



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE METAIS EM ÁLCOOL COMBUSTÍVEL
UTILIZANDO VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO ANÓDICA EM MEIO ÁCIDO**

Mestranda: V ívia Ruth Abrantes Gonçalves

Orientadora: Profa. Dra. Aldaléa Lopes Brandes Marques

Co-orientador: Prof. Dr. Edmar Pereira Marques

São Luís - MA

2008

Vivia Ruth Abrantes Gonçalves

**DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE METAIS EM ÁLCOOL COMBUSTÍVEL
UTILIZANDO VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO ANÓDICA EM MEIO ÁCIDO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química Analítica da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos para obtenção do grau de mestre em Química Analítica.

Orientadora: Profa. Dra. Aldaléa Lopes Brandes Marques

Co-orientador: Prof. Dr. Edmar Pereira Marques

São Luís - MA

2008

Gonçalves, Vivia Ruth Abrantes.

Determinação simultânea de metais em álcool combustível utilizando voltametria de redissolução anódica em meio ácido / Vivia Ruth Abrantes Gonçalves. – 2008.

68f.

Impresso por computador (fotocópia).

Orientadora: Aldaléa Lopes Brandes Marques.

Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Federal do Maranhão, São Luis, 2008.

1. Combustível – álcool. 2. Combustível – metais – detecção. I. Marques, Aldaléa Lopes Brandes, orient. II. Título

CDU 662.7

Vivia Ruth Abrantes Gonçalves

**DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE METAIS EM ÁLCOOL COMBUSTÍVEL
UTILIZANDO VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO ANÓDICA EM MEIO ÁCIDO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química Analítica da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos para obtenção do grau de mestre em Química Analítica.

Aprovada em: 12 / fevereiro / 2008

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Aldaléa Lopes Brandes Marques (orientadora)
Departamento de Tecnologia Química - UFMA

Prof. Dr. Edmar Pereira Marques (co-orientador)
Departamento de Química - UFMA

Prof. Dr. Nelson Ramos Stradiotto
Departamento de Química Analítica – UNESP/IQ/DQA

Profa. Dra. Cristina Alves Lacerda
Departamento de Química – UFMA

**Dedico a “Deus Pai, fonte de vida,
fé e esperança”.**

**À minha mãe Linalda, a flor mais
bela do céu, pela total doação em
vida, e pela fortaleza em que me
transformou.**

**A meu pai Edílson pelo exemplo
de superação, e a todos os meus
irmãos e irmãs pela companhia
de sempre.**

**Ao meu marido Sandro Leão,
pela sua imensurável paciência,
tolerância, incentivo, dedicação
infinita, amor e presença
constante.**

À Profa. Dra. Aldaléa Lopes Brandes Marques meu especial agradecimento, pela grande preocupação com meu crescimento profissional e principalmente pela atenção e carinho.

AGRADECIMENTOS

A Deus que, incomparável, e inconfundível, na sua infinita bondade, compreendeu os meus anseios e me fez forte para atingir os meus objetivos.

À minha querida e inesquecível mãe Linalda Abrantes Gonçalves (*in memoriam*), por ter me conduzido em pensamentos e me ajudar na conclusão deste trabalho, a quem eu agradeço e declaro o meu amor puro.

A meu Pai, Edílson Araújo Gonçalves, pela confiança, pela educação e apoio concedido.

A meus irmãos Edílson, Udson, Gilson e Hamilson, cada um com sua contribuição especial, e as minhas irmãs Margareth, Regina e Stela pelo apoio e atenção.

Às minhas sobrinhas Larisse e Lenisse pela admiração demonstrada e à Thaís Fernanda pela companhia nos momentos difíceis.

Ao meu marido Sandro, por seu amor declarado, dedicação e confiança, meu fiel agradecimento. “A alegria de saber que você existe faz-me forte para suportar a tristeza de sua ausência”.

À Profa. Dra. Aldaléa Lopes Brandes Marques, pela orientação e incentivo constante a quem manifesto meu reconhecimento e estima.

Ao prof. Dr. Edmar Pereira Marques pelo apoio e sugestões.

À Profa. Dra. Cristina Lacerda pelo incentivo inicial e acompanhamento no decorrer deste trabalho e ao Prof. Dr. Victor E. M. Filho pelas sugestões.

