



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO ELETROANALÍTICO
PARA DETERMINAÇÃO DIRETA DE COBRE EM BIODIESEL
E MONITORAMENTO DO METAL EM BIODIESEL EXPOSTO
A CONDIÇÕES SIMULADAS DE ARMAZENAMENTO.

Eduardo Santos Almeida

Uberlândia - MG

2011

Eduardo Santos Almeida

“Desenvolvimento de método eletroanalítico para determinação direta de cobre em biodiesel e monitoramento do metal em biodiesel exposto a condições simuladas de armazenamento”

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

Área de concentração: Química Analítica

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz

Uberlândia – MG

Setembro de 2011



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
COORDENAÇÃO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



ALUNO(A): EDUARDO SANTOS ALMEIDA

NÚMERO DE MATRÍCULA: 10922QMI004

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA

PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA: NÍVEL MESTRADO ACADÊMICO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO:

***“Desenvolvimento de método eletroanalítico para a
determinação direta de cobre em biodiesel e
monitoramento do metal em biodiesel exposto a condições
simuladas de armazenamento”***

ORIENTADOR(A):

Prof. Dr. PROF. DR. RODRIGO ALEJANDRO ABARZA MUÑOZ

A Dissertação foi **APROVADA** em apresentação pública realizada no Auditório A do Bloco 5O, no Campus Santa Mônica, no dia 19 de setembro de 2011, às 14h00 horas, tendo como Banca Examinadora:

NOME:

ASSINATURA:

Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz
(IQUFU)

Prof. Dr. Sebastião de Paula Eiras
(IQUFU)

Prof. Dr. Wallans Torres Pio dos Santos
(UFVJM-Diamantina/MG)

Uberlândia, 19 de setembro de 2011.

Um Dia Você Aprende...

Depois de algum tempo você aprende a diferença, a sutil diferença, entre dar a mão e acorrentar uma alma.

E você aprende que amar não significa apoiar-se, e que companhia nem sempre significa segurança.

E começa a aprender que beijos não são contratos e presentes não são promessas.

E começa a aceitar suas derrotas com a cabeça erguida e olhos adiante, com a graça de um adulto e não com a tristeza de uma criança.

E aprende a construir todas as suas estradas no hoje, porque o terreno do amanhã é incerto demais para os planos, e o futuro tem o costume de cair em meio ao vão.

Depois de um tempo você aprende que o sol queima se ficar exposto por muito tempo.

E aprende que não importa o quanto você se importe, algumas pessoas simplesmente não se importam...

E aceita que não importa quão boa seja uma pessoa, ela vai feri-lo de vez em quando e você precisa perdoá-la por isso.

Aprende que falar pode aliviar dores emocionais.

Descobre que se leva anos para se construir confiança e apenas segundos para destruí-la, e que você pode fazer coisas em um instante, das quais se arrependerá pelo resto da vida.

Aprende que verdadeiras amizades continuam a crescer mesmo a longas distâncias.

E o que importa não é o que você tem na vida, mas quem você é na vida.

E que bons amigos são a família que nos permitiram escolher.

Aprende que não temos que mudar de amigos se compreendemos que os amigos mudam, percebe que seu melhor amigo e você podem fazer qualquer coisa, ou nada, e terem bons momentos juntos.

Descobre que as pessoas com quem você mais se importa na vida são tomadas de você muito depressa, por isso sempre devemos deixar as pessoas que amamos com palavras amorosas, pode ser a última vez que as vejamos.

Aprende que as circunstâncias e os ambientes tem influência sobre nós, mas nós somos responsáveis por nós mesmos.

Começa a aprender que não se deve comparar com os outros, mas com o melhor que você mesmo pode ser.

Descobre que se leva muito tempo para se tornar a pessoa que quer ser, e que o tempo é curto.

Aprende que não importa onde já chegou, mas onde está indo, mas se você não sabe para onde está indo, qualquer lugar serve.

Aprende que, ou você controla seus atos ou eles o controlarão, e que ser flexível não significa ser fraco ou não ter personalidade, pois não importa quão delicada e frágil seja uma situação, sempre existem dois lados.

Aprende que heróis são pessoas que fizeram o que era necessário fazer, enfrentando as consequências.

Aprende que paciência requer muita prática.

Descobre que algumas vezes a pessoa que você espera que o chute quando você cai é uma das poucas que o ajudam a levantar-se.

Aprende que maturidade tem mais a ver com os tipos de experiência que se teve e o que você aprendeu com elas do que com quantos aniversários você celebrou.

Aprende que há mais dos seus pais em você do que você supunha.

Aprende que nunca se deve dizer a uma criança que sonhos são bobagens, poucas coisas são tão humilhantes e seria uma tragédia se ela acreditasse nisso.

Aprende que quando está com raiva tem o direito de estar com raiva, mas isso não lhe dá o direito de ser cruel.

Descobre que só porque alguém não o ama do jeito que você quer que ame, não significa que esse alguém não o ama, pois existem pessoas que nos amam, mas simplesmente não sabem como demonstrar isso.

Aprende que nem sempre é suficiente ser perdoado por alguém, algumas vezes você tem que aprender a perdoar-se a si mesmo.

Aprende que com a mesma severidade com que julga, você será em algum momento condenado.

Aprende que não importa em quantos pedaços seu coração foi partido, o mundo não para para você consertá-lo.

Aprende que o tempo não é algo que possa voltar.

Portanto, plante seu jardim e decore sua alma, ao invés de esperar que alguém lhe traga flores.

E você aprende que realmente pode suportar, que realmente é forte, e que pode ir muito mais longe depois de pensar que não se pode mais.

E que realmente a vida tem valor e que você tem valor diante da vida!

Nossas dúvidas são traidoras e nos fazem perder o bem que poderíamos conquistar, se não fosse o medo de tentar.

WILLIAM SHAKESPEARE

À

Deus

pela vida,

Moacir e Maria Paixão,

meus queridos pais pelo amor, apoio e confiança,

Paolla,

minha esposa pela paciência e companheirismo,

Moacir Filho, Ademir (*in memorian*) e

Alessandra

meus irmãos pela amizade fraterna.

DEDICO

Agradecimentos

Ao Prof. Rodrigo A. A. Muñoz, pela oportunidade de desenvolver este projeto, pela orientação e amizade.

Aos Mestres que contribuíram para a minha formação, especialmente ao Prof. Eduardo M. Richter pelas discussões a respeito do trabalho.

Aos Profs. Sebastião de Paula Eiras e Wallans Torres Pio dos Santos pela participação na banca examinadora.

Aos colegas do laboratório que sempre mantiveram a união e a força do grupo.

Ao aluno Flaysner M. Portela e ao Prof. Manuel G. H. Terrones e pela produção e caracterização do biodiesel utilizado em parte dos experimentos.

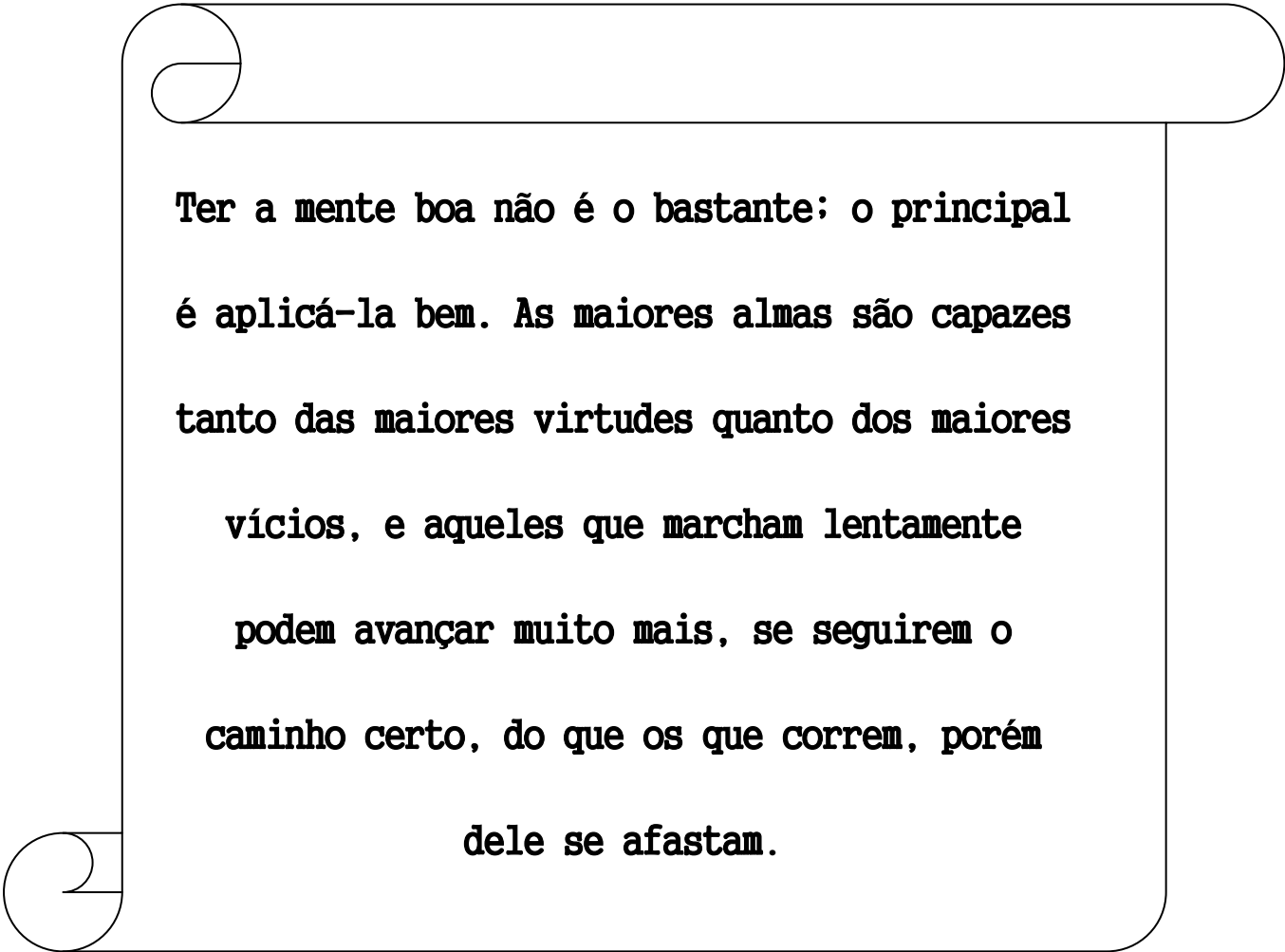
Ao aluno Rafael Mosqueta e a Prof^a Nívea M. M. Coelho pelas análises de absorção atômica.

Aos colegas de laboratório Mariana A. N. A. Monteiro e Rodrigo H.O. Montes pelo desenvolvimento do método comparativo.

A pesquisadora Daniela Daniel pelas análises de espectrometria de massas.

A empresa Triângulo Metais e ao Instituto Federal do Triângulo Mineiro – Campus Ituiutaba por ter me concedido tempo livre para realização do mestrado.

Aqui fica o meu muito obrigado a todos que colaboraram durante essa caminhada!!!

A decorative scroll frame with a horizontal bar at the top and a vertical bar on the left. The top bar has a rounded right end and a small scroll-like detail on the left. The vertical bar has a scroll-like detail at the bottom. The text is centered within the frame.

Ter a mente boa não é o bastante; o principal
é aplicá-la bem. As maiores almas são capazes
tanto das maiores virtudes quanto dos maiores
vícios, e aqueles que marcham lentamente
podem avançar muito mais, se seguirem o
caminho certo, do que os que correm, porém
dele se afastam.

DECARTES, Discurso sobre o método, parte I.

SUMÁRIO

RESUMO	I
ABSTRACT.....	II
LISTA DE FIGURAS	III
LISTA DE TABELAS	V
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	VI
CURRICULUM VITAE	VIII
CAPITULO I – INTRODUÇÃO	1
1.1 – BIODIESEL	1
1.2 - ESTABILIDADE OXIDATIVA	2
1.3 - METAIS EM BIODIESEL	3
1.4 - ANTIOXIDANTE EM BIODIESEL	7
1.5 – SISTEMA TERNÁRIO HOMOGÊNEO DE SOLVENTES.....	8
1.6 - ANÁLISE POTENCIOMÉTRICA DE REDISSOLUÇÃO	9
CAPITULO II – OBJETIVOS	13
CAPITULO III – PARTE EXPERIMENTAL	14
3.1 - REAGENTES	14
3.2 - AMOSTRAS	14
3.3 - EQUIPAMENTOS E ACESSÓRIOS PARA AS MEDIDAS ELETROQUÍMICAS	15
3.4 - CONSTRUÇÃO DO DIAGRAMA TERNÁRIO	16
3.5 - OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS	17
3.6 - COMPARAÇÃO DE MÉTODOS.....	18
3.7 - MONITORAMENTO DE COBRE EM BIODIESEL EXPOSTO A CONDIÇÕES SIMULADAS DE ARMAZENAMENTO.....	19
3.8 - ESPECTROMETRIA DE MASSAS.....	20
3.9 - ESTABILIDADE OXIDATIVA	21
CAPITULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
4.1 - DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO PARA A DETERMINAÇÃO DE COBRE EM BIODIESEL.....	22
4.1.1 - OTIMIZAÇÃO DA MISTURA TERNÁRIA HOMOGÊNEA	22
4.1.2 - OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS	25
4.1.3 - REPETITIVIDADE E RECUPERAÇÃO	27
4.1.4 – COMPARAÇÃO DE MÉTODOS.....	28
4.2 - MONITORAMENTO DE COBRE EM BIODIESEL EXPOSTO A CONDIÇÕES SIMULADAS DE ARMAZENAMENTO.....	31
4.2.1 - COMPOSIÇÃO DO BIODIESEL DE ÓLEO RECICLADO	31
4.2.2 - ESTABILIDADE OXIDATIVA VS ENSAIO DE CORROSÃO.....	32
CAPITULO V - CONCLUSÃO	40
CAPITULO VI – PERSPECTIVAS FUTURAS	42
CAPITULO VII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	43

RESUMO

Um método simples, eficaz e de baixo custo para determinação de cobre em biodiesel, sem decomposição da amostra, é apresentado. As amostras de biodiesel foram diluídas em uma solução hidro-etanólica (contendo HCl como eletrólito suporte) gerando um sistema ternário homogêneo (água-etanol-biodiesel) na qual o cobre foi detectado diretamente utilizando a potenciometria de redissolução a corrente constante usando um eletrodo de trabalho de ouro. A composição do sistema ternário homogêneo otimizada foi 5 mL de solução aquosa 0,1 mol L⁻¹ HCl, 15 mL de etanol e 0,1 mL (0,088 g) de biodiesel. O limite de detecção foi estimado em 200 ng g⁻¹ (aplicando tempo de deposição de 300 s). Nos ensaios de validação o método mostrou-se livre de interferências de matriz e de outros metais, e sua exatidão foi comparada com Voltametria de Onda Quadrada com Redissolução Anódica (SWASV) em solução aquosa após a extração do metal e espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) após mineralização ácida.

Em outro estudo, o método proposto foi aplicado para a determinação de cobre em amostras de biodiesel expostas a condições simuladas de armazenamento. As amostras de biodiesel produzidas em laboratório foram dopadas com o antioxidante terc-butil-hidroquinona (TBHQ). As condições de armazenamento foram simuladas através de testes de corrosão por imersão estática em biodiesel (com e sem TBHQ) utilizando placas de cobre. Medidas de estabilidade oxidativa (período de indução pelo Rancimat) e liberação do metal em diferentes estágios de corrosão foram realizadas. Após 24 h do teste estático de imersão, o biodiesel puro e o dopado com TBHQ apresentaram tempos de indução abaixo do limite estabelecido pela norma EN 14214 (6 h). A liberação de cobre foi mais intensa no biodiesel puro (sem TBHQ) evidenciando que o processo de corrosão é retardado na presença de TBHQ, que atuou como um inibidor de corrosão. Em paralelo, a espectrometria de massas revelou a presença de quantidades consideráveis de terc-butil-quinona (TBQ) no biodiesel dopado com TBHQ e exposto ao processo de corrosão. Dessa forma, acredita-se que as moléculas de TBHQ se adsorveram na superfície do cobre para inibir a corrosão do metal, e posteriormente foram cataliticamente oxidadas a TBQ. Os resultados da espectrometria de massas também indicaram a formação de novas moléculas de alto peso molecular somente detectadas no biodiesel dopado com TBHQ e deteriorado pelo processo de corrosão. Espectros MS-MS forneceram evidências de que estas novas moléculas foram formadas a partir de fragmentos de cadeia longa (derivados de ácidos graxos) e radicais TBQ durante a deterioração do biodiesel.

ABSTRACT

A simple, effective and low cost for copper determination in biodiesel, without decomposition of the sample is presented. The samples of biodiesel were diluted in a hydro-ethanolic solution (containing HCl as supporting electrolyte) generating a homogeneous ternary system (water-ethanol-biodiesel) in which copper was detected directly using potentiometric stripping constant current using a gold working electrode. The composition of the ternary system was optimized homogeneous aqueous solution of 5 mL 0.1 mol L⁻¹ HCl, 15 mL of ethanol and 0.1 mL (0.088 g) of biodiesel. The detection limit was estimated at 200 ng g⁻¹ (applying deposition time 300 s). In validation tests the method was free from interference, matrix and other metals, and their accuracy was compared with square wave voltammetry with anodic stripping (SWASV) in aqueous solution after extraction of the metal and atomic absorption spectrometry flame (FAAS) after acid mineralization.

