

## **MÉTODO VOLTAMÉTRICO PARA DETERMINAÇÃO DE COBRE EM BIODIESEL APÓS EXTRAÇÃO EM BANHO DE ULTRASSOM**

MARINA ARMINDA NOGUEIRA AUDI MONTEIRO<sup>1</sup>, RODRIGO ALEJANDRO ABARZA MUÑOZ<sup>1\*</sup>

### **RESUMO**

A presença de metais-traço em combustíveis, de maneira geral, pode reduzir o desempenho dos motores e contribuir para contaminação ambiental. O cobre, mesmo em baixíssimas concentrações, atua como catalisador na oxidação de hidrocarbonetos em gasolina, e da mesma forma, contribui para a oxidação do biodiesel. Levando em consideração que o biodiesel é mais susceptível à oxidação do que outros combustíveis, o monitoramento deste metal é de extrema importância para obter informações adicionais em relação ao tempo de vida do biocombustível. A introdução de metais como o cobre pode ocorrer durante o armazenamento do biodiesel em tanques ou containers.

Este trabalho apresenta um método eletroanalítico de determinação de cobre em biodiesel após extração do metal para a fase aquosa auxiliada por banho de ultrassom. A extração por ultrassom é um método brando, pois pode ser realizada a temperatura e pressão ambiente e de operação simples, favorecendo condições mais seguras para o analista. A voltametria de onda-quadrada utilizando eletrodo de filme mercúrio foi aplicada para a determinação de cobre na fase aquosa.

**PALAVRAS-CHAVE:** ultrassom, extração, biodiesel, cobre, voltametria de onda quadrada.

<sup>1</sup>Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Av. João Naves de Ávila 2121, Bloco 1D, Uberlândia-MG, CEP: 38.400-902.

\*raamunoz@iqfu.ufu.br

## **ABSTRACT**

The presence of trace metal in fuels generally can reduce the performance of engines and contribute to environmental pollution. Copper, even at very low concentrations, acts as catalyst for the oxidation of hydrocarbons in gasoline, and in the same way, contributes to the oxidation of biodiesel. Taking into account that biodiesel is more susceptible to oxidation than other fuels; the monitoring of this metal is of capital importance in order to obtain additional information related to the lifetime of this biofuel. The introduction of metals such as copper can occur during the storage of biodiesel in tanks or containers.

This work presents an electroanalytical method for the determination of copper in biodiesel after the ultrasound-assisted extraction of the metal for the aqueous phase. The ultrasound extraction is a simple method since it can be performed at room temperature and pressure and is safer for the analyst. Square-wave voltammetry using a mercury-film modified-electrode was applied for the determination of copper in the aqueous phase.

**KEYWORDS:** ultrasound, extraction, biodiesel, copper, square-wave voltammetry.

## INTRODUÇÃO

A crise do petróleo que se instaurou nas últimas décadas, aliada ao aumento da demanda por combustíveis e à crescente preocupação com o meio ambiente, preconizou a busca por fontes alternativas de energia no Brasil e no mundo [1,2]. As pesquisas têm se concentrado no desenvolvimento de novos insumos básicos, de caráter renovável, para a produção de combustíveis que possam substituir os derivados de petróleo, o que coloca a biomassa em um papel de destaque, em razão da sua natureza renovável, ampla disponibilidade, biodegradabilidade e baixo custo [3].

A utilização de óleos vegetais no Brasil tem um futuro promissor, uma vez que o Brasil é um dos maiores produtores mundiais de soja e possui grandes perspectivas para produção de outras sementes. Entre as várias oleaginosas que se têm conhecimento da literatura, as que apresentam um alto teor de óleo na semente são favoráveis à produção de biodiesel. Dentre estas, pode-se destacar as sementes oleaginosas de soja, amendoim, girassol, babaçu, milho, canola, mamona e algodão [4].

O biodiesel quimicamente é uma mistura de ésteres mono-alquílicos de ácidos graxos [5]. O processo mais empregado para sua produção é a transesterificação, que consiste na reação de um triglicerídeo com um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador ácido ou básico. Como resultado, obtêm-se ésteres de ácidos graxos metílicos ou etílicos (biodiesel) e glicerina [6].