Meu especial agradecimento, a todos os companheiros Hilton, Adilton, Ulisses, Franscristhiany, Wendell (pelo acompanhamento inicial) e William.

Às amigas Jemmla (pela paciência e troca de idéias), Raimunda, Lorena (pela amizade e contribuição na realização deste trabalho), Janyeid (pelas palavras fundamentais de ânimo e principalmente pela alegria do dia-a-dia), ao Glene e Kiany pela ajuda e amizade e à Jethânia por toda a sua compreensão e pelas palavras sábias de conforto.

À Luciana Sobreira pela companhia fundamental, o meu sincero e importante agradecimento.

À Conceição, Luene, Umarley e Daniele por sempre estarem dispostos a ajudar.

Ao Laboratório de Pesquisa em Química Analítica pelo suporte doado e à Central Analítica por nos receber de braços abertos.

Ao Laboratório LAPQAP pelas amostras de álcool combustível cedidas.

Ao CNPq pela bolsa.

À Petrobrás e Finep pelo apoio financeiro ao projeto EMEPETRO.

A todos aqueles que contribuíram para a realização deste trabalho...

O meu sincero agradecimento e reconhecimento!!!!

***“Você não sabe o quanto eu caminhei
Pra chegar até aqui
Percorri milhas e milhas antes de dormir
Eu não cochilei
Os mais belos montes escalei “***

Toni Garrido

***“O entusiasmo é a maior força da alma.
Conserva-o e nunca te faltará poder
para conseguires o que desejas”.***

Napoleão Bonaparte

RESUMO

O Brasil é pioneiro no uso de etanol como combustível. Trata-se de um combustível renovável que vem contribuindo para reduzir os níveis de emissão de CO₂ na atmosfera, mas que apresenta contaminantes tais como os metais Zn, Cu, Cd, Fe, Cl, Ni, Co e Pb. A presença de metais pesados em etanol combustível é oriunda das diferentes etapas de produção e armazenamento do etanol, portanto, o monitoramento destes contaminantes inorgânicos é de fundamental interesse para a qualidade do etanol como combustível. Devido a alta sensibilidade das técnicas voltamétricas de redissolução para a quantificação de metais pesados e o pequeno número de trabalhos na literatura para esse tipo de matriz, o objetivo deste trabalho foi otimizar um procedimento que contribuísse com esse importante assunto que é a determinação de metais em nível de traços em etanol combustível, usando um eletrodo de filme de mercúrio (MFE). Os parâmetros otimizados foram: concentração do eletrólito suporte, tempo de pré-concentração, potencial de deposição, velocidade de varredura, amplitude de pulso, pH e composição do meio reacional. A sensibilidade foi avaliada pela corrente de pico na determinação simultânea dos íons metálicos Cd(II), Pb(II) e Cu(II). Os resultados otimizados foram: concentração de HNO₃: $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $t_{\text{pré}}$: 6 minutos, E_{dep} : -700 mV, v : 20 mV.s^{-1} , Amp.: 50 mV, pH: 2.0 e composição da solução mista água/etanol: 80/20%. As concentrações dos íons Cd(II), Pb(II) e Cu(II) foram estudadas na faixa de concentração entre $2,0 \times 10^{-9}$ e $1,0 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ e as curvas analíticas apresentaram bons coeficientes de correlação (próximo de 1,0) e sensibilidade amperométrica com os seguintes valores para os íons metálicos Cd(II), Pb(II) e Cu(II), respectivamente: $37,5 \text{ A.L.mol}^{-1}$, $31,5 \text{ A.L.mol}^{-1}$ e $77,4 \text{ A.L.mol}^{-1}$. Os limites de detecção encontrados para Cd(II), Pb(II) e Cu(II) foram de $4,2 \times 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$, $4,6 \times 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$ e $9,0 \times 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$, respectivamente. Os limites de quantificação foram $1,4 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$, $1,5 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$ e $2,0 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$ para Cd(II), Pb(II) e Cu(II), respectivamente. A aplicação do procedimento otimizado em amostras de etanol combustível comercial apresentou boa resposta analítica e as concentrações dos metais foram determinadas pelo método de adição padrão, apresentando os seguintes resultados: $4,7 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ para Pb(II) e $1,7 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ for Cu(II). Cd(II) não foi detectado nas amostras analisadas. A avaliação estatística apresentou bons resultados de precisão (CV) para Pb(II) 18.7% e Cu(II) 8.6%. A exatidão foi avaliada comparando os resultados obtidos pelo método proposto com Espectrofotometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (GFAAS), para quantificação das espécies metálicas em etanol combustível comercial e os resultados mostraram boa concordância entre as duas técnicas.