In another study, the proposed method was applied for copper determination in biodiesel samples exposed to simulated conditions of storage. The samples of biodiesel produced in the laboratory were doped with the antioxidant tert-butyl hydroquinone (TBHQ). The storage conditions were simulated by static immersion corrosion tests in biodiesel (with and without TBHQ) using copper plates. Measures of oxidative stability (induction period by Rancimat) and release the metal in different stages of corrosion were carried out. After 24 h of static immersion test, pure biodiesel and doped with TBHQ had induction times below the limit set by EN 14214 (6 h). The release of copper was more intense in the pure biodiesel (without TBHQ) showing that the corrosion process is delayed in the presence of TBHQ, which acted as a corrosion inhibitor. In parallel, mass spectrometry revealed the presence of considerable amounts of tert-butyl quinone (TBQ) in biodiesel doped with TBHQ and exposed to the etching process. Thus, we do believe that TBHQ molecules adsorb on the copper surface to inhibit corrosion, and then they are catalytically oxidized to TBQ. The results of mass spectrometry also indicated the formation of new molecules of high molecular weight only in the biodiesel doped with TBHQ and deteriorated by the corrosion process. MS-MS spectra provided evidence of the formation of new molecules originated from free radicals of long chain molecules (derived from fatty acids) and TBQ radicals during biodiesel deterioration.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Reação de transesterificação para produção do biodiesel.....	1
Figura 2: Estrutura fenólica de alguns dos antioxidantes sintéticos utilizados.....	7
Figura 3: Comparação entre curvas de redissolução em Voltametria de Redissolução Anódica (ASV) e Análise Potenciometria de Redissolução (PSA).....	10
Figura 4: Esquema da célula eletroquímica utilizada na determinação de Cu^{2+} por CCPSA no STH: água-etanol-biodiesel.....	15
Figura 5: Diagrama ternário de Gibbs-Roozemboon para a mistura água-etanol-biodiesel. Os pontos A, B e C indicam as três diferentes composições acima da curva binodal (região de solução fase única) que foram avaliadas na detecção de cobre por CCPSA.....	22
Figura 6-A: Curva analítica de calibração obtida na composição (A) 29,3:70,2:0,5 m/m, de água (0,1 HCl mol L^{-1} como eletrólito) – etanol – biodiesel, respectivamente. Adições de 12,5 $\mu\text{g g}^{-1}$ de solução padrão de cobre; corrente de redissolução: 0,5 μA ; potencial de deposição: 0,0 V, tempo de deposição 30 s; volume da célula: 12,0 mL.....	24
Figura 6-B: Curvas analíticas de calibração obtidas na composição (B) 1,31:81,1:8,8 m/m, de água (0,1 HCl mol L^{-1} como eletrólito) – etanol – biodiesel, respectivamente. Adições de 12,5 $\mu\text{g g}^{-1}$ de solução padrão de cobre; corrente de redissolução: 0,5 μA ; potencial de deposição: 0,0 V, tempo de deposição 30 s; volume da célula: 12,0 mL.....	25
Figura 7: Estudo do potencial de deposição para o Cu^{2+} utilizando eletrodo de trabalho de ouro, no STH água (eletrólito HCL 0,1 mol L^{-1})-etanol-biodiesel, 5,0:15,0:0,1 v/v, respectivamente. Concentração de cobre constante em 25 $\mu\text{g g}^{-1}$; corrente de redissolução: 0,5 μA ; tempo de deposição: 30 s, volume da célula: 12,0 mL.....	25
Figura 8: Estudo do tempo de deposição para o Cu^{2+} utilizando eletrodo de trabalho de ouro, no STH água (eletrólito HCl 0,1 mol L^{-1}) – etanol - biodiesel, 5,0:15,0:0,1 v/v, respectivamente. Concentração de cobre constante em 12,5 $\mu\text{g g}^{-1}$; corrente de redissolução: 0,5 μA ; potencial de deposição: 0,0 V, volume da célula: 12,0 mL.....	26
Figura 9: Sinais sequenciais de 8 potenciogramas consecutivos para a determinação de Cu^{2+} no STH: água(HCl 0,1 mol L^{-1})-etanol-biodiesel, 5,0:15,0:0,1 v/v, respectivamente. Concentração de cobre constante em 5,0 $\mu\text{g g}^{-1}$; corrente de redissolução: 0,5 μA ; potencial de deposição: 0,0 V, tempo de deposição 300 s, volume da célula: 12,0 mL.....	27

Figura 10: Registro de CCPSA (A), com respectiva curva de adição padrão (B), para a detecção direta de cobre em biodiesel (amostra 1) e três adições de $2,0 \mu\text{g g}^{-1}$ ($9,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de solução padrão de cobre). O STH é composto de 29,3% m/m de água, 70,2% m/m etanol, e 0,5% m/m de biodiesel, (fase aquosa contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HCl como eletrólito); I_r : $0,5 \mu\text{A}$; E_d : $0,0 \text{ V}$, t_d : 300 s ; volume da célula: $12,0 \text{ mL}$	30
Figura 11: Estruturas dos principais ácidos graxos encontrados no biodiesel de óleo residual estudado.....	32
Figura 12-A. Variação da estabilidade oxidativa (tempo de indução) do biodiesel de óleo reciclado em função do tempo de contato com a placa de cobre no teste estático de imersão. Curva (1) na ausência e a (2) na presença de TBHQ.....	33
Figura 12-B. Concentração de cobre liberado para o biodiesel de óleo reciclado durante o teste estático de imersão. Curva (1) na ausência e a (2) na presença de TBHQ.....	33
Figura 13: Mecanismo de conversão de TBHQ em TBQ na presença de cobre como catalisador.....	35
Figura 14-A. Espectros de IT-TOF-MS modo negativo do biodiesel puro (controle 1).....	36
Figura 14-B: Espectros de IT-TOF-MS no modo negativo do biodiesel dopado com TBHQ (controle 2).....	36
Figura 14-C: Espectros de IT-TOF-MS no modo negativo do biodiesel exposto à corrosão por 24 h (teste de imersão).....	36
Figura 14-D: Espectros de IT-TOF-MS no modo negativo do biodiesel exposto à corrosão por 163 h (teste de imersão).....	37
Figura 14-E: Espectros de IT-TOF-MS no modo negativo do biodiesel dopado com TBHQ exposto à corrosão por 24 h (teste de imersão).....	37
Figura 14-F. Espectros de IT-TOF-MS no modo negativo do biodiesel dopado com TBHQ e exposto à corrosão por 168 h (teste de imersão).....	37
Figura 15: Espectro MS-MS do íon de m/z 474, apresentado nas Figuras 14-E e 14-F.....	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resumo de alguns métodos analíticos aplicados à determinação de metais em biodiesel.....	4
Tabela 2. Propriedades físico-químicas do biodiesel de óleo reciclado e valores estabelecidos pelas respectivas normas.....	19
Tabela 3. Composição dos ésteres metílicos de ácidos graxos do biodiesel de óleo reciclado (EN 14214).....	20
Tabela 4: Volumes e composição m/m dos pontos A, B e C estudados neste trabalho.....	23
Tabela 5: Condições dos parâmetros eletroquímicos otimizados para detecção direta de cobre por CCPSA no STH água-etanol-biodiesel.....	26
Tabela 6: Porcentagens de recuperação para uma amostra de biodiesel dopada com $2,5 \mu\text{g g}^{-1}$ (n=3).....	28
Tabela 7: Concentrações de cobre (n=3) obtidos pelo método proposto CCPSA e pelo comparativo SWASV após extração assistida por ultrassom ($\mu\text{g g}^{-1}$ da amostra).....	28

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AdPSA	Análise potenciométrica de redissolução adsortiva
AP	Área do pico
APCI	Ionização química à pressão atmosférica de origem
ASTM	American Society for Testing Materials
ASV	Voltametria de redissolução anódica
B5	Diesel com 5% v/v de biodiesel
B10	Diesel com 10% v/v de biodiesel
BHA	Butil-hidroxianisol
BHT	Butil-hidroxitolueno
CCPSA	Análise potenciométrica de redissolução a corrente constante
DMF	Dimetilformamida
Ec	Potencial de condicionamento
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
Ed	Potencial de deposição
EFC	Eletroforese capilar
Er	Potencial de redissolução
ETAAS	Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica
ETV – ICP MS	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com introdução da amostra por vaporizador eletrotérmico
FAAS	Espectrometria de absorção atômica com chama
FAES	Espectrometria de emissão atômica
FI – CVAFS	Espectrometria de fluorescência atômica com geração de vapor frio e injeção em fluxo
FID	Detector de ionização por chama
GFAAS	Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite
HR – CS AAS	Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua.
ICP – MS	Espectrômetro de massa indutivamente acoplado ao plasma
Ir	Corrente de redissolução

IT-TOF-MS	Espectrômetro de massas com aprisionamento de íons e tempo de voo
LD	Numero de ligações duplas
MS-MS	Fragmentação de um fragmento já gerado
NC	Numero de carbono
NiHCF	Hexacianoferrato de níquel
PG	Propil galato
PSA	Análise potenciométrica de redissolução
PY	Pirogalol
RPSA	Análise potenciométrica de redissolução redutiva
SCP	Crono-potenciometria de redissolução
STH	Sistema Ternário Homogêneo
STHS	Sistema ternário homogêneo de solventes
SWASV	Voltametria de redissolução anódica por onda quadrada
TBHQ	<i>terc</i> -butil-hidroquinona
TBQ	<i>terc</i> -butil-quinona
td	Tempo de deposição
TMAH	Hidróxido de tetrametilamônio

CURRICULUM VITAE

Dados Pessoais:

Nome: Eduardo Santos Almeida

Data de Nascimento: 22 de Novembro de 1985

Naturalidade: Campina Verde – MG

Formação Acadêmica:

Ensino Fundamental e Médio: E.E. N^a Senhora das Graças, Campina Verde – MG, 1998-2004.

Graduação: Licenciatura e Bacharelado em Química, Universidade Federal de Uberlândia - MG, 2005 – 2009.

Pós-Graduação: Mestre em Química, Universidade Federal de Uberlândia – MG, 2009 -2011.

Publicações Científicas oriundas dessa Dissertação:

Publicação em Revista:

Almeida, E. S., Monteiro, M. A. N. A, Montes, R. H. O, Mosquetta, R, Coelho, N. M. M., Richter, E. M, Muñoz, R. A. A.; *Direct Determination Of Copper In Biodiesel Using Stripping Analysis*. *Electroanalysis*, 22, 1846 - 1850, 2010.

Almeida, E. S., Portela, F. M., Sousa, R. M. F., Daniel, D., Terrones, M. G. H., Richter, E. M., Muñoz, R. A. A.; *Behaviour of the antioxidant tert-butylhydroquinone on the storage stability and corrosive character of biodiesel*. *Fuel*; 90, 3480 - 3484, 2011.

Apresentação em Congresso:

Almeida, E. S., Monteiro, M. A. N. A, Montes, R. H. O, Richter, E. M, Muñoz, R. A. A.; *Determinação Direta De Cobre Em Biodiesel Por Análise De Redissolução*, XXIV Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa – MG, 2010. (Apresentação em Painel)

Almeida, E. S., Daniel, D., , Richter, E. M, Muñoz, R. A. A.; *Monitoramento De Produtos De Degradação De Biodiesel Exposto A Condições Simuladas De Armazenamento*, 16^o Encontro Nacional de Química Analítica, Campos do Jordão – SP, 2011. (Apresentação Oral)

CAPITULO I – INTRODUÇÃO

1.1 – Biodiesel

A busca por fontes de energia alternativas e renováveis vem despertando grande interesse no mundo inteiro. O biodiesel é um substituto muito promissor para os combustíveis derivados do petróleo, especialmente para o óleo diesel, pois apresenta propriedades físicas semelhantes, e não se faz necessária qualquer modificação nos motores diesel e na infraestrutura de armazenamento. Além disso, o seu uso reduz a poluição ambiental e supera a instabilidade do mercado de combustível relacionado à disponibilidade limitada do petróleo[1].

O biodiesel é produzido a partir da reação de transesterificação (Figura 1), que consiste na reação entre óleos vegetais (tais como mamona, dendê, girassol, babaçu, amendoim, pinhão manso, algodão e soja), óleos residuais, ou gorduras animais com álcoois de cadeia curta, como o metanol, ou etanol catalisado geralmente por bases, como por exemplo, NaOH ou KOH, resultando em uma mistura de compostos de mono-ésteres de alquila, da qual se extrai a glicerina bruta (glicerol) como sub-produto [2] .

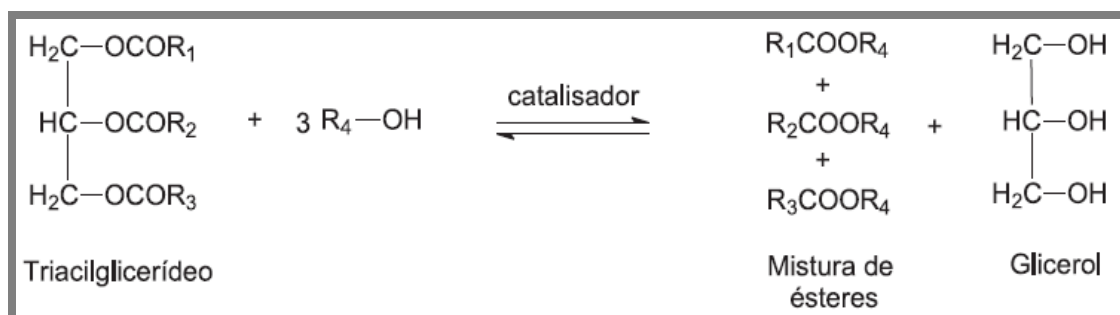


Figura 1: Reação de transesterificação para produção do biodiesel [3].

Desde janeiro de 2010, a comercialização da mistura B5 (diesel com 5% v/v de biodiesel) nos postos brasileiros é obrigatória por lei federal, a fim de reduzir as importações de óleo diesel. O uso da mistura B10 (diesel com 10% v/v de biodiesel) permitiria a substituição total do óleo diesel importado pelo Brasil, visto que hoje, o país importa 10% deste combustível. O diesel é o combustível

mais utilizado no país, com comercialização anual da ordem de 38,2 bilhões de litros, o que corresponde a 57,7% do consumo nacional de combustíveis veiculares [2]. Para atender a demanda da mistura B5 o país aumentou sua produção em 50% de 2009 para 2010 passando para uma produção de 2,4 bilhões de litros/ano [4].

Visto a constante expansão deste biocombustível, se faz necessário intensificar o controle de qualidade do biodiesel, através da criação de políticas, para aumentar sua aceitação no mercado.

1.2 - Estabilidade oxidativa

Uma das grandes restrições relacionadas ao uso e comercialização do biodiesel é a sua baixa estabilidade à oxidação. O processo oxidativo promove alterações nas propriedades físicas do biodiesel, tais como aumento da viscosidade, resultando na formação de gomas e sedimentos que entopem filtros de combustível e sistemas de injeção, provocando a corrosão de componentes do motor e o entupimento de bicos e bombas [5].

Diferentemente do óleo diesel, que é uma mistura predominantemente de hidrocarbonetos alifáticos de 9 a 28 átomos de carbono na cadeia saturada, o biodiesel é mais suscetível à oxidação, ou auto-oxidação durante o armazenamento em longo prazo, e esta instabilidade é proporcional à quantidade de ácidos graxos insaturados provenientes das matérias-primas normalmente utilizadas para a obtenção desse biocombustível [6].

Especificações relacionadas com a estabilidade à oxidação foram incluídas na norma europeia EN 14214, que estabelece a medida da estabilidade oxidativa a 110 °C pelo método Rancimat com um tempo de indução mínimo de 6 h (EN 14112). A Sociedade Americana para Ensaio de Materiais (*American Society for Testing Materials – ASTM*, norma D 6751) descreve especificação similar para o parâmetro estabilidade oxidativa do biodiesel, no entanto o tempo de indução mínimo cai para 3 h a uma temperatura de 90 °C [6].

A glicerina, obtida como o principal co-produto da reação de obtenção do biodiesel, e outras moléculas (contaminantes) podem ser encontradas no biodiesel, como o álcool residual, catalisadores e ácidos graxos livres. Além disso, a água e traços de metais podem ser introduzidos no biodiesel durante a produção, estocagem ou manuseio. Estes dois acontecimentos estão relacionados com a deterioração do biocombustível o que resulta em problemas operacionais e ambientais [7] e, por essa razão, o controle de qualidade do biodiesel é extremamente importante para se comercializar esse biocombustível.

1.3 - Metais em biodiesel

Metais podem ser incorporados nos combustíveis durante o processo de produção, pelo contato com equipamentos de refinamento ou destilação, armazenagem e transporte e alguns compostos metálicos podem ser adicionados para melhorar as características dos produtos. No entanto, a não ser como aditivos, a presença de elementos metálicos é indesejável, mesmo em baixas concentrações, e sua determinação é importante para garantir a qualidade do produto e controlar a poluição devido à sua liberação na atmosfera pela queima de combustíveis [8].

Estudos sobre a oxidação do biodiesel na presença de contaminantes metálicos e antioxidantes já foram relatados. Knothe e Dunn constataram que traços de metais reduzem a estabilidade oxidativa do biodiesel e este efeito é dependente do tamanho da partícula, sendo que quanto menor o tamanho da partícula, maior é o efeito catalítico do metal e, portanto, maior a degradação do biodiesel [9]. Em outros estudos, a adição de uma solução padrão de íons metálicos foi realizada para simular o resultado de um processo avançado de corrosão, que ocorre durante o contato do biodiesel com um material metálico (contêiner ou materiais automotivos), o qual libera uma quantidade considerável de íons para o biodiesel. Foi avaliado o efeito dos metais ferro, níquel, manganês, cobalto e cobre na estabilidade do biodiesel, sendo o cobre o mais poderoso catalisador nos processos de oxidação do biodiesel [10-13]. Portanto, o monitoramento de traços de cobre é de

enorme importância, a fim de evitar flutuações indesejáveis nas propriedades físicas do biodiesel durante o seu armazenamento e utilização.

Devido à necessidade do monitoramento de metais em biodiesel, algumas técnicas têm sido desenvolvidas recentemente. Um resumo de algumas técnicas está apresentado na Tabela 1.

Tabela 1: Resumo de alguns métodos analíticos aplicados à determinação de metais em biodiesel.

