Universidade de São Paulo
Instituto de Química de São Carlos

Suzyéth Monteiro Melo

**Sensor eletroquímico modificado com octafenilciclotetrasiloxano
para análise de sódio em biodiesel.**

São Carlos

2015

Suzyéth Monteiro Melo

Sensor eletroquímico modificado com octafenilciclotetrasiloxano para análise de sódio em biodiesel.

Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Química Analítica e Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Luiz Henrique Mazo

São Carlos

2015

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

Aos meus amados pais, Arlindo e Rosângela, pela educação e pelo amor que sempre me dedicaram.
Aos meus irmãos e sobrinhos, tão especiais em minha vida.
E ao meu esposo Cícero pelo apoio, amor e paciência.

Agradecimentos

Primeiramente, a Deus a oportunidade da vida e dos muitos momentos em que senti sua presença me amparando, protegendo e abençoando.

Ao Prof. Dr. Luiz Henrique Mazo por ter aceitado a minha orientação, me dando liberdade para trabalhar e fazer minhas escolhas, e por sempre estar muito disposto a ajudar.

À Profa. Dr^a Aldaléa L. Brandes Marques da UFMA que com seu carinho e amizade me acolheu em seu laboratório de pesquisa permitindo o desenvolvimento deste trabalho, auxiliando e co-orientando com toda sua dedicação e amorosidade.

Ao Prof. Dr. Cícero W. Brito Bezerra da UFMA pelo auxílio nas dúvidas, incentivo científico e companheirismo na vida como meu amado esposo.

À coordenação de química do Instituto de Química de São Carlos–USP pelos esclarecimentos prestados e atendimento sempre solícito.

À FAPEMA pela bolsa concedida para a realização deste trabalho.

Às amigas conquistadas no LPQA, em especial, Leila, Cindy, Aline e Joseany pelo auxílio e companheirismo.

Às alunas Bárbara e Ana Beatriz que estiveram presentes sempre que precisei contribuindo para o desenvolvimento da minha tese e se tornaram grandes amigas.

À Cristina do LPQA pelos sorrisos, cafezinhos e suquinhos especiais.

À minha família de São Carlos: Giselle, Neinha, Aline, Lilian, Virgínia e Joice. Agradeço os almoços maravilhosos, as risadas, os ouvidos que emprestaram às minhas reclamações e, por vezes, choros intermináveis... Enfim, vocês estarão sempre em minhas orações e em meu coração.

À minha amiga Amanda, com quem morei em São Carlos, que me acompanha desde a graduação compartilhando momentos tensos e felizes da minha vida. E pelos cálculos teóricos desenvolvidos em parceria com ela.

Aos meus amigos de graduação Delzianny, Willyam e Gláucia sempre presentes e carinhosos.

Enfim, a todos que contribuíram e me incentivaram a concluir esta etapa da minha trajetória acadêmica.

*“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos
não é senão uma gota de água no oceano. Mas,
o oceano seria menor se lhe faltasse uma gota”.*

(Madre Teresa)

RESUMO

O uso do biodiesel está em expansão no mercado mundial. A presença de metais alcalinos é um dos parâmetros de qualidade que mais se destaca devido aos prejuízos que pode causar ao automóvel. Neste trabalho propôs-se um método alternativo para determinar íon sódio usando um sensor eletroquímico baseado em eletrodo quimicamente modificado (EQM) com filme de octafenilciclotetrasiloxano (OFCTS), o qual possui estrutura molecular sugestiva para uma coordenação com Na^+ . A caracterização do sensor foi realizada por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) e Difração de Raios X (DRX). A interação metal:ligante foi estudada por cálculos teóricos, Espectrofotometria UV-Vis, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e Voltametria Cíclica (VC). A imobilização do OFCTS no eletrodo de carbono vítreo foi alcançada por adsorção usando a técnica *drop coating*. O par redox $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{2+/3+}$ foi empregado como íon sonda e a corrente de pico (I_p) foi monitorada por voltametria de pulso diferencial com varredura anódica. Adições sucessivas de Na^+ à célula eletroquímica causaram a diminuição da I_p do íon sonda, devido à interação do íon sódio com o ligante imobilizado no eletrodo e consequente repulsão com o íon sonda. Empregando este efeito, a concentração de íons sódio pode ser indiretamente medida. Após a otimização dos principais parâmetros da eletroanálise, a curva analítica foi construída através da relação entre diferença de I_p (ΔI_p) do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+/3+}$ e a quantidade de íons sódio adicionada, obtendo um coeficiente de correlação (r) de 0,998, LD e LQ iguais a $0,38 \text{ mg kg}^{-1}$ e $1,29 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente. As amostras de biodiesel foram preparadas por digestão ácida por via úmida com radiação de micro-ondas. As recuperações foram obtidas e os percentuais para a fortificação foi biodiesel 105% e para água mineral foi 81%. O método alternativo foi aplicado para amostra real e detectou $4,1 \text{ mg Kg}^{-1}$ de sódio em biodiesel.

Palavras-chave: Ciclosiloxano. Sensores eletroquímicos. Metais alcalinos. Biodiesel.

ABSTRACT

The use of biodiesel is expanding in the world market. The presence of alkali metals is one of its quality parameters that stand out, due to the damage that they can cause to vehicles. This study aimed to propose an alternative method to determine sodium ions using an electrochemical sensor based on chemically modified electrode (CME) with octaphenylcyclotetrasiloxane (OFCTS), which has suggestive molecular structure for coordination with Na^+ ion. The characterization of the sensor was carried out by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and X-Ray Diffraction (XRD). The metal:ligand interaction was studied by theoretical calculations, UV-Visible Spectroscopy, Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and Cyclic Voltammetry (CV). Immobilization of OPCTS on glassy carbon electrode was achieved by adsorption through drop coating technique. The $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+/3+}$ redox couple was used as ion probe, and its peak current (I_p) was monitored by stripping anodic stripping differential pulse voltammetry. Successive additions of Na^+ to the electrochemical cell promote the I_p decrease of the ion probe, due to interaction between the sodium ion and the immobilized ligand on the electrode and the subsequent repulsion with the ion probe. Using this effect, the sodium ions concentration could be indirectly measured. After the main parameters optimization of the electroanalysis, the analytical curve was constructed by plotting the I_p difference (ΔI_p) of $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+/3+}$ against the amount of sodium ions added, obtaining a coefficient of correlation (r^2) of 0.99 and LOD and LOQ equal to 0,38 and 1,29 mg Kg^{-1} , respectively. The biodiesel samples were pretreated by microwave assisted acid digestion. Recoveries were obtained and the percentages for the fortification for biodiesel was 105,5% and for mineral water was 81%. The alternative method was applied for real sample and detected 4 mg Kg^{-1} of the sodium in biodiesel.

Keywords. Cyclosiloxane. Electrochemical Sensors. Alkali Metals. Biodiesel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Perfil nacional das matérias-primas utilizadas para a produção do biodiesel.....	15
Figura 2	Éter de cora 18-coroa-6.....	26
Figura 3	a) Ciclosiloxano - Octametilciclotetrasiloxano, b) Complexo com estrutura sanduíche e modo de complexação do tipo éter de coroa, c) Ligação <i>exo</i> do sódio a seis átomos de oxigênio do anel siloxano....	28
Figura 4	Octafenilciclotetrasiloxano (OFCTS).....	29
Figura 5	Esquematização da etapa de modificação da superfície do ECV.....	33
Figura 6	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier para a molécula do OFCTS.....	41
Figura 7	Espectro de DRX para o Octafenilciclotetrasiloxano.....	43
Figura 8	Estrutura otimizada do composto octafenilciclotetrasiloxano fornecida pelo cálculo computacional.....	44
Figura 9	a) Distribuição das cargas de Mulliken e b) superfície de contorno do potencial eletrostático.....	45
Figura 10	a) Interação eletrostática do íon sódio (roxo) com oxigênio (b) O sódio visto de outro ângulo apresentando a forma <i>exo</i> e encapsulado pelos anéis aromáticos.....	46
Figura 11	a) Espectro eletrônico do OFCTS obtido por estudo teórico. b) Espectro eletrônico do OFCTS obtido experimentalmente em água.....	48
Figura 12	Espectro de UV-Vis para avaliar a interação OFCTS- Na^+	49
Figura 13	Interação $\pi-\pi^*$ do anel fenil presente na estrutura do OFCTS e detalhamento do plano nodal formado.....	49
Figura 14	Voltamograma Cíclico do par redox $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+/3+}$ obtido com ECV sem modificação. (b) Comparação dos voltamogramas cíclicos do par redox $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+/3+}$ obtidos com ECV sem modificação (—) e ECV com modificação (---). Condições: Solução $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ em tampão $4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ em 50 mV s^{-1}	51
Figura 15	Voltamogramas cíclicos com ECV modificado com OFCTS e adições de 10, 20, 40, 60 mg Kg^{-1} de sódio ($\text{NaCl } 1000 \text{ mg L}^{-1}$ como solução	52

	precursora). Condições: Solução 1×10^{-2} M do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ em tampão BR 4×10^{-2} M.....	
Figura 16	Voltamogramas (VPD/VA) obtidos para o ECV modificado com OFCTS. Condições experimentais: Solução de 1×10^{-2} mol L^{-1} de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ diluída no eletrólito tampão BR 4×10^{-2} mol L^{-1} e adições de 100 a 500 μL de sódio (NaCl 1000 mg Kg^{-1}).....	53
Figura 17	Estudo do potencial de deposição. Intervalo 0,0 a -0,5V. Condições experimentais: 9,75 mL de Tampão BR (pH 1,8) + 250 μL de solução de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	55
Figura 18	Estudo do tempo de pré-concentração. Valores investigados 60, 90, 120 e 240 segundos. Condições experimentais: 9,75 mL de Tampão BR (pH 1,8) + 250 μL de solução de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	55
Figura 19	Estudo da amplitude de pulso. Valores investigados 10 a 100 mV s^{-1} . Condições experimentais: 9,75 mL de Tampão BR (pH 1,8) + 250 μL de solução de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	56
Figura 20	Eletrodo de Carbono Vítreo modificado com 100 μL solução $1,2 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} do ligante OFCTS em acetona.....	58
Figura 21	Eletrodo de Carbono Vítreo modificado com 200 μL filme de OFCTS em DMF e Náfion [®] proporção 3:1 v/v.....	59
Figura 22	Voltamogramas (VPD) do eletrodo de carbono vítreo modificado com OFCTS/DMF/Náfion. Condições experimentais: 4×10^{-5} mol L^{-1} de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ em tampão BR 4×10^{-2} mol L^{-1} e adições de alíquotas de sódio (solução padrão de 1000 mg Kg^{-1}).....	60
Figura 23	Efeito das adições do íon sódio na corrente de pico do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+/3+}$. Condições experimentais: Solução de 1×10^{-4} mol L^{-1} de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ em eletrólito tampão BR 4×10^{-2} mol L^{-1} e adições de 20 a 100 μL de sódio (NaCl 1000 mg Kg^{-1}).....	61
Figura 24	Curva analítica do delta da corrente de pico (ΔIp) em função da concentração de sódio adicionada à célula eletrolítica. Condições Experimentais: 9,75 mL de Tampão BR (pH 1,8) + 250 μL de solução de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	62
Figura 25	Mecanismo de reação proposto para o sistema ECV-OFCTS- $\text{Na}^+ / [\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+/3+}$	64
Figura 26	Efeito das adições do íon potássio na corrente de pico do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+/3+}$. Condições experimentais: Solução de 1×10^{-4} mol L^{-1} de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ em eletrólito tampão BR 4×10^{-2} mol L^{-1} e adições	66

de 40 a 120 μL de potássio ($\text{KCl } 1000 \text{ mg Kg}^{-1}$).....

- Figura 27 Efeito das adições de sódio na corrente do par redox $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+/3+}$. (■) Na presença de potássio e (⊗) Na ausência de potássio. Condições experimentais: Solução de $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ em eletrólito TBR $4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e adições de 20 a 100 μL de sódio ($\text{NaCl } 1000 \text{ mg Kg}^{-1}$ e concentração fixa de K^+ em 4 mg Kg^{-1}) 67
- Figura 28 Curva na matriz do delta da corrente de pico (ΔI_p) em função da concentração de sódio. Condições Experimentais: 8,0 mL de Tampão BR (pH 1,8) + 500 μL de solução de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ + 1,00 mL da amostra..... 69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Métodos oficiais para metais em biodiesel.....	16
Tabela 2-	Especificação do Biodiesel segundo a RANP 45/2014.....	19
Tabela 3-	Métodos analíticos para determinação de metais em biodiesel.....	21
Tabela 4-	Reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho.....	31
Tabela 5 -	Condições eletroquímicas para a determinação de Na ⁺ , por voltametria cíclica.....	35
Tabela 6 -	Condições eletroquímicas para a determinação de Na ⁺ , por voltametria de pulso diferencial com varredura anódica (VPD/VA).....	36
Tabela 7-	Atribuições das principais bandas no FT-IR identificadas para o OFCTS.....	41
Tabela 8-	Condições experimentais otimizadas definidas através da técnica de VPD/VA com o ECV-OFCTS.....	58
Tabela 9-	Comparação entre métodos para determinação de Na ⁺ em Biodiesel..	63
Tabela 10	Concentrações obtidas para Na ⁺ (mg Kg ⁻¹) no processor de recuperação.....	70
Tabela 11	Valores do ensaio de recuperação e parâmetros analíticos obtidos da curva analítica de Na ⁺ .	71

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	14
2.	REVISÃO DA LITERATURA	18
2.1.	Controle da Qualidade do Biodiesel	18
2.2.	Métodos analíticos para monitoramento de metais alcalinos e alcalinos terrosos em biodiesel	20
2.3.	Sensores eletroquímicos baseados em eletrodos quimicamente modificados (EQM)	22
2.3.1	<i>Técnicas para a modificação de eletrodos</i>	23
2.3.1.1	Adsorção	23
2.3.1.2	Filmes ou membranas poliméricas	24
2.3.1.3	Ligações covalentes	24
2.4.	Deteção de metais alcalinos baseada em eletrodos quimicamente modificados	25
2.4.1.	<i>Modificantes macrocíclicos: Éter coroa e Ciclosiloxanos</i>	26
3.	OBJETIVOS	30
3.1.	Objetivo geral	30
3.2.	Objetivos específicos	30
4.1	Materiais e Métodos	31
4.1.1	Materiais	31
4.1.2	<i>Reagentes e soluções</i>	31
4.2.	Instrumentação	32
4.2.1	<i>Célula Eletroquímica e eletrodos</i>	32
4.2.2	<i>Equipamentos</i>	32
4.3	Modificação da superfície do eletrodo de carbono vítreo com Octafenilciclotetrasiloxano (OFCTS)	33
4.3.1	<i>Pré-tratamento e modificação da superfície do ECV</i>	33
4.4	Estudos experimentais e teóricos para prever a interação do OFCTS com íons sódio	34
4.4.1	<i>Cálculos Teóricos</i>	34
4.4.2	<i>Espectrofotometria do UV-Vis</i>	34
4.5	Análises voltamétricas	34
4.5.1	<i>Voltametria Cíclica (VC)</i>	35
4.5.2	<i>Voltametria de Pulso Diferencial com Varredura Anódica (VPD/VA)</i>	36
4.5.3	<i>Otimização dos parâmetros eletroquímicos para VPD/VA</i>	36
4.6.	Validação da metodologia proposta	37
4.6.1	<i>Linearidade</i>	37
4.6.2	<i>Sensibilidade</i>	37
4.6.3	<i>Seletividade</i>	37
4.6.4	<i>Precisão</i>	38

