

Livia Schaumlöffel (IC), Clarisse M. S. Piatnicki (Orientadora)

Laboratório de Eletroquímica, Instituto de Química – UFRGS, Porto Alegre - RS – Brasil

## INTRODUÇÃO

O biodiesel (100 % alquil ésteres de ácidos graxos, B100) [1,2] obtido de acordo com a Figura 1, pode conter resíduos de glicerina, ácidos graxos livres, álcool e catalisador [3-5], os quais podem acelerar sua degradação durante a estocagem [1,6]. Entre a produção, distribuição e consumo final do B100, além de aditivos para garantir a qualidade do produto pode haver incorporação de metais.

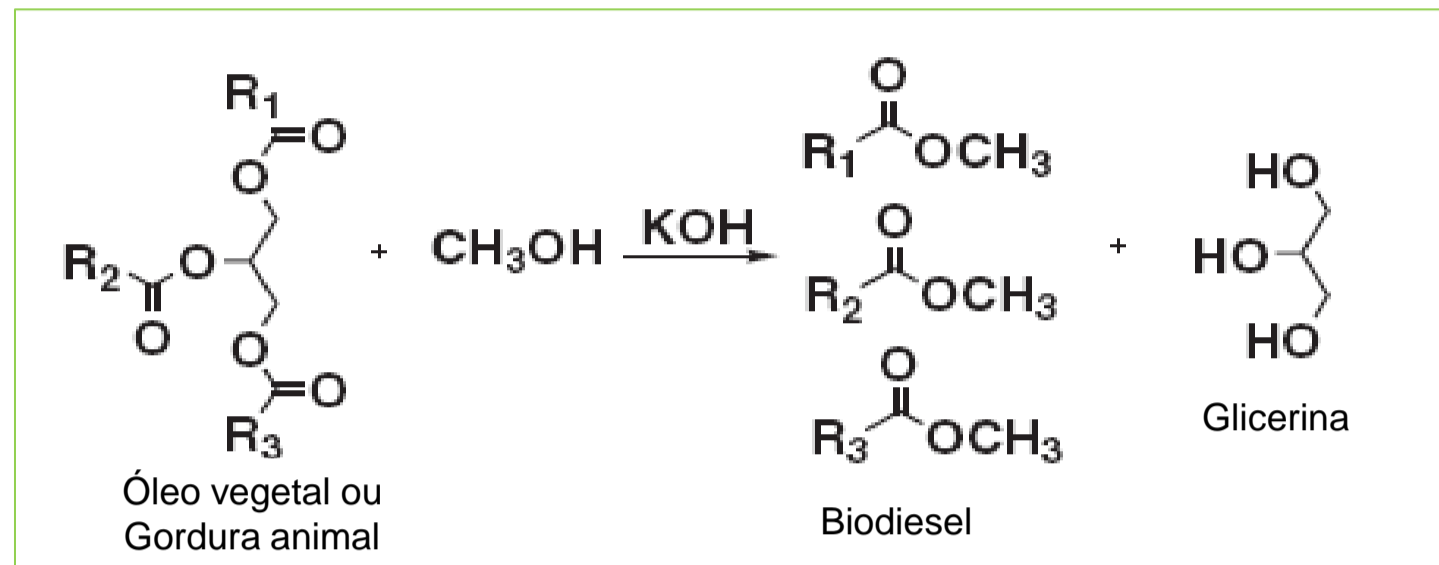


Figura 1. Representação esquemática da reação de transesterificação.

Para o controle de qualidade do B100, o preparo de amostras na forma de microemulsão de água em óleo (ME a/o) (ver Figura 2), constitui uma alternativa promissora [7-10] para o emprego de técnicas eletroanalíticas diretas, já que o B100 puro possui elevada viscosidade, baixa condutividade e, por consequência, alta resistência elétrica. Neste contexto, a utilização de MEs possibilita, além da aplicação de técnicas eletroanalíticas, a auto-extração de contaminantes presentes no B100, tanto orgânicos como inorgânicos.