Técnica	Metais	Informações adicionais	LD	Referência
HR – CS AAS	Al, Cu, Fe e Mn	Em 0,5 g das amostras adicionou-se 25 µL de HNO ₃ e posteriormente diluiu-se em 2,5 mL de etanol. Todas as análises foram feitas por adição padrão.	13; 10; 6; 3; ng g ⁻¹ , para Al, Cu, Fe e Mn, respectivamente	[14]
GFAAS	Cd, Al e Tl	2,0 g das amostras foram dissolvidas em 1 mL de HNO ₃ 10% v/v e 9 mL de n-propanol. Todas as análises foram feitas por adição padrão.	0,5; 6,0 e 1,0 ng g ⁻¹ , para Cd, Pb e Tl, respectivamente.	[15]
GFAAS	Cu, Pb, Ni e Cd	O planejamento fatorial foi utilizado para a otimização das temperaturas de pirólise e atomização. Além disso, foi estudado o uso de 2 processos de preparação da amostra (micro emulsão e micro-ondas) e o uso de dois modificadores químicos (Pd+Mg e W)	O trabalho baseou-se apenas na otimização dos parâmetros. Não há relato de LD.	[16]
ETV – ICP MS	Co, Cu, Fe, Mn, Ni e V	A formação de uma emulsão foi preparada pela mistura de 1,0 g da amostra com 2,0 mL de Triton X-100 5% m/v + 0,5 mL de HNO ₃ e levados para 10 mL. Todas as análises foram realizadas por padrão interno.	0,5; 1,5; 3,0; 0,3; 0,5 e 1,0 ng g ⁻¹ , para Co, Cu, Fe, Mn, Ni e V respectivamente.	[17]
FAES	Na e K	A formação de uma micro emulsão visualmente homogênea foi realizada com 0,5 g da amostra + 0,4 mL de Cs 5% m/v + 100 µL de HCl e completado com n-propanol até 10 mL.	80,0 e 90,0 ng g ⁻¹ , para Na e K respectivamente.	[18]

FAAS	Na, K, Ca e Mg	A formação de uma micro emulsão sem surfactante foi realizada com 1,0 g de amostra + 0,1 mL de $\text{HNO}_{3\text{conc}}$ + 0,25 mL supressor de ionização 2% m/v (KCl para Ca e Mg e CsCl para Na e K) + 1,15 mL HNO_3 0,2% v/v e completado até 10 mL com n-propanol.	100,0; 1,0; 40,0 e 4,0 ng g ⁻¹ Na, K, Ca e Mg os LDs foram respectivamente.	[19]
Potenciometria	K	As medidas foram realizadas no extrato aquoso, após extração com HCl 0,1 mol L ⁻¹ , usando o método de adição padrão. O eletrodode trabalho foi um carbono vitreo modificado com NiHCF. Um fio de Pt foi utilizado como eletrodo auxiliar e um eletrodo ECS como referência.	842 ng g ⁻¹	[20]
FAES	Na	0,5 g da amostra foi calcinada, posteriormente dissolvida com HNO_3 1,0 % v/v e levado a 100 mL. As análises foram realizadas tanto a adição padrão quanto por padrão externo.	1.300 ng g ⁻¹	[21]
EFC	Na, K, Ca e Mg	Foi adicionado em 200 mg da amostra, 200 µL de padrão interno (Ba^{2+}) 5,0 mg Kg ⁻¹ , com 20 min de agitação. Após centrifugação 150 µL da solução foi injetada, tempo de migração de 36 s, detecção indireta a 214 nm, utilizando como eletrólito de fundo 10 mmol L ⁻¹ imidazol + 40 mmol L ⁻¹ ácido acético.	300 ng g ⁻¹ para todos os cátions	[22]
GFAAS	Ni e Cd	Uma micro emulsão foi preparada com 0,5 g da amostra + 5,0 g de Triton X-100 + HNO_3 1,0% v/v até volume de 50 mL, deixando essa mistura sob agitação por 20 min. Como modificador químico foi utilizado W.	1,02 ng g ⁻¹ para o Ni e 1,14 ng g ⁻¹ para o Cd	[23]

ICP – MS	Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Ti e Zn	Uma micro emulsão formada com 0,25 mL Triton X-100, 0,25 mL de HNO ₃ 20% v/v, 0,50 mL de amostra e 4,0 mL de n-propanol foi utilizada.	Na faixa de 10 ⁻⁴	[24]
			para Ni e Co; 10 ⁻³ para Pb e Zn; 10 ⁻² para Mn e Cu; 0,17 para o Ni e 0,23 ng g ⁻¹ para o Ti	
SWASV	Sn	1,0 g de amostra foi mineralizada, e depois dissolvida em 5 mL de HCl 1%. Alíquotas foram adicionadas na célula eletroquímica contendo tampão acetato de sódio/ácido acético (pH 4,5). Um filme de Bi sobre a superfície de C _{vítreo} , um fio de Pt e um Ag/AgCl _{sat} foram utilizados como eletrodos trabalho, auxiliar e referência, respectivamente. Ácido caféico foi usado com agente complexante para o Sn (VI).	0,02 ng g ⁻¹	[25]
ETAAS	Cu e Fe	Em 500 mg da amostra foi adicionado TMAH 25% v/v e posteriormente aquecido por 5 min a 90 °C. A essa mistura foi adicionado 5 mL de água. A temperatura de pirólise foi de 1000 °C.	15 ng g ⁻¹ para o Cu e 24 ng g ⁻¹ para o Fe.	[26]
FI – CVAFS	Hg	A emulsão formada por 1 mL (0,88g) da amostra + 3 mL de HNO _{3conc} + 1,5 mL de Triton X-100 (agitação por 30 min) foi injeta por fluxo contínuo, após a irradiação com uma fonte de UV onde o mercúrio orgânico foi decomposto.	0,2 ng g ⁻¹	[27]

1.4 Antioxidante em biodiesel

Os antioxidantes são introduzidos nos biocombustíveis a fim de retardar o processo de oxidação. Antioxidantes sintéticos, como BHT (butil-hidroxitolueno), BHA (butil-hidroxianisol) e TBHQ (*terc*-butil-hidroquinona) foram avaliados como potenciais antioxidantes em biodiesel de óleo de soja [28]. O BHT e o TBHQ apresentaram maior eficácia, embora em diferentes concentrações, e a associação dos três antioxidantes não ofereceu qualquer efeito sinérgico [28]. Esses três antioxidantes também foram testados para o biodiesel de óleo de girassol e o TBHQ apresentou atividade antioxidante superior [29]. Recentemente, Jain e Sharma compararam a eficiência de oito antioxidantes sintéticos em diferentes biodieseis e concluíram que somente três antioxidantes aumentaram significativamente a estabilidade do biodiesel, na seguinte ordem: TBHQ > PY (pirogolol) > PG (propil galato) [30]. Na Figura 2 está apresentada a estrutura de alguns antioxidantes fenólicos mais comumente utilizados em óleos e biodiesel.

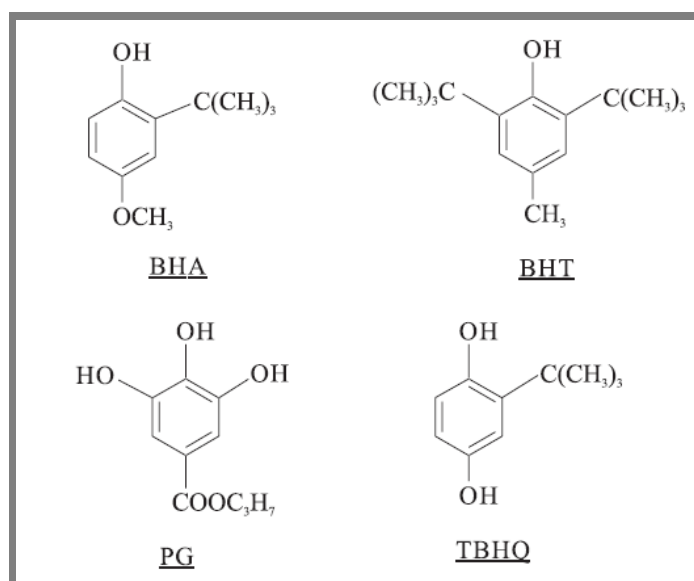


Figura 2: Estrutura fenólica de alguns dos antioxidantes sintéticos utilizados [31].

Para o desenvolvimento desse trabalho escolheu-se o antioxidante TBHQ.

A adição de antioxidantes em certa concentração ao biodiesel contaminado com metais pode aumentar os valores da estabilidade oxidativa, a fim de obter o tempo de indução (tempo de início da oxidação do biodiesel) mínimo necessário de 6 h pelo método Rancimat, norma EN 14112. Isso resulta em um aumento da qualidade deste biocombustível, tornando-o mais competitivo no mercado frente ao diesel de petróleo e consequentemente facilitando a sua comercialização [10-13, 28-30, 32].

1.5 – Sistema ternário homogêneo de solventes

No início da década de 90, o sistema ternário homogêneo de solventes (STHS) foi introduzido no Brasil por Martins [33], com a proposta de utilizá-lo como técnica de extração líquido-líquido. Nesta técnica, íons metálicos são extraídos com agentes complexantes empregando o processo de formação de uma única fase líquida, formada por uma fase aquosa, onde é inserido o íon metálico de interesse, um líquido orgânico imiscível em água (ex: clorofórmio, metil-isobutil-cetona ou cicloexano), o qual contém o complexante, e um terceiro líquido orgânico miscível em ambos, denominado consoluta (ex: etanol, acetona ou dimetilformamida (DMF)). Após ocorrer a reação de complexação entre o íon metálico e o complexante, na mistura homogênea, rompe-se o equilíbrio das fases pela adição de um excesso de água, separando-as em duas fases líquidas distintas, uma aquosa e outra orgânica, extraíndo o complexo formado para a fase orgânica [34].

Modificações da técnica de extração líquido-líquido surgiram e o STHS foi empregado para a determinação espectrofotométrica de íons metálicos [35-37] e, posteriormente, para determinação eletroquímica de Pb e Mo utilizando o sistema água-DMF-etanol. A DMF foi usada para aumentar a sensibilidade na determinação desses analitos [38, 39].

Neste trabalho o STHS foi adaptado visando à determinação de cobre em biodiesel sem necessidade do preparo da amostra (procedimentos de digestão ou extração). Considera-se mais adequado empregar o termo Sistema Ternário Homogêneo (STH), pois a mistura homogênea formada entre a água (eletrólito suporte) e o biodiesel (matriz) com a adição de quantidades específica de

etanol (consoluto), possibilitando a determinação direta do analito (cobre) neste sistema, não se trata especificamente de uma mistura de solventes, visto que o biodiesel não por definição um solvente.

1.6 - Análise potenciométrica de redissolução

Métodos eletroquímicos de análise, em especial a análise por redissolução, apresentam elevada sensibilidade e seletividade e, portanto, são empregados para a análise de elementos traço. A análise por redissolução envolve uma etapa de pré-concentração, em que o analito é eletrodepositado na superfície do eletrodo de trabalho, e uma segunda etapa em que o analito é redissolvido (“expulso”) do eletrodo, sendo registrado um sinal correspondente ao analito. Há basicamente dois tipos de métodos de análise por redissolução: a análise por redissolução voltamétrica e a potenciométrica.

Em 1976, Jagner e Graneli [40] relataram uma técnica de análise para a determinação de metais traço, a qual eles denominaram de análise por redissolução potenciométrica (PSA, do inglês *Potentiometric Stripping Analysis*). Esta técnica surgiu a partir de métodos polarográficos (mais especificamente, a voltametria de redissolução anódica, ASV, do inglês *Anodic Stripping Voltammetry*). Em ambas as técnicas, os metais em uma amostra são concentrados eletroliticamente por deposição no eletrodo de trabalho antes da realização da detecção.

As duas técnicas (PSA e ASV), no entanto, diferem na forma como os metais são redissolvidos e como o sinal analítico é obtido. Na ASV, a redissolução é feita eletroquimicamente, aplicando um potencial de varredura linear no eletrodo de trabalho durante um determinado período, sobre o qual a corrente que circula pelo eletrodo é registrada em função do potencial aplicado. Cada metal é, portanto, identificado por um máximo de corrente/potencial. A posição do potencial redissolução máximo (E_r) é característica de cada metal e sua altura (i_r) é proporcional à concentração do metal na solução, quando em sua faixa linear e na ausência de outras espécies eletroativas. O sinal é sobreposto por uma corrente de fundo não faradaica proveniente da carga elétrica na interface eletrodo-solução

(dupla camada elétrica), o que constitui (via de regra) no maior obstáculo para ser superado quando se quer atingir baixos limites de detecção [41].

Na PSA, a etapa de pré-concentração é a mesma da ASV, isto é, o metal é eletrodepositado sobre a superfície do eletrodo em condições de potenciais constante. No entanto a redissolução ocorre quando um oxidante químico em solução, geralmente oxigênio dissolvido ou Hg(II) , reoxida o metal inicialmente depositado. O gráfico do potencial em função do tempo dá uma curva semelhante a uma curva de titulação redox. Uma mudança repentina no potencial ("endpoint") ocorre quando todo o metal eletrodepositado é removido da superfície do eletrodo e o tempo (τ) necessário para chegar a este ponto é proporcional à concentração em massa do íon metálico [42].

A Figura 3 elucida a diferença do sinal analítico obtido em PSA e ASV.

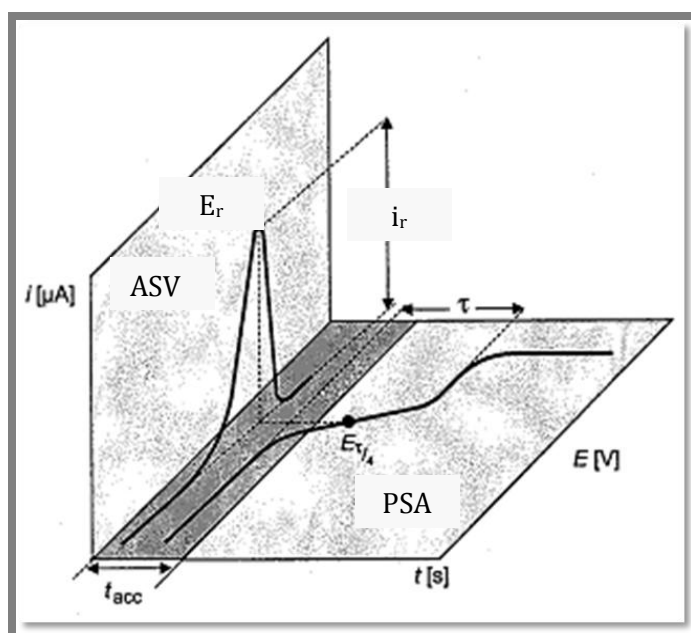


Figura 3: Comparação entre curvas de redissolução em Voltametria de Redissolução Anódica (ASV) e Análise Potenciométrica de Redissolução (PSA) [43].

A característica mais marcante das técnicas de redissolução é que a reoxidação dos metais, concentrados no eletrodo de trabalho durante a etapa de eletrodeposição, reduz substancialmente o

limite de detecção. Sendo assim, a sensibilidade pode ser ajustada para as necessidades específicas, escolhendo um tempo de eletrodeposição adequado.

Atualmente, a técnica PSA possui algumas derivações, dentre as quais podemos citar a Análise Potenciométrica de Redissolução Redutiva (RPSA) [44, 45], aplicada a analitos que não podem ser depositados catodicamente, Análise Potenciométrica de Redissolução Adsorbtiva (AdPSA) [46, 47], desenvolvida para compostos orgânicos e alguns elementos inorgânicos (por ex., ferro, cobalto e níquel), que não podem ser eletroliticamente pré-concentrados e Análise Potenciométrica de Redissolução a Corrente Constante (CCPSA) [48-51]. Esta última, foi aplicada para o desenvolvimento do método para determinação direta de cobre em biodiesel.

Na CCPSA (ou SCP, *stripping chronopotentiometry*), o analito é redissolvido quando uma corrente constante de oxidação passa pelo eletrodo de trabalho ao invés de um oxidante químico. Em ambas, PSA e CCPSA, o tempo necessário para a substância ser oxidada é diretamente proporcional à concentração de íons do metal na solução, quando em sua faixa linear. Como na CCPSA há passagem de corrente elétrica durante a redissolução do analito, pode ocorrer a interferência de espécies eletroativas presentes na amostra. Quando essa técnica é utilizada é importante a otimização da corrente de redissolução, do potencial de deposição e redissolução do analito. Com a facilidade de interface com micro-computadores a resposta é obtida em forma de um gráfico de dt/dE vs E que produz sinais de análise em forma de picos que são mais convenientes para fins analíticos [41, 42].

A CCPSA já foi utilizada para a determinação de cobre em diversas matrizes como, óleos lubrificantes [52], vinho [53], água do mar [54], azeite [55], cerveja [56], material dentário [57], urina e plasma [58], mel [59], e leite [60] mostrando ser uma técnica bastante sensível, atingindo limites de detecção a níveis de $\mu\text{g L}^{-1}$, alta seletividade, pouca interferência de outros metais, além de robustez frente a efeitos de matriz.

A técnica de CCPSA empregando eletrodos de ouro é altamente sensível para a determinação de cobre em meio aquoso e foi descrita anteriormente [61, 62]. Esta técnica é menos suscetível à

interferência de compostos orgânicos que podem causar a passivação da superfície do eletrodo [63, 64] e é livre de interferências de outros íons metálicos, tais como Cd (II), Pb (II), Fe (III), Mn (II), Ni (II) e Zn (II) [62], este fato é especialmente relevante para a análise direta em biodiesel.

Como eletrólito suporte foi escolhido uma solução de ácido clorídrico ($\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), pois vários trabalhos mostram que o uso desse eletrólito melhora consideravelmente a sensibilidade na detecção de íons cobre utilizando eletrodos de ouro como eletrodo de trabalho [53, 54, 56, 63, 64].

CAPITULO II – OBJETIVOS

- 1- Neste trabalho objetivamos desenvolver um método simples, rápido e confiável para a determinação de cobre em biodiesel utilizando a técnica CCPSA com detecção direta do analito em biodiesel, utilizando uma mistura ternária homogênea, sem a necessidade de tratamento prévio da amostra.
- 2- Posteriormente visamos aplicá-lo para monitorar o teor de cobre liberado em amostras de biodiesel expostas a condições simuladas de armazenamento (teste de corrosão), correlacionando com a estabilidade oxidativa do biodiesel, parâmetro medido pelo método Rancimat (tempo de indução).
- 3- Também foi objetivo do trabalho, avaliar os possíveis produtos de degradação do biodiesel ao longo do tempo, na presença e na ausência do TBHQ, aplicando a espectrometria de massas.