4.6.5	<i>Exatidão.....</i>	38
4.6.6	<i>Limite de detecção (LD).....</i>	39
4.6.7	<i>Limite de Quantificação (LQ).....</i>	39
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
5.1	Caracterizações do modificador OFCTS.....	40
5.1.1	<i>Espectroscopia de Infravermelho por transformada de fourrier no estado líquido.....</i>	40
5.2.1	<i>Difração de raio X.....</i>	42
5.2	Interação OFCTS-Sódio: Resultados teóricos.....	43
5.2.1.	<i>Otimização da fórmula estrutural da molécula do octafenilciclotetrasiloxano.....</i>	44
5.2.2.	<i>Distribuição das cargas de Mulliken e superfície do potencial eletrostático para o ligante.....</i>	45
5.2.3	<i>Estrutura prevista para a molécula OFCTS-Na.....</i>	46
5.3	Espectrofotometria de UV-Visível.....	47
5.4	Comportamento voltamétrico da determinação de Na⁺.....	50
5.4.1	<i>Voltametria Cíclica (VC).....</i>	50
5.5.	Otimização das condições experimentais para a VPD/VA.....	54
5.5.1	<i>Estudo do potencial de deposição.....</i>	54
5.5.2	<i>Estudo do tempo de pré-concentração.....</i>	55
5.5.3	<i>Estudo da amplitude.....</i>	56
5.6	Adsorção do Filme OFCTS na superfície do eletrodo.....	58
5.7	Estudo do efeito das adições de sódio na corrente redox e curva analítica.....	61
5.7.1	<i>Mecanismo previsto para o processo de decaimento da corrente ([Ru(NH₃)₅Cl]^{2+/3+}.....</i>	64
5.8	Estudo de interferência.....	65
5.9	Aplicação analítica.....	68
5.9.1	<i>Preparo da amostra de biodiesel.....</i>	68
5.9.2	<i>Testes de recuperação.....</i>	69
6.	CONCLUSÃO.....	72
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	73

1- INTRODUÇÃO

A poluição atmosférica, a alta demanda energética mundial e a possível escassez dos combustíveis fósseis incentivam o desenvolvimento de novas fontes de energia. O biodiesel, que já está inserido na matriz energética do Brasil, é uma fonte renovável, derivado de óleos vegetais e animais e contribui com o crescimento econômico do país além de diminuir o êxodo rural.¹⁻⁴

O biodiesel é definido pela Lei 11.097, de 13 de janeiro de 2005, como um combustível derivado de biomassa renovável, para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão. A combustão deste combustível resulta em menores emissões de monóxido de carbono, hidrocarbonetos e materiais particulados, quando comparados com o combustível de petróleo, contribuindo para a qualidade da atmosfera.^{1,5,6}

Outra vantagem, frente aos derivados de petróleo, está no ciclo do carbono, pois, o CO₂ emitido é fixado pelas plantas que serão usadas para a produção do biodiesel e, conseqüentemente, reduz o impacto no efeito estufa, quando comparado ao uso de combustíveis de origem fóssil.⁷

A partir de 1º de novembro de 2014, por intermédio da medida provisória nº 64, de 28 de maio de 2014, convertida na Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014, a adição obrigatória do biodiesel ao diesel comercializado (mistura biodiesel/diesel) passou de 6% para 7%, que foi regulamentada pela Resolução nº 45 ANP 2014⁸.

O biodiesel apresenta algumas vantagens em relação ao diesel como: lubrificidade superior ao diesel; maior número de cetano; reduz o desgaste do sistema de combustível e aumenta a vida útil do equipamento de injeção em níveis baixos nos sistemas de alta pressão.⁹ No Brasil ele é produzido em todas as regiões e tem grande diversidade de matrizes das quais são extraídos óleos com diferentes constituições químicas, porém, apesar da diversidade, a oleaginosa mais popular na produção do biodiesel é a soja como mostra a Figura 1.¹⁰

Figura 1. Perfil nacional das matérias-primas utilizadas para a produção do biodiesel.

Fonte: Boletim Mensal do Biodiesel set/2015 (10).

O solo e o clima do Brasil favorece a produção de oleaginosas em todo território, tanto pode ser de culturas nativas, caso do babaçu, quanto cultivadas, como a mamona e o dendê. Porém, culturas já estabelecidas como a soja se sobressaem, apesar de não ser economicamente a melhor opção, por isso é a matéria-prima mais usada.¹¹

A região nordeste foi uma das pioneiras na produção de biodiesel a partir da mamona e durante anos recebeu incentivo do governo para tal produção, alcançando em 2007, 42% da produção nacional e o 11% no centro-oeste. Atualmente, devido um aumento na demanda do mercado nacional, o cenário se inverteu e as regiões com maior produção são centro-oeste e sul em razão do uso do óleo de soja e são, também, nessas regiões que se concentram a maioria das instalações das plantas de produção.^{10,12}

O biodiesel é obtido a partir da reação de transesterificação de óleos vegetais ou animais com álcool, em presença de um catalisador, resultando em formação de ésteres de ácidos graxos e glicerol.^{1,13,14} Os álcoois mais utilizados no processo são o metanol e o etanol, devido à baixa massa molar e a cadeia carbônica pequena. Os catalisadores utilizados podem ser alcalinos, ácidos ou enzimáticos, porém, a catálise alcalina é a mais usual.^{5, 15}

No momento da produção do biodiesel, ocorre que os íons de metais provenientes dos catalisadores e da lavagem, geralmente, acabam fixados ao produto final. Outro momento de possível contaminação é no armazenamento do biocombustível.^{5, 9} Os cátions alcalinos Na e K, provenientes dos hidróxidos usados como catalisadores, e Ca e Mg, possivelmente presentes na matriz oleaginosa e na água da lavagem (água dura), são contaminantes do biodiesel que podem formar sólidos abrasivos e depósitos nos bicos injetores dos veículos.⁹

Para ser comercializado em larga escala, um combustível precisa estar de acordo com os parâmetros de qualidade exigidos pela resolução vigente. A ANP é o órgão responsável pela regulamentação da qualidade do biodiesel e os ensaios analíticos são realizados conforme as normas nacionais da ABNT NBR e das normas internacionais da ASTM e EN/ISSO.⁸

Segundo as normas brasileiras, os métodos oficiais usados para especificar as concentrações máximas de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ e K^+ são ABNT NBR 15553, ABNT NBR 15556, ABNT NBR 15555 e ABNT NBR 15554, e estão descritos na Tabela 1 juntamente com o correspondente da norma internacional.⁸

Tabela 1. Métodos oficiais para metais em biodiesel

Norma nacional	Método analítico	Íons de interesse*	Norma internacional
NBR 15553	ICP-OES	Ca, Mg, Na e K	EN 14538
NBR 15554	EAA	Na	EN 14108
NBR 15555	EAA	K	EN 14109
NBR 15556	EAA	Ca, Mg, Na e K	-

*Limites máximos: $[\text{Na}^+ \text{ e } \text{K}^+] = 5 \text{ mg kg}^{-1}$; $[\text{Ca}^+ \text{ e } \text{Mg}^+] = 5 \text{ mg kg}^{-1}$

Todavia, os métodos oficiais requerem técnicas com equipamentos complexos, de alto custo e que necessitam mão de obra especializada na manipulação. Estes aspectos estimulam à busca e desenvolvimento de métodos alternativos mais acessíveis, de fácil operação e que tenham a mesma robustez e sensibilidade dos métodos oficiais.^{6,16,17}

Devido à dificuldade de detecção voltamétrica dos metais alcalinos, raros são os trabalhos com técnicas eletroanalíticas para a determinação destes analitos em biodiesel. Considerando, o tipo particular de analito e a evolução dos sensores

eletroquímicos, os eletrodos quimicamente modificados, especialmente, com agentes complexantes, filmes finos e monocamadas auto-organizadas ocupam um importante espaço em termos de possíveis ramos de estudos.^{16,18, 19}

Em relação aos agentes complexantes, a literatura trata de éteres coroa como ligantes utilizados para o transporte de íons de metais alcalinos e alcalinos terrosos de fases aquosas para fases orgânicas. Isso, porque, a posição dos heteroátomos forma uma cavidade que facilita a entrada e o transporte dos íons metálicos. Em função disso, alguns trabalhos envolvendo eletrodos modificados com éter de coroa foram realizados para detecção desses metais.^{20, 21}

Baseando-se na utilização de ionóforos, transportadores de íons, como modificadores para EQM, o uso de organosiloxanos que têm átomos de oxigênio doadores de elétrons e se assemelham aos éteres de coroa é bastante promissora no reconhecimento de cátions de metais alcalinos.²²

Assim, além de escassos os métodos alternativos para determinação de sódio em biodiesel, outros fatores motivaram o presente estudo. Entre estes fatores, destacam-se a importância do uso de um procedimento robusto e seletivo que tornaria viável a possibilidade de aplicação em diferentes matrizes, o baixo custo da análise e a possibilidade de realiza-la *in loco*, através da miniaturização da técnica. Portanto, esta pesquisa trata do desenvolvimento de um método voltamétrico para determinar sódio em biodiesel, utilizando eletrodo de carbono vítreo quimicamente modificado com o octafenilciclotetrasiloxano.

2- REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Controle de Qualidade do Biodiesel.

Desde 2004, quando foi lançado o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel – PNPB ²³ e tendo em vista a demanda de mercado, houve o aumento significativo na tecnologia de produção e controle de qualidade do biocombustível, pois as características do mesmo podem sofrer interferências desde a presença de contaminantes na matéria-prima como nas etapas de produção, transporte e armazenamento. ^{5,9}

Para garantir a qualidade do produto final, são usados métodos analíticos para analisar desde a matéria-prima até o processo de estocagem do biodiesel. E esses métodos fornecem os valores das principais características que definem um combustível de qualidade. Os padrões de qualidades são estabelecidos por normas em diferentes países e fixam limites de teores dos contaminantes que garantem que o combustível não prejudique as emissões de queima, não comprometa o motor e tenha um bom desempenho. ⁵

Segundo Lôbo, Ferreira e Cruz (5), a Áustria foi o país pioneiro a definir normas para o controle de qualidade do biodiesel produzido no país. Depois desses, outros países criaram, também, suas definições. No Brasil, a Resolução ANP nº 45/2014 determina que as normas utilizadas para avaliar o biodiesel são ABNT NBR 14883, ASTM D4057, EN/ISO 5555. ⁸

As análises podem ser divididas em grupos que correspondem a etapas distintas do processo de produção e estocagem do biodiesel. Por exemplo, os ensaios de teor de enxofre, fósforo, cálcio, magnésio, densidade e número de cetano, estão associados à matéria-prima utilizada no processo e na purificação. Já relacionados à produção estão glicerina livre, glicerídeos não reagidos, água e resíduos de catalisadores.

Na Tabela 2 estão os parâmetros de qualidade investigados com seus respectivos limites.

Tabela 2 – Especificação do Biodiesel segundo a RANP 45/2014

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas
Massa específica a 20 °C	kg/m ³	850 a 900
Viscosidade Cinemática a 40 °C	mm ² /s	3,0 a 6,0
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0 (1)
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0
Teor de éster, mín.	% massa	96,5
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020
Enxofre total, máx.	mg/kg	10
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5
Fósforo, máx.	mg/kg	10
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1
Número Cetano	-	Anotar
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02
Glicerol total, máx.	% massa	0,25
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20
Índice de Iodo	g/100g	Anotar
Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín.	h	6

(1) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade, será admitida variação de +50 mg/kg no limite do teor de água no biodiesel para o produtor e de +150 mg/kg para o distribuidor.

Como dito anteriormente, os métodos analíticos são essenciais no controle de qualidade do biodiesel. Por isso, várias são as propostas de novos métodos para análise desses parâmetros constantes nas especificações.

2.2. Métodos analíticos para monitoramento de metais alcalinos e alcalinos terrosos em biodiesel.

Metodologias analíticas aplicadas à avaliação da qualidade do biodiesel proporcionam resultados importantes a respeito da matéria prima, do processo fabril e do armazenamento.^{5, 9,13}

Em amostras de Biodiesel, os elementos Na, K, Ca e Mg, são os únicos metais com especificações na Resolução ANP nº 45 (Tabela 1). Mesmo após a etapa de lavagem do catalisador, ainda ficam quantidades de sódio e potássio que prejudicam a qualidade do biocombustível.¹⁰ Entretanto, a determinação destes metais em combustíveis é dificultada pela alta complexidade da matriz orgânica necessitando de preparo de amostra antes das análises.²⁴

Os métodos que se destacam para determinação de metais em biodiesel e óleos vegetais são a espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS)^{25,26}, a espectrometria de emissão atômica com chama (FAES)²⁷, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)^{28,29,30} e espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).^{31,32} Na Tabela 3 são listados alguns métodos para determinação de Na, K, Ca e Mg com as respectivas técnicas de preparo da amostra.