A manutenção da qualidade do biodiesel necessária para difundir seu uso como combustível alternativo dependerá do desenvolvimento de tecnologias que aumentem sua resistência à oxidação durante longos tempos de estocagem. Alguns fatores conhecidos por afetar a autooxidação de derivados de gordura incluem a presença ou ausência de ar, temperatura, luz, presença de antioxidantes, pró-oxidantes, como hidroperóxidos, e presença de metais catalíticos. Muitas tentativas para aumentar a relativa resistência à oxidação de derivados de gordura têm apresentado aplicação para o biodiesel [7]. O processo oxidativo promove alterações das propriedades físicas do biodiesel, tais como aumento da viscosidade, resultando na formação de gomas e sedimentos que obstruem filtros de combustível e sistemas de injeção, e a corrosão de componentes do motor do combustível [8].

Métodos eletroquímicos de análise, em especial a análise por redissolução, apresentam elevada sensibilidade e seletividade e, portanto, são empregados para a análise de elementos-traço [9]. A análise por redissolução envolve uma etapa de pré-concentração, em que o analito é eletrodepositado na superfície do eletrodo de trabalho, e uma segunda etapa em que o

analito é redissolvido ou “expulso” do eletrodo, sendo registrado um sinal correspondente ao analito. Há basicamente dois tipos de métodos de análise por redissolução: a análise por redissolução voltamétrica e a potenciométrica [9]. Os métodos potenciométricos são baseados nas medidas do potencial das células eletroquímicas na ausência de correntes apreciáveis [10]. Na potenciometria de redissolução, as espécies são redissolvidas quimicamente, por ação de um agente oxidante químico em solução, ou pela aplicação de uma corrente de redissolução constante. A concentração do analito na solução-amostra, nestes casos, é proporcional ao tempo de redissolução [11]. Na voltametria de redissolução, as espécies são redissolvidas durante a varredura constante de potencial (anódica ou catódica). Quando o potencial (de oxidação ou redução) é alcançado, as espécies são redissolvidas do eletrodo e como resultado um pico de corrente é gerado (de oxidação ou de redução). Neste caso, a concentração do analito em solução é proporcional à corrente [9]. O processo de varredura de potencial pode ser linear (rampa linear de potencial em função do tempo), denominando-se voltametria linear. No entanto, formas de varredura de potencial em que a corrente capacitiva é minimizada ao máximo, de tal forma que a corrente faradaica (processo redox) é medida livre da corrente capacitiva (carregamento do eletrodo, corrente de fundo), foram desenvolvidos com intuito de tornar os métodos voltamétricos mais sensíveis. Dentro deste contexto, destacam-se os modos de varredura voltamétricos de pulso normal, pulso diferencial e onda-quadrada [9].

Métodos analíticos para a determinação de metais em combustíveis (amostras oleosas) geralmente requerem uma etapa de preparo de amostra, com intuito de liberar o metal da matriz orgânica e eventualmente decompor a matéria orgânica que pode interferir no sistema de detecção [12,13]. Métodos tradicionais de decomposição de amostra empregando mistura de ácidos concentrados e oxidantes em chapa quente são morosos, levando horas. O emprego do forno de microondas na decomposição de amostras traz vantagens como acelerar o processo de digestão (de horas para minutos), além de aumentar a segurança para o analista [14].

Alternativamente, o uso da energia ultrassônica para o preparo de amostras vem se destacando, sobretudo para extrações, devido à simplicidade de operação, condições mais seguras para o analista (métodos de extração a temperatura e pressão ambiente), redução de ácidos e oxidantes e menores perdas de elementos voláteis [15,16]. Dentre os dispositivos existentes para propagação da irradiação do ultrassom, a sonda e o banho de ultrassom foram utilizados para o preparo de amostra. Apesar da baixa potência do banho de ultrassom, há um grande número de aplicações para este dispositivo visando ao tratamento de amostras de solos

e sedimentos [17,18], biológicas [19,20], alimentícias [21,22] e de óleos derivados de petróleo [23].

O objetivo deste trabalho é estudar a viabilidade do uso de banho de ultrassom para a extração de cobre de amostras de biodiesel e aplicar metodologias analíticas aplicadas à determinação do metal, empregando a técnica de análise por voltametria de onda quadrada.

## **PARTE EXPERIMENTAL**

### **Instrumentação e materiais utilizados**

Para o preparo das amostras foi utilizado um banho de ultrassom Unique UltraCleaner 1400, com capacidade de 3,8 L, 40 kHz de frequência e 120 W de potência (São Paulo, Brasil) e frascos de polipropileno de 15 mL.

Para a realização das medidas analíticas foi utilizado um potenciostato  $\mu$ -Autolab Type III (Ecochemie, Holanda) interfaceado a um microcomputador. Para o controle do equipamento foi utilizado o software GPES, versão 4.9. Estas medidas foram obtidas através da técnica de voltametria de onda quadrada.