CAPITULO III – PARTE EXPERIMENTAL

3.1- Reagentes

As soluções estoque de cobre e de mercúrio (esta ultima utilizada para preparação do filme sobre o eletrodo de carbono vítreo – ver item 3.3) foram preparadas a partir de soluções comerciais Titrisol 1000 mg L⁻¹ padrão (Merck, Darmstadt, Alemanha).

A água desionizada usada para preparar todas as soluções e amostras foi obtida a partir do sistema de alta purificação ($R \geq 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) Milli Q (Millipore, Bedford, MA, E.U.A.).

Os ácidos clorídrico (37%, m/v), acético (100%, m/v), nítrico (65%, m/v), o peróxido de hidrogênio grau analítico (30%, m/v) e o acetato de sódio (Merck, Darmstadt, Alemanha) foram utilizados sem purificação adicional.

O etanol absoluto de grau analítico foi obtido da Dinâmica Química Contemporânea Ltda (São Paulo, Brasil). O TBHQ (97% m/m) foi adquirida da Acros Organics (EUA).

As soluções padrão de trabalho foram preparadas imediatamente antes da utilização por diluição adequada das soluções estoque.

3.2- Amostras

Para o desenvolvimento do método eletroanalítico para a determinação de cobre, três amostras de biodiesel produzidas a partir de óleo de soja foram obtidas de diferentes usinas. Uma das amostras (amostra 3) foi submetida a um ensaio de corrosão por imersão a fim de produzir uma amostra de biodiesel contendo cobre liberado de uma placa do mesmo material, que simula o processo de corrosão do combustível em contato com esse material metálico. Este procedimento foi executado em conformidade com a norma ASTM - *Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing*

of Metals [65]. Um pedaço de folha de cobre 25 μm de espessura e 100 mm^2 de área foi imerso em 20 mL de biodiesel por um período de dois meses.

Para a segunda parte do trabalho, uma amostra de biodiesel produzida a partir de óleo residual de frituras foi cedida pelo Laboratório de Biocombustíveis (LABIQ), localizado no Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

3.3- Equipamentos e acessórios para as medidas eletroquímicas

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando um μ -potenciostato Autolab Tipo III (EcoChemie, Utrecht, Holanda), interfaceado a um microcomputador. Para o controle do equipamento foi utilizado o software GPES, versão 4.9. Estas medidas foram obtidas através da técnica de potenciometria de redissolução a corrente constante. A célula eletroquímica usada (Figura 4) foi artesanalmente construída utilizando uma proveta de vidro de 100 mL, cortando-a a fim de trabalhar com volume interno de 12 mL. Um eletrodo de ouro comercial (Metrohm) de 2 mm diâmetro (interno) foi utilizado para detecção de cobre no sistema ternário homogêneo (STH).

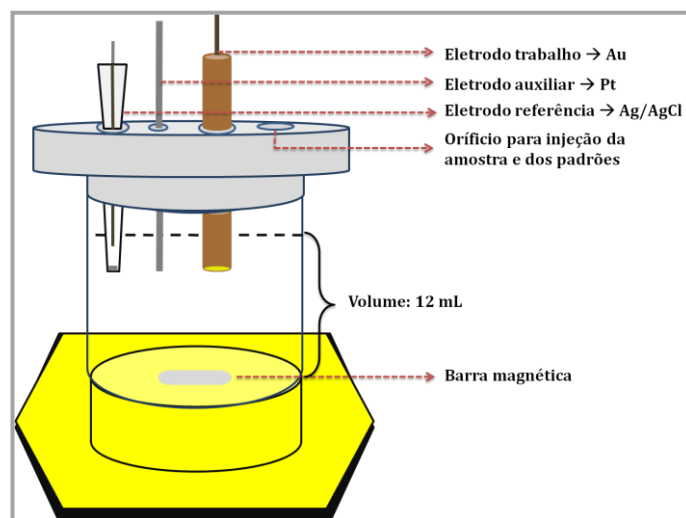


Figura 4: Esquema da célula eletroquímica utilizada na determinação de Cu^{2+} por CCPSA no STH: água-etanol-biodiesel.

Para preparação das amostras, e posterior comparação do método desenvolvido com voltametria de redissolução anódica por onda quadrada (SWASV, do inglês *square-wave anodic stripping voltammetry*), um banho ultrassônico Ultra-Cleaner 1400 (Unique, Brasil) operacional de 40 kHz e 120 W foi utilizado. Um eletrodo comercial de carbono vítreo (Metrohm) de 2 mm de diâmetro, revestido de um fino filme de mercúrio, foi utilizado como eletrodo de trabalho para as determinações de cobre após extração em banho de ultrassom. A formação do filme foi realizada através da aplicação de -0,7 V durante 5 minutos em uma solução contendo 1 mmol L⁻¹ de mercúrio (II) e 0,1 mol L⁻¹ HCl [52, 66].

Em ambas as técnicas, os eletrodos de referência e auxiliar utilizados foram um miniaturizado de Ag/AgCl (KCl_{saturado}) [67] e um fio de platina, respectivamente.

Também foi utilizado na determinação de cobre (amostra 3, exposta por 2 meses à corrosão em contato com uma placa de cobre com área de 100 mm²) e comparação com os resultados eletroanalíticos um espectrômetro absorção atômica Varian modelo SpectrAA 220 (Victoria, Alemanha).

3.4- Construção do diagrama ternário

A formação de uma mistura homogênea contendo biodiesel e uma solução aquosa (0,1 mol L⁻¹ HCl) foi obtida utilizando o etanol como consoluto, que é um solvente não-tóxico e apresenta alta solubilidade em biodiesel e em água.

Para obter os pontos da curva binodal, empregou-se a técnica de titulação de fases [68], em que o sistema constituído de dois solventes miscíveis é titulado com o terceiro solvente até o ponto de opalescência, que é caracterizado pelo aparecimento de emulsão no meio titulado. Titulou-se, separadamente e em triplicata, com água, o par etanol-biodiesel, variando o volume de biodiesel. Titulou-se também, em triplicata, o par água-etanol com biodiesel. O volume de etanol foi mantido

constante em 15,0 mL em ambos os casos. Pontos adicionais foram inseridos titulando o par de solventes imiscíveis com etanol. Todo o procedimento foi realizado a temperatura ambiente.

Os valores dos volumes do STH composto por água-etanol-biodiesel foram convertidos para porcentagem em massa definindo a curva binodal do sistema, isto é, a curva que divide o diagrama de ternário em duas regiões, uma monofásica e outra bifásica. O diagrama ternário de Gibbs-Roozemboon para o STH obtido foi construído, a fim de estabelecer limites para a composição de miscibilidade completa (região monofásica).

Definida a região de trabalho, três pontos com diferentes composições (Figura 5) dentro dos limites da região monofásica foram testados a fim de avaliar o melhor eletrólito para a detecção direta de cobre por CCPSA. Na composição do ponto (A) tem-se um volume de eletrólito 50 vezes maior que a matriz, na composição do ponto (B) os volumes do eletrólito e da matriz são iguais e na composição do ponto (C) o volume da matriz é 5 vezes maior que o do eletrólito (Tabela 4).

A composição m/m dos três pontos testados foram:

- Composição do ponto A: 29,3% m/m de água - 70,2% de etanol m/m - 0,5% m/m de biodiesel.
- Composição do ponto B: 10,1% m/m de água - 81,1% de etanol - 8,8% m/m de biodiesel.
- Composição do ponto C: 5,8% m/m de água - 68,9% m/m de etanol e 25,3% m/m de biodiesel.

3.5-Otimização dos parâmetros eletroquímicos

Uma análise eletroquímica utilizando a técnica de *stripping* pode ser dividida em três etapas principais focando o eletrodo de trabalho, potenciais de condicionamento (E_c), deposição (E_d) e redissolução (E_r).

1 - Condicionamento: para remoção de eventuais resíduos da análise anterior (passivação).

2- Deposição: pré-concentração do analito na superfície do eletrodo, aumento da sensibilidade.

3- Redissolução: remoção do analito da superfície do eletrodo e obtenção do sinal analítico.

As duas primeiras etapas foram realizadas sob agitação constante (40% da velocidade total – 800 rpm) enquanto que a terceira etapa foi feita sem agitação. Optou-se por um potencial de condicionamento de 0,6 V por 20 s, suficiente para redissolver qualquer traço de metal acumulado na etapa de deposição da medida anterior e tornar o eletrodo de trabalho limpo para a medida seguinte. O potencial de deposição foi estudado na faixa de -0,2 a 0,3 V (em intervalos de 100 mV), a corrente de redissolução de 0,1 a 1 μA , e o tempo de deposição foi variado de 30 a 600 s. O tempo de equilíbrio foi fixado em 10 s (tempo para interromper a agitação das etapas de condicionamento e deposição).

Os parâmetros do método comparativo (SWASV) anteriormente otimizados foram: frequência = 25 Hz, amplitude = 20 mV, potencial de step = 5 mV, potencial de condicionamento = 0,0 V (por 20 s), e potencial de deposição = -0,80 V (de 60 a 300 s).

3.6- Comparação de métodos

Para comparação dos resultados obtidos na metodologia proposta, utilizou-se a SWSV utilizando eletrodo de carbono vítreo com filme de mercúrio (*ver item 3.3*), para determinação de cobre nas soluções após a extração ácida.

As extrações foram realizadas da seguinte forma: dentro de tubos de polietileno de 15 mL, 176,0 mg (200 μL) da amostra foi cuidadosamente tratada com 2 mL de HCl concentrado e 2 mL de H_2O_2 (30% m/v), seguido de sonicação por 30 min em um banho de ultrassom [69-71]. Todo o procedimento foi realizado em temperatura ambiente. As alíquotas aquosas foram transferidas diretamente para a célula eletroquímica contendo tampão de acetato 0,1 mol L^{-1} . Assim como na CCPSA, o método de adição padrão também foi aplicado para determinação de cobre por este método. Os testes de recuperação foram realizados adicionando 10 μL de uma solução de Cu^{2+} 1000 mg L^{-1} em 176,0 mg de biodiesel antes do tratamento da amostra.

Não foi necessária a remoção de oxigênio dissolvido de todas as soluções para as análises por ambas as técnicas, CCPSA e SWASV.

3.7-Monitoramento de cobre em biodiesel exposto a condições simuladas de armazenamento

Um experimento para simular condições de armazenamento do biodiesel, baseado em um teste de corrosão por imersão, foi realizado empregando apenas o biodiesel produzido a partir de óleo residual de frituras cedido pelo LABIQ - UFU. Esse ensaio foi realizado conforme descrito para amostra 3 (ASTM - *Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals* [65]). Um pedaço de cobre com 25 μm de espessura e 150 mm^2 área foi imerso em 30 mL de biodiesel. Este procedimento foi realizado individualmente, na ausência e na presença do antioxidante TBHQ para cinco diferentes períodos de exposição, nos tempos de 24, 36, 48, 96 e 168 h.

Os experimentos foram realizados em frascos de vidro âmbar, a fim de reduzir a interferência da luz. A concentração inicial TBHQ foi mantida em 5000 mg L^{-1} .

A Tabela 2 apresenta as propriedades físico-químicas do biodiesel de óleo reciclado, produzido pelo grupo de pesquisa do LABIQ-UFU, que foi utilizado para os ensaios de corrosão.

Tabela 2. *Propriedades físico-químicas do biodiesel de óleo reciclado e valores estabelecidos pelas respectivas normas.*

Propriedades (unidades)	Média	Máx. EN 14214	Metódo EN 14214
Ponto de Fulgor ($^{\circ}\text{C}$)	176	Min. 120	EN ISO 3679
Viscosidade (mm^2/s , a 40 $^{\circ}\text{C}$)	4,21	3,5 – 5,0	EN ISO 3104
Densidade (g/cm^3 , a 15 $^{\circ}\text{C}$)	0,880	0,860 – 0,900	EN ISO 3675
Índice de Acidez (mg de OH/g)	0,21	Max. 0,5	EN 14104
Glicerina Livre (% m/m)	0,0006	0,01	EN 14105, EN 14106
Estabilidade Oxidativa (h, a 110 $^{\circ}\text{C}$)	6,79	Min. 6	EN 14112
Resíduo de carbono (% m/m)	0,0038	Max. 0,3	EN OSO 10370
Índice de Peroxido (meq/kg)	5,05	-	a

^a American Oil Chemists' Society - Método Oficial Cd8-53.

A composição de ésteres do biodiesel produzido foi obtida pela técnica de cromatografia gasosa, segundo a norma EN 14214, e está apresentado na Tabela 3.

Tabela 3. Composição dos ésteres metílicos de ácidos graxos do biodiesel de óleo reciclado (EN 14214).

Saturados	NC/LD ^b	m/m (%)	Insaturados	NC/LD ^b	m/m (%)
Mirístico	C14:0	0,2	Palmitoleico	C16:1	1,1
Palmítico	C16:0	12,8	Linolênico	C18:3	4,8
Esteárico	C18:0	4,3	Linoleico	C18:2	46,5
Araquídico	C20:0	0,3	Oleico	C18:1	28,9
Behênico	C22:0	0,4	Eicosênico	C20:1	0,4
			Araquidônico	C22:1	0,1
TOTAL		18,0	TOTAL		81,8

^bNC = Número de carbono; LD = número de ligações duplas.

O cromatógrafo usado foi um modelo 7890A (GC, Agilent Technologies, EUA), com coluna capilar (30 m x 0,25 mm x 0,15 mm) 52CB CPWAX. O volume de injeção foi 0,5 µL (injetor a 250 °C), forno a 170 °C, detector de ionização por chama (FID) a 390 °C, pressão de hidrogênio de 200 kPa e vazão de 2 mL min⁻¹. As análises foram realizadas em triplicata.

3.8- Espectrometria de massas

As amostras de biodiesel de óleo residual foram analisadas usando cromatógrafo líquido acoplado a um espectrômetro de massas com aprisionamento de íons e tempo de voo (IT-TOF-MS, Shimadzu, Japão) com ionização química à pressão atmosférica de origem (APCI). As amostras, em alíquotas de 1 µL, foram introduzidas diretamente no espectrômetro de massas de modo a não atravessar a coluna do cromatógrafo. Os espectros foram obtidos nos modos de íons positivos e negativos.

3.9- Estabilidade oxidativa

As medidas de estabilidade oxidativa foram realizadas utilizando um equipamento Rancimat modelo 743 (Metrohm, Herisau, Suíça), em conformidade com a norma EN 14112. Neste método, a oxidação do biodiesel é induzida pela passagem de uma vazão ar a 10 L/h através de três gramas da amostra e, em seguida, através de água desionizada. Ao mesmo tempo, o frasco da amostra é mantido a 110 °C. Os produtos de oxidação voláteis (principalmente formaldeído e ácidos graxos de cadeia curta) são absorvidos pela água, causando um aumento na condutividade. A condutividade da água é monitorada para determinar o início da oxidação e determinar o tempo de indução da amostra. O tempo de indução é o ponto de inflexão da curva de condutividade versus tempo registrado pelo Rancimat. Para a determinação automática do tempo de indução, foi usada a segunda derivada da curva na medida. Todas as amostras foram testadas em triplicata.

CAPITULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Desenvolvimento do método para a determinação de cobre em biodiesel

4.1.1- Otimização da mistura ternária homogênea

Os resultados obtidos nas titulações dos pares de solventes e posteriormente convertidos em porcentagens de massas, foram empregados para obter a curva binodal (linha interna do triângulo) que separa a região monofásica (acima da curva) e bifásica (abaixo da curva) do diagrama ternário de Gibbs-Roozemboon para a mistura água-etanol-biodiesel, apresentado na Figura 5.

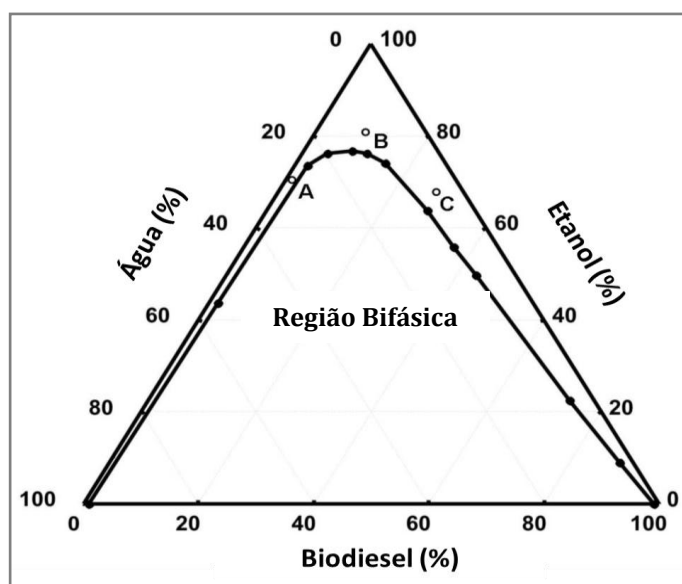


Figura 5: Diagrama ternário de Gibbs-Roozemboon para a mistura água-etanol-biodiesel. Os pontos A, B e C indicam as três diferentes composições acima da curva binodal (região de solução fase única) que foram avaliadas na detecção de cobre por CCPSA.

Este diagrama mostra os limites que condicionam a obtenção de uma região monofásica (acima da curva de binodal), que é a região de maior interação entre o biodiesel e a fase aquosa e, conseqüentemente, onde a determinação de cobre é mais eficiente [36-39]. Composições fora do limite das fronteiras (região abaixo da curva binodal) promovem a separação das fases e como conseqüência, gotas de biodiesel são formadas e se dispersam na solução aquosa (formação de emulsão). Sob esta

condição, a área superficial de contato entre o biodiesel e a fase aquosa não é satisfatória, e os sinais de CCPSA ficam ruidosos.

Na Tabela 4 estão apresentados os volumes gastos dos titulantes nas titulações de fases de cada uma das composições estudadas, pontos A, B e C do diagrama, assim como suas respectivas porcentagens em massa. As densidades utilizadas nos cálculos foram $0,99 \text{ g.cm}^{-3}$; $0,79 \text{ g.cm}^{-3}$; $0,88 \text{ g.cm}^{-3}$ para água, etanol e biodiesel, respectivamente.

Tabela 4: Volumes e composição m/m dos pontos A, B e C estudados neste trabalho.