Tabela 3- Métodos analíticos para determinação de metais em biodiesel

Íon(s)	Preparo da amostra.	Técnica Analítica	LD (mg Kg ⁻¹)	Referência
Na ⁺ e K ⁺	Microemulsão (Triton X-100, biodiesel, n-pentanol e HNO ₃)	FAAS	0,1 e 0,006	(25)
Na ⁺ ; K ⁺ ; Ca ²⁺ e Mg ²⁺	Microemulsão (CsCl 2%, biodiesel, HNO ₃)	FAAS	10 ⁻⁴ ; 10 ⁻⁶ ; 4x10 ⁻⁵ ; 4x10 ⁻⁶	(26)
Na ⁺	Decomposição via seca	FAES	1,3	(27)
Ca ²⁺ ; Mg ²⁺ ; Na ⁺ e K ⁺	DSO (Etanol)	ICP-OES	30; 5; 100 e 300	(29)
Ca ²⁺ ; Mg ²⁺ e Na ⁺	Emulsão (Triton X-100, biodiesel e água)	ICP-OES	0,165; 0,007 e 0,132	(30)
Na ⁺ e K ⁺	Microemulsão (Sol. CsCl (5% m/m, HCL, biodiesel, n-propanol)	FAES	0,1	(33)
K ⁺	Digestão ácida por microondas	ICP-OES	-	(34)
Ca ²⁺ ; Mg ²⁺ ; Na ⁺ e K ⁺	Digestão em sistema aberto e por microondas	ICP-OES	<0,40	(35)
Ca ²⁺ e Mg ²⁺	Microemulsão (Triton X-100, água e n-butanol)	FAAS	4x10 ⁻⁵ e 10 ⁻⁴	(36)
K ⁺ ; Na ⁺ ; Ca ²⁺ e Mg ²⁺	LLE (Biodiesel , água, eletrólito BGE)	EC/C ⁴ D	0,12; 0,14; 0,12 e 0,007	(37)
Na ⁺ ; K ⁺ ; Ca ²⁺ e Mg ²⁺	LLE (biodiesel e sol. Aquosa)	EC/UV-Vis	<0,3	(38)
Na ⁺ ; K ⁺ ; Ca ²⁺ e Mg ²⁺	LLE (com aquecimento e ultrassom)	IC	0,83; 1,13; 1,22; 0,86	(39)
Na ⁺ ; K ⁺ ; Ca ²⁺ e Mg ²⁺	DSO (Etanol)	FAAS	0,14; 0,17; 0,31 e 0,05	(40)

A FAAS é uma das técnicas mais utilizadas para determinação de metais e é recomendada pelos métodos oficiais adotados pela ANP. Para a determinação de Na e K é sugerida a extração com a diluição da amostra em xileno. A ICP-OES também é uma técnica recomendada pela União Europeia (EN) e adotada pela ANP, sendo recomendada a diluição da amostra em querosene para a determinação dos metais Ca, Na, K e Mg.⁸

Devido ao alto teor orgânico e à viscosidade do biodiesel, a análise direta torna-se inviável, pois provoca problemas ao equipamento. Mesmo com diluições em solventes e uso de emulsões ou microemulsões, sempre terá um parâmetro comprometido como limite de detecção, tempo de análise e perda de analito devido ao método de extração escolhido.⁶

Métodos baseados em potenciometria e voltametria vêm sendo utilizados para determinação de metais em diferentes amostras.^{16,17,18} Avanços na eletroanalítica tornaram comum o uso de eletrodos modificados quimicamente que devido à versatilidade nas modificações e de modificadores, proporcionam, dependendo do material, alta sensibilidade, seletividade e estabilidade às análises.

41, 42

2.3. Sensores eletroquímicos baseados em eletrodos quimicamente modificados (EQM).

Os sensores eletroquímicos medem a concentração de uma espécie na amostra de interesse e são classificados segundo suas aplicações, mecanismo de transdução e tamanho. Podem ser chamados de condutométricos, potenciométricos, voltamétricos, amperométricos e outras classificações. Seu uso é vantajoso, do ponto de vista da portabilidade, facilidade de automação, possibilidade de miniaturização, construção em massa e baixo custo.⁴²

Os sensores baseados em eletrodos quimicamente modificados passam a ter características físico-químicas do modificador que possibilitam dispositivos estáveis, sensíveis e seletivos devido à versatilidade de modificadores e modificações.

Artigos científicos da década de 70 marcam o início da utilização de eletrodos quimicamente modificados. Lane e Hubbard⁴³ apresentaram um dos trabalhos pioneiros em modificação de eletrodos, descrevendo a adsorção de várias olefinas funcionalizadas em eletrodos de platina. A capacidade de imobilização de grupos

funcionais e a possibilidade de complexar com metais em solução de acordo com o potencial aplicado à célula eletroquímica ficaram bem estabelecidas por este trabalho.

A partir desta década os estudos com EQMs aumentaram significativamente, incluindo a polarografia clássica que utiliza eletrodo de gota pendente de mercúrio, e atualmente, prefere-se utilizar EQM com filme fino de mercúrio como alternativa para reduzir riscos de contaminação ambiental e humana.⁴⁴

2.3.1. Técnicas para a modificação de eletrodos

A modificação de um eletrodo significa alterações em parâmetros como seletividade, estabilidade e sensibilidade do sistema, portanto deve-se determinar antes de qualquer modificação o objetivo principal. A partir disso, deve-se ter cuidado na escolha da superfície ou eletrodo base e a escolha do modificador.

Existem vários tipos de materiais os mais comuns são o ouro, carbono vítreo, platina e pasta de carbono. O carbono vítreo (CV) é o material que mais se destaca para modificações, pois apresenta boa estabilidade térmica, robustez e boa condutividade elétrica. Os métodos de imobilização do modificador são vários e podem ser por adsorção, ligação covalente, materiais compósitos e recobrimento com membrana polimérica.⁴¹

2.3.1.1- Adsorção

Um dos métodos mais simples de fixar o agente modificador no eletrodo base é por adsorção, que se baseia em dissolver o modificador em solvente apropriado e expor o eletrodo a essa solução, através da imersão ou gotejamento da solução na superfície do eletrodo seguido da evaporação do solvente. Apesar de ser uma técnica simples, uma faixa linear de trabalho mais extensa pode ser comprometida devido à formação de apenas uma camada imobilizada, outro fator que necessita atenção é o equilíbrio de adsorção/dessorção, porque compromete a reprodutibilidade e o reaproveitamento em tempo útil do EQM.⁴⁵

2.3.1.2- Filmes ou membranas poliméricas

A modificação de eletrodos com filmes poliméricos, que devem ser condutores ou permeáveis ao eletrólito de suporte e à espécie de interesse, é bastante atrativa, pois permite a imobilização de muitas monocamadas (1 a 20000) da espécie ativa na superfície modificada, resultando em uma ampliação da resposta eletroquímica. Dependendo do objetivo da análise podem ser usados polímeros eletroativos, quimicamente ativos ou inertes. A cobertura polimérica é obtida a partir de soluções de polímeros pré-formados, ou por polimerização *in situ* a partir de unidades monoméricas. Sendo que no último caso, o recobrimento pode se dar via eletropolimerização ou por métodos não eletroquímicos como a polimerização ativada por plasma ou polimerização de organosilanos.^{42, 46}

Em geral, a técnica de recobrimento por polímeros é bastante utilizada nos EQMs para proteção da superfície de impurezas, exclusão de interferentes, imobilizar enzimas e outros biocomponentes e fornecer biocompatibilidade. Um dos polímeros mais comuns é o Náfion[®] que é capaz de concentrar espécies catiônicas.

2.3.1.3- Ligações covalentes

Esse tipo de modificação é caracterizado pela ligação covalente entre o substrato e o modificador e emprega um grande número de materiais para a incorporação. Geralmente são usadas reações de silanização que envolvem organosilanos e eletrodos oxidados com SnO_2 , RuO_2 e TiO_2 , que promove a formação de grupos hidroxilas superficiais facilitando a reação com organosilanos que servem de ponte para fixar o grupo funcional desejado por ligação covalente.^{45, 46} Os eletrodos modificados com esse método são bastante estáveis, porém é um processo mais demorado e, como na adsorção, só permite a imobilização de uma monocamada.

A pesquisa apresentada por Murray e colaboradores⁴⁷ na década de 70, além de trazer a nomenclatura atual para os eletrodos modificados, mostrou a reação de um eletrodo de SnO_2 com organosiloxanos para promover ligações covalentes com ligantes como amina, piridina e etilenodiamina para através de reações redox complexar com metais.

2.4. Detecção de metais alcalinos baseada em eletrodos quimicamente modificados.

Os íons de metais alcalinos apresentam potenciais de meia-onda muito negativos e próximos o que dificulta a detecção e separação eletroanalítica.²² Para isso, alternativas como a modificação de eletrodos e o uso de ligantes para complexar com os metais são algumas das possibilidades para a análise, detecção e/ou quantificação destes íons.

Almeida et al.⁶ determinou Ca^{2+} em biodiesel por voltametria de redissolução anódica no modo onda quadrada com eletrodo de carbono vítreo, utilizando EDTA como agente complexante. O método, que teve a digestão ácida por micro-ondas como técnica de preparo de amostra, obteve valores de LD e LQ iguais a $1,88 \times 10^{-8}$ e de $1,60 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente.

Zeza, Paim e Stradiotto¹⁸ desenvolveram um método para análise de Mg^{2+} em biodiesel utilizando o tiopentona de sódio (TPS), composto que forma o complexo Mg(II)-TPS e que apresenta um aumento na corrente de pico em relação ao TPS sem magnésio. O eletrodo utilizado nas medidas foi o de pasta de carbono com filme de mercúrio e a análise foi feita por voltametria adsortiva no modo onda quadrada e voltametria adsortiva no modo pulso diferencial obtendo LD na ordem de 10^{-7} . Este trabalho aliou duas técnicas de modificação: materiais compósitos (pasta de carbono) e adsorção com filme de mercúrio.

ZHOU et al.⁵² baseando-se na formação do complexo entre magnésio e o ligante Bromopirgalol (Mg^{2+} -BPR), desenvolveram um método para determinar magnésio em alimentos, em meio de hidróxido de potássio baseado em eletrodo de pasta de carbono com filme de mercúrio. O complexo produz uma onda polarográfica em -1,30V, advinda da redução do complexo Mg^{2+} -BPR. O limite de detecção foi de $0,012 \mu\text{g mL}^{-1}$.

Outro trabalho mostra a determinação de potássio em biodiesel. A análise direta por potenciometria envolveu microemulsão e a modificação de um eletrodo de carbono vítreo com nanopartículas de hexacianoferrato de níquel (II) o qual foi adsorvido na superfície do eletrodo. O LD do método foi de $5,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.⁵³

Outro trabalho baseado na modificação de eletrodos foi desenvolvido para determinação simultânea de sódio e potássio em meio aquoso com eletrodo de carbono grafite modificado com azul da Prússia por adsorção usando

eletrodeposição, com análise por voltametria cíclica e monitorando o sinal da corrente obtido pela intercalação do cátion com o azul da Prússia na presença de sódio.⁵³

As moléculas macrocíclicas tem o poder de encapsular os cátions seletivamente de acordo com o tamanho do raio iônico, porém ainda são poucos os trabalhos que utilizam essa estratégia para eletroanálise.

2.4.1. Modificantes macrocíclicos: Éter coroa e Ciclosiloxanos

Substâncias orgânicas cíclicas contendo átomos como oxigênio, nitrogênio, enxofre, entre outros e com pares eletrônicos não compartilhados, permite a entrada no ciclo de íons metálicos para formar complexos, dependendo do posicionamento dos heteroátomos.¹⁹

Os éteres coroa, ionóforos coronantes muito usados como modelos biológicos, formam complexos com íons de metais alcalinos e alcalinos terrosos bem como com algumas moléculas orgânicas. O termo "éter coroa" é próprio para os oligoéteres cíclicos que contêm exclusivamente oxigênio como átomo doador e a nomenclatura, x-coroa-y, leva em conta o número total de átomos no anel (x) e o número de átomos de oxigênio (y) (ver Figura 2). O éter coroa age como o hospedeiro e o cátion coordenado é o hóspede.⁵⁵

Figura 2. Éter de cora 18-coroa-6

A seletividade da molécula varia conforme o tamanho do íon e da cavidade interna, onde cada éter coroa tem um tamanho de cavidade característica formando, assim, um complexo com o cátion que tem o raio iônico próximo ao tamanho da cavidade.²² O cátion é mantido na cavidade por campos elétricos gerados pelas ligações dipolo que o cercam.^{19, 42}

Modificações de eletrodos com éter de coroa já são descritas na literatura como estratégia para o reconhecimento de íons de metais há mais de uma década e são, geralmente, utilizados na formação de monocamadas auto-organizadas.

Flink et al.²⁰ realizaram um estudo voltamétrico para detectar metais alcalinos usando monocamadas auto-organizadas de éteres de coroa depositadas em substratos de ouro. Os cátions foram analisados indiretamente em meio aquoso monitorando a corrente do par redox $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}]^{2+/3+}$ que funcionou como íon sonda. Ao ser adicionado o sódio à célula eletroquímica ocorreu a redução drástica da corrente de pico do par redox, cujo potencial é em torno de -0,56 V.

Outro estudo semelhante feito por Morita et al.²¹ propôs a modificação do eletrodo de carbono vítreo com o éter coroa 15-coroa-5. O eletrodo foi imerso em solução de NaNO_2 e 15-coroa-5, e por voltametria cíclica fez-se a eletrodeposição formando na superfície do eletrodo um camada do Benzo-15-coroa-5. O reconhecimento de metais alcalinos em meio aquoso foi feito por voltametria cíclica e impedância eletroquímica, também utilizando o par redox $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}]^{2+/3+}$ como íon sonda.

Outros compostos que, segundo Haiduc e Edelmann²², funcionam semelhantes aos éteres coroa são os siloxanos cíclicos. Os siloxanos são um subgrupo de compostos de sílica caracterizadas pela ligação Si-O-Si. O nome siloxano deriva da composição **Silício+Oxigenio+Alcano**. Contém ligações Si-O com radicais orgânicos ligados à sílica incluindo grupos metilo e etilo, entre outros. Estes compostos são muito utilizados em vários processos industriais e frequentemente adicionados a produtos de consumo.

Estudos de extração líquido/líquido propõem que compostos de siloxanos cíclicos podem formar complexos com metais alcalinos. A ligação -Si-O-Si- possui alternância entre os átomos de silício e oxigênio análoga à alternância dos grupos -C-O-C dos éteres coroa, como mostram as Figuras 3a, 3b e 3c, permitindo que

alguns íons de metais alcalinos liguem-se na forma exo com os átomos de oxigênio. Já na forma endo ligam-se outros metais como níquel e cobre (Figuras 3b e 3c).²²

Figura 3. a) Ciclosiloxano - Octametilciclotetrasiloxano, (b) Complexo com estrutura sanduíche e modo de complexação do tipo éter de coroa, (c) Ligação vista do alto (exo) do sódio interagindo com os seis átomos de oxigênio do anel siloxano.

Fonte: Haiduc, I.; Edelmann, F. T. Supramolecular Organometallic Chemistry, 1999²².

