

## Determinação de Metais Pesados em Biodiesel utilizando eletrodo de Au com eletrodeposição de filme de Bi.

Fernando C. M. de Oliveira\* (PG), Thiago Nogueira (PG), José Vinicius Martins (IC), Daniel S. Fonseca (IC), Claudimir L. do Lago (PQ), Ivano G. R. Gutz (PQ), Lúcio Angnes (PQ).

Instituto de Química – Universidade de São Paulo – CP 26077 - CEP 05513-970 - São Paulo - SP. caracol@iq.usp.br

Palavras Chave: Biodiesel, biomassa, metais pesados, eletrodos de bismuto, eletroanálise.

### Introdução

Em diversos países, os combustíveis de fontes renováveis, como os óleos animais e vegetais têm sido utilizados como alternativa ao Petro-Diesel. No entanto, a utilização direta destes óleos é inviável, tornando necessária uma etapa de transesterificação. O resultado dessa reação é a formação de ésteres graxos contendo grande quantidade de cadeias carbônicas oleofínicas.

De um modo geral, estes bio-combustíveis (Biodiesel) produzem uma menor quantidade de poluentes emitidos na atmosfera. Metais de transição, como Pb e Cd, catalisam a oxidação de ligações C=C presentes em moléculas de ácidos graxos, mesmo estando presentes em pequenas concentrações<sup>1</sup>. Justifica-se, pois, a determinação da concentração destes metais no biodiesel e, no presente trabalho, se propõe método analítico baseado na voltametria de redissolução anódica, utilizando eletrodos de Au modificados com filme de Bi. Optou-se pela pré-concentração por redução dos íons dos analitos ao metal simultaneamente à deposição do filme de Bi sobre o Au, sob forma de liga metálica<sup>2</sup>. Durante o voltamograma em sentido positivo do potencial, são registrados os picos de corrente de re-oxidação dos analitos.

### Resultados e Discussão

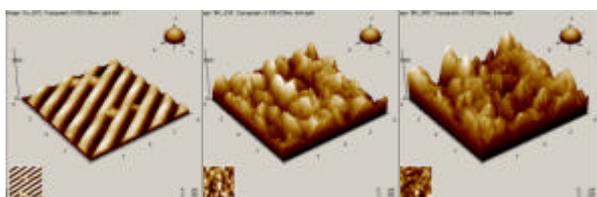


FIGURA 1. Microscopia de Força atômica realizada sobre superfícies de eletrodos de Au feitos a partir de CD-R: a) sem e b) com filme de Bi formado durante 180 e c) 300 s.

A figura 1 apresenta as topografias das superfícies dos eletrodos de Au antes e após a formação do filme de Bi, por redução de seus íons em potencial negativo por 3 e 5 min. Além do crescimento de espessura, ocorre aumento da rugosidade com o tempo e, conseqüentemente, da área efetiva, favorecendo a intensidade do sinal dos analitos e a sensibilidade do método.

A Figura 2 apresenta os voltamogramas obtidos variando o tempo de pré-concentração empregando uma amostra de biodiesel após extração realizada de forma similar à estabelecida para óleos lubrificantes<sup>3</sup>, utilizando um banho de ultra-som (20 KHz) disponível na maioria dos laboratórios de pesquisas.

FIGURA 2. Voltamogramas de soluções tampão NaAc/HAc 0,1 M pH 4,5 contendo 1:10 de amostra após tratamento com solução extratora de HCl/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> conc. em diferentes intervalos de tempo de pré-concentração. Condições: E<sub>pc</sub> = - 0.9 V, [Bi<sup>3+</sup>] = 1,0x10<sup>-7</sup> M.

Foram realizados testes de recuperação do branco e com isso foram determinados os limites de detecção da técnica (S/N = 3) que foram de 1,9x10<sup>-9</sup> e 1,6x10<sup>-9</sup> M (0,32 e 0,34 µg L<sup>-1</sup>) para Cd e Pb, respectivamente.

### Conclusões

O emprego da voltametria de redissolução anódica através da formação de filmes de Bi sobre eletrodos semi-descartáveis, como os de Au feitos a partir de CD-R tem-se apresentado como método muito sensível a identificação de metais, como Cd e Pb em baixas concentrações. Isto é importante, pois tais espécies apresentam toxicidade, mesmo presente em nível de traços. A alta sensibilidade e seletividade proporcionada pela técnica associada com processos de extração por ultra-som possibilitaram a determinação destes metais em amostras de biodiesel com baixos tempos de análise. Adicionalmente, deve ser destacada a vantagem na utilização de eletrodos de Bi frente ao eletrodo de Hg do ponto de vista da baixa toxicidade deste metal.

### Agradecimentos

CNPq, FAPESP e CAPES

<sup>1</sup> Woods, G. D.; Fryer, F. I. *J. C. Anal Bioanal Chem* **2007**, 389,753.

<sup>2</sup> Barek, J.; Zima, J.; *Electroanalysis* **2003**, 108, 467.

<sup>3</sup> Munoz, R. A. A.; Oliveira, P.V.; Angnes, L.; *Talanta* **2006**, 68(3) 850.