Composição	Volume (mL)			Massa (g)			Percentual (m/m)		
	Água	Etanol	Biodiesel	Água	Etanol	Biodiesel	Água	Etanol	Biodiesel
A	5,0	15,0	0,1	4,95	11,85	0,09	29,3	70,2	0,5
B	1,5	15,0	1,5	1,49	11,85	1,31	10,1	81,1	8,8
C	1,0	15,0	5,0	0,99	11,85	4,35	5,8	68,9	25,3

A fim de avaliar a melhor composição (A, B ou C) de água-etanol-biodiesel para a detecção de cobre por CCPSA (utilizando um tempo de deposição de 30 s), foram realizadas adições padrão de cobre de $12,5 \mu\text{g g}^{-1}$ na célula eletroquímica¹. Picos de redissolução bem resolvidos somente foram verificados na mistura ternária, após adição de $20 \mu\text{g g}^{-1}$ de cobre. A terceira composição (C), com maior quantidade de biodiesel, não produziu um pico de redissolução detectável mesmo após a adição de $200 \mu\text{g g}^{-1}$ de cobre. As medidas de CCPSA na primeira (A) e na segunda (B) composição, apresentaram picos definidos e relacionados com o cobre. Na composição B, uma curva analítica linear foi obtida para o intervalo de concentração de 20 a $70 \mu\text{g g}^{-1}$ de Cu, Figura 6-B. Já na composição A, a curva analítica apresentou-se mais prolongada (20 a $80 \mu\text{g g}^{-1}$ de Cu) e com sensibilidade levemente maior Figura 6-A. Como os sinais de redissolução da composição A se mostraram mais definidos, esta composição foi escolhida para desenvolvimento do trabalho.

¹Na 1ª adição de $12,5 \mu\text{g g}^{-1}$ não houve pico detectável, somente a partir de $20 \mu\text{g g}^{-1}$ é que foi possível extrair a área do pico.

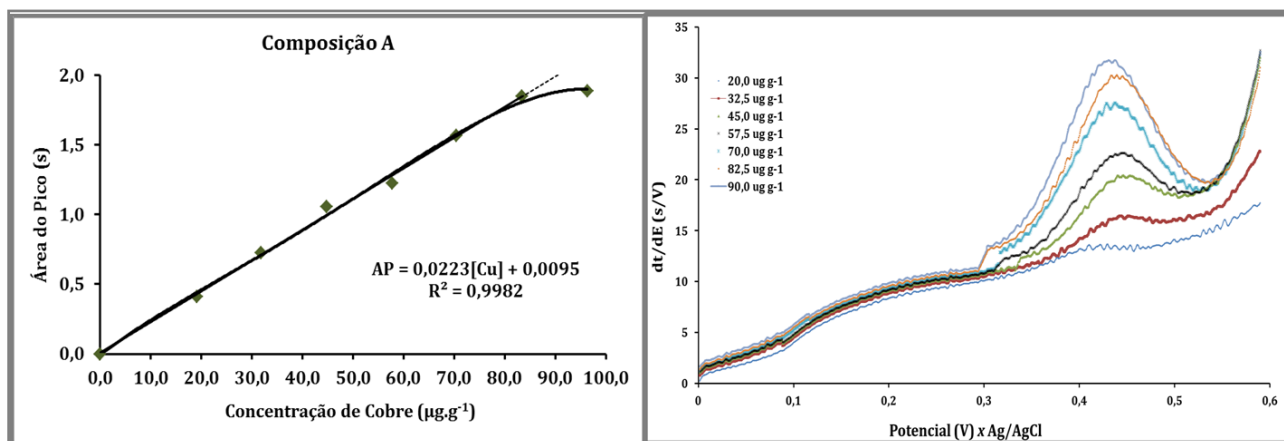


Figura 6-A: Curva analítica de calibração e o respectivo potenciograma obtida na composição (A) 29,3:70,2:0,5 m/m, de água (0,1 HCl mol L⁻¹ como eletrólito) – etanol – biodiesel^{II}, respectivamente. Adições de 12,5 µg g⁻¹ de solução padrão de cobre; corrente de redissolução: 0,5 µA; potencial de deposição: 0,0 V, tempo de deposição 30 s; volume da célula: 12,0 mL.

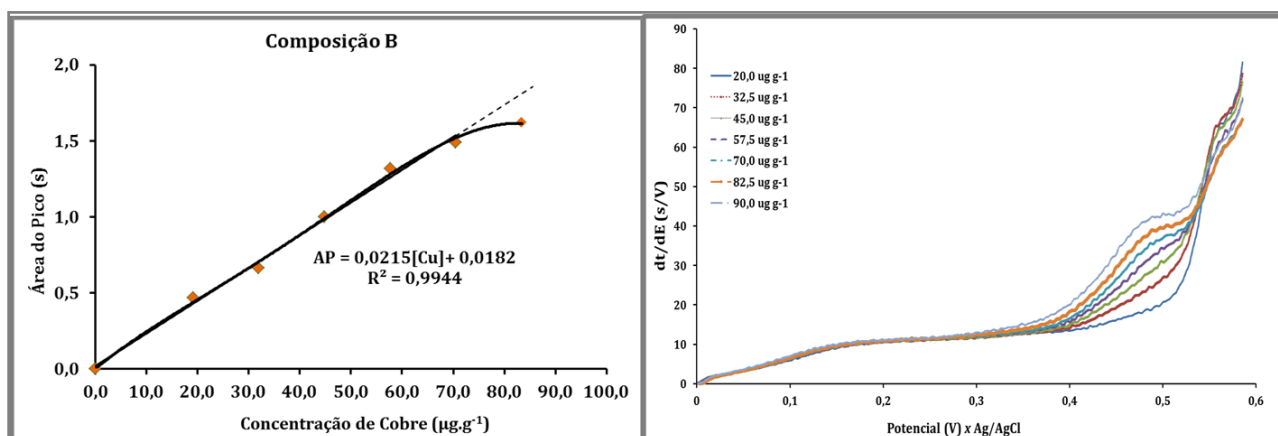


Figura 6-B: Curvas analíticas de calibração obtida e o respectivo potenciograma na composição (B) 1,31:81,1:8,8 m/m, de água (0,1 HCl mol L⁻¹ como eletrólito) – etanol – biodiesel^{II}, respectivamente. Adições de 12,5 µg g⁻¹ de solução padrão de cobre; corrente de redissolução: 0,5 µA; potencial de deposição: 0,0 V, tempo de deposição 30 s; volume da célula: 12,0 mL.

Portanto, o STH mais adequado para a detecção direta de íons cobre por CCPSA foi o ponto (A) que apresentou uma curva de calibração linear até 80 µg g⁻¹ e é descrita por $AP = 0,0223 [Cu] + 0,0095$ ($R=0,9991$). Considerando a diluição aproximada de 200 vezes (v/v) na mistura ternária otimizada 29,3% de água, 70,2% de etanol e 0,5% de biodiesel, o que corresponde a 5 mL (5g) de solução aquosa

^{II}O biodiesel utilizado para a construção das curvas de calibração foi produzido em laboratório (LABIQ), livre de uma possível contaminação de cobre provida durante armazenamento.

de HCl 0,1 mol L⁻¹, 15 mL (12 g) de etanol e 0,1 mL (0,088 g) de biodiesel, o limite de detecção (LD) foi de 200 ng g⁻¹ e o limite de quantificação (LQ) de 666 ng g⁻¹, ambos calculados com uma relação sinal/ruído igual a 3 e 10 vezes, respectivamente.

4.1.2- Otimização dos parâmetros eletroquímicos

A corrente de redissolução foi otimizada de acordo com o tempo de redissolução (menor que 60 s) e com a intensidade do sinal. Quanto menor a corrente, maior o tempo de redissolução e a área do pico. Para correntes abaixo de 0,5 µA o tempo de redissolução não era suficiente, já para correntes acima de 0,5 µA havia perda de sensibilidade. Sinais de cobre mais elevados foram observados aplicando uma corrente de 0,5 µA (corrente otimizada).

No intervalo do potencial de deposição estudado (-0,2 a 0,3 V), nenhum aumento relevante de sinal foi observado para potenciais de deposição mais negativos do que 0,0 V, Figura 7. Portanto, esse valor potencial foi selecionado para as medições posteriores, pois potenciais mais negativos poderiam acarretar em irreprodutibilidade e perda de sinal analítico devido a formação de bolhas de gás sobre a superfície do eletrodo de trabalho (geração de hidrogênio).

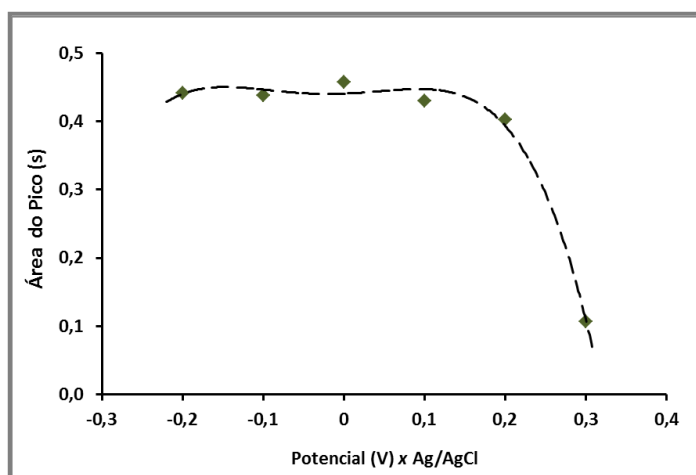


Figura 7: Estudo do potencial de deposição para o Cu²⁺ utilizando eletrodo de trabalho de ouro, no STH água (eletrólito HCl 0,1 mol L⁻¹)-etanol-biodiesel, 5,0:15,0:0,1 v/v, respectivamente. Concentração de cobre constante em 25 µg g⁻¹; corrente de redissolução: 0,5 µA; tempo de deposição: 30 s, volume da célula: 12,0 mL.

Para a otimização do tempo de deposição, variou-se o tempo de 30 a 600 s (o tempo de 30 s não apresentou pico detectável). O sinal de redissolução para o cobre aumentou linearmente com o tempo de deposição no intervalo estudado, Figura 8. Como as concentrações de cobre nas amostras de biodiesel foram analisadas no intervalo de $\mu\text{g g}^{-1}$, o tempo de deposição selecionado foi de 300 s, assim tivemos uma boa relação entre sensibilidade e velocidade de análise (frequência analítica), dentro das condições estudadas.

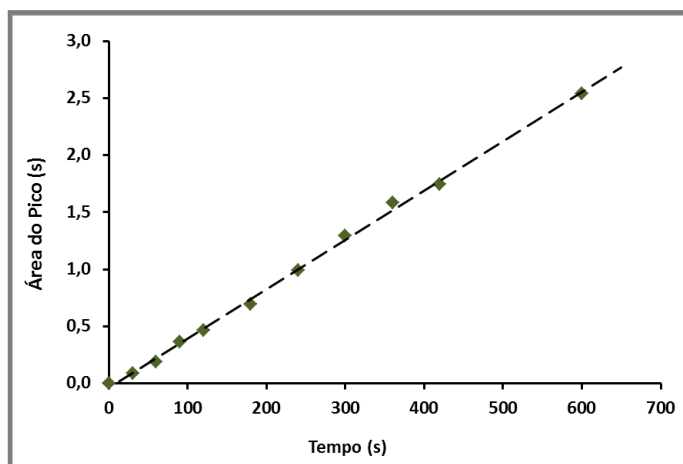


Figura 8: Estudo do tempo de deposição para o Cu^{2+} utilizando eletrodo de trabalho de ouro, no STH água (eletrólito $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$) – etanol - biodiesel, 5,0:15,0:0,1 v/v, respectivamente. Concentração de cobre constante em $12,5 \mu\text{g g}^{-1}$; corrente de redissolução: $0,5 \mu\text{A}$; potencial de deposição: $0,0 \text{ V}$, volume da célula: $12,0 \text{ mL}$.

A Tabela 5, resume os parâmetros eletroquímicos otimizados para a determinação direta de cobre em biodiesel por CCPSA utilizando o STH composto de 5,0 mL de água ($\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), 15,0 mL de etanol e 0,1 mL de biodiesel.

Tabela 5: Condições dos parâmetros eletroquímicos otimizados para detecção direta de cobre por CCPSA no STH água-etanol-biodiesel.

Parâmetro estudado	Condição de ótimo
Corrente de redissolução (I_r)	$0,5 \mu\text{A}$
Potencial de deposição (E_d)	$0,0 \text{ V}$
Tempo de deposição (t_d)	300 s

4.1.3- Repetitividade e recuperação

A precisão instrumental, ou repetitividade, foi estimada com base no valor do desvio padrão dos repetidos sinais de cobre para medidas de redissolução de uma amostra fortificada, sem limpeza mecânica do eletrodo. O valor de desvio padrão relativo encontrado para oito análises sequenciais foi de 3,5%, Figura 9. As análises também mostraram que não há uma tendência de sinal, sendo que os valores da área do pico variaram entre 2,860 e 3,166.

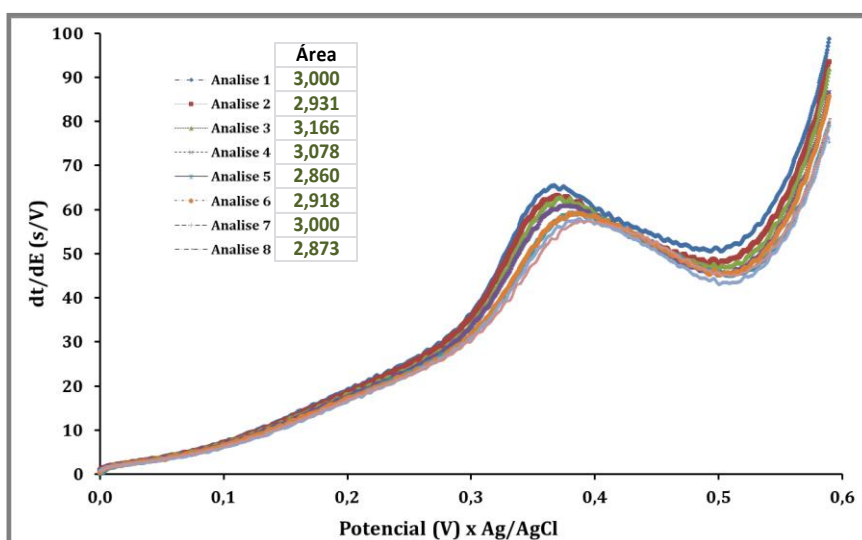


Figura 9: Sinais seqüenciais de oito potenciogramas consecutivos para a determinação de Cu^{2+} no STH: água(HCl 0,1 mol L^{-1})-etanol-biodiesel, 5,0:15,0:0,1 v/v, respectivamente. Concentração de cobre constante em 5,0 $\mu\text{g g}^{-1}$; corrente de redissolução: 0,5 μA ; potencial de deposição: 0,0 V, tempo de deposição 300 s, volume da célula: 12,0 mL.

O biodiesel é uma matriz complexa, e pode afetar a resposta do método, mascarando o resultado obtido com a concentração de cobre real na amostra. O grau de concordância entre os valores encontrados e o valor aceito como referência, ou seja, a exatidão foi avaliada por testes de recuperação, com amostra fortificada. Para a realização dos ensaios de recuperação dopou-se uma amostra de biodiesel com 2,5 $\mu\text{g g}^{-1}$ de cobre, a qual foi feita em triplicata e os valores ficaram entre 95 e 105%, Tabela 6, o que demonstra uma boa exatidão do método e a robustez frente a efeitos de matriz. As condições de análises (I_r , E_d e t_d) foram idênticas as da repetibilidade.

Tabela 6: Porcentagens de recuperação para uma amostra de biodiesel dopada com $2,5 \mu\text{g g}^{-1}$ ($n=3$).

Analise	Concentração encontrada ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Recuperação (%)
1	2,63	105,2
2	2,38	95,2
3	2,57	102,8

4.1.4 – Comparação de métodos

Depois de otimizado, o método CCPSA foi aplicado para determinação de cobre em 3 diferentes amostras de biodiesel. Para comparação, as amostras foram analisadas por SWASV após tratamento assistido em banho de ultrassom na presença de uma mistura oxidante (1:1 (v/v) HCl_{conc} e 30% m/v H_2O_2). Este método analítico foi aplicado com sucesso para a determinação de zinco, cobre e chumbo em óleos lubrificantes [58, 69] e de cobre e chumbo em óleos de palma [72], que indica a alta robustez da extração assistida por ultrassom para diferentes amostras de óleo. Similarmente, o método apresentou bons resultados para extração de cobre em amostras de biodiesel. Os ensaios de recuperação, com amostras de biodiesel fortificadas, foram realizados conforme descrito para a CCPSA, e os valores de recuperação ficaram entre 94 e 106% ($n=3$) e o limite de detecção obtido foi 110 ng g^{-1} (com uma relação sinal/ruído = 3). Os valores de concentração de cobre para três diferentes amostras estão listados na Tabela 7. O teste estatístico t foi aplicado para avaliar o método proposto em comparação com o método SWASV após extração assistida por ultrassom.

Tabela 7: Concentrações de cobre ($n=3$) obtidos pelo método proposto CCPSA e pelo comparativo SWASV após extração assistida por ultrassom ($\mu\text{g g}^{-1}$ da amostra).

Amostra	CCPSA sem tratamento	SWASV após extração	Test-t
Biodiesel 1	$2,7 \pm 0,2$	$2,3 \pm 0,2$	2,44
Biodiesel 2	$1,8 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,2$	2,01
Biodiesel 3	$23,0 \pm 2,0$	$19,0 \pm 2,0$	2,44

O teste estatístico t (para 95% de confiança, $t_{\text{tabelado}} = 2,78$), para as diferentes amostras, mostrou boa concordância entre os resultados para as concentrações de cobre obtidas pelo método proposto e o comparativo, em todos os casos, o $t_{\text{calculado}}$ foi menor do que t_{tabelado} , que estatisticamente indica concordância.