Foram utilizados, como eletrodo auxiliar, um fio de platina, como eletrodo de trabalho, um eletrodo comercial de carbono vítreo coberto com filme de mercúrio e como eletrodo de referência, um eletrodo de Ag / AgCl<sub>(sat. em KCl)</sub> construído em uma ponteira de micro-pipeta (micro-referência). Foi adicionada solução tampão ácido acético - acetato de sódio (HAc/NaAc) com concentração de 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Uma proveta de Nalgon foi adaptada como célula eletroquímica.

O eletrodo de trabalho de carbono vítreo foi coberto por um filme de mercúrio por eletrodeposição conforme trabalho anterior [12]. Para tal procedimento, o eletrodo de trabalho previamente limpo (polido com alumina e lavado com água desionizada), assim como os eletrodos de referência e auxiliar, foram imersos em uma solução contendo HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> e mercúrio(II) 1 mmol L<sup>-1</sup>. Ao eletrodo de trabalho foi aplicado o potencial de -0,7 V por 5 minutos. Após este procedimento, os eletrodos foram lavados com água desionizada para posterior análise. A solução contendo mercúrio foi armazenada para futuros processos de modificação do eletrodo.

Todos os reagentes empregados foram de grau de analítico sem a necessidade de etapas adicionais de purificação previamente ao uso. As soluções padrão de cobre foram preparadas a partir de uma solução estoque de cobre 1000 mg L<sup>-1</sup> (Carlo Erba, Itália).

As amostras de biodiesel (obtidos a partir de óleo de soja) foram adquiridas em usinas localizadas na região. A amostra certificada de óleo combustível (*Multi-Element Oil Based Standard JM-21*,  $100 \mu\text{g mL}^{-1}$ , Alfa Aesar, MA, EUA) contém cobre e vários outros elementos na mesma concentração (Ag, Al, B, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Sn, Ti, V e Zn).

### Preparo das amostras

Foram adicionados 2 mL de HCl 37% (m/v) e 2 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% (m/v) a 200  $\mu\text{L}$  (equivalente a 176 mg) de amostra de biodiesel. As amostras foram preparadas em duplicata. O tempo otimizado de exposição em banho de ultrassom foi de 30 minutos. Durante o processo de sonicação, as amostras foram colocadas na região central do banho, que corresponde exatamente à região onde estão localizados os cristais piezelétricos do banho, responsáveis pelo processo de sonicação. Esta região é a de maior intensidade de sonicação. Em seguida, as amostras foram centrifugadas por 5 minutos a 800 rpm. Alíquotas da fase foram retiradas para a execução da análise.

### Análise das amostras

Foram adicionados 8 mL de solução tampão HAc/NaAc para fazer-se a medida do branco e, em seguida, 80  $\mu\text{L}$  da amostra de biodiesel previamente extraída em banho de ultrassom. O método de adição de padrão foi empregado para a quantificação de Cu nas amostras e as análises foram realizadas em duplicata. As amostras foram analisadas pela técnica de voltametria de onda quadrada nas seguintes condições de análise (Tabela I):

**Tabela I** - Parâmetros da técnica de voltametria de onda-quadrada aplicada para as determinações de cobre.

Parâmetros da técnica	Valor	Unidade
$E_{\text{cond}}$ (potencial de condicionamento)	0,0	V
$t_{\text{cond}}$ (tempo de condicionamento)	20	s
$E_{\text{dep}}$ (potencial de deposição)	-1,0	V
$t_{\text{dep}}$ (tempo de deposição)	30	s
$t_{\text{equi}}$ (tempo de equilíbrio)	8	s
$E_{\text{inicial}}$ (potencial inicial)	-1,0	V
$E_{\text{final}}$ (potencial final)	0,1	V