Em face da perspectiva de analisar sódio e baseando-se no trabalho de Flink e colaboradores²² que investigaram e descreveram que o éter coroa mais seletivo para sódio é o 12-coroa-4, um ciclosiloxano contendo 4 átomos de oxigênio deveria ter seletividade ao sódio (semelhança ao 12-coroa-4 em números de ligações Si-O). Por isso, o octaifenilciclotetrasiloxano (OFCTS) foi escolhido para ser testado neste trabalho (ver Figura 4).

Figura 4. Octafenilciclotetrasiloxano (OFCTS).

Fonte: Catálogo Sigma-Aldrich

O octafenilciclotetrasiloxano é um sólido branco e microcristalino é, ainda, polimórfico ocorrendo em sistemas monoclinico e triclínico.⁵⁶ As propriedades doadoras dos átomos de oxigênio nos ciclosiloxanos diferem dos éteres coroa e são menos pronunciadas devido à possibilidade de deslocalização da densidade eletrônica em orbitais 3d do silício.

3- OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

Desenvolver um sensor voltamétrico seletivo e robusto para análise de íons sódio em biodiesel baseado em eletrodo quimicamente modificado com octafenilciclotetrasiloxano.

3.2. Objetivos específicos

- Avaliar o perfil voltamétrico do cloreto de pentaaminclororutênio(III) com eletrodo de carbono vítreo (ECV) não modificado e modificado com filme de octafenilciclotetrasiloxano (OFCTS) e a resposta às adições de sódio em solução.
- Estudar a interação do OFCTS com Na^+ através de cálculos teóricos e técnicas experimentais;
- Otimizar os principais parâmetros voltamétricos visando obter condições analíticas adequadas ao sistema em estudo (CV/OFCTS- Na^+);
- Caracterizar o filme de OFCTS depositado por adsorção utilizando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica e microscopia de varredura eletrônica;
- Determinar Na^+ utilizando a técnica de voltametria de pulso diferencial (VPD) modo de varredura anódica com EQM à base de OFCTS ;
- Aplicar a metodologia desenvolvida em amostras de biodiesel.

4- MATERIAIS E MÉTODOS

Esta pesquisa faz parte do Grupo de Materiais Eletroquímicos e Métodos Eletroanalíticos (GMEME) sob a orientação do Prof. Dr. Luiz Henrique Mazo do Instituto de Química de São Carlos – USP e foi realizada em parceria com o Laboratório de Pesquisa em Química Analítica (LPQA) sob a coorientação da Prof^a Dr^a Aldaléa L. Brandes Marques da Universidade Federal do Maranhão (UFMA).

4.1. Materiais

4.1.1- Reagentes e soluções

Na tabela 3 estão listados os reagentes utilizados neste trabalho, com suas respectivas procedências e pureza. A água utilizada foi deionizada a uma resistividade de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ em um sistema Nanopure Master System 1000 – Gehaka.

Tabela 4- Reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho

Reagente	Procedência	Pureza
Cloreto de sódio	MERCK [®]	99,5%
Ácido Bórico	MERCK [®]	100%
Ácido acético	MERCK [®]	100%
Ácido Fosfórico	VETEC [®]	100%
Acetona	Sigma-Aldrich [®]	100%
Octafenilciclotetrasiloxano	MERCK [®]	99%

Os materiais utilizados nos experimentos (vidrarias, frascos de polietileno, ponteiros, etc.) foram previamente lavados com água de torneira e com uma solução de Extran[®] diluído a 5% v/v, removendo assim os resíduos orgânicos destes materiais. Após a lavagem prévia, os materiais foram lavados com água destilada e imersos, por no mínimo 24 h, em uma solução de HNO₃ 10% (v/v) sendo, posteriormente, lavados com água deionizada.

Para os estudos de detecção de sódio o eletrólito utilizado foi o tampão Britton-Robinson $4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (pH 1,8). Não foi feita aferição de pH, porque poderia interferir no estudo devido a interação do ligante com íons alcalinos.

A solução estoque do octafenilciclotetrasiloxano (ligante) foi preparada em acetona na concentração de $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

O cloreto de cloropentaaminrutênio(III) (íon sonda) foi sintetizado e cedido pelo Laboratório de Química Inorgânica e Analítica da UFMA e a solução estoque foi preparada na concentração de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão BR.

4.2. Instrumentação

4.2.1. Célula Eletroquímica e eletrodos

Os experimentos eletroquímicos foram desenvolvidos em células de vidro convencionais com compartimento único de 30 mL, com tampa de Teflon® contendo orifícios de encaixe para os eletrodos e para entrada de N_2 . Como eletrodo auxiliar utilizou-se um fio de platina e Ag/AgCl como eletrodo de referência.

O Eletrodo de Carbono Vítreo (ECV) foi usado como eletrodo de trabalho, pois tem propriedades que favorecem a adsorção de compostos orgânicos. A modificação da superfície do eletrodo com o octafenilciclotetrasiloxano foi feita por adsorção e será descrita posteriormente. A temperatura durante os experimentos eletroquímicos, foi de $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

4.2.2. Equipamentos

As medidas eletroquímicas (voltametria e impedância eletroquímica) foram realizadas em um potenciostato modelo AUTOLAB PGSTAT 302 Metrohm acoplado a um computador, para registro dos dados e software NOVA 1.11.

Para as análises de UV-Vis utilizou-se o espectrofotômetro UV/Visível Evolution 60S Thermo Scientific com varredura de 200 a 800 nm.

Para as caracterizações do modificador medidas de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) em solução, Difração de raio X (DRX) e Microscopia de Varredura eletrônica (MEV) foram feitas.

O espectro de infravermelho por transformada de Fourier foi obtido em solução diluída do OFCTS em acetona $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ usando o equipamento Nicolet/modelo AVATAR 370 FT-IR e software OMNIC (Thermo-Nicolet, Coutaboeuf, France) entre 400 a 4000 cm^{-1} , 50 varreduras e resolução 4 cm^{-1} .

As medidas de Difração de raio X foram obtidas com um difratômetro modelo DMax2500PC (Rigaku, Japão), utilizando radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). A taxa de varredura foi de $0,02^\circ/\text{s}$ para um intervalo em 2θ de 10° a 90° .

4.3. Modificação do ECV com Octafeniltetraciclosiloxano (OFCTS)

4.3.1. Pré-tratamento e modificação da superfície do ECV.

Para obtenção de superfície limpa, o eletrodo de carbono vítreo foi submetido a um polimento manual, em suspensão de alumina de $0,5 \text{ }\mu\text{m}$. Em seguida o eletrodo foi lavado com água deionizada e, logo após, submetido ao banho ultrassom UltraCleaner 750 Unique com frequência de 25 Hz durante 1 minuto, para remoção de possíveis partículas de alumina da superfície do eletrodo.

A modificação do ECV ocorreu com adsorção por *drop coating* conforme a Figura 5. Um volume de $200 \text{ }\mu\text{L}$ da solução $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de octafeniltetraciclosiloxano (OFTCS) em acetona foi gotejada na superfície do eletrodo e a evaporação do solvente ocorreu em temperatura ambiente.

Figura 5. Esquematização da etapa de modificação da superfície do ECV.

Drop coating

4.4. Estudos experimentais e teóricos para prever a interação do OFCTS com íons sódio.

Para comprovar a possível interação metal:ligante, estudos teóricos e experimentais foram feitos para poder prever a ligação descrita na literatura como possível ²², pois um ciclosiloxano em solução de metal alcalino se comportaria como um éter coroa.

4.4.1. Cálculos Teóricos

Os cálculos foram feitos em um computador de 8GB de memória RAM e o pacote de código utilizado foi o *Gaussian 09* (em sistema Linux). Para desenhar a estrutura das moléculas utilizou-se o programa *GaussView-05* (em Windows). A metodologia adotada foi a Hartree-Fock com o conjunto de base de Pople 6-311G. O estudo teórico foi realizado em parceria com o Laboratório de Química Estrutural do Instituto de Química de São Carlos.

4.4.2. Espectrofotometria do UV-Vis

As soluções utilizadas para adquirir os espectros eletrônicos foram preparadas separadamente. Dois solventes foram testados devido à insolubilidade do ligante OFCTS em água.

Utilizando como solvente a acetona, fez-se as leituras na seguinte ordem: 1º solvente (branco); 2º solução do Ligante; 3º solução da mistura Ligante + Sódio proporção 2:1, ambas na concentração $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Para as amostras aquosas diluiu-se 10 μL da solução do ligante em acetona em 5 mL de água deionizada resultando em uma concentração de $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Foi seguida a mesma ordem de análise utilizada no experimento usando acetona como solvente. Diferentes proporções entre o ligante e o sódio foram estudadas, a fim de investigar a maior absorbância.

4.5. Análises voltamétricas

As técnicas utilizadas foram Voltametria Cíclica (VC) e Voltametria de Pulso Diferencial com varredura anódica (VPD/VA). A primeira para entender o

comportamento do íon sonda e caracterizar a modificação e a segunda foi para o desenvolvimento do método e quantificar sódio.

4.5.1. Voltametria Cíclica (VC)

Para as análises por VC, um volume de 10 ml de uma solução 1×10^{-2} M do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ solubilizado em tampão Britton-Robinson 4×10^{-2} M foi adicionado à uma célula eletroquímica descrita na seção 4.2.1. A célula era deaerada com gás N_2 antes de cada experimento.

Após as varreduras com o eletrodo sem modificação, o mesmo foi retirado da célula e modificado conforme descrito na seção 4.3.1, após evaporação do solvente, recolocado na célula e analisado por VC, sem adição de sódio. Posteriormente, o sódio foi adicionado à célula em diferentes concentrações e as varreduras foram feitas a cada nova adição de sódio, sempre monitorando a corrente de pico no potencial de -0,18 V.

Os parâmetros utilizados nos experimentos de VC são especificados na Tabela 5.

Tabela 5 - Condições eletroquímicas para a determinação de Na^+ , por voltametria cíclica.

PARÂMETROS	ESPECIFICAÇÕES
Tempo de Equilíbrio	15 s
E_i/E_f	-0,6 V / 0,6 V
Nº de ciclos	20
Velocidade de Varredura	$0,05 \text{ V s}^{-1}$
Direção de Varredura	Anódica

4.5.2. Voltametria de Pulso Diferencial com Varredura Anódica (VPD/VA)

Após os resultados favoráveis obtidos preliminarmente com a técnica VC, realizou-se experimentos pela Voltametria de Pulso Diferencial com Varredura Anódica (VPD/VA), por ser uma técnica mais sensível. Inicialmente, usou-se uma solução $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, ficando na célula eletroquímica $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. O experimento foi realizado nas mesmas condições anteriormente descritas para a técnica VC. Os parâmetros preliminares (sem otimização) utilizados nos experimentos com VPD/VA estão listados na tabela 6.

Tabela 6 - Condições eletroquímicas para a determinação de Na^+ , por voltametria de pulso diferencial com varredura anódica (VPD/VA).

PARÂMETROS	ESPECIFICAÇÕES
Tempo de Deposição	120 s
Tempo de Equilíbrio	15 s
E_i/E_f	-0,6 V/ 0,4V
Potencial de Deposição	- 0,05 V
Amplitude de Pulso	0,1V
Velocidade de varredura	$0,03 \text{ V s}^{-1}$
Direção de Varredura	Anódica
Modo de Varredura	DP

4.5.3. Otimização dos parâmetros eletroquímicos para VPD/VA

Alguns parâmetros foram otimizados a fim de se obter condições ideais para a análise, em termos de sensibilidade. Para isto, foi feito uma calibração univariada.

Os parâmetros escolhidos para serem estudados foram tempo de pré-concentração ($t_{\text{pré-concentração}}$), potencial de deposição (E_{dep}) e Amplitude. A velocidade de varredura é um parâmetro muito importante para a sensibilidade da técnica, porém, não pode ser variado, porque o software NOVA 1.11 não permite alteração valor da velocidade permanecendo um valor fixo de $0,01 \text{ V s}^{-1}$.

4.6. Validação da metodologia proposta

Para garantir que um novo método analítico seja confiável o mesmo deve ser validado. A validação analítica é composta por parâmetros ou figuras de mérito que garantem ao método eficiência e credibilidade. Para o método de análise de sódio baseado em EQM com OFCTS os parâmetros avaliados foram linearidade, sensibilidade, seletividade, precisão, exatidão, limite de detecção e quantificação.

4.6.1 - Linearidade

A linearidade ou faixa linear corresponde à resposta obtida linearmente em função da concentração do analito. Pode ser determinada pela curva analítica e seu coeficiente de correlação (r^2). O número mínimo de pontos aceitos em uma curva analítica é de cinco concentrações diferentes e que devem cobrir uma faixa analítica de 50 a 150% do valor do analito que se espera encontrar⁵⁷. Cinco concentrações diferentes de sódio foram utilizadas para a construção da curva analítica de adição de padrão foram: 2; 3,5; 5; 7,5 e 10 mg Kg^{-1} .

4.6.2 - Sensibilidade

A sensibilidade é a capacidade do método em discriminar, com nível de confiança, concentrações próximas do analito. É determinada como a inclinação da curva analítica, ou seja, pelo coeficiente angular da reta.⁵⁸

4.6.3 - Seletividade

Corresponde à capacidade do método de determinar um analito na presença de mais interferentes na matriz de forma confiável e inequívoca. Uma forma simples

e rápida de avaliar a seletividade é realizar o método fixando a concentração de um interferente conhecido da amostra ou com características semelhantes à espécie de interesse, depois variar a concentração do analito (validação para voltametria). Outra maneira de se avaliar é por adição de padrão analítico ou comparação com padrão externo.^{57,58}

4.6.4. Precisão

É o parâmetro que determina a concordância entre os vários resultados de uma mesma amostra. A precisão pode ser medida em condições de repetitividade (ou repetibilidade) ou em condições de reprodutibilidade⁵⁸. A expressão mais comumente usada na prática para encontrar a precisão é pela fórmula do coeficiente de variação (CV):

$$CV\% = \frac{s}{M} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

Sendo s = desvio-padrão das análises e M = média dos valores medidos dentro do universo analisado.

Geralmente, são aceitos níveis de coeficiente de variação até 20% e depende do percentual de recuperação que o método terá, se forem amostras complexas as recuperações podem ser menores, porém nesses casos costuma-se aceitar CV de até 15%.⁵⁹

4.6.5. Exatidão

A exatidão é a concordância entre o valor real do analito da amostra e o valor encontrado pelo método. As maneiras mais utilizadas para avaliar a exatidão de um método são por: materiais de referência, comparação de métodos, ensaios de recuperação ou adição padrão. A exatidão, quando aplicada a uma série de resultados de ensaio, implica numa combinação de componentes de erros aleatórios e sistemáticos.^{58, 59} Pode ser expressa em valores de recuperação.