As amostras de biodiesel também foram analisadas por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), após a mineralização ácida em forno de micro-ondas. O processo de decomposição ácida em micro-ondas utilizado para o preparo das amostras foi similar ao realizado em trabalho anterior [71]. No entanto, a FAAS só foi capaz de fornecer o conteúdo de cobre na amostra 3, sendo que as outras amostras apresentaram valores de concentração de cobre abaixo do limite de detecção ($<3,5 \mu\text{g g}^{-1}$). O valor obtido para a amostra 3 usando FAAS ($21,6 \pm 0,6 \mu\text{g g}^{-1}$) estava de acordo com aquele alcançado pelo método proposto ($23,0 \pm 2,0 \mu\text{g g}^{-1}$).

A amostra 3 corresponde ao biodiesel resultante do ensaio de corrosão por imersão que simulou um processo de corrosão real em uma placa de cobre, conforme descrito na seção *Experimental – item 3.2*. Como esperado, a concentração de cobre na amostra se mostrou maior, (cerca de 10 vezes) devido à liberação de íons da placa metálica durante o processo de corrosão. Além disso, o aumento da viscosidade da amostra 3 foi verificada devido ao processo de corrosão, que é uma consequência típica de processos de oxidação do biodiesel catalisados pelo cobre [5]. Esta informação é especialmente significativa para produzir um sistema ternário homogêneo, uma vez que as propriedades físicas da amostra 3 foram alteradas. Assim, a composição da mistura ternária usada para realizar a análise da amostra 3 foi ligeiramente alterada, de modo a produzir uma solução monofásica, para 20,2%, 79,6% e 0,2% m/m de água-etanol-biodiesel, que corresponde a 5 mL (4,95 g) de solução aquosa de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, 25 mL (19,75 g) de etanol e 50 μL (0,044 g) de biodiesel.

A Figura 10-A apresenta o registro de CCPSA típico para a análise do biodiesel (amostra 1) utilizando o método com adições de padrão de 2,0; 4,0 e 6,0 $\mu\text{g g}^{-1}$ e a respectiva curva de adição padrão, Figura 10-B.

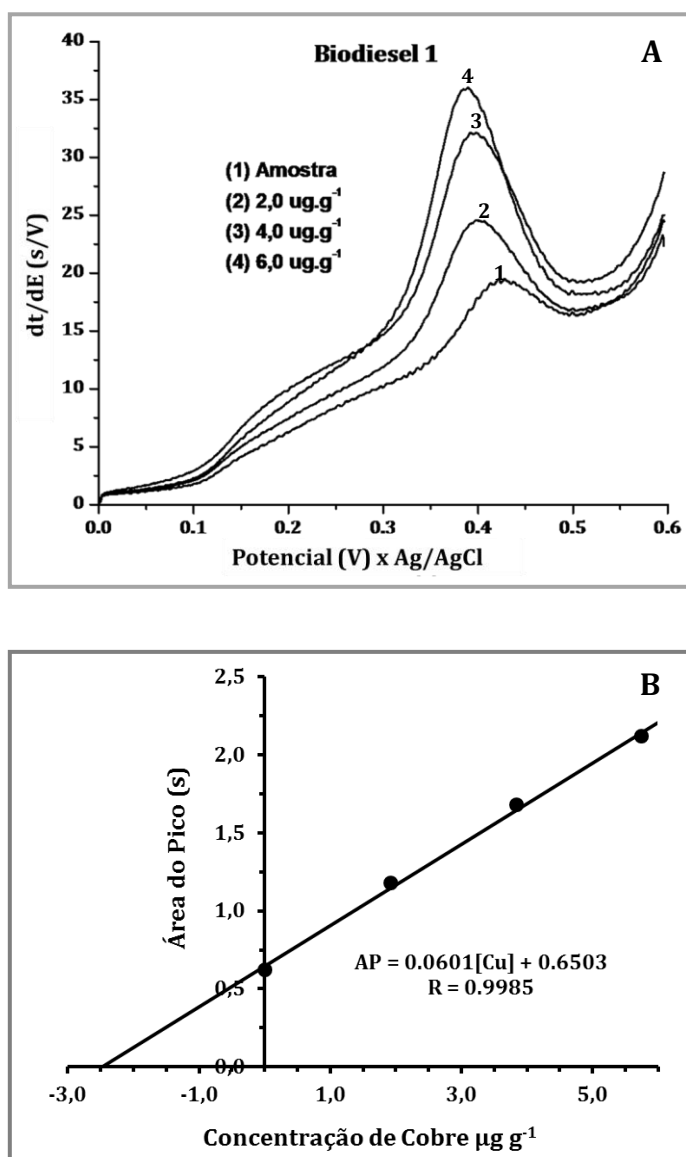


Figura 10: Registro de CCPSA (A), com respectiva curva de adição padrão (B), para a detecção direta de cobre em biodiesel (amostra 1) e três adições de $2,0\ \mu g\ g^{-1}$ ($9,0\ \mu g\ L^{-1}$ de solução padrão de cobre). O STH é composto de 29,3% m/m de água, 70,2% m/m etanol, e 0,5% m/m de biodiesel, (fase aquosa contendo $0,1\ mol\ L^{-1}\ HCl$ como eletrólito); I_r : $0,5\ \mu A$; E_d : $0,0\ V$; t_d : $300\ s$; volume da célula: $12,0\ mL$.

A inclinação (sensibilidade) da curva de adição padrão foi $AP = 0,0594\ [Cu] + 0,6567$ ($R = 0,9985$). As respostas de CCPSA, nas condições otimizadas, para todas as amostras analisadas se apresentaram livres de interferência da matriz orgânica oriunda do biodiesel.

Pôde-se observar um deslocamento do pico de redissolução de cobre para potenciais mais positivos no STH (cerca de $100\ mV$ vs $Ag/AgCl_{KCl\ sat}$) em comparação com as medições CCPSA em meio

aquoso (usando eletrodo de trabalho de ouro) [62]. Este fato foi relatado anteriormente na determinação voltamétrica de cobre por redissolução em misturas etanol-água, onde a maior porcentagem de etanol nas misturas produziu mudanças de potencial mais intensas [64]. Esses deslocamentos no potencial de redissolução não afetam a seletividade do método, mas por se tratar de uma medida direta na matriz orgânica deve-se tomar o cuidado de sempre limpar bem, mecanicamente (polimento com alumina) e eletroquimicamente ($E_c = 0,6$ V), o eletrodo de trabalho após cada análise, para evitar a passivação de sua superfície. Normalmente, quando ocorre a passivação da superfície do eletrodo de trabalho, perdas na sensibilidade do método são verificadas.

4.2-Monitoramento de cobre em biodiesel exposto a condições simuladas de armazenamento

4.2.1- Composição do biodiesel de óleo reciclado

Todas as propriedades físico-químicas avaliadas para o biodiesel obtido atingiram os limites mínimo e máximo da EN 14214 (Tabela 2). Embora produzido a partir de óleo de cozinha reciclado, a estabilidade à oxidação do biodiesel atingiu o limite mínimo de 6 h de indução. O biodiesel obtido (Tabela 3) consistiu principalmente de ésteres metílicos de ácidos graxos insaturados (81,8% m/m), que engloba principalmente o ácido linoléico (C18:2), oléico (C18:1) e linolênico (C18:3). De acordo com dados previamente relatados [73], o perfil obtido (Tabela 2) indica a maior presença de óleo de soja (linoléico > oléico > linolênico > palmítico). Também foi detectada a presença de ácido graxo palmitoléico, que é normalmente apresentado em gordura animal (banha ou sebo)[73]. O óleo de soja é o óleo vegetal mais utilizado para cozimento e a gordura animal é comumente introduzido na preparação da comida brasileira. Na Figura 11 estão apresentadas as estruturas dos 3 principais ácidos graxos presentes no biodiesel de óleo residual.

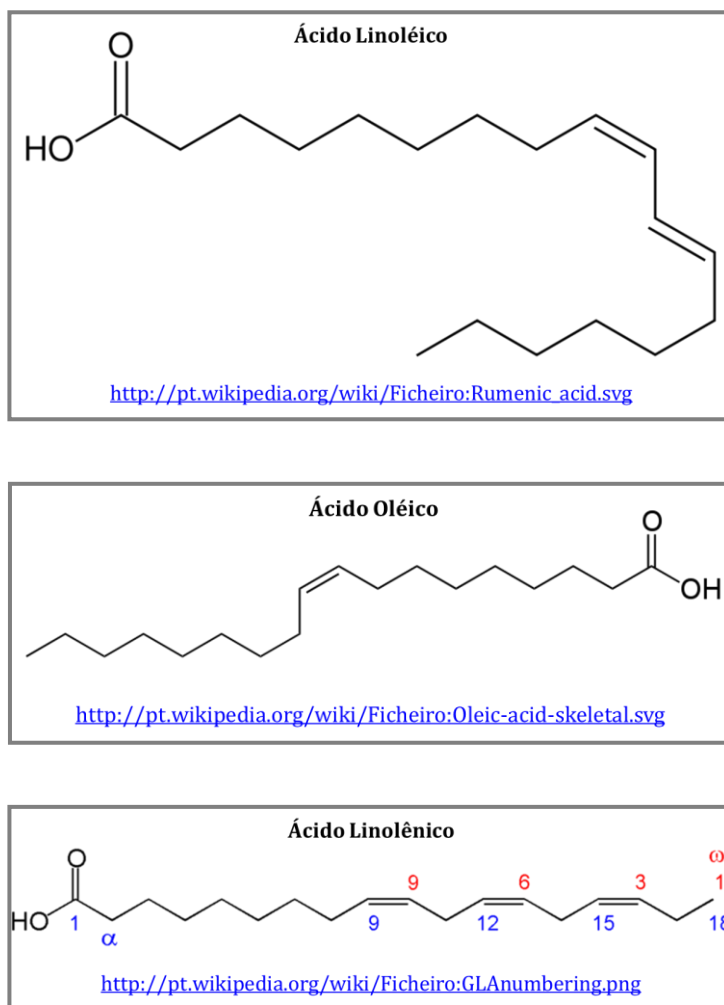


Figura 11: Estruturas dos principais ácidos graxos encontrados no biodiesel de óleo residual estudado.

4.2.2- Estabilidade oxidativa vs. ensaio de corrosão

A adição de antioxidantes no biodiesel aumenta significativamente sua estabilidade oxidativa. Por outro lado, quando o biodiesel é exposto a uma condição pró-oxidante, como o contato com um material metálico, a deterioração do biocombustível irá ocorrer, e suas propriedades físico-químicas serão alteradas. Com o intuito de simular condições de armazenamento, placas de cobre metálico foram imersas no biodiesel produzido, segundo o método ASTM - *Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals* [65].

As placas de cobre foram selecionadas devido ao forte efeito catalisador deste metal na degradação do biodiesel, já relatado em trabalhos anteriores [9-12]. Diferentes autores relataram que o TBHQ foi o antioxidante mais eficaz para aumentar a estabilidade oxidativa de diferentes tipos de biodiesel [29, 30, 32], visto isso ele foi aplicado nesse trabalho.

A Figura 12-A mostra a variação da estabilidade oxidativa (EN 14112 - tempo de indução) do biodiesel de óleo reciclado, com tempo de contato com uma placa de cobre para o teste estático de imersão, (1) na ausência e (2) na presença de TBHQ. A concentração de cobre liberado, determinada pelo método desenvolvido, é apresentada na Figura 12-B.

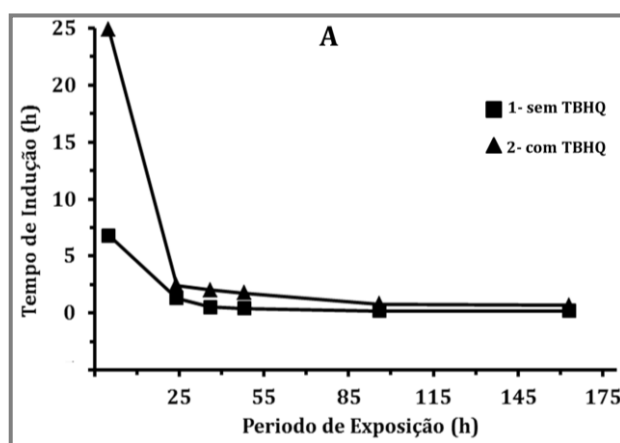


Figura 12-A. Variação da estabilidade oxidativa (tempo de indução) do biodiesel de óleo reciclado em função do tempo de contato com a placa de cobre no teste estático de imersão. Curva (1) na ausência e a (2) na presença de TBHQ.

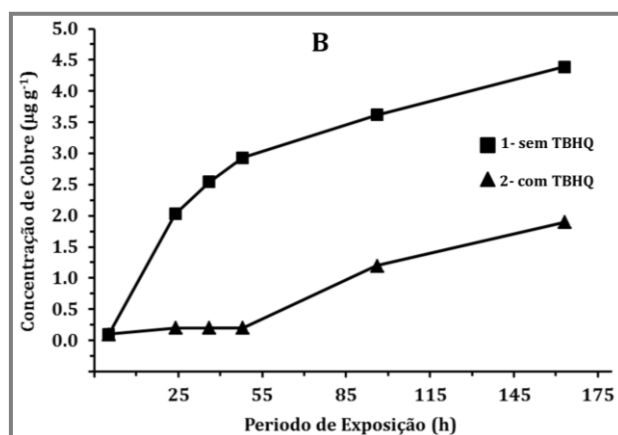


Figura 12-B. Concentração de cobre liberado para o biodiesel de óleo reciclado durante o teste estático de imersão. Curva (1) na ausência e a (2) na presença de TBHQ.

A estabilidade oxidativa do biodiesel puro diminuiu consideravelmente durante o teste estático de imersão, principalmente durante as 24 horas iniciais do experimento, curva 1 na Figura 12-A, tempo de indução de 6,79 h para 1,62 h.

A concentração de cobre no biodiesel não dopado aumentou com o tempo de exposição, indicando o processo contínuo de corrosão (curva 1 na Figura 12-B). Para os experimentos de controle, a estabilidade oxidativa do biodiesel controle (em que a placa de cobre não foi imersa) foi medida após 168 h, nas condições de armazenamento semelhantes, sendo o tempo de indução, praticamente constante, igual a 6,50 h. Por esta razão, podemos supor que o biodiesel tem característica corrosiva, provavelmente devido a um aumento na acidez [74], e a exposição ao cobre causou uma degradação significativa do biodiesel oriunda do processo de corrosão. A estabilidade oxidativa do biodiesel foi fortemente influenciada pela presença de cobre, como afirmado em trabalhos anteriores [9-13].

Como esperado, a estabilidade oxidativa do biodiesel dopado com TBHQ foi significativamente aumentada (de 6,8 para 24,0h do tempo de indução). No entanto, a estabilidade oxidativa deste biodiesel reduz-se significativamente após 24h do teste de imersão (curva 2 na Figura 12-A, tempo de indução de 24,0 h para 2,42 h). Experimentos de controle similares foram realizados para o biodiesel dopado com TBHQ (sem cobre) e tempo de indução permaneceu constante após 168 h de armazenamento.

A liberação de cobre durante o processo de corrosão foi significativamente menor na presença de TBHQ (curva 2 na Figura 12-B). A concentração de cobre no biodiesel dopado com TBHQ só foi possível de ser quantificada após 96 h de experimento de corrosão ($1,16 \mu\text{g g}^{-1}$), enquanto o teor de cobre no biodiesel puro para o mesmo tempo de corrosão foi $3,53 \mu\text{g g}^{-1}$ (três vezes maior). Essas evidências mostram que o antioxidante retardou o processo de corrosão. Moléculas de compostos fenólicos podem atuar como inibidores de corrosão pela formação de uma camada de película protetora em placas metálicas [75-78]. As moléculas de TBHQ podem atuar bloqueando parcialmente as placas de cobre e, conseqüentemente, adiar ou reduzir a corrosão do cobre no biodiesel dopado com

TBHQ. Outra consequência do TBHQ como inibidor de corrosão é o seu consumo durante o ensaio de corrosão (esta prova é depois confirmada pelos resultados da espectrometria de massas).

As medições do tempo de indução, após 24, 36 e 48 h do teste de imersão revelaram valores ligeiramente superiores para o biodiesel dopado com TBHQ (2,42; 2,04 e 1,76 h, respectivamente) em comparação com o biodiesel puro (1,32; 0,53 e 0,40 h, respectivamente). No entanto, a diferença dos tempos de indução entre o biodiesel dopado e o não dopado pode não ser significativos (Figura 12-A), se comparando com os valores do tempo inicial de indução (antes dos testes de imersão).

Uma possível explicação para os valores do tempo de indução ser próximos é que o TBHQ pode estar envolvido não apenas na interrupção da auto-oxidação do biodiesel (com a doação de seu átomo de hidrogênio lábil), mas também em reações paralelas, onde o cobre agiria como catalisador convertendo-o em *terc*-butil-quinona (TBQ). Nessa conversão há a geração de radicais oxigênio e peróxido que podem acelerar a degradação do biodiesel, e ao mesmo tempo, a degradação do TBHQ ocorre em maior velocidade, Figura 13.

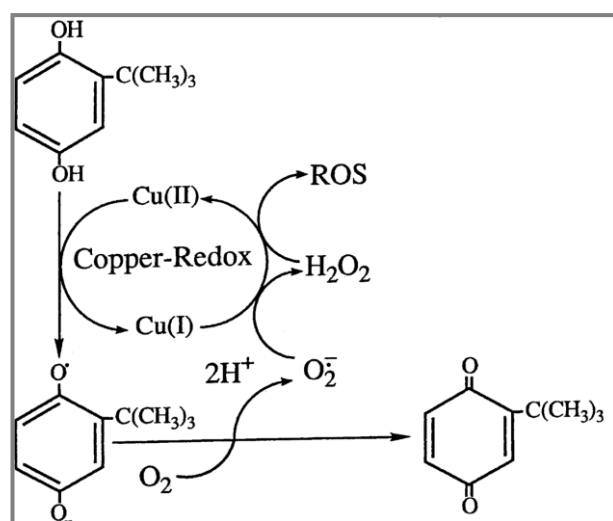


Figura 13: Mecanismo de conversão de TBHQ em TBQ na presença de cobre como catalisador [79].

As Figuras 14 apresentam os espectros de massas, (A) biodiesel puro (controle 1), (B) biodiesel dopado com TBHQ (controle 2), (C) biodiesel puro exposto à corrosão por 24 h, (D) biodiesel puro

exposto à corrosão por 163 h, (E) biodiesel dopado com TBHQ exposto à corrosão por 24 h e (F) biodiesel dopado com TBHQ exposto à corrosão por 168 h (teste de imersão).