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

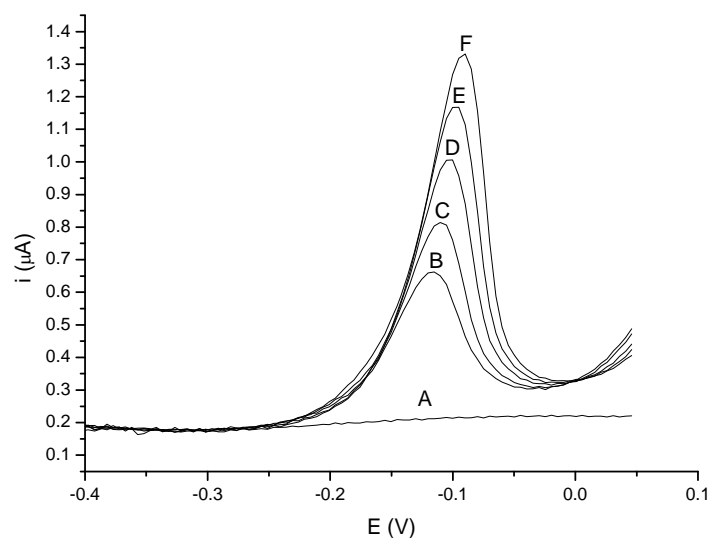
Os estudos iniciais de extração de cobre em biodiesel foram baseados em estudo prévio empregando o banho de ultrassom para a extração de cobre e chumbo em óleos lubrificantes [23]. Neste estudo, as condições otimizadas foram: 20-100  $\mu\text{L}$  de amostra de óleo lubrificante tratado, com 1 mL de HCl 37% (m/v) e 1 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% (m/v) dentro de frascos de polipropileno fechados e colocados em banho de ultrassom por 30 minutos [23]. Para o presente trabalho, decidiu-se manter a proporção volumétrica e a concentração de HCl e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , assim como o tempo de sonicação para o tratamento das amostras de biodiesel. Uma dificuldade neste trabalho é a ausência de amostra de referência ou certificada de biodiesel (material analisado por laboratórios credenciados independentes), para que se pudesse avaliar a eficiência de extração do cobre (em função da concentração de cobre total no material de referência indicado pelo órgão responsável pela certificação). No entanto, amostras de referência de óleos combustíveis podem ser adquiridas e são aquelas que apresentam maior similaridade de matriz em relação às amostras de biodiesel. Dessa forma, o método de extração assistido por ultrassom foi aplicado para a análise de uma amostra de óleo combustível certificada, a qual continha  $100 \mu\text{g mL}^{-1}$  de cobre e a mesma concentração de uma série de outros elementos (descritos na seção *Parte Experimental*). Adicionalmente, o fato de a amostra possuir tantos outros elementos em concentração equivalente é vantajoso com intuito de poder também avaliar a seletividade do método voltamétrico de quantificação do cobre, pois estes elementos presentes na amostra podem ser potenciais interferentes.

A Figura I contém os voltamogramas da análise desta amostra, sendo registrados os voltamogramas do (A) branco (apenas eletrólito), (B) da amostra de biodiesel após extração (fase aquosa) e (C-F) das adições sucessivas de solução padrão de cobre com concentração de  $24,8 \mu\text{g L}^{-1}$  cada. A Figura II apresenta a respectiva curva de calibração.

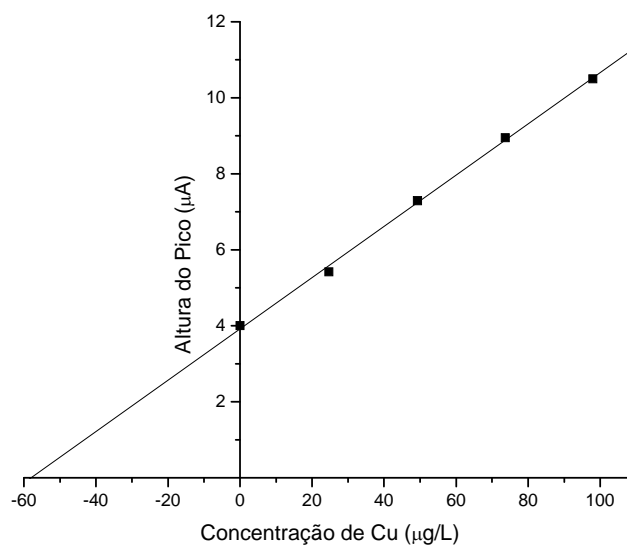
Os voltamogramas da Figura I mostram o sinal de cobre (oxidação do cobre eletrodepositado na superfície do eletrodo) em aproximadamente  $-0,15 \text{ V}$ . A concentração de cobre encontrada nesta amostra foi de  $104,6 \mu\text{g mL}^{-1}$ , o que corresponde a  $117,9 \mu\text{g}$  de Cu por grama de biodiesel. A recuperação obtida para análise desta amostra certificada foi de  $(105 \pm 8)\%$  de Cu ( $n=3$ ).

