C. O. Da; Paim, L. L.; Gouveia, A. S.; Stradiotto, N. R.; Aucelio, R. Q.; Cavalcante, G. H. R.; Marques, A. L. B. **Direct simultaneous determination of Pb(II) and Cu(II) in biodiesel by anodic stripping voltammetry at a mercury-film electrode using microemulsions**. Fuel (2012).

MOURA, K. R. M.; CAVALCANTE, K. S. B.; FREIRE, S. F.; SOUZA, A. G.; SILVA, F. C. **Otimização do processo de produção de biodiesel metílico do sebo bovino aplicando delineamento composto central rotacional.** Cadernos de Pesquisa - Universidade Federal do Maranhão, v. 16, p. 31-36, 2009.

NOME, F.; NEVES, A.; IONESCU, L. G. **Solution Behavior of Surfactants: Theoretical and Applied Aspects.** Plenum Press, New York. 1982.

OLIVEIRA, A. C. **Bahia ganha com programa do biodiesel.** A Tarde Rural, p.8-9, Salvador, 29 nov. 2004.

PARENTE, E. J. S. *Uma Aventura Tecnológica Num País Engraçado*, Fortaleza: Unigráfica, 2003.

PROSSER, A. J.; FRANCES, E. I. **Adsorption and surface tension of ionic surfactants at the air-water interface:** review and evaluation of equilibrium models. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 178, p. 1-40. 2001.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S.; *Tecnologias de Produção de Biodiesel.* **Rev. Virtual Quim.** 2009. |Vol3| |No. 5| |385-405|

SILVA, L. M. S. **Avaliação de Procedimentos Analíticos com Vistas a Determinação Eletroanalítica de Metais em Gasolina.** Dissertação de Mestrado, UFMA, São Luis, MA, 2004.

SOUSA, J. K. C.; DANTAS, A. N. S.; MARQUES, A. L. B.; LOPES, G. S. **Experimental design applied to the development of a copper direct determination method in gasoline samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry.** *Fuel*, 2008.

SOUSA, J. K. C.; DANTAS, A. N. S.; MARQUES, A. L. B.; LOPES, G. S. **Experimental design applied to the development of a copper direct determination method in gasoline samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry.** *Fuel*, 2008.

STREITWIESER, A.; HEATHCOCK, C. H.; KOSOWER, E. M. *Introduction to Organic Chemistry*, 4th ed., Macmillan: New York, 1992.

SUAREZ, P. A. Z.; ABREU, F. R.; LIMA, D. G.; Hamú, E. H.; Wolf, C. R.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2004, 209, 29.