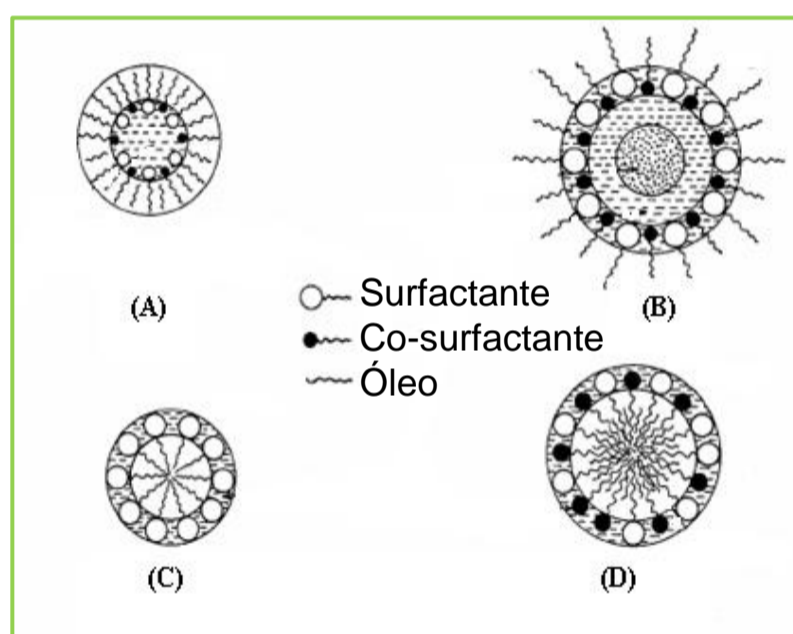


Figura 2. Representação esquemática: (A) Micela reversa, (B) ME a/o, (C) Micela normal (D) ME o/a.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

12,6 % de SDS  
50,4 % de PENTANOL  
agitação mecânica 5 min  
9 % de ÁGUA  
28 % B100 de SOJA  
agitação mecânica 5 min  
ME a/o

### Caracterização ME a/o:

- Raio geométrico (Rg) - SAXS
- Condutividade elétrica ( $\kappa$ )
- Viscosidade dinâmica ( $\eta$ )

### Medidas Voltamétricas:

- (1) Voltametria potenciodinâmica
- (2) Voltametria de pulso diferencial

- Gaiola de Faraday
- Potenciostato:  $\mu$ AUTOLAB FRA2-TYPE III
- Eletrodo trabalho: uma de Pt (10  $\mu$ m de diâmetro)
- Contra eletrodo: fita de Pt

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 mostra a composição da ME, bem como valores da sua condutividade elétrica e viscosidade dinâmica. Observa-se que a preparação de B100 na forma de ME a/o apresenta um sistema com significativo valor de condutividade, indicando assim a possibilidade de medições eletroquímicas.

Tabela 1. Composição (m/m) %,  $\kappa$  e  $\eta$  de ME a/o de B100.

Água %	B100 %	Pseudo-fase (SDS:Pentanol, 1:4) %	$\kappa$ ( $\mu$ S cm <sup>-1</sup> )	$\eta$ (cP)
9,0	28,0	63,0	132 $\pm$ 3	6.04 $\pm$ 0,02

Assumindo que as gotículas são esféricas e monodispersas [12] na ME a/o, o Rg foi calculado como sendo a metade de  $d$ , correspondendo ao valor máximo da intensidade  $q^*$  (ver Figura 3).