Os resultados indicam que o método de extração em banho de ultrassom pode ser aplicado para a extração de cobre da amostra de óleo combustível e não sofre interferência de uma série de elementos destacados anteriormente. Também vale destacar que não foi verificada interferência de compostos orgânicos que poderiam ter sido extraídos para a fase

aquosa durante o processo de extração, como pode ser visto nos voltamogramas livre de interferência da Figura I.



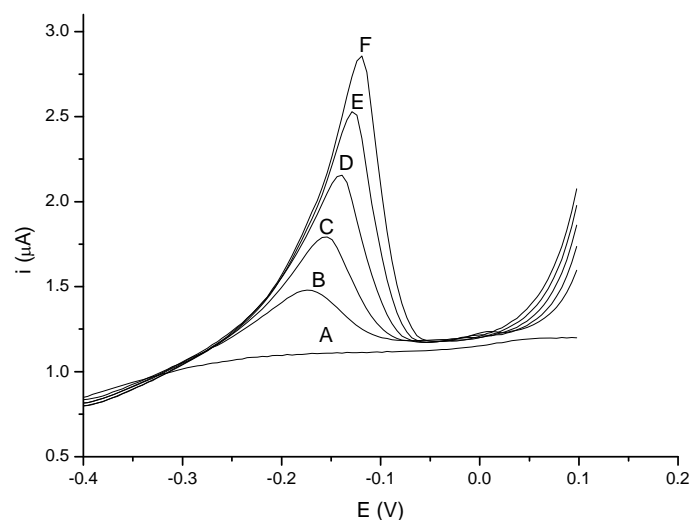
**Figura I** – Voltamogramas para análise da amostra de óleo combustível certificada extraída em banho de ultrassom. (A) Tampão HAc/NaAc, (B) Adição da amostra de biodiesel certificada e (C) a (F) 4 adições sucessivas de  $24,8 \mu\text{g.L}^{-1}$  de cobre. Condições dos voltamogramas conforme Tabela I.



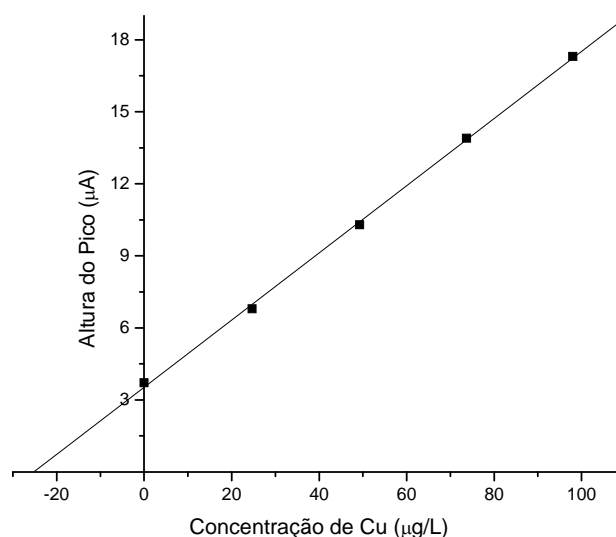
**Figura II** – Curva de calibração correspondente à Figura I ( $R = 0,9993$ ).



A próxima etapa envolveu a aplicação do método para amostras de biodiesel. Foram feitos inicialmente testes de adição e recuperação. Assim, uma amostra de biodiesel foi fortificada com  $23,6 \mu\text{g mL}^{-1}$  de cobre, antes da mesma ser extraída em banho de ultrassom. A Figura III mostra os voltamogramas desta análise e a Figura IV apresenta a respectiva curva de calibração. Para a análise desta amostra foram feitas 4 adições sucessivas de  $24,8 \mu\text{g L}^{-1}$  de Cu.



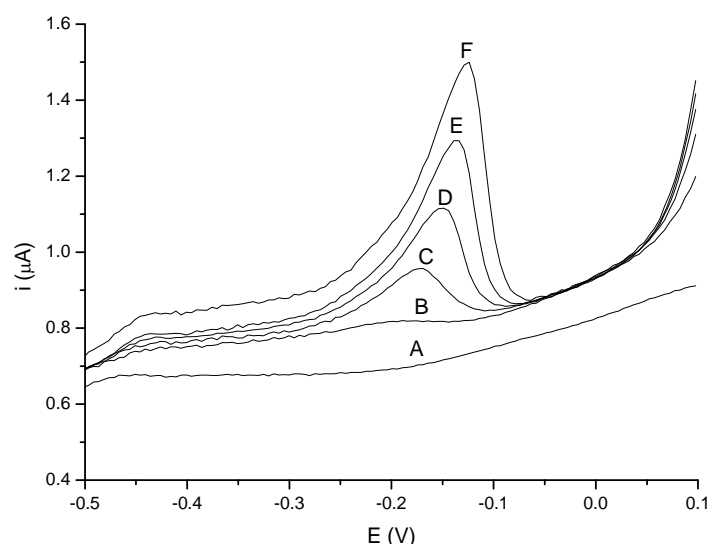
**Figura III** - Voltamogramas para análise da amostra de biodiesel fortificada com  $23,6 \mu\text{g mL}^{-1}$  de Cu. (A) Tampão HAC/NaAc, (B) Adição da amostra de biodiesel e (C) a (F) 4 adições sucessivas de  $24,8 \mu\text{g.L}^{-1}$  de cobre. Condições dos voltamogramas conforme Tabela I.