4.6.6 - Limite de detecção (LD)

Parâmetro que representa a menor quantidade de analito que pode ser detectada, porém não quantificada como um valor exato. Existem de duas formas de calcular o LD: método relação sinal-ruído e o baseado em parâmetros da curva analítica.⁵⁹

No método visual injetam-se concentrações mínimas e conhecidas do analito, a fim de que possam ser diferenciadas do ruído do aparelho (N). No método relação sinal-ruído é comum aceitar como LD a concentração do analito que gera um sinal 3 vezes maior que o do ruído do aparelho, ou seja $LD = 3N$. Neste trabalho o LD foi calculado com base no coeficiente angular da curva analítica que é determinado por

$$LD = \frac{3s}{S}$$

Equação 2

Onde s é o desvio padrão relativo do branco; e S é coeficiente angular da curva.

4.6.7- Limite de Quantificação (LQ)

O LQ é a menor concentração do analito que pode ser quantificada com valores confiáveis de exatidão e precisão. Para este método optou-se por usar o desvio da média aritmética de 10 medidas consecutivas do branco e a relação com o coeficiente angular da curva analítica.⁵⁹

$$LQ = \frac{10s}{S}$$

Equação 3

Onde s = é o desvio padrão do branco; S é o coeficiente angular da curva analítica.

5- RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterizações do modificador OFCTS

A caracterização de um modificador está relacionada com as propriedades do mesmo. Uma caracterização microestrutural desejável envolve a determinação da estrutura cristalina, composição química, quantidade, tamanho, forma e distribuição das fases. Várias são as técnicas que podem ser utilizadas nesse processo e dependendo da resposta que se procura obter pode-se escolher a técnica mais adequada^{60,61}.

Neste trabalho como não utilizamos materiais compósitos e somente uma camada de modificador sobre a superfície do eletrodo, o interesse principal foi quanto à integridade do composto estudando a composição química e sua morfologia. Por isso, as técnicas utilizadas foram: Espectroscopia de Infravermelho, e Difração de raio X.

5.1.1- *Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier no estado líquido.*

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) é uma técnica de análise que pode fornecer através da interpretação espectral constituinte desconhecido de uma amostra, determinar a qualidade ou a consistência do analito e, ainda, determinar a quantidade de componentes em uma mistura.⁶² É uma técnica rápida, que utiliza uma quantidade mínima de amostra e é indispensável na análise de organosiloxanos. A região de 4000 a 400 cm^{-1} , usada neste estudo, permite observar vibrações envolvendo grupos de átomos (estiramento e deformação de ligações) na molécula. A Figura 6 contém o espectro de infravermelho da molécula OFCTS e na Tabela 7 as frequências correspondentes aos grupamentos característicos.

Figura 6. Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier para a molécula do OFCTS (padrão diluído em acetona).

Tabela 7- Atribuições das principais bandas no FT-IR identificadas para o OFCTS.

Estrutura OFCTS	Atribuições	Numero de onda cm^{-1}	Frequência cm^{-1} (valor de referência) ⁶³
C-H (aromático)	3006	(3100-3000)
	Deformações angulares dos H adjacentes dos anéis aromático	817-527	800-690
	ν_{as} Si-O-Si	1211 e 1096	(1200-1100)
	ν_{sim} Si-O-Si	913	(920-900)
	Si-	1433	1430
	C=O (possível resquício do solvente acetona)	1713	1800-1700

A maioria dos compostos de siloxano deve apresentar pelo menos uma banda forte entre $1200\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ decorrentes de uma vibração do estiramento assimétrico Si-O-Si. Outra banda de absorção característica desse composto é em 1430 cm^{-1} referente a ligação Si-Fenil. Essa banda, geralmente é estreita e a sua intensidade é muito influenciada pela resolução do equipamento e a velocidade de varredura, neste estudo a banda, também, aparece estreita e de fraca intensidade em 1433 cm^{-1} .

Com a presença de anéis aromáticos, houve a presença de uma banda com picos múltiplos. Isso pode acontecer em decorrência das deformações angulares dos átomos de hidrogênio adjacentes no anel aromático.

A análise do espectro FT-IR mostra as bandas características da composição do octafenilciclotetrasiloxano comprovando a integridade do composto.

5.1.2- Difração de raio X

A difração de raio X é uma técnica de caracterização que mede os ângulos de difração dos raios X que podem prever a distância dos átomos no cristal e a estrutura cristalina. Segundo a literatura, o octafenilciclotetrasiloxano é polimórfico, apresentado estrutura monoclinica e triclinica. A figura 7 apresenta o espectro de DRX para o OFCTS.

As formas monoclinicas e triclinicas do OFCTS diferem na maneira de se obter os cristais. Para obter cristais monoclinicos uma simples mistura de solventes pode ser realizada como em diclorometano-hexano, já cristais triclinicos são obtidos a partir de reações químicas mais complexas. Os dados cristalográficos apresentados da literatura em comparação com os experimentais obtidos por esse trabalho demonstram que o OFCTS pode estar na forma monoclinica, pois os valores já descritos na literatura $a = 21.962\text{ Å}$, $b = 10.138\text{ Å}$, $c = 21.722\text{ Å}$, e $\beta = 116$, grupo espacial $P2_1/c$ e $Z = 4$ são semelhantes aos encontrados neste experimento.⁵⁶

Na Figura 7 o espectro obtido por DRX em comparação ao da literatura confirma que é o OFCTS e que este estava no estado sólido quando foi feita a análise.

Figura 7. a) Espectro de DRX para o OFCTS e b) espectros da literatura para fase sólida, mesofase e fase líquida.

Fig. 1 a-c. (a) X-ray diffraction pattern by OPCTS solid phase at a temperature of 50°C . (b) A typical X-ray diffraction pattern by OPCTS mesophase at temperature of 195°C . (c) X-ray diffraction pattern by the isotropic liquid phase of OPCTS at a temperature of 206°C

Fonte: HELFRICH, W., HEPPKE, G., 1980, p. 53

5.2. Interação OFCTS-Sódio: Resultados teóricos.

Atualmente, com o avanço dos computadores, a química teórica tem se tornado ferramenta importante na pesquisa química. Os cálculos teóricos permitem prever a energia envolvida nos processos químicos, calcular as geometrias,

estabelecer a superfície da energia potencial de moléculas, determinar estados de transição e frequências vibracionais das ligações, podendo, também, auxiliar na correlação entre as entalpias de reação e a temperatura, efeitos isotópicos e energias de dissociação.⁶⁴

Em conjunto com os métodos experimentais, os resultados teóricos podem evitar desperdício de reagentes, obter menor tempo para o alcance de resultado real ou importante para a pesquisa, tudo através das simulações que a química teórica possibilita e que auxiliam na otimização e compreensão de processos e interações químicas.

5.2.1. Otimização da fórmula estrutural da molécula do octafenilciclotetrasiloxano.

Para este estudo, os cálculos teóricos foram empregados com o interesse de prever a coordenação entre o OFTCS e o sódio, bem como a estrutura molecular formada. Cálculo este que necessita, primeiramente, da otimização da estrutura molecular do ligante.

Inicialmente foi feita a otimização da estrutura da molécula do ligante através do cálculo HF/6-311G conforme se verifica na Figura 8.

Figura 8. Estrutura otimizada do composto octafenilciclotetrasiloxano fornecida pelo cálculo computacional.

O octafenilciclotetrasiloxano é composto por oito anéis aromáticos, quatro átomos de oxigênio (vermelho) e quatro átomos de silício (Cinza claro). Na Figura 8 não se observa dois anéis aromáticos que estão ligados ao Si 1 e 3 porque na Figura eles estão sobrepostos.

5.2.2. Distribuição das cargas de Mulliken e superfície do potencial eletrostático para o ligante.

As Figuras 9a e 9b representam a distribuição das cargas de Mulliken e da superfície de contorno do potencial eletrostático, respectivamente. A legenda de cores das cargas de Mulliken adotada pelo programa GaussView (Figura 9a), classifica as cargas negativas com a cor vermelha e as cargas positivas com a cor verde. Quanto mais claro for o tom de vermelho mais negativo será o átomo (a mesma regra se aplica ao tom de verde). Os maiores valores da carga de Mulliken são dos átomos de silício, enquanto que os menores valores pertencem aos átomos de oxigênio.

Na Figura 9b, as linhas de contorno em vermelho representam as regiões de potencial negativo e as amarelas as regiões positivas. Nota-se que nas regiões próximas aos átomos de oxigênio e na parte central da molécula o campo eletrostático é mais forte, o que faz com que nesta região haja uma variação mais intensa de potencial.

Figura 9. (a) Distribuição das cargas de Mulliken e (b) superfície de contorno do potencial eletrostático.

Observando os resultados obtidos teoricamente pode-se presumir que no caso de uma interação com sódio, este se posicionaria na região mais próxima do oxigênio onde há maior presença de cargas negativas.

5.2.3- Estrutura prevista para a molécula OFCTS-Na

Após o estudo de otimização da molécula do OFCTS, outro cálculo foi realizado nas mesmas condições operacionais do anterior para prever a interação do sódio com o OFCTS. O cálculo convergiu e através das Figuras 10a e 10b pode-se observar a interação do sódio com o ligante em diferentes ângulos.

Figura 10. (a) Interação eletrostática do íon sódio (roxo) com oxigênio (b) O sódio visto de outro ângulo apresentando a forma exo e encapsulado pelos anéis aromáticos.

Devido aos pares eletrônicos livres do oxigênio que possibilitam interações eletrostáticas com cátions, o sódio deve se posicionar no centro do anel siloxano na forma exo, ou seja, mais afastado do plano.

Os ângulos da ligação Si-O-Si (152° e 167°) mostram a tendência do achatamento do anel e uma curvatura leve que pode ser comparada a um “barco raso”⁵⁶. O que pode facilitar a interação com íons metálicos no centro do anel.

Como demonstrado na figura 10, a tendência do sódio em ficar no centro do anel siloxano deve ser avaliada em função do tamanho da cavidade e do tamanho do raio hidratado Na^+ .

Os cálculos geraram o valor da área do anel siloxano igual a 10,9 Å, já o raio hidratado do sódio é igual a 4,5 Å⁶⁸. Os valores mencionados indicam que o sódio pode permanecer no centro do anel, pois seu raio é menor que a cavidade da molécula de OFCTS. Entretanto, o raio hidratado do íon K⁺ é menor que o do Na⁺, sugerindo que na presença de potássio em solução haveria uma interferência na medição de íons sódio. Para isso, os estudos voltamétricos serão determinantes para confirmar se ocorre interferência considerável.

Os cálculos teóricos apresentados demonstram que existem características do OFCTS que possibilitariam uma interação com metais. Para isso, demais experimentos podem prever melhor a interação metal:ligante guiando o estudo para as análises qualitativas e/ou quantitativas.

5.3. Espectrofotometria de UV-Visível.

Os espectros eletrônicos obtidos utilizando a acetona não foram satisfatórios devido à sua absorção está em um comprimento de onda (λ) (em torno de 300 nm) próxima ao λ no qual o ligante OFCTS absorve.

Ao utilizarmos a solução do ligante diluída em água, foi observada uma banda de absorção bem definida em $\lambda = 270$ nm. Confrontando com os resultados do espectro de UV-Vis teórico que foi gerado pela otimização da estrutura do ligante (discutido na seção 5.1), observou-se que a faixa de λ para o OFCTS é em torno de 270 a 278 e que os dois resultados foram muito semelhantes. Na Figura 11a e 11b temos o espectro de UV-Vis teórico e experimental para o ligante.

Figura 11. (a) Espectro eletrônico do OFCTS obtido por estudo teórico. (b) Espectro eletrônico do OFCTS obtido experimentalmente em água.

Com a técnica espectrofotométrica foi possível observar a interação do OFCTS com íons sódio e ao comparar o espectro da solução da mistura metal-ligante em diferentes proporções de ligante e metal, verifica-se que acontecem mudanças na absorbância.

A transição eletrônica para metais alcalinos requer níveis de energia altos e que não acontecem na luz visível, portanto na coordenação com o ligante a tendência seria alterações na absorção do pico característico de transições do ligante. Na Figura 12 estão as absorbâncias variando de acordo com a proporção metal:ligante.

Figura 12. Espectro de UV-Vis para avaliar a interação OFCTS- Na^+ em diferentes proporções.

No gráfico da Figura 12 observa-se que a maior absorbância ocorreu para a proporção de ligante: metal de 4:1, isso se explica devido à banda que está sendo investigada referir-se à transição intraligante $\pi-\pi^*$ do fenil presente no OFCTS, a qual apresenta um plano nodal paralelo ao eixo internuclear como demonstrado na figura 13.

Figura 13. Interação $\pi-\pi^*$ do anel fenil presente na estrutura do OFCTS e detalhamento do plano nodal formado.

5.4. Comportamento voltamétrico da determinação de Na⁺.

A voltametria é um procedimento eletroanalítico que tem diferentes variações como a voltametria cíclica, voltametria de pulso diferencial e voltametria de onda quadrada. A técnica se baseia na obtenção da medida de uma corrente de uma espécie eletroativa em função de um potencial aplicado. É feita em uma célula eletroquímica contendo três eletrodos, sendo que um deles é polarizado (eletrodo de trabalho) o potencial é variado mantendo-se a velocidade constante, o que pode ser chamado de varredura de potencial. A curva corrente (I_p) versus potencial (E^0) é o que se chama de voltamograma.⁶⁰

Conforme estudos anteriores, em técnicas como fluorescência e luminescência, para a detecção de íons de metais é comum utilizar compostos orgânicos e/ou compostos de coordenação como sonda.⁶⁷ Na eletroquímica é menos comum utilizá-los, porém, sabe-se que estes íons são sensíveis e sofrem interferência em sua corrente de pico quando na presença de cátions de metais alcalinos.^{21,54,69}

5.4.1- Voltametria Cíclica (VC)

A Voltametria Cíclica é uma técnica que pode ser utilizada para modificação de eletrodos por eletrodeposição, avaliar fenômenos de superfície, reações eletroquímicas, e para determinar/quantificar espécies eletroativas em solução⁶¹.

Com base nas respostas que essa técnica oferece e utilizando o princípio do funcionamento do íon sonda, foi realizada uma análise utilizando o cloreto de pentaaminclororutênio(III) ($[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$) como sonda, que para facilitar chamaremos de cloropentamim. O complexo escolhido é uma espécie eletroativa e com picos de oxidação e redução bem definidos.