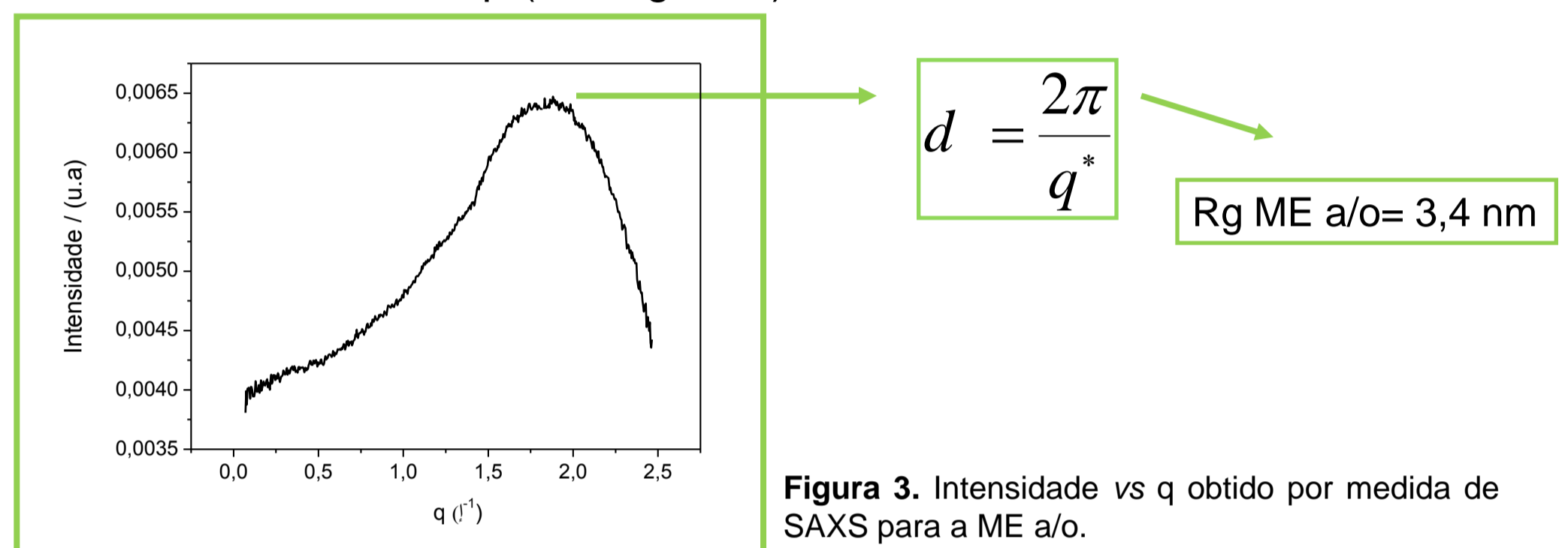


Figura 3. Intensidade vs  $q$  obtido por medida de SAXS para a ME a/o.

A janela eletroquímica para a ME a/o (ver Figura 4) oferece uma ampla faixa de potencial (0,000 a 1,500 V) para detectar analitos que oxidam em potenciais menos positivos que os componentes da ME a/o.

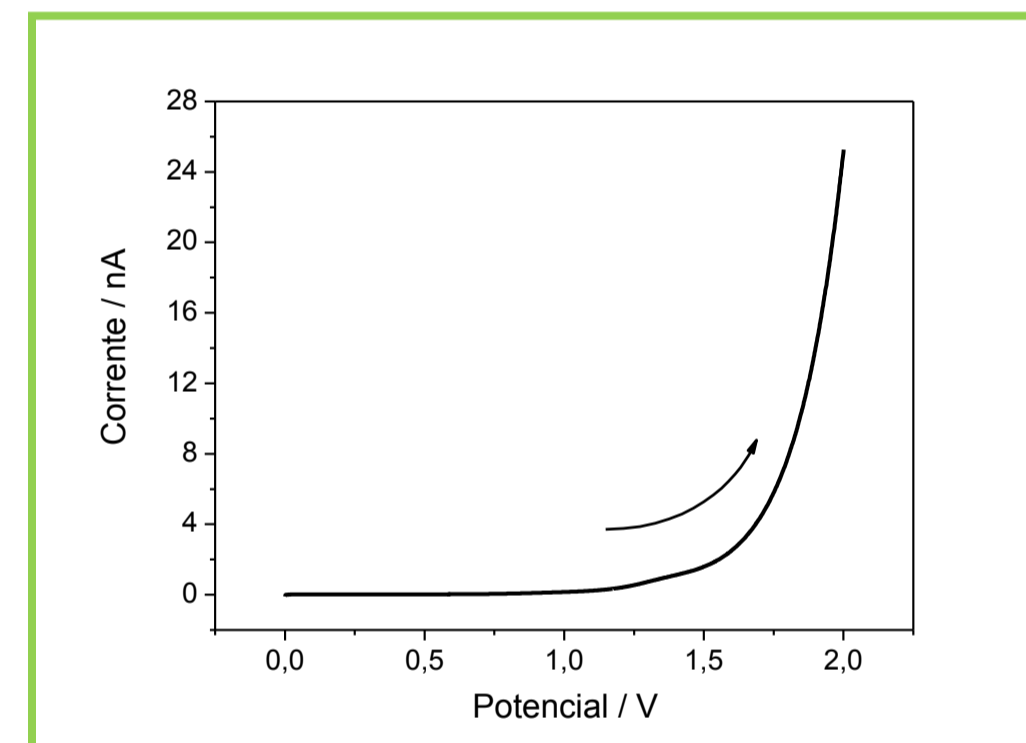


Figura 4. Voltametria potenciodinâmica para ME a/o de 0,000 V a 2,000 V a 1 mV s<sup>-1</sup>.