**Figura IV** - Curva de calibração correspondente à Figura III ( $R = 0,9996$ ).

A concentração de cobre encontrada nesta amostra foi de  $23,52 \mu\text{g mL}^{-1}$ , e o valor médio de recuperação foi de  $(100 \pm 7)\%$ , indicando que a extração foi realizada com sucesso, sem contaminações ou perdas durante o processo de extração. Também se verificou a ausência de interferência proveniente de compostos orgânicos que poderiam ter sido extraídos para a fase aquosa durante o processo de extração.

A amostra de biodiesel pura (sem a fortificação com cobre) também foi analisada, porém o teor de cobre não pôde ser determinado, pois estava abaixo do limite de detecção do método ( $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ ). Os voltamogramas para a análise desta amostra são mostrados na Figura V: (A) branco (apenas eletrólito), (B) amostra de biodiesel após extração (fase aquosa) e (C-F) 4 adições sucessivas de solução padrão de cobre com concentração de  $12,3 \mu\text{g L}^{-1}$  cada.



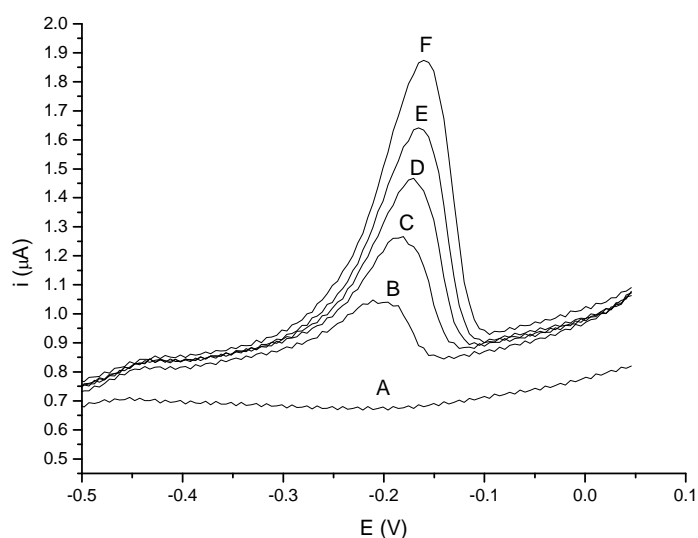
**Figura V** – Voltamogramas da análise da amostra de biodiesel extraída em banho de ultrassom. (A) Tampão HAc/NaAc, (B) Adição da amostra de biodiesel e (C) a (F) 4 adições sucessivas de  $12,3 \mu\text{g L}^{-1}$  de cobre. Condições dos voltamogramas conforme Tabela I.

No voltamograma para a adição da amostra (B) não se observa o sinal correspondente de cobre. Após as adições de solução padrão de cobre, verifica-se o aumento do sinal no potencial correspondente à oxidação do cobre. Como a concentração de cobre na amostra está em um valor abaixo do limite de detecção ( $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ ), não se pode determinar a concentração de cobre nesta amostra de biodiesel e, portanto, não é apresentada a respectiva curva de calibração.