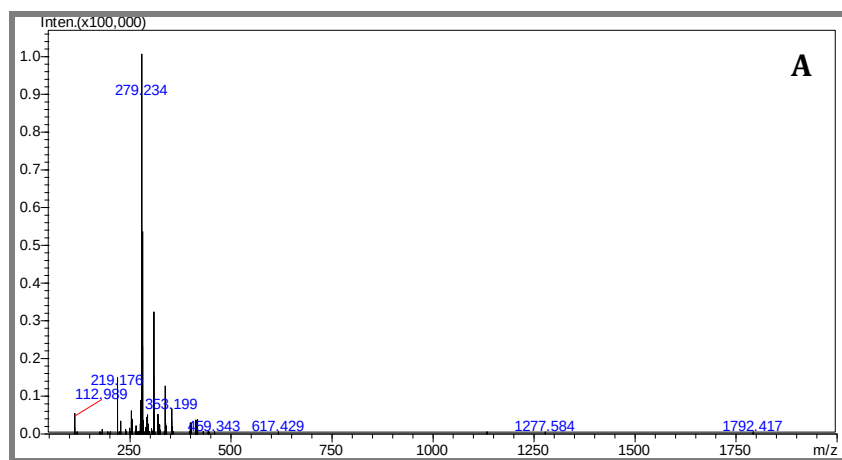


Figura 14-A: Espectros de IT-TOF-MS no modo negativo do biodiesel puro (controle 1).

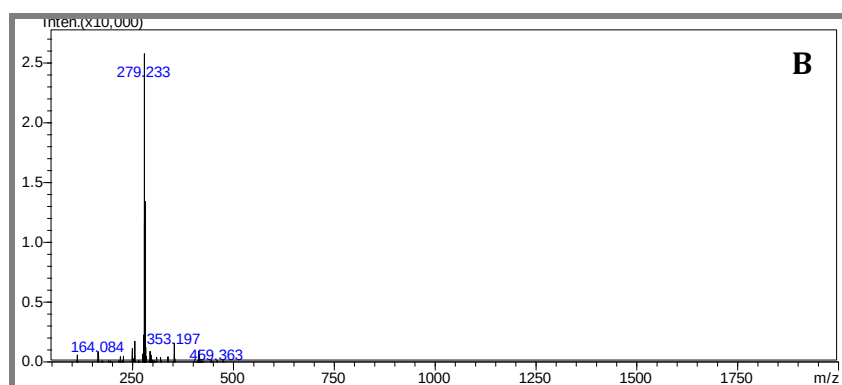


Figura 14-B: Espectros de IT-TOF-MS no modo negativo do biodiesel dopado com TBHQ (controle 2).

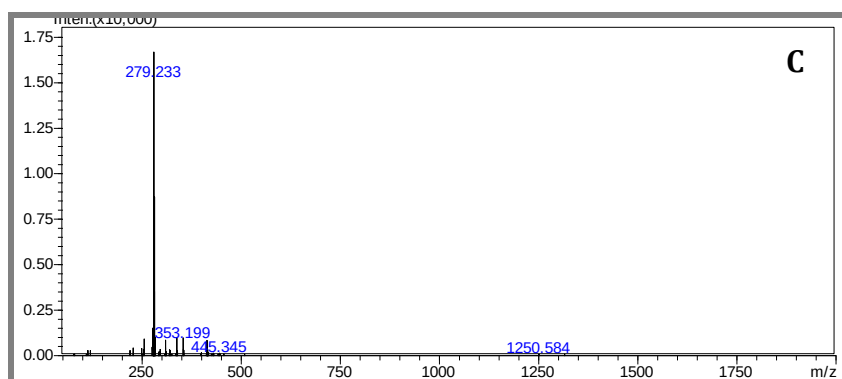


Figura 14-C: Espectros de IT-TOF-MS no modo negativo do biodiesel exposto à corrosão por 24 h (teste de imersão).

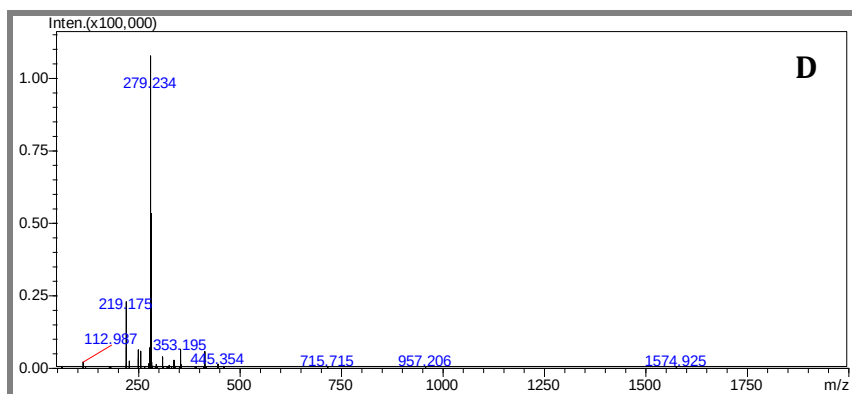


Figura 14-D: Espectros de IT-TOF-MS no modo negativo do biodiesel exposto à corrosão por 163 h (teste de imersão).

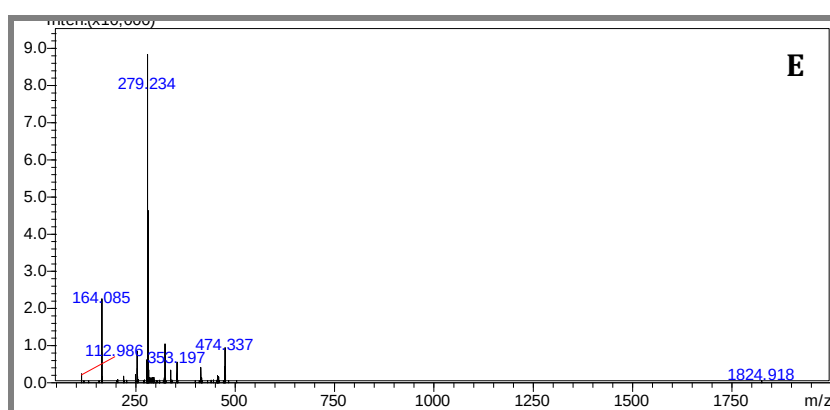


Figura 14-E: Espectros de IT-TOF-MS no modo negativo do biodiesel dopado com TBHQ exposto à corrosão por 24 h (teste de imersão).

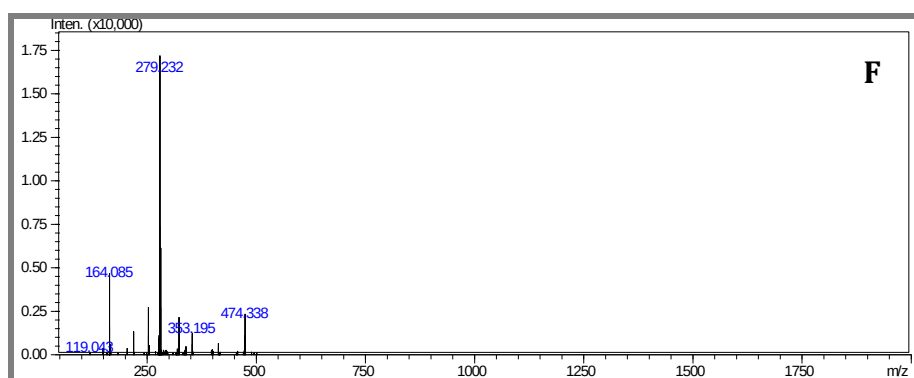


Figura 14-F: Espectros de IT-TOF-MS no modo negativo do biodiesel dopado com TBHQ e exposto à corrosão por 168 h (teste de imersão).

Todos os espectros apresentaram o íon de m/z 279 que corresponde ao éster do ácido linoléico, que é o ácido graxo em maior abundância no biodiesel de óleo reciclado estudado (46,5%

m/m) [73]. As amostras de biodiesel dopadas com TBHQ expostas à corrosão (Figuras 14-E e 14-F) continham íons de m/z 164 e 474 que não estavam presentes nos demais (Figuras 14-B, 14-E e 14-F). De acordo com a literatura, o TBHQ só é detectado por espectrometria de massas no modo positivo através do íon de m/z 165 [$C_{10}H_{14}O_2 - H$]⁺ [80, 81]. No entanto, o íon de m/z 164 [$C_{10}H_{13}O_2 - H$]⁺ foi detectado nas duas amostras de biodiesel dopadas com TBHQ que foram expostas ao cobre metálico (abundância relativa de cerca de 20, Figuras 14-E e 14-F). Este fragmento é devido à presença de TBQ, que é o produto da oxidação do TBHQ, Figura 13. Este resultado está de acordo com a baixa estabilidade oxidativa (período de indução da Figura 12-A) observada já após 24 h de corrosão, o que significa que quanto maior o teor de TBQ, menor a estabilidade oxidativa do biodiesel. A molécula de TBQ foi detectada também no biodiesel-controle 2 (Figura 14-B), mas em índice muito baixo (abundancia relativa de 1), que pode ser relacionado a um baixo teor de oxidação do TBHQ a TBQ ao longo do tempo, mas que ainda assim pode ser considerado insignificante.

A presença do íon m/z 474 (Figuras 14-E e 14-F) revelou uma nova molécula de alto peso molecular foi formada durante a degradação do biodiesel dopado com TBHQ. Para tentar identificar a estrutura química dessa nova molécula, o espectro MS-MS (nova fragmentação do fragmento m/z 474) foi obtido (Figura 15).

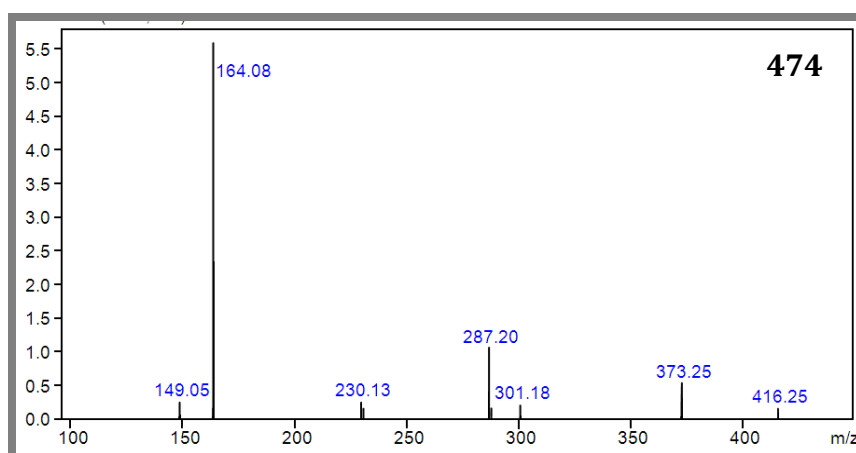


Figura 15: Espectro MS-MS do íon de m/z 474, apresentado nas Figuras 14-E e 14-F.

A molécula com m/z 474 formada durante o processo de corrosão foi identificada como $C_{29}H_{47}O_5$. O principal produto do íon de m/z 474 foi associado a um fragmento de TBQ (m/z 164). Isso

nos leva a crer que há a formação de novos complexos entre os radicais livres de moléculas de cadeia longa (derivados de ácidos graxos) e radicais TBQ durante a deterioração do biodiesel. Entretanto, não foi possível identificar claramente todos os fragmentos com base na composição elementar fornecida pelo software do equipamento.

A conversão de TBHQ para radicais TBQ e/ou a associação com derivados de ácido graxos de cadeia longa já após 24 h do ensaio de imersão (Figura 15) está correlacionado com a diminuição rápida do tempo de indução do biodiesel (de 24,0 a 2,42 h, Figura 12-A). Uma vez que novas moléculas foram detectadas apenas após os testes de corrosão, a placa de cobre pode ter agido como um catalisador da oxidação do TBHQ para TBQ (conforme ilustrado na Figura 13). De fato, alguns autores têm demonstrado que o cobre a nível micromolar se comporta como um forte catalisador da conversão de TBHQ para TBQ na presença de oxigênio através da formação de um ânion radical semi-quinona [79, 82, 83].

Ao mesmo tempo, atuando como um inibidor de corrosão, as moléculas de TBHQ provavelmente adsorvem na superfície das placas de cobre, onde ocorre o processo de oxidação catalítica a TBQ. O retardamento na liberação do cobre na presença de TBHQ (Figura 12-B) é uma evidência de seu comportamento inibidor a corrosão.

CAPITULO V - CONCLUSÃO

Neste trabalho, o desenvolvimento de um método simples para determinação de cobre em biodiesel é descrito. Este método de análise envolve a diluição de biodiesel em uma solução hidroetanólica adequada (contendo HCl como eletrólito suporte) e medição direta por CCPSA. Como não é necessário executar uma trabalhosa etapa de preparação da amostra, mesmo o LD ficando acima de técnicas como HR-CS AAS, GFAAS, ETV-ICP MS, ICP-MS, há a grande vantagem das medições eletroanalíticas poderem ser realizadas em campo em associação a potenciostatos portáteis disponíveis comercialmente. Portanto, o método proposto pode ser aplicado para o monitoramento em tempo real do cobre liberado de tanques e reservatórios durante o transporte e armazenamento de biodiesel.

Ainda não há regulamentação estabelecida para limites máximos do teor de cobre no biodiesel, mesmo assim, há evidências da necessidade de monitoramento de cobre e outros metais associados a processos de oxidação do biodiesel.

A estabilidade oxidativa do biodiesel foi bastante afetada após 24 h do teste estático de imersão usando as placas de cobre. Resultado semelhante foi verificado para o biodiesel dopado com TBHQ já após 24 h de imersão, indicando que os antioxidantes não retardaram a degradação do biodiesel, nas mesmas condições. Por outro lado, a liberação de cobre foi menos intensa no biodiesel dopado com TBHQ, o qual evidencia que a adição de antioxidantes retarda a corrosão do metal atuando como inibidores através da formação de uma película de proteção (cobertura parcial).

As medidas por espectrometria de massas indicaram a presença de uma quantidade considerável de *terc*-butil-quinona (TBQ) no biodiesel dopado com TBHQ e exposto ao processo de corrosão, que está correlacionada com a queda abrupta no tempo de indução (após 24 h do ensaio de imersão). Desta forma as moléculas de TBHQ se adsorvem sobre a superfície de cobre, onde são cataliticamente oxidadas a TBQ na superfície de cobre.

Os resultados da análise por espectrometria de massas também revelaram a formação de novas moléculas de alto peso molecular presente apenas no biodiesel dopado com TBHQ e deteriorado pelo processo de corrosão. Os espectros MS-MS evidenciaram a formação de novos complexos entre os radicais livres de moléculas de cadeia longa (derivados de ácidos graxos) e radicais TBQ durante a deterioração do biodiesel.

CAPITULO VI – PERSPECTIVAS

Este trabalho é pioneiro na determinação eletroquímica direta do analito (cobre), sem a necessidade de um tratamento prévio da matriz (biodiesel).

Pretende-se desenvolver novos sistemas ternários homogêneos (variando o consolutos) que possam proporcionar maior sensibilidade e ainda comparar diversas técnicas dentro de um mesmo sistema com intuito de abranger uma gama maior de metais que também podem influenciar na estabilidade oxidativa do biodiesel. Um exemplo de analito a ser determinado em biodiesel é ferro proveniente do desgaste de aço carbono, frequentemente usado em tanques e reservatórios do biocombustível.

Posteriormente visa-se estender os estudos de corrosão a outros materiais como ligas metálicas e aços especiais, relacionando tempo de exposição com outros parâmetros de qualidade do biodiesel a fim de se determinar a compatibilidade de materiais para transporte, armazenamento e estocagem de biodiesel.

CAPITULO VII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Hamelinck, C. N., Faaij, A. P. C., *Outlook for advanced biofuels*. Energy Policy, 2006. **34**(17): p. 3268-3283.
2. Portal do Biodiesel., <http://www.biodiesel.gov.br/>. Acesso em 09 de agosto de 2011.
3. Geris, R., Santos, N. A. C., Amaral, B. A., Maia, I. S., Castro, V. D., Carvalho, J. R. M.; *Biodiesel de soja: Reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica*. Química Nova, 2007. **30**: p. 1369-1373.
4. Biodiesel BR., <http://www.biodieselbr.com/>. Acesso em 10 de agosto de 2011.
5. Kaul, S., Saxena, R. C., Kumar, A., Negi, M. S., Bhatnagar, A. K., Goyal, H. B., Gupta, A. K.; *Corrosion behavior of biodiesel from seed oils of Indian origin on diesel engine parts*. Fuel Processing Technology, 2007. **88**(3): p. 303-307.
6. Knothe, G., *Some aspects of biodiesel oxidative stability*. Fuel Processing Technology, 2007. **88**(7): p. 669-677.
7. Monteiro, M. R., Ambrozini, A. R. P., Liao, L. M., Ferreira, A. G.; *Critical review on analytical methods for biodiesel characterization*. Talanta, 2008. **77**(2): p. 593-605.
8. Knothe, G., Krahl, J., Gerpen, J. V., Ramos, L. P, *Manual de Biodiesel*. 1ª Edição, 50 anos, Editora E. Blücher. 2006, São Paulo - SP.
9. Knothe, G., Dunn, R.O.; *Dependence of oil stability index of fatty compounds on their structure and concentration and presence of metals*. Journal of the American Oil Chemists Society, 2003. **80**(10): p. 1021-1026.
10. Sarin, A., Arora, R., Singh, N. P., Sarin, R., Malhotra, R. K.; *Oxidation Stability of Palm Methyl Ester: Effect of Metal Contaminants and Antioxidants*. Energy & Fuels, 2010. **24**: p. 2652-2656.
11. Sarin, A., Arora, R., Singh, N. P., Sarin, R., Malhotra, R. K., Sharma, M., Khan, A. A.; *Synergistic effect of metal deactivator and antioxidant on oxidation stability of metal contaminated Jatropha biodiesel*. Energy, 2010. **35**(5): p. 2333-2337.
12. Sarin, A., Arora, R., Singh, N., Sarin, R., Sharma, M., Malhotra, R.; *Effect of Metal Contaminants and Antioxidants on the Oxidation Stability of the Methyl Ester of Pongamia*. Journal of the American Oil Chemists Society, 2010. **87**(5): p. 567-572.
13. Sarin, A., Arora, R., Singh, N. P., Sharma, M., Malhotra, R. K.; *Influence of metal contaminants on oxidation stability of Jatropha biodiesel*. Energy, 2009. **34**(9): p. 1271-1275.
14. Quadros, D. P. C., Rau, M., Idrees, M., Chaves, E. S., Curtius, A. J., Borges, D. L. G.; *A simple and fast procedure for the determination of Al, Cu, Fe and Mn in biodiesel using high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2011. **66**(5): p. 373-377.