Na ME a/o a oxidação do ferroceno (Fc) apresentou um potencial de meia-onda em torno de 0,200 V, e um aumento no valor da corrente proporcional ao aumento da concentração de Fc (ver Figuras 5 e 6, respectivamente). Observa-se ainda na Figura 6 que utilizando como eletrodo de referência Ag/AgCl os picos (curva e) apresentam um deslocamento de aproximadamente 0,200 V com relação a medida com o quase referência de Pt (curva d).

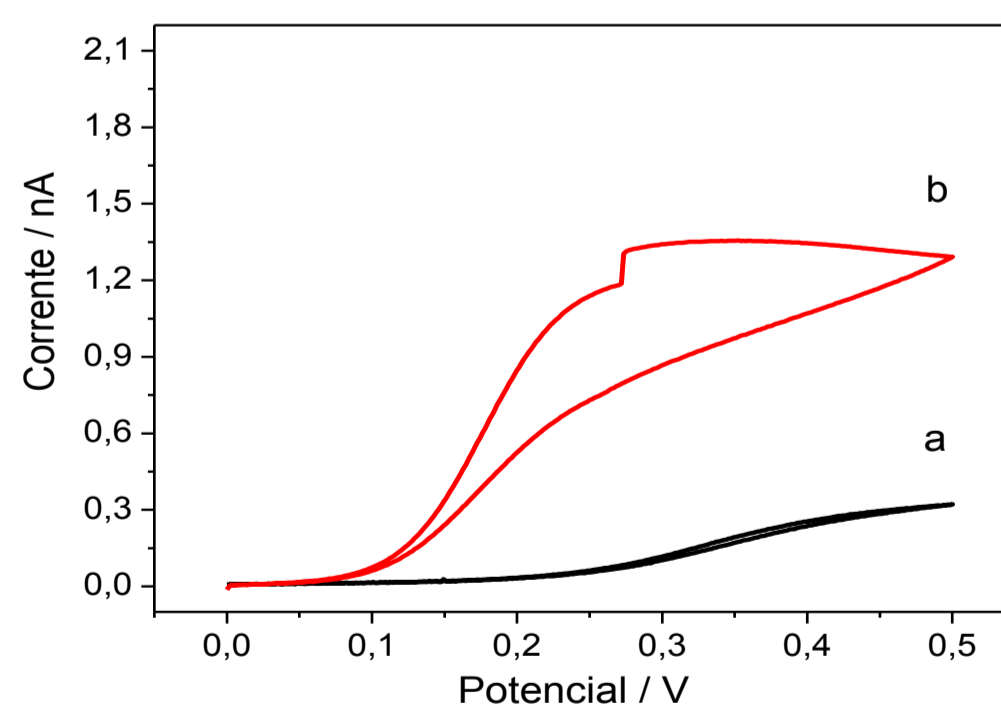


Figura 5. Voltametria potenciodinâmica a 1 mV s<sup>-1</sup> de 0,000 a 0,005 V, varredura direta e inversa para ME a/o. Em (a) sem Fc e (b) 2.3 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> de Fc.