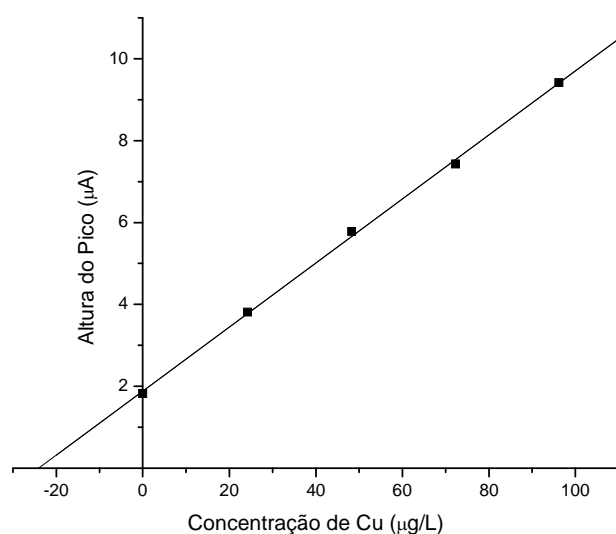
Uma placa de cobre foi introduzida à mesma amostra de biodiesel, para que se pudesse verificar a possibilidade de contaminação da amostra através da placa. Depois de

aproximadamente 2 meses, foi realizada a análise desta amostra. Este procedimento foi realizado de acordo com a norma ASTM que descreve como devem ser feitos os ensaios de corrosão por imersão de metais [24]. Um pedaço de uma placa de cobre de 25  $\mu\text{m}$  de espessura com 4  $\text{cm}^2$  de área total foi imersa em 20 mL de biodiesel por 2 meses.

A Figura VI contém o voltamograma para esta análise e a Figura VII contém a curva de calibração correspondente. Para a análise desta amostra foram feitas 4 adições sucessivas de 24,8  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Cu.



**Figura VI** – Voltamogramas para análise da amostra de biodiesel placa de cobre. (A) Tampão HAC/NaAc, (B) Adição da amostra de biodiesel (após imersão) e (C) a (F) 4 adições sucessivas de 24,8  $\mu\text{g L}^{-1}$  de cobre.



**Figura VII** – Curva de calibração correspondente à Figura VI ( $R = 0,9996$ ).

A concentração de cobre encontrada nesta amostra foi de  $18,4 \mu\text{g mL}^{-1}$ , o que corresponde a  $20,9 \mu\text{g}$  de Cu por grama de biodiesel. O desvio padrão relativo foi de 7%. Verificou-se, dessa forma, que a placa de cobre foi corroída pelo biodiesel liberando íons cobre para o biodiesel analisado. As propriedades físico-químicas do biodiesel após o teste de imersão foram visivelmente alteradas (aumento de viscosidade), devido à presença de íons cobre, que atuam como catalisador do processo de degradação do bicombustível, levando à formação de gomas [8].

## CONCLUSÃO

Neste trabalho foi apresentado um método simples para a determinação de cobre em biodiesel após método de extração empregando uma mistura de HCl e  $\text{H}_2\text{O}_2$  em banho de ultrassom. O tratamento da amostra empregando banho de ultrassom possibilitou a realização de um procedimento brando, não exigindo grandes temperaturas e pressões, como normalmente é verificado em métodos tradicionais de decomposição de amostra e mesmo aqueles que utilizam o forno de microondas.

A exatidão do método proposto foi avaliada através da análise de uma amostra de referência e testes de adição e recuperação. Em ambos os casos, os resultados foram bastante satisfatórios, sendo obtidos valores de recuperação na ordem de 100%. As curvas de calibração do método obtiveram sempre coeficiente de correlação (R) superior a 0,999, o que indica que durante as análises, não houve fenômenos relacionados a envenenamento do eletrodo que poderiam ser causados por resíduos da matriz da amostra. O método também é bastante seletivo, pois a análise da amostra de referência que continha uma série de outros elementos não foi prejudicada.

Posteriormente, o método foi aplicado com sucesso para análise de uma amostra de biodiesel, que foi empregada para o teste de corrosão por imersão.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao PIBIC/CNPq/UFU pela bolsa de Iniciação Científica concedida (Projeto A-48/2009) e ao auxílio financeiro de projetos de pesquisa financiados pela FAPEMIG e CNPq.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] POUSA, G. P. A. G.; SANTOS, A. L. F.; SUAREZ, P. A. Z. History and policy of biodiesel in Brazil. *Energy Policy*, v. 35, p. 5393-5398, 2007.
- [2] SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. 70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil. *Química Nova*, v. 30, p. 2068-2071, 2007.
- [3] SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. *Química Nova*, v. 30, p. 667-676, 2007.
- [4] VARGAS, R. M.; SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 9, p. 199-210, 1998.
- [5] MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, v. 10, p. 248-268, 2006.
- [6] 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. de. Biodiesel: an overview. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 16, p. 1313-1330, 2005.
- [7] KNOTHE, G.; DUNN, R. O. *Oleochemical Manufacture and Applications*. Sheffield Academic Press, Sheffield, U.K., 2001, p. 128-132.
- [8] DOMINGOS, A. K.; SAAD, E. B.; VECHIATTO, W. W. D.; WILHELM, H. M.; RAMOS, L. P. The influence of BHA, BHT and TBHQ on the oxidation stability of soybean oil ethyl esters (biodiesel). *J. Braz. Chem. Soc.* v. 18, p. 416-423, 2007.
- [9] WANG, J. *Stripping Analysis— Principles, Instrumentation and Applications*, VCH Publishers, Deerfield Beach, FL, 1985.