Assim, o perfil voltamétrico do composto face ao eletrodo modificado e sem modificação apresentado nas Figuras 14 a e b.

Figura 14. (a) Voltamograma Cíclico do par redox $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+/3+}$ obtido com ECV sem modificação. (b) Comparação dos voltamogramas cíclicos do par redox $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+/3+}$ obtidos com ECV sem modificação (—) e ECV com modificação (---). Condições: Solução $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2\text{Cl}_2$ em tampão BR $4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ em 50 mV s^{-1} .

No voltamograma da Figura 14(a) pode-se observar no sentido anódico um pico referente à oxidação de Ru (II) para Ru (III) em, aproximadamente, $E_{1/2} = -0,07\text{V}$ (1), porém, no sentido catódico observamos dois picos, um deles referente a aquação do cloropentaamim, ou seja a mudança do ligante cloro por aquo ($E_{1/2} = -0,18\text{V}$) (2) e, o posterior, referente a redução do rutênio (Ru (III) para Ru (II)) em $E_{1/2} = -0,28\text{V}$ (3).

Na figura 14(b) se observa que a transferência de elétrons do substrato para o par redox em solução foi influenciada pela modificação do eletrodo com a monocamada do OFCTS, diminuindo a corrente e deslocando levemente o potencial do sentido anódico para $E_{1/2} = -0,047\text{V}$, porém ainda consegue acessar a superfície do ECV.

Após a visualização do perfil voltamétrico do cloropentaamim com o eletrodo modificado (ECV-OFCTS) e sem modificação, fez-se adições de alíquotas de sódio. Os voltamogramas das adições de sódio comparados com o voltamograma do íon sonda em ECV-OFCTS estão apresentados na Figura 15.

Figura 15. Voltamogramas cíclicos com ECV modificado com OFCTS e adições de 10, 20, 40, 60 mg Kg^{-1} de sódio ($\text{NaCl } 1000 \text{ mg L}^{-1}$ como solução precursora). Condições: Solução $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ em tampão $4 \times 10^{-2} \text{ M}$.

Quando alíquotas da solução de NaCl 1000 mg Kg⁻¹ são adicionadas à célula, observa-se uma diminuição da corrente de pico proporcional ao aumento da concentração de íons sódio em solução. Visando melhorar a sensibilidade do método, o mesmo experimento foi repetido utilizando voltametria de pulso diferencial com varredura anódica VPD/VA (Figura 16).

Figura 16. Voltamogramas (VPD/VA) obtidos para o ECV modificado com OFCTS. Condições experimentais: Solução de 1×10^{-2} mol L⁻¹ de [Ru(NH₃)₅Cl]Cl₂ diluída no eletrólito tampão BR 4×10^{-2} mol L⁻¹ e adições de 100 a 500 µL de sódio (NaCl 1000 mg Kg⁻¹).

Na VPD a interferência das adições de íons sódio na corrente de pico do íon cloropentaamin fica mais evidente e sugere uma coordenação do ligante depositado no eletrodo com o íon Na⁺ ou uma maior afinidade do OFTCS pelo Na⁺ que é um íon menor, gerando uma repulsão do par redox [Ru(NH₃)₅Cl]^{2+/3+} diminuindo a corrente de pico (I_p).

Durante os experimentos, observou-se que o tempo mínimo de agitação entre adições de sódio é de 5 minutos, tempo necessário para que ocorra a estabilização da corrente. Esse período de agitação é importante para minimizar o transporte por convecção no sistema e auxiliando em uma maior interação do sódio com o ligante adsorvido no eletrodo.

5.5. Otimização das condições experimentais para a VPD/VA.

Estabelecer as condições experimentais do método proposto é de extrema importância em uma metodologia analítica, visto que, eles podem interferir na resposta do eletrodo e definição do pico voltamétrico. Assim, o estudo dos parâmetros voltamétricos considerados mais importantes foi realizado para a análise de sódio em biodiesel.

5.5.1- Estudo do potencial de deposição

O estudo do potencial de deposição sobre as correntes de pico foi realizado para verificar se ocorria diferença significativa entre os valores, quando se aplicava um potencial constante como na voltametria de redissolução anódica. Verificou-se que no potencial -0,5 V houve um aumento na corrente e consequentemente na sensibilidade do método (ver Figura 17), assim optou-se por aplicar este potencial nas demais análises.

Figura 17. Estudo do potencial de deposição. Intervalo 0,0 a -0,5V. Condições experimentais: 9,75 mL de Tampão BR (pH 1,8) + 250 μ L de solução de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$.

5.5.2- Estudo do tempo de pré-concentração.

O tempo de pré-concentração é importante para que ocorra a adsorção do sódio na superfície modificada do eletrodo. Na figura 18 está apresentada a influencia do tempo de pré-concentração sobre a corrente de pico, para uma concentração de 1×10^{-4} M de Cloreto de pentaaminclororutênio (III).

Figura 18. Estudo do tempo de pré-concentração. Valores investigados 60, 90, 120 e 240 segundos. Condições experimentais: 9,75 mL de Tampão BR (pH 1,8) + 250 μ L de solução de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$.

A variação de corrente não foi muito significativa para os tempos estudados, com isso, o tempo de pré-concentração de 60 segundos foi escolhido por apresentar o maior valor de corrente entre os demais, apesar dos valores serem muito próximos e não haver diferença discrepante.

5.5.3- Estudo da amplitude

A amplitude em técnicas que usam o pulso é um parâmetro extremamente importante, já que I_p é proporcional à amplitude aumentando linearmente com o aumento do valor neste parâmetro. Porém, a atenção deve estar na resolução dos picos, já que amplitudes muito altas podem deformar e deixar o pico alargado. A Figura 19 representa o gráfico do experimento realizado para determinar a melhor amplitude de pulso.

Figura 19. Estudo da amplitude de pulso. Valores investigados 10 a 100 mV s^{-1} . Condições experimentais: 9,75 mL de Tampão BR (pH 1,8) + 250 μL de solução de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$.

Apesar de 100 mV de amplitude poder comprometer a estética do pico, ainda sim, esse valor foi escolhido, porque não se percebeu diferença na largura ou definição do sinal.

O pH, fator que interfere nos estudos eletroanalíticos, não foi estudado. Esse parâmetro para ser alterado necessitaria de adição de hidróxido alcalino ou

mudança de tampão. No primeiro, o estudo é da interação do modificante OFCTS com íons sódio e posterior determinação, como ainda não se podia prever a interação do OFCTS com os demais íons alcalinos a ausência de qualquer outro metal alcalino no eletrólito fazia-se necessária. Segundo, outro tampão poderia ser utilizado, porém, a maioria contém íons sódio e tampão amônia talvez pudesse agir como um interferente, pois, íons NH_4^+ atuam como um pseudoalcalino.⁶⁸

Assim, preferiu-se o estudo em pH 1,8 da mistura de ácidos do tampão BR. Porém, posteriormente é um estudo que deve ser realizado e que necessita de um aprimoramento da modificação do eletrodo, porque alterações para a faixa básica de pH podem influenciar, também, na solubilidade do OFCTS em solução aquosa.

Na tabela 8 estão apresentados os parâmetros escolhidos para as eletroanálises após o estudo das condições ideais de análise utilizando o eletrodo de carbono vítreo modificado com o octafenilciclotetrasiloxano.

Tabela 8- Condições experimentais otimizadas definidas através da técnica de VPD/VA com o ECV-OFCTS.

PARÂMETROS	ESPECIFICAÇÕES
Tempo de Deposição	60 s
Tempo de Equilíbrio	15 s
E_i/E_f	-0,6 V/ 0,4V
Potencial de Deposição	- 0,5 V
Amplitude de Pulso	100 mV
Velocidade de varredura	10 mV s ⁻¹
Direção de Varredura	Anódica
Modo de Varredura	DP

5.6. Adsorção do Filme OFCTS na superfície do eletrodo.

A deposição do filme na superfície do eletrodo, como demonstrada anteriormente na seção 4.3.1, é feita por adsorção. Apesar de ser uma técnica simples e eficiente deve ser levada em consideração a viscosidade do solvente e as propriedades do modificador, já que pode ocorrer a dessorção do filme para a solução.⁴¹ Em função disso, foram feitos testes de modificação com diferentes solventes e com polímero condutor.

O primeiro resultado obtido positivamente foi realizado com solução $1,2 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ de OFCTS em acetona, por isso, foram testados diferentes volumes do modificador. O resultado foi satisfatório quando colocado em contato com o eletrólito, pois não ocorreu a dessorção do filme mesmo com volumes variados. O volume da solução de modificador adicionado ao ECV em que se conseguiu concentrações de sódio próximas ao limite máximo de 5 mg Kg⁻¹ estabelecido pela RANP 45 foi de 100 µL de solução.

Na Figura 20 estão fotos do eletrodo com a modificação com acetona que foram retiradas com o microscópio digital eletrônico USB de 20 a 800x.

Figura 20. Eletrodo de Carbono Vítreo modificado com 100 µL solução $1,2 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ do ligante OFCTS em acetona.

Visualmente observa-se que o filme não recobre bem a superfície do eletrodo, porém, volumes maiores de adição, maior o recobrimento, entretanto, o pico do cloropentaamim diminui significativamente sem a presença de sódio, e em alguns volumes como 250 μL ocorreu ausência do pico do par redox.

Tentativas de formar um filme mais uniforme foram realizadas utilizando Náfon[®] e dimetilformamida como solvente. A massa 5 mg de OFCTS foi diluída em 1 ml de DMF, após, 150 μL foram misturados com 50 μL de Náfon[®] 5% m/v em solução hidroalcoólica, formando uma proporção de solução 3:1 DMF: Náfon[®] v/v. Essa concentração foi gotejada no eletrodo e deixou-se evaporar por 24 hs em temperatura ambiente. Na Figura 21, temos a foto do eletrodo modificado com a solução feita com Náfon[®].

Figura 21. Eletrodo de Carbono Vítreo modificado com 200 μL filme de OFCTS em DMF e Náfon[®] proporção 3:1 v/v.

A aparência do eletrodo modificado com 3:1 v/v OFCTS: Náfon[®] ficou mais uniforme, já quanto à resposta eletroquímica do mesmo observou-se a queda da corrente do par redox $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{2+/3+}$ e demora para estabilizar a I_p . Com as adições

de sódio houve a diminuição da corrente, porém valores entre 2,5 a 10 mg Kg⁻¹ de sódio não ocorre a diminuição da corrente. A partir de 10 mg Kg⁻¹ a diminuição se torna mais visível conforme se verifica na Figura 22. Foram feitos ainda estudos somente com o DMF sem Náfon[®], porém o resultado foi muito semelhante à modificação na presença de Náfon[®].

Figura 22. Voltamogramas (VPD) do eletrodo de carbono vítreo modificado com OFCTS/DMF/Náfon. Condições experimentais: 4×10^{-5} mol L⁻¹ de [Ru(NH₃)₅Cl]Cl₂ em tampão BR 4×10^{-2} mol L⁻¹ e adições de alíquotas de sódio (solução padrão de 1000 mg Kg⁻¹).

Essa modificação funciona bem para valores acima de 10 mg Kg⁻¹, porém essa faixa de concentração não é interessante para a análise em biodiesel que possui limite máximo de sódio em 5 mg Kg⁻¹. A vantagem é que pode ser usado para outras amostras que contenham teores de sódio maiores.

5.7. Estudo do efeito das adições de sódio na corrente redox e curva analítica.

Após as condições ou parâmetros voltamétricos otimizados, bem como, a forma mais vantajosa de adsorver o modificante no eletrodo, o estudo do efeito das adições de íons sódio na corrente do par redox do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+/3+}$, foi realizado a fim de investigar a correlação e linearidade.

Devido a RANP 45 especificar o limite máximo dos metais alcalinos em unidade de massa, optou-se por construir a curva na mesma unidade mg Kg^{-1} .

Através do gráfico da Figura 23, pode-se observar que as adições de sódio influenciam linearmente no decréscimo da corrente de pico (I_p) do par redox investigado, apresentando um coeficiente de correlação $r = -0,99$.

Figura 23. Efeito das adições do íon sódio na corrente de pico do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+/3+}$. Condições experimentais: Solução de $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ em eletrólito tampão $\text{BR } 4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e adições de 20 a 100 μL de sódio ($\text{NaCl } 1000 \text{ mg Kg}^{-1}$).

Por se tratar de um estudo que mede a diminuição de I_p de um íon em função da adição de outro, o delta da corrente de pico (ΔI_p) do íon sonda $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ em função da concentração de íons Na^+ em solução representa melhor a linearidade do método (Eq. 1). Portanto, a curva analítica, mostrada na figura 26, foi construída com as concentrações adicionadas que variaram de 0, 2, 3,5, 5, 7,5 e 10 mg Kg^{-1} .

$$\Delta I_p = I_p ([\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+/3+}) - I_p ([\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+/3+} + \text{Na}^+) \quad \text{Equação 4}$$

Figura 24. Curva analítica do delta da corrente de pico (ΔI_p) em função da concentração de sódio adicionada à célula eletrolítica. Condições Experimentais: 9,75 mL de Tampão BR (pH 1,8) + 250 μL de solução de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$.

Avaliando a curva analítica pode-se dizer que o método mostrou boa linearidade entre a corrente de pico e a concentração do analito. Para esta faixa de

trabalho obteve-se um coeficiente de correlação $r = 0,998$ e desvio padrão $1,02 \times 10^{-7}$. Os coeficientes linear e angular foram utilizados para os cálculos da concentração de Na^+ em amostras de água e para calcular os limites de detecção e quantificação do método.

Na Tabela 9 estão os valores de LD e LQ do método proposto e a comparação com alguns métodos da literatura.

Tabela 9. Comparação entre métodos para determinação de Na^+ em Biodiesel

Dados	Método1 (próprio autor)	Método 2 [Morita et al., 2004] ²¹	Método3 [Caland et al., 2012] ³⁹	Método 5 [Lyra et al., 2010] ²⁶	Método 6 [Nogueira e Lago, 2011] ³⁷	Método 7 [Magalhães et al., 2014] ⁴⁰
Técnica	DPV/AS	CV e EIE	IC	FAAS	CE/C ⁴ D	FAAS
Eletrodo	CV-OFCTS	CV-Benzo15-coroa-5	----	----	----	----
Eletrólito suporte (mol L ⁻¹)	Tampão BR/ $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$ $1,0 \times 10^{-4}$	$\text{Et}_4\text{NCl}/\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ 1×10^{-3}	----	----	MES/HIS	----
pH	1,8	----	----	----	6,0	----
CV%	1,21	----	1,3	----	1.3	9,0
S ($\mu\text{A} \cdot \text{mg Kg}^{-1}$)	$5,17 \times 10^{-7}$	----	53,8	0,695	4.19×10^6	0,1741
LD (mg Kg^{-1})	0,38	----	0,11	0,10	0,14	0,18
LQ (mg Kg^{-1})	1,29	----	0,33	----	0,46	0,58

A precisão do método foi avaliada pelo coeficiente de variação (CV%) que está de acordo os valores para validação de métodos analíticos que tem limite máximo em 20% de CV.