15. Silva, J. S. A., Chaves, E. S., Santos, E. J., Saint'Pierre, T. D., Frescura, V. L. A., Curtius, A. J. *Calibration techniques and modifiers for the determination of Cd, Pb and Tl in biodiesel as microemulsion by graphite furnace atomic absorption spectrometry*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2010. **21**: p. 620-626.
16. Lobo, F.A., Goveia, D., Oliveira, A. P., Pereira-Filho, E. R., Fraceto, L. F., Filho, N. L. D., Rosa, A. H.; *Comparison of the univariate and multivariate methods in the optimization of experimental conditions for determining Cu, Pb, Ni and Cd in biodiesel by GFAAS*. Fuel, 2009. **88**(10): p. 1907-1914.
17. Chaves, E. S., Lepri, F. G., Silva, J. S. A., Quadros, D. P. C., Saint'Pierre, T. D., Curtius, A. J.; *Determination of Co, Cu, Fe, Mn, Ni and V in diesel and biodiesel samples by ETV-ICP-MS*. Journal of Environmental Monitoring, 2008. **10**(10): p. 1211-1216.
18. Chaves, E. S., Saint' Pierre, T. D., Santos, E. J., Tormen, L., **Bascuñan**, V. L. A. F., Curtius, A. J. *Determination of Na and K in biodiesel by flame atomic emission spectrometry and microemulsion sample preparation*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2008. **19**: p. 856-861.
19. Lyra, F. H., Carneiro, M. T. W. D., Brandão, G. P., Pessoa, H. M., Castro, E. V.; *Determination of Na, K, Ca and Mg in biodiesel samples by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) using microemulsion as sample preparation*. Microchemical Journal, 2010. **96**(1): p. 180-185.
20. Castilho, M. S., Stradiotto, N. R.; *Determination of potassium ions in biodiesel using a nickel(II) hexacyanoferrate-modified electrode*. Talanta, 2008. **74**(5): p. 1630-1634.
21. Oliveira, A. P., Villa, R. D., Antunes, K. C. P., Magalhães, A., Castro e Silva, E.; *Determination of sodium in biodiesel by flame atomic emission spectrometry using dry decomposition for the sample preparation*. Fuel, 2009. **88**(4): p. 764-766.
22. Piovezan, M., Costa, A. C. O., Jager, A. V., Oliveira, M. A. L., Micke, G. A.; *Development of a fast capillary electrophoresis method to determine inorganic cations in biodiesel samples*. Analytica Chimica Acta, 2010. **673**(2): p. 200-205.
23. Lobo, F. A., Goveia, D., Oliveira, A. P., Romão, L. P. C., Fraceto, L. F., Filho, N. L. D., Rosa, A. H.; *Development of a method to determine Ni and Cd in biodiesel by graphite furnace atomic absorption spectrometry*. Fuel, 2011. **90**(1): p. 142-146.
24. Nobrega, J. A., Amais, R. S., Garcia, E. E., Monteiro, M. R., Nogueira, A. R. A.; *Direct analysis of biodiesel microemulsions using an inductively coupled plasma mass spectrometry*. Microchemical Journal, 2010. **96**(1): p. 146-150.
25. Frena, M., Campestrini, I., de Braga, O. C., Spinelli, A.; *In situ bismuth-film electrode for square-wave anodic stripping voltammetric determination of tin in biodiesel*. Electrochimica Acta, 2011. **56**(12): p. 4678-4684.

26. Ghisi, M., Chaves, E. S., Quadros, D. P. C., Marques, E. P., Curtius, A. J., Marques, A. L. B.; *Simple method for the determination of Cu and Fe by electrothermal atomic absorption spectrometry in biodiesel treated with tetramethylammonium hydroxide*. Microchemical Journal, 2011. **98**(1): p. 62-65.
27. Aranda, P. R., Pacheco, P. H., Olsina, R. A., Martinez, L. D., Gil, R. A., *Total and inorganic mercury determination in biodiesel by emulsion sample introduction and FI-CV-AFS after multivariate optimization*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2009. **24**(10): p. 1441-1445.
28. Domingos, A. K., Saad, E. B., Vechiatto, W. W. D., Wilhelm, H. M., Ramos, L. P.; *The influence of BHA, BHT and TBHQ on the oxidation stability of soybean oil ethyl esters (biodiesel)*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2007. **18**(2): p. 416-423.
29. Ferrari, R. A., Souza W. L.; *Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes*. Química Nova, 2009. **32**: p. 106-111.
30. Jain, S., Sharma, M. P.; *Stability of biodiesel and its blends: A review*. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2010. **14**(2): p. 667-678.
31. Ramalho, V. C., Jorge, N.; *Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos*. Química Nova, 2006. **29**: p. 755-760.
32. Karavalakis, G., Stournas, S.; *Impact of Antioxidant Additives on the Oxidation Stability of Diesel/Biodiesel Blends*. Energy & Fuels, 2010. **24**: p. 3682-3686.
33. Silva, J. F. Martins, W.; *Extraction of Fe(III), Cu(II), Co(II), Ni(II) and Pb(II) with thenoyltrifluoroacetone using the ternary solvent system water-ethanol-methylisobutylketone*. Talanta, 1992. **39**(10): p. 1307-1312.
34. Farajzadeh, M. A., Bahram, M., Zorita, S., Mehr, B. G.; *Optimization and application of homogeneous liquid-liquid extraction in preconcentration of copper (II) in a ternary solvent system*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **161**(2-3): p. 1535-1543.
35. Zmozinski, A. V., Jesus, A., Vale, M. G. R., Silva, M. M.; *Determination of calcium, magnesium and zinc in lubricating oils by flame atomic absorption spectrometry using a three-component solution*. Talanta, 2010. **83**(2): p. 637-643.
36. Andrade, J. C., Cuelbas, C. J., Eiras, S. P.; *Spectrophotometric determination of Mo(VI) in steel using a homogeneous ternary solvent system after single-phase extraction*. Talanta, 1998. **47**(3): p. 719-727.
37. Custodio, U. M., Eiras, S. P., Pavanin, L. A.; *Determination of chromium (III) using a homogenous mixture of water-ethanol-methylisobutylketone solvents*. Talanta, 2003. **59**(3): p. 621-625.
38. Bortoloti, J. A., Bruns, R. E., de Andrade, J. C., Vieira, R. K.; *Split-plot design optimization for trace determination of lead by anodic stripping voltammetry in a homogeneous ternary solvent system*. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2004. **70**(2): p. 113-121.

39. Andrade, J. C., Almeida, A. M., Coscione, A. R., Aleixo, L. M.; *Determination of molybdenum in steel by adsorptive stripping voltammetry in a homogeneous ternary solvent system*. Analyst, 2001. **126**(6): p. 892-896.
40. Jagner, D., Graneli, A.; *Potentiometric stripping analysis*. Analytica Chimica Acta, 1976. **83**(MAY): p. 19-26.
41. Estela, J. M., Tomas, C., Cladera, A., Cerda, V.; *Potentiometric Stripping Analysis - A Review*. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 1995. **25**(2): p. 91-141.
42. Santos, A. L., Takeuchi, R. M., Fenga, P. G., Stradiotto, N. R.; *Electrochemical Methods in Analysis of Biofuels*. Applications and experiences of quality control, Editora Intech, 2011, Rijeka, Croatia.
43. Heyrovsky, M., Jirkovsky, J.; *Polarography and Voltammetry of Ultrasmall Colloids: Introduction to a New Field*. Langmuir, 1995. **11**(11): p. 4288-4292.
44. Christensen, J. K., Kryger, L., Mortensen, J., Rasmussen, J.; *Reductive potentiometric stripping analysis for elements forming sparingly soluble mercury compounds with amalgamated metal as the reducing agent*. Analytica Chimica Acta, 1980. **121**: p. 71-83.
45. Zhang, Y., Jiao, K., Liu, C., Yang, Z. X.; *Reductive potentiometric stripping analysis of lead with potassium ferrocyanide as the reducing agent on a glassy carbon electrode*. Electroanalysis, 1995. **7**(3): p. 283-286.
46. Wang, J., Cai, X., Fernandes, J. R., Ozsoz, M., Grant, D. H.; *Adsorptive potentiometric stripping analysis of trace tamoxifen at a glassy carbon electrode*. Talanta, 1997. **45**(2): p. 273-278.
47. Wang, J., Grant, D. H., Ozsoz, M., Cai, X., Tian, B., Fernandes, J. R.; *Adsorptive potentiometric stripping analysis of nucleic acids at mercury electrodes*. Analytica Chimica Acta, 1997. **349**(1-3): p. 77-83.
48. Renman, L., Jagner, D., Berglund, R.; *Computer system and flow cell for automated potentiometric and constant-current stripping analysis*. Analytica Chimica Acta, 1986. **188**: p. 137-150.
49. Zvonimir, S., Jaroslava, S. G., Nikola, M., Snezana, K.; *Development of a chronopotentiometric stripping method for the determination of selenium in mixed diets*. Food Chemistry, 2005. **92**(4): p. 771-776.
50. Adam, J.; *Determination of thorium and scandium by indirect chronopotentiometric stripping analysis*. Talanta, 1982. **29**(11, Supplement 1): p. 939-940.
51. Huiliang, H., Jagner, D., Renman, L.; *Flow potentiometric and constant-current stripping analysis for mercury(II) with gold, platinum and carbon fibre working electrodes : Application to the Analysis of Tap Water*. Analytica Chimica Acta, 1987. **201**: p. 1-9.

-
52. Munoz, R. A. A., Silva, C. S., Correia, P. R. M., Oliveira, P. V., Angnes, L.; *Potentiometric stripping analysis for simultaneous determination of copper and lead in lubricating oils after total digestion in a focused microwave-assisted oven*. Microchimica Acta, 2005. **149**(3-4): p. 199-204.
 53. Clark, A. C., Scollary, G. R.; *Determination of total copper in white wine by stripping potentiometry utilising medium exchange*. Analytica Chimica Acta, 2000. **413**(1-2): p. 25-32.
 54. Riso, R. D., Le Corre, P., Chaumery, C. J.; *Rapid and simultaneous analysis of trace metals (Cu, Pb and Cd) in seawater by potentiometric stripping analysis*. Analytica Chimica Acta, 1997. **351**(1-3): p. 83-89.
 55. La Pera, L., Lo Curto, S., Visco, A., La Torre, L., Dugo, G.; *Derivative potentiometric stripping analysis (dPSA) used for the determination of cadmium, copper, lead, and zinc in Sicilian olive oils*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002. **50**(11): p. 3090-3093.
 56. Mayer, H., Marconi, O., Floridi, S., Montanari, L., Fantozzi, P.; *Determination of Cu(II) in beer by derivative potentiometric stripping analysis*. Journal of the Institute of Brewing, 2003. **109**(4): p. 332-336.
 57. Kalicanin, B. M., Nikolic, R. S.; *Potentiometric stripping analysis of zinc and copper in human teeth and dental materials*. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 2008. **22**(2): p. 93-99.
 58. Gozzo, M. L., Colacicco, L., Callà, C., Barbaresi, G., Parroni, R., Giardina, B., Lippa, S.; *Determination of copper, zinc, and selenium in human plasma and urine samples by potentiometric stripping analysis and constant current stripping analysis*. Clinica Chimica Acta, 1999. **285**(1-2): p. 53-68.
 59. Muñoz, E., Palmero, S.; *Determination of heavy metals in honey by potentiometric stripping analysis and using a continuous flow methodology*. Food Chemistry, 2006. **94**(3): p. 478-483.
 60. Muñoz, E., Palmero, S.; *Determination of heavy metals in milk by potentiometric stripping analysis using a home-made flow cell*. Food Control, 2004. **15**(8): p. 635-641.
 61. Augelli, M. A., Munoz, R. A. A., Richter, E. M., Cantagallo, M. I., Angnes, L.; *Analytical procedure for total mercury determination in fishes and shrimps by chronopotentiometric stripping analysis at gold film electrodes after microwave digestion*. Food Chemistry, 2007. **101**(2): p. 579-584.
 62. Richter, E. M., Augelli, M. A., Magarotto, S., Angnes, L.; *Compact disks, a new source for gold electrodes. Application to the quantification of copper by PSA*. Electroanalysis, 2001. **13**(8-9): p. 760-764.
 63. Muñoz, R. A. A., Felix, F. S., Augelli, M. A., Pavesi, T., Angnes, L.; *Fast ultrasound-assisted treatment of urine samples for chronopotentiometric stripping determination of mercury at gold film electrodes*. Analytica Chimica Acta, 2006. **571**(1): p. 93-98.

64. Muñoz, R. A. A., Angnes, L.; *Simultaneous determination of copper and lead in ethanol fuel by anodic stripping voltammetry*. Microchemical Journal, 2004. **77**(2): p. 157-162.
65. A.S.T.M Materials, *Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals*, G31-72, Editor 2004.
66. Muñoz, R. A. A., Kolbe, M., Siloto, R. C., Oliveira, P. V., Angnes, L.; *Ultrasound-assisted treatment of coconut water samples for potentiometric stripping determination of zinc*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2007. **18**(2): p. 410-415.
67. Pedrotti, J. J., Angnes, L., Gutz, I. G. R.; *Miniaturized reference electrodes with microporous polymer junctions*. Electroanalysis, 1996. **8**, 673-675.
68. Moore, W.J., *Physical Chemistry*. 5^a Edição, Englewood Cliffs, Editora Prentice-Hall. 1972, London.
69. Ferreira, H. B. P., Barbeira, P. J. S.; *Voltammetric Determination of Zinc in Lubricating Oils*. Energy & Fuels, 2009. **23**: p. 3048-3053.
70. Muñoz, R. A. A., Oliveira, P. V., Angnes, L.; *Combination of ultrasonic extraction and stripping analysis: An effective and reliable way for the determination of Cu and Pb in lubricating oils*. Talanta, 2006. **68**(3): p. 850-856.
71. Munoz, R. A. A., Correia, P. R. M., Nascimento, A. N., Silva, C. S., Oliveira, P. V., Angnes, L.; *Electroanalysis of crude oil and petroleum-based fuel for trace metals: Evaluation of different microwave-assisted sample decompositions and stripping techniques*. Energy & Fuels, 2007. **21**(1): p. 295-302.
72. Cypriano, J. C., Matos, M. A. C., Matos, R. C.; *Ultrasound-assisted treatment of palm oil samples for the determination of copper and lead by stripping chronopotentiometry*. Microchemical Journal, 2008. **90**(1): p. 26-30.
73. Catharino, R. R., Milagre, H. M. S., Saraiva, S. A., Garcia, C. M., Schuchardt, U., Eberlin, M. N.; *Biodiesel typification and quality control by direct infusion electrospray ionization mass spectrometry fingerprinting*. Energy & Fuels, 2007. **21**(6): p. 3698-3701.
74. Haseeb, A., Masjuki, H. H., Ann, L. J., Fazal, M. A.; *Corrosion characteristics of copper and leaded bronze in palm biodiesel*. Fuel Processing Technology, 2010. **91**(3): p. 329-334.
75. Talati, J. D., Modi, R.M.; *p-substituted phenols as corrosion-inhibitors for aluminium-copper alloy in sodium-hydroxide*. Corrosion Science, 1979. **19**(1): p. 35-48.
76. Souza, V. B., Spinelli, L. S., Gonzalez, G.; *Determination of the Phase Inversion Temperature of Orange Oil/Water Emulsions by Rheology and Microcalorimetry*. Analytical Letters, 2009. **42**(17): p. 2864-2878.

-
77. Vishwanatham, S., Kumar, T., Emranuzzaman, *Ortho and para substituted phenol as corrosion inhibitors for N 80 steel in hydrochloric acid*. Bulletin of Electrochemistry, 2002. **18**(8): p. 377-382.
78. Fouda, A. S., Mohamed, A. K.; *Substituted phenols as corrosion-inhibitors for copper in nitric-acid*. Werkstoffe Und Korrosion-Materials and Corrosion, 1988. **39**(1): p. 23-26.
79. Li, Y., Seacat, A., Kuppusamy, P., Zweier, J. L., Yager, J. D., Trush, M. A.; *Copper redox-dependent activation of 2-tert-butyl(1,4)hydroquinone: formation of reactive oxygen species and induction of oxidative DNA damage in isolated DNA and cultured rat hepatocytes*. Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis, 2002. **518**(2): p. 123-133.
80. Huang, W., Gu, Y. C., Niu, H.; *Determination of tertiary-butylhydroquinone and its metabolites in rat serum by liquid chromatography-ion trap mass spectrometry*. Lipids, 2008. **43**(3): p. 281-288.
81. Martell, A. E., Motekaitis, R. J., Menif, R., Rockcliffe, D. A., Llobet, A.; *Catalytic oxidation with dinuclear Cu(I) macrocyclic dioxygen complexes as intermediates*. Journal of Molecular Catalysis a-Chemical, 1997. **117**(1-3): p. 205-213.
82. Hao, P. P., Ni, J. R., Sun, W. L., Huang, W.; *Determination of tertiary butylhydroquinone in edible vegetable oil by liquid chromatography/ion trap mass spectrometry*. Food Chemistry, 2007. **105**(4): p. 1732-1737.
83. Wang, X. J., Hayes, J. D., Higgins, L. G., Wolf, C. R., Dinkova-Kostova, A. T.; *Activation of the NRF2 Signaling Pathway by Copper-Mediated Redox Cycling of Para- and Ortho-Hydroquinones*. Chemistry & Biology, 2011. **17**(1): p. 75-85.