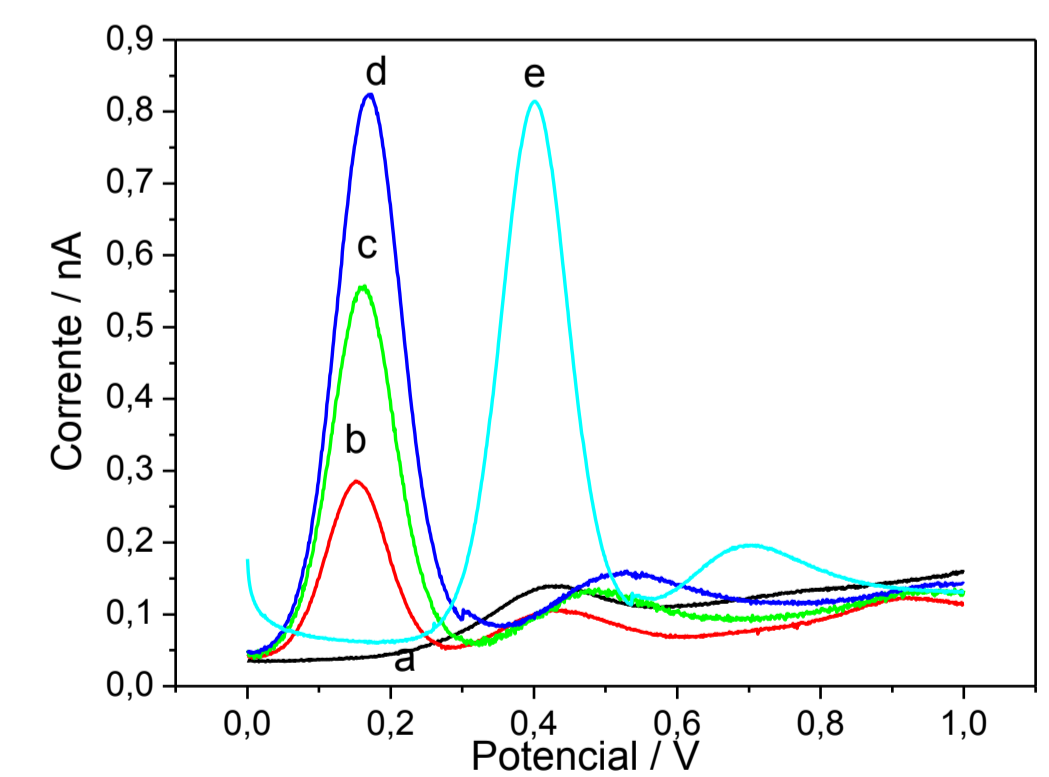


Figura 6. VPD a 5 mV s<sup>-1</sup> e amplitude de 10 mV para ME a/o utilizando Pt como pseudo referência: (a) sem Fc, (b) 8,4 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> de Fc (c) 1,5 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> de Fc, (d) 2,4 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> de Fc e utilizando como eletrodo de referência Ag/AgCl, (e) 2,4 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> de Fc.

## CONCLUSÕES

A ME a/o estudada possibilita a extração e quantificação de espécies no B100 através de medidas voltamétricas para o controle de qualidade desse biocombustível.

## AGRADECIMENTOS



## REFERÊNCIAS

1. Ferrari, R. A.; Oliveira, V. S.; Scabio, A. Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. *Quim. Nova*, 28(1) (2005) 19-23.
2. Encinar, J. M.; González, J. F.; Rodríguez, J. J.; Tejedor, A. Biodiesel Fuels from Vegetable Oils: Transesterification of Cynara cardunculus L. Oils with Ethanol. *Energy Fuels*, 16 (2002) 443-450.
3. Mota, C. J. A.; Silva, G. X. A.; Gonçalves, V. L. C. Glicerolquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. *Quim. Nova*, 32(3) (2009) 639-648.
4. Mushrush, G. W.; Mose, D. G.; Wray, C. L. Biofuels as a Means of Improving the Quality of Petroleum Middle Distillate Fuels. *Energy Sources*, 23 (2001) 649-655.
5. Mushrush, G. W.; Beal, E. J.; Hughes, J. M.; Wynne, J. H.; Sakran, J. V.; Hardy, D. R. Biodiesel fuels: use of soy oil as a blending stock for middle distillate petroleum fuels. *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 3945-3948.
6. Meyer, S. A.; Morgenstern, M. A. Small scale biodiesel production: a laboratory experience for general chemistry and environmental science students. *Chem. Educ.* 10 (2005) 1-3.
7. Romero, J. S. E.; Simó-Alfonso, E. F. S.; Alvarez-Cosque, M. G. G.; Ramos-Ramos, G. R. Determination of aniline in vegetable oils by diazotization and coupling in a microemulsion medium. *Anal. Chim. Acta*, 235 (1990) 317-322.
8. Shwager, M. J.; Schönacker, R. Microemulsions in Technical Processes. *Chem. Rev.* 95 (1995) 849-864.
9. Gullon, J. S.; Montiel, V. R.; Clavilier, A. Electrochemical characterisation of platinum/palladium nanoparticles prepared in a water-in-oil microemulsion. *J. Electroanal. Chem.*, 554-555 (2003), 273-284.
10. Mendonça, C. R. B.; Silva, Y. P.; Böckel, W. J.; Simó-Alfonso, E. F.; Ramis-Ramos, Guillermo; Piatnicki, C. M. S.; Bica, C. I. D. Role of the co-surfactant nature in soybean w/o microemulsions. *J. Colloid Interface Sci.* 337 (2009) 579-585.
11. Moulík, S. P.; Paul, B. K. Structure, dynamics and transport properties of microemulsions. *Adv. Colloid Interface Sci.* 78 (1998) 99-195.
12. Glatter, O.; Kratoch, O. *Small Angle X-Ray Scattering*. Academic Press, New York, 1982.