5.7.1 Mecanismo previsto para o processo de decaimento da corrente $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+/3+}$

O mecanismo do método desenvolvido tem duas fases distintas e bem definidas que são a etapa de adsorção do filme e a outra a interação com íons sódio causando repulsão ao par redox (espécie eletroativa no sistema). Na Figura 25 estão as reações envolvidas no processo.

Figura 25. Mecanismo de reação proposto para o sistema ECV-OFCTS- $\text{Na}^+/\text{[Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+/3+}$.

✓ Mecanismo da reação

Etapas Isoladas

Mecanismo geral na célula eletroquímica

Legenda: C: Complexo de Rutênio; L: Ligante; ML: Complexo metal:ligante (OFCTS-Na^+).

O mecanismo proposto na Figura 25 demonstra que o par redox ainda sofre o processo de oxi-redução na presença do OFCTS adsorvido no eletrodo. Como visto nos voltamogramas da Figura 16, ocorre desde do princípio uma redução da corrente na presença da modificação, porém, se estabiliza rapidamente. Isso pode

ser explicado pelo impedimento físico da monocamada ou filme, impedindo que mais íons do par redox alcancem a superfície do eletrodo. Fato que explica, também, porque os resultados do declínio da corrente do íon sonda são menos proeminente quando a superfície ficou mais recoberta com filme de DMF e Náfion[®].

Entretanto, ao adicionar sódio à célula eletroquímica, a corrente de pico do cloropentaamin começa a cair linearmente com o aumento da concentração de sódio em solução. Explicado pelo mecanismo como uma ligação do OFCTS com íons sódio.

O sódio por ser um íon menor e por ter afinidade com o ligante, teria maior facilidade em preencher os sítios ativos do OFCTS adsorvido no ECV e, essa ligação ocorreria por forças eletrostáticas, já que a interação acontece entre os pares eletrônicos não compartilhados do oxigênio. Com isso, ocorreria um o aumento da concentração de sódio na monocamada causando, assim, uma repulsão do par redox e por consequência a diminuição do sinal da corrente I_p .

5.8. Estudo de interferência

Um sinal analítico pode aumentar ou diminuir dependendo da presença de interferentes e a magnitude do efeito também pode depender da concentração presente. O estudo de interferente foi realizado considerando o potássio o principal interferente para determinação de íons sódio por semelhanças de cargas e por também ser considerado contaminante derivado de catalisadores na reação de transesterificação do biodiesel.

Primeiramente, investigou-se a interação do potássio com o modificador adsorvido na superfície do eletrodo de carbono. Portanto, foram realizadas adições de alíquotas de KCl nas mesmas condições de célula eletrolítica, eletrólito, modificação do eletrodo e presença de íon sonda usadas para o método para sódio. O gráfico da Figura 26 representa o efeito na corrente do cloropentaamin devido às adições de íons potássio.

Figura 26. Efeito das adições do íon potássio na corrente de pico do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+/3+}$. Condições experimentais: Solução de $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ em eletrólito tampão BR $4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e adições de 40 a 120 μL de potássio ($\text{KCl } 1000 \text{ mg Kg}^{-1}$).

Este experimento ocorreu na ausência de sódio na solução e observa-se que a corrente de pico da par redox sofre certa interferência na presença de íons potássio, porém não ocorre de forma linear. Por esse comportamento diferente do sódio, outro experimento relacionando o aumento da concentração de íons potássio com a corrente do cloropentaamin foi realizado com o valor de potássio fixo em 4 mg Kg^{-1} e as adições de sódio conforme os valores da curva analítica, o efeito está demonstrado na Figura 27.

Figura 27. Efeito das adições de sódio na corrente do par redox $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+/3+}$. (■) Na presença de potássio e (⊗) Na ausência de potássio. Condições experimentais: Solução de $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ em eletrólito TBR $4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e adições de 20 a 100 μL de sódio ($\text{NaCl } 1000 \text{ mg Kg}^{-1}$ e concentração fixa de K^+ em 4 mg Kg^{-1}).

Pelo comparativo apresentado na Figura 27, fica evidente que a presença de íons potássio interfere na determinação de íons sódio, já que na presença de potássio o sinal da corrente do cloropentaamim se manteve quase inalterada. Entretanto, a interação do potássio com o OFCTS parece não acontecer como acontece com o sódio. Se avaliarmos a Figura 26, observamos que a corrente aumenta ao contrário do que acontece na presença de íons sódio, o que pode indicar uma solubilidade da monocamada adsorvida no eletrodo para a solução na presença de K^+ .

O mecanismo do estudo de interferente parece ser complexo e necessita de maiores avaliações por outras técnicas como espectroscopia de impedância eletroquímica, que pode demonstrar melhor o que ocorre na interface. Contudo, pode-se inferir que nestas condições eletroquímicas e de modificação do eletrodo a presença de íons K^+ dificultaria a análise de sódio.

5.9. Aplicação analítica

5.9.1. Preparo da amostra de biodiesel

A maioria das amostras necessita de um pré-tratamento antes das análises, com o biodiesel não é diferente. Esse biocombustível tem alto teor de matéria orgânica que dificulta as medidas eletroquímicas. Vários são os métodos de preparo de amostra utilizados para o biodiesel, as mais comuns são digestão ácida por via úmida, emulsões, microemulsões e extração líquido-líquido.

A decomposição ou digestão por via úmida de amostras se caracteriza por utilizar ácidos com poder oxidante elevado combinados ou não. Dependendo da amostra alguns ácidos funcionam melhor que os outros.

Para o preparo das amostras de biodiesel, esse trabalho utilizou o método de digestão por via úmida com aquecimento por microondas, a programação descrita foi com base no trabalho de Almeida e Colaboradores⁶ para determinação de cálcio, onde utilizaram 4mL de HNO₃; 2 mL de peróxido de hidrogênio e 300 mg de biodiesel.

Tanto para o preparo da curva na matriz quanto para as análises de sódio as amostras passaram por um aquecimento de 90 °C, durante 10 minutos, em potência 300 mV e 5 minutos em potência 450 W.

Com a digestão ácida ocorre a oxidação completa das amostras, a matéria orgânica é praticamente toda consumida, restando ainda em solução quando a digestão foi incompleta.

A curva na matriz apresentada na figura 28, foi feita para observar a interferência na matriz na linearidade da faixa de trabalho. Nos ensaios de recuperação utilizou-se um biodiesel de soja (B100) proveniente do material certificado pelo programa interlaboratorial da ANP, e o mesmo contém um teor de sódio médio de 1,6 mg Kg⁻¹.

Figura 28. Curva na matriz do delta da corrente de pico (ΔI_p) em função da concentração de sódio. Condições Experimentais: 8,0 mL de Tampão BR (pH 1,8) + 500 μ L de solução de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ + 1,00 mL da amostra.

A curva na matriz tem coeficiente de correlação $r = 0,99$ apresentando pouca dispersão entre os pontos da curva e linearidade na faixa de trabalho estudada e sensibilidade de $7,33 \times 10^{-8}$.

5.9.2. Testes de recuperação

Testes de recuperação foram feitos, a fim de investigar a exatidão do método e foram baseados nas orientações do para validação de método analítico do INMETRO, que diz que a recuperação pode ser analisada por amostras fortificadas mesmo na presença do analito.⁵⁹

A Equação 5 é a fórmula com a qual se encontra os valores de recuperação para amostras que já contenham o analito de interesse.

$$\%R = \frac{[C]_{\text{obtida}} - [C]_{\text{amostra}}}{[C]_{\text{adicionada}}} \times 100 \quad \text{Equação 5}$$

A amostra foi fortificada com 4 mg Kg⁻¹ de sódio, valor este que está dentro da faixa de trabalho que por ser estreita optou-se por trabalhar com apenas um nível de fortificação. A amostra foi preparada de acordo com a metodologia descrita anteriormente e a extração efetuada em quintuplicata. Na Tabela 10 está inserido o percentual de recuperação obtido pelo método.

Tabela 10- Concentrações obtidas para Na⁺ (mg Kg⁻¹) no processo de recuperação.

Amostra	Valor adicionado mg Kg⁻¹	Valor encontrado mg Kg⁻¹	Valor amostra mg Kg⁻¹	Rec%
Biodiesel	4	6,02 ± 1,18	1,60	105,5

O resultado obtido com a recuperação ficou dentro do limite dos percentuais de recuperação de 70 a 120% estabelecidos pelo INMETRO, porém, estudos de reprodutibilidade ainda são necessários para ter uma ideia melhor do desempenho do sensor. ⁵⁹ Na tabela 11 estão inseridos os valores encontrados na recuperação e os parâmetros principais da validação.

Tabela 11: Valores do ensaio de recuperação e parâmetros analíticos obtidos da curva analítica de Na^+ .

Parâmetro	Valor
$x_1 (\text{mg.Kg}^{-1})$	6,62
$x_2 (\text{mg.Kg}^{-1})$	6,52
$x_3 (\text{mg.Kg}^{-1})$	6,66
$x_4 (\text{mg.Kg}^{-1})$	5,51
$x_5 (\text{mg.Kg}^{-1})$	5,30
$\bar{X}_{\text{(média)}} (\text{mg.Kg}^{-1})$	6,12
Exatidão (% recuperação média; n=5)	105%
Coeficiente de Correlação	0,998
Sensibilidade ($\mu\text{A.Kg. mg}^{-1}$)	$5,17 \times 10^{-7}$
S/Desvio Padrão	$1,02 \times 10^{-7}$
Precisão / CV (%)	1,21
LD	0,38
LQ	1,29

Foi analisada a uma amostra interlaboratorial aplicando o método proposto sem adição de sódio ao meio e a concentração encontrada foi de $4,09 \text{ mg Kg}^{-1} \pm 0,40$ de sódio. Essa amostra analisada por diferentes laboratórios e o relatório apresentou uma média para a concentração de sódio de $4,16 \text{ mg Kg}^{-1}$ e um desvio padrão médio de 1,55. Comparando os valores, o método proposto nesta tese conseguiu quantificar valores próximos de sódio em biodiesel analisado pelo método padrão baseado em espectroscopia de absorção atômica.

6- CONCLUSÃO

O método proposto para determinação de sódio utilizando como modificador octafenilciclotetrasiloxano mostrou que a ideia da inibição do sinal de corrente do íon $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+/3+}$ é válida para a determinação indireta de sódio, já que o íon do complexo sofre um decréscimo linear da corrente quando na presença de sódio, favorecendo o seu uso como íon sonda neste sistema.

Com base nos resultados teóricos pode-se observar que ocorre uma interação entre o sódio e o ligante através do átomo de oxigênio que possui pares de elétrons não compartilhados, e que a conformação da molécula do ligante na presença de sódio sugere uma ligação eletrostática na qual o sódio fica encapsulado no centro do anel formado por átomos de Si-O-Si na forma exo. A interação de ambos foi analisada experimentalmente espectrofotometria de UV-Vis que comprovou alterações significativas no espectro de absorção do ligante que é depositado no eletrodo de carbono vítreo. Ressaltando que esta interação ainda não foi descrita na literatura.

As caracterizações do OFCTS através do infravermelho, DRX e MEV, permitiram concluir a integridade do reagente utilizado, bem como, contribuir com mais informações a respeito do ligante que são muito escassas na literatura.

A digestão ácida por via úmida se mostrou um método eficiente de preparo de amostra com recuperações de 105,5% para o biodiesel.

Ainda são necessárias mais análises em relação aos demais interferentes como Ca^{2+} , Mg^{2+} e NH_4^+ , e para o K^+ um estudo mais aprofundado das interações com a monocamada adsorvida e a possibilidade de uma análise simultânea de Na^+ e K^+ .

O método voltamétrico para determinação de sódio em biodiesel com sensor modificado a base de OFCTS obteve boa linearidade, sensibilidade, exatidão e precisão e valores de LD e LQ de 0,38 e 1,29 mg Kg^{-1} . A aplicação do sensor eletroquímico em amostra real (PIB/ANP/2012) encontrou valores próximos à média estipulada pelo PIB provando, portanto, que este estudo, além de inédito em relação à determinação voltamétrica de sódio em biodiesel, mostra que é viável detectar e quantificar íons sódio com métodos mais simples quando comparado aos métodos espectroscópicos.