[10] RIZZATTI, I. M.; ZANETTE, D. R.; MELLO, L. C. Determinação potenciométrica da concentração micelar crítica de surfactantes: uma nova aplicação metodológica no ensino de Química. *Quím. Nova*, v. 32, p. 518-521, 2009.

[11] NOBRE, A. L. R.; MAZO, L. H. Análise potenciométrica de redissolução com ultramicroeletrodos: fundamentos e aplicações na determinação de metais traços. *Quím. Nova*, v. 20, p. 412-419, 1997.

[12] MUNOZ, R. A. A.; CORREIA, P. R. M.; NASCIMENTO, A. N.; SILVA, C. S.; OLIVEIRA, P. V.; ANGNES, L. Electroanalysis of Crude Oil and Petroleum-Based Fuel for Trace Metals: Evaluation of Different Microwave-Assisted Sample Decompositions and Stripping Techniques. *Energy Fuels*, v. 21, p. 295-302, 2007.

[13] MUNOZ, R. A. A.; SILVA, C. S.; CORREIA, P. R. M.; OLIVEIRA, P. V.; ANGNES, L. Potentiometric Stripping Analysis for Simultaneous Determination of Copper and Lead in Lubricating Oils After Total Digestion in a Focused Microwave-Assisted Oven. *Microchim. Acta*, Viena, v. 149, n. 3-4, p. 199–204, 2005.

[14] CAMEL, V. Microwave-assisted solvent extraction of environmental samples. *Trends Anal. Chem.*, v. 19, p. 229-248, 2000.

[15] LUQUE-GARCÍA, J. L.; CASTRO, M. D. L. de. Where is microwave-based analytical equipment for solid sample pre-treatment going?. *Trends Anal. Chem.*, v. 22, p. 90-98, 2003.

[16] CAPELO, J. L.; MADURO, C.; VILHENA, C. Discussion of parameters associated with the ultrasonic solid–liquid extraction for elemental analysis (total content) by electrothermal atomic absorption spectrometry. An overview. *Sonochemistry*, v. 12, p. 225-232, 2005.

[17] ELIK, A. Ultrasound assisted pseudo-digestion of street dust samples prior to determination by atomic absorption spectrometry. *Talanta*, v. 66, p. 882-888, 2005.

[18] ASHLEY, K. Ultrasonic extraction and field-portable anodic stripping voltammetry of lead from environmental samples. *Electroanalysis*, v. 7, p. 1189-1192, 1995.

[19] NASCENTES, C.C.; KORN, M.; ARRUDA, M. A. Z. A fast ultrasound-assisted extraction of Ca, Mg, Mn and Zn from vegetables. *Microchem. J.*, v. 69, p. 37-43, 2001.

[20] MUNOZ, R. A. A.; FELIX, F. S.; AUGELLI, M. A.; PAVESI, T.; ANGNES, L. Fast ultrasound-assisted treatment of urine samples for chronopotentiometric stripping determination of mercury at gold film electrodes. *Anal. Chim. Acta*, v. 571, p. 93-98, 2006.

[21] EL AZOUZI, H; CERVERA, M. L.; DE LA GUARDIA, M. Multi-elemental analysis of mussel samples by atomic absorption spectrometry after room temperature sonication. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, v. 13, p. 533-538, 1998.

[22] MUNOZ, R. A. A.; KOLBE, M.; SILOTO, R. C.; OLIVEIRA, P. V.; ANGNES, L. Ultrasound-assisted treatment of coconut water samples for potentiometric stripping determination of zinc. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 18, p. 410-415, 2007.

[23] MUNOZ, R. A. A.; OLIVEIRA, P. V.; ANGNES, L. Combination of ultrasonic extraction and stripping analysis: An effective and reliable way for the determination of Cu and Pb in lubricating oils. *Talanta (Oxford), Amsterdam*, v. 68, n. 03, p. 850-856, 2006.

[24] *Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals*, American Society for Testing and Materials, G31-72, West Conshohocken, PA 1995.