7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. Biodiesel: an overview. **J. Braz. Chem. Soc.** v. 16, 6b, p. 1313-1330, 2005.
- 2- SUAREZ, P.A.; MENEGHETTI, S.M.P.; MENEGHETTI, M.R. e WOLF, C.R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na óleoquímica. **Química Nova**, v. 30, 3, p. 667-676, 2007.
- 3- KAPLAN, S.; FERRAZ, F. F. e FERRAZ, M. Biocombustíveis Petrobrás: uma evolução inspirada na natureza. **Ciência Hoje**. v. 41, p. 2-7, 2007.
- 4- SANTOS, A. P. B.; PINTO, A. C. Biodiesel: Uma Alternativa de Combustível Limpo. **Química Nova na escola**. v. 31, 1, p. 58-62, 2009.
- 5- LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. da. Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos. **Quim. Nova**, v. 32, 6, p. 1596-1608, 2009.
- 6- ALMEIDA J. M.S.; DORNELLAS, R. M.; YOTSUMOTO-NETO, Sakae.; GHISI, M.; FURTADO, J.G.C.; MARQUES, E. P.; AUCÉLIO, R. Q.; MARQUES, A. L. B. A simple electroanalytical procedure for the determination of calcium in biodiesel. **Fuel**. v. 115, p. 658–665, 2014.
- 7- PETERSON, C. L.; HUSTRULID, T. Carbon cycle for rapeseed oil biodiesel fuels. **Biomass and Bioenergy**. v. 14, p. 91-101, 1998.
- 8- BRASIL. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. ANP. Resolução nº. 45, de 25.8.2014 (DOU 26.8.2014). Regulamento Técnico nº 03/ 2014. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 2014.
- 9- QUADROS, D. P, C. de; CHAVES, E. S.; SILVA, J. S. A.; TEIXEIRA, L. S. G.; CURTIUS, A. J.; PEREIRA, P. A. P. Contaminantes em Biodiesel e Controle de Qualidade. *Rev. Virtual Quim.* v. 3, 5, p. 376-384. 2011.
- 10- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). **Boletim Mensal do Biodiesel setembro/2015**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>> Acesso em 29 nov. 2015.
- 11- SILVA, J. A.. Avaliação do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel no Brasil – PNPB. *Revista de Política Agrícola*, n. 03, 2013.
- 12- MEDEIROS, E. R. C. DE; BELTRÃO, N. E. DE M.; VIEIRA, A. C. F. Produção do Biodiesel a partir da Mamona no Nordeste Brasileiro. In: ENCONTRO NACIONAL DE

- ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 30. 2010, **Anais...** São Carlos: Associação Brasileira de Engenharia de Produção, 2010. p. 2-13.
- 13-MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – A review. **Renew. Sustain. Ener. Reviews.** v. 10, 3, p. 248-268, 2006.
 - 14-GERIS, R.; SANTOS, DOS 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. **Quím. Nova**, v. 30, p. 1369-1373, 2007.
 - 15- DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAMPIN, M. A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria; **Quim. Nova**, v. 32, 3, p. 76-792, 2009.
 - 16-CASTILHO, M. de S.; STRADIOTTO, N. R. Determination of potassium ions in biodiesel using a nickel (II) hexacyanoferrate-modified electrode. **Talanta**, v. 74, p. 1630-1634, 2008.
 - 17-HUANG, H. L.; WANG, L. Z.; MA, C. S.; ZHANG, X. L.; LIU, C. X. Simultaneous determination of sodium (I) and potassium (I) by adsorption voltammetry, **Chem.Letters**, v. 3, p. 227-228, 1997.
 - 18-ZEZZA TRC, PAIM LL, STRADIOTTO NR. Determination of Mg (II) in biodiesel by adsorptive stripping voltammetry at a mercury film electrode in the presence of sodium thiopentone. **Int J Electrochem Sci**, v. 8, p. 658–69, 2013.
 - 19-LIN, W. O.; BRITO NETO, J. T. X. de. Agentes complexantes: podante, coronante e criptante classificação e nomenclatura. **Quim. Nova**, v. 21, 5, p. 630-634, 1998.
 - 20-FLINK, S.; BOUKAMP, B. A.; Van den BERG, A.; Van VEGGEL; F. C. J. M.; REINHOUDT, D. N., Electrochemical detection of electrochemically inactive cations by SAM. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 120, p. 4652-4657, 1998.
 - 21-MORITA, K.; YAMAGUCHI, A.; TERAMAE N. J. Electrochemical modification of benzo-15-crown-5 ether on a glassy carbon electrode for alkali metal cation recognition. **Electroanal. Chem.** v. 563, p. 249-255, 2004.
 - 22-HAIDUC, I.; EDELMANN, F. T. **Supramolecular Organometallic Chemistry**. Weinheim; New York; Chichester; Brisbane; Singapore; Toronto; Wiley-VCH, 1999. 29-70 p.
 - 23-PROGRAMA NACIONAL DE PRODUÇÃO E USO DO BIODIESEL (PNPB). Disponível em <<http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel>>. Acesso em: 05 dez. 2014.

- 24-CALAND, Lilia Basilio de. **Desenvolvimento de métodos alternativos para a determinação dos íons metálicos sódio, potássio, cálcio e magnésio em amostras de biodiesel**. 2011. 151 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química de Campinas, Universidade de Campinas, Campinas, 2011.
- 25-JESUS, A. DE.; SILVA, M. M.; VALE, M. G. R. The use of microemulsion for determination of sodium and potassium in biodiesel by flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**. v. 74, p. 1378-1384, 2008.
- 26-LYRA, F. H.; CARNEIRO, M. T. W. D.; BRANDÃO, G. P.; PESSOA, H. M.; CASTRO, E. V. de, Determination of Na, K, Ca and Mg in biodiesel samples by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) using microemulsion as sample preparation. **Microchemical Journal**, v. 96, p. 180–185, 2010.
- 27-OLIVEIRA, DE A. P.; VILLA, R. D.; ANTUNES, K. C. P.; MAGALHÃES, A. de; SILVA, E. C. Determination of sodium in biodiesel by flame atomic emission spectrometry using dry decomposition for the sample preparation. **Fuel**, v. 88, p. 764–766, 2009.
- 28-EDLUND, M.; VISSER, H.; HEITLAND, P. Analysis of biodiesel by argon-oxygen mixedgas inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **J. Anal. Atom.Spectrometry**, v. 17, p. 232-235, 2002.
- 29-SANTOS, E. J. dos; HERRMANN, A. B.; CHAVES, E. S.; VECHIATTO, W. W. D.; SCHOEMBERGER, A. C.; FRESCURA, V. L. A.; CURTIS, A. J. Simultaneous determination of Ca, P, Mg, K e Na in biodiesel by axial view inductively coupled plasma optical emission spectrometry with internal standardization after multivariate optimization. **J. Anal. Atom. Spectrometry** v. 22, p. 1300-1303, 2007.
- 30-SOUZA, R. M. de; LEOCÁDIO, L. G.; SILVEIRA, C. L. P. da, ICP-OES Simultaneous Determination of Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, and P in Biodiesel by Axial and Radial Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry. **Anal. Letters**, v. 41, p. 1615–1622, 2008.
- 31-AMAI, R.S.; GARCIA, E.E.; MONTEIRO, M.R.; NOGUEIRA, A.R.A.; NÓBREGA, J.A. Direct analysis of biodiesel microemulsions using an inductively coupled plasma mass spectrometry. **Microchem. Journal**, v. 96, p. 146–150, 2010.
- 32-WOODS, G. D.; FRYER, F. I. Direct elemental analysis of biodiesel by inductively coupled plasma–mass spectrometry. **Anal. Bioanal. Chem.** v. 389, p. 753-761, 2007.
- 33-CHAVES, E. S.; SAINT'PIERRE, T. D.; SANTOS, DOS E. J.; TORMEN, L.; BASCUÑAN, V. A. F.; CURTIUS, A. J. Determination of Na and K in Biodiesel by Flame Atomic Spectrometry and Microemulsion Sample Preparation. **J. Braz Chem. Soc.** 19, p. 856-861, 2008.
- 34-IQBAL J.; CARNEY W. A.; LACAZE S.; THEEGALA C. S. Metals Determination in Biodiesel (B100) by ICP-OES with Microwave Assisted Acid Digestion. **The Open Anal. Chem. Journal**, v. 4, p. 18-26, 2010.

- 35-KORN, M. G. A.; SANTOS, D. C. M. B.; GUIDA, M. A. B.; BARBOSA, I. S.; PASSOS, M. L. C.; SARAIVA M. L. M. F. S.; LIMA, J. L. F. C., Evaluation of Digestion Procedures for Simultaneous Determination of Ca, P, Mg, K and Na in Biodiesel by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 21, 12, p. 2278, 2010.
- 36-JESUS, A.; ZMOZINSKI, A. V.; BARBARÁ, J. A.; VALE, M. G. R.; SILVA, M. M. Determination of calcium and magnesium in biodiesel by flame atomic absorption spectrometry using microemulsions as sample preparation. **Energy Fuels**. v. 24, 3 p. 2109-2112, 2010.
- 37-NOGUEIRA T., DO LAGO C. L., Determination of Ca, K, Mg, Na, sulfate, phosphate, formate, acetate, propionate, and glycerol in biodiesel by capillary electrophoresis with capacitively coupled contactless conductivity detection **Microchem. Journal**. v. 99, p. 267–272, 2011.
- 38-PIOVEZAN, M.; COSTA, A. C. O.; JAGER, A. V; OLIVEIRA, M. A. L. DE; MICKE, G. A., Development of a fast capillary electrophoresis method to determine inorganic cations in biodiesel samples. **Anal. Chim. Acta**, v. 673, p. 200–205, 2010.
- 39-CALAND, L. B.; SILVEIRA, E. L. C.; TUBINO, M. Determination of sodium, potassium, calcium and magnesium cations in biodiesel by ion chromatography. **Anal. Chim. Acta**, v. 718, p. 116-120, 2012.
- 40-MAGALHÃES, M. R. L. DE; BARROS, A. I.; OLIVEIRA, A. P. DE; SILVA, A. DOS S. DA; VILLA, R. D. Dissolution in Ethanol as a Sample Preparation Procedure for Determination of Metals in Biodiesel by FAAS. **Curr. Anal.Chem.** v. 10, p. 166-171, 2014.
- 41-LOWINSON D. E.; BERTOTTI. M. Sensores eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos. **Quim. Nova**, v. 29, 6, p. 1318-1325, 2006.
- 42-PEREIRA, A; SANTOS, A. S.; KUBOTA, L. T. Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas. **Quim. Nova**, v. 25, 6, 2002.
- 43-LANE, R. F. AND HUBBARD, A. T. Electrochemistry of chemisorbed molecules. Reactants connected to electrodes through olefinic substituents. **J. Physical Chem.**v. 77, p. 11, 1973.
- 44-ECONOMOU, A. AND FIELDEN P. R. Mercury film electrodes: developments, trends and potentialities for electroanalysis. *Analyst*, v. 128, p. 205 – 212, 2003.
- 45-SOUZA, M. D. F. B. Eletrodos quimicamente modificados aplicados a eletroanálise: Uma breve abordagem. **Quim. Nova**. v. 20, 2, p. 191, 1997.

- 46-STADNIKA A., CALDASB E. M., GALLIA, A., ANAISSI, F. J. Eletrodo Modificado com [CoO(OH)] Coloidal Aplicado na Detecção de Ácido Oxálico. **Orbital: The Electronic J.Chem.** v. 7, 2, p 122-130, 2015.
- 47-MOSES, P. R., WIER, L., MURRAY, R. W. Chemically modified tin oxide electrodes. **Anal. Chem.** v. 47, 12, p 1882, 1975.
- 48-BARSAN, M. M., PINTO, E. M., FLORESCU, M., BRETT, C. M. A. Development and characterization of a new conducting carbon electrode. **Anal. Chim. Acta.** v. 635, 1, p 71, 2009.
- 49-CHEN, J., LIAN, H., SUN, X., LIU, B. Development of a chitosan molecularly imprinted electrochemical sensor for trichlorophen determination. **Inter. J. Environ. Anal. Chem.** v. 92, 9, p.1046-1058, 2012.
- 50-SACILOTO, T. R., CERVINI, P. AND CAVALHEIRO, E. T. G. New screen-printed electrode based on graphite and polyurethane composite for the determination of acetaminophen. **Analytical Letters.** v. 46, p. 312-322, 2013.
- 51-KHALED, E., HASSAN, H. N. A., HABIB, I. H. I., METELKA, R. Chitosan modified screen-printed carbon electrode for sensitive analysis of heavy metals. **Int. J. Electrochem. Sci.** v. 5, p. 158-167, 2010.
- 52-ZHOU, X. C.; WANG, L. R.; ZENG, Y.; LU, G. H.; ZHEN, P. Determination of magnesium in foods by single-sweep polarography. **J. of AOAC International** v. 89, 3, p. 782-785, 2006.
- 53-SEDENHO, G. C.; PAIM, L. L.; STRADIOTTO, N. R., Simple and direct potentiometric determination of potassium ions in biodiesel microemulsions at a glassy carbon electrode modified with nickel(II) hexacyanoferrate nanoparticles. **Anal. Methods**, 5, 4145, 2013.
- 54-ANG, J. Q.; LI, S. F. Y. Novel sensor for simultaneous determination of K⁺ and Na⁺ using Prussian blue pencil graphite electrode. **Sensors and Actuators B.** v. 173, p. 914– 918, 2012.
- 55-IZATT, R. M.; CHRISTENSEN, J. J. **Progress in macrocyclic chemistry.** New York: John Wiley e Sons, 1981, v. 2, p. 43-84.
- 56-HOSSAIN, M. A., HURSTHOUSE, M. B., MALIK, K. M. A. Octaphenylcyclotetrasiloxane: The form monoclinic. **Acta Crystallogr. Sect. B Strut. Sci.**, v. 35, p 522-524, 1979.
- 57-TAVERNIERS, I., LOOSE, M. D., BOCKSTAELE, E. V. Trends in quality in the analytical laboratory, II. Analytical method validation and quality assurance. Trends in **Anal.I Chem.**, v. 23, 8, p. 535-550, 2004.

- 58-BRITO, N. M., AMARANTE JUNIOR; O. P., POLESE, L., RIBEIRO, M. L. Validação de métodos analíticos: Estratégia e Discussão. **Pesticidas: R.Ecotoxicol.e Meio Ambiente**, 13, 129-146, 2003.
- 59- INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (INMETRO), **DOQ-CGCRE-008**: Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos, São Paulo, 2003.
- 60-BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods, fundamentals and applications**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 2001. p. 850
- 61-BRETT, A. M. O.; BRETT C. M. A. **Eletroquímica: princípios, métodos e aplicações**. Coimbra: Livraria Almeida, 1993. p. 444
- 62-RODRIGUES, A. D. G., AND GALZERANI, J. C., Espectroscopia de infravermelho, raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementares. **Rev, Brasileira de Ensino de Física**, v. 34, n. 4, p. 4309, 2012.
- 63-ANDERSON, D. R.,. **Analysis of Silicones**. New York:Wiley-Interscience, 1974.
- 64-VESSECCHI R.; GALEMBECK, S. E.; LOPES, N. P.; NASCIMENTO, P. G. B. D.; CROTTI, A. E. M. Aplicação da química quântica computacional no estudo de processos químicos envolvidos em espectrometria de massas. **Quím. Nova**, v. 31, 4, p. 840-853, 2008.
- 65-FLINK S.; Van VEGGEL; F. C. J. M.; REINHOUDT, D. N. Recognition of Cations by Self-Assembled Monolayers of Crown Ethers. **J. Phys. Chem. B**, 103, 1999.
- 66-SLUYTERS-REHBACH, M, SLUYTERS, J. H. Electroanalytical Chemistry, Bard, A. J., New York: Marcel Dekker, 1970, v. 4
- 67-LI, J.; BAO, D.; HONG, X.; LI, D.; LI, J.; BAI, Y.; LI, T. Luminescent CdTe quantum dots and nanorods as metal ion probes. **Colloids and Surfaces A**. v. 257, p. 267–271, 2005.
- 68- RAO HIDRATADO SÓDIO. Acesso em 18/03/2016 em http://www.electrobionics.org/ionic_radii.pdf
- 69-ATIKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química**: questionando a vida moderna e o meio ambiente. Porto Alegre: Bookman, 2001. 542 p.