Palavras-chave: álcool combustível, metais, eletrodo de filme de mercúrio, voltametria de redissolução anódica.

ABSTRACT

Brazil is pioneering in the use of ethanol as combustible. It is a renewable fuel that is contributing for to reduce the levels of CO₂ emission in the atmosphere, but that present contaminant such as Zn, Cu, Cd, Fe, Cl, Ni, Co e Pb metals. The presence of heavy metals in fuel ethanol is obtained in different steps as production and storage of ethanol, therefore, the monitoring of these inorganic contaminants is of fundamental importance for the quality of the fuel ethanol. Due to high sensibility of stripping voltammetric techniques for quantification of heavy metals and a few number of works in the literature for this kind of matrix, the objective of this work was optimize a procedure in order to contribute to this important subject that is the determination of metal trace in fuel ethanol, using a mercury film electrode (MFE). The following parameters were optimized: supporting electrolyte concentration, pre-concentration time, deposition potential, scan rate, pulse amplitude, pH and composition of the reaction medium. Sensitivity was evaluated through the peak current in the simultaneous determination of Cd(II), Pb(II) and Cu(II) metal ions. The results optimized were: concentration HNO₃: $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, t_{pre} : 6 minute, E_{dep} : -700 mV, pH: 2.0 and composition of the water/ethanol mix solution (80/20%). Concentrations of Cd(II), Pb(II) and Cu(II) were studied in the concentration range between $2,0 \times 10^{-9}$ and $1,0 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ and the analytical curves presented good correlation coefficients (near 1,0) and sensitivity amperometric with the following values for Cd(II), Pb(II) e Cu(II) metal ions, respectively: $37.5 \text{ A.L.mol}^{-1}$, $31.5 \text{ A.L.mol}^{-1}$ e $77.4 \text{ A.L.mol}^{-1}$. The detection limits found for Cd(II), Pb(II) and Cu(II) were of $4.2 \times 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$, $4.6 \times 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$ and $9.0 \times 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$, respectively. The quantification limits were $1.4 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$, $1.5 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$ and $2.0 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$ for Cd(II), Pb(II) and Cu(II), respectively. The application of the optimized procedure in commercial fuel ethanol sample presented a good analytical performance and the concentrations of the metals were obtained by standard addition method, presenting the following results: $4.7 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ for Pb(II) and $1.7 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ for Cu(II). Cd(II) was not detected on these samples. The statistical evaluation presented good results of precision (CV) for Pb(II) 18.7% and Cu(II) 8.63 %. The proposed method was compared with Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (GFAAS) for quantification the metallic species in commercial fuel ethanol and the results showed good agreement among the two techniques.

Key- words: ethanol fuel, metals, mercury film electrode, anodic stripping voltammtry.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Aspectos Gerais sobre o Álcool Combustível.....	1
1.1.1 Histórico do álcool combustível.....	1
1.1.2 Os Biocombustíveis: energia limpa e produção.....	2
1.1.3 Etanol combustível.....	4
1.2 Metais em álcool combustível.....	4
1.2.1 Metodologia para determinação de metais em álcool combustível.....	6
1.2.1.1 Voltametria de Redissolução Anódica - ASV.....	7
1.2.1.2 Eletrodo de filme de mercúrio - MFE.....	8
1.3 Revisão da Literatura.....	9
1.4 Objetivos	13
1.4.1 Geral.....	13
1.4.2 Específicos.....	13
2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	15
2.1 Equipamentos, Materiais e Acessórios.....	15
2.1.1 Experimentos voltamétricos.....	15
2.1.2 Balança.....	15
2.1.3 pH – metro.....	15
2.1.4 Agitador magnético.....	15
2.1.5 Banho ultra-som.....	16
2.2 Reagentes e Soluções.....	16
2.2.1 Soluções padrão de metais.....	16
2.2.2 Solução de hidróxido de sódio.....	16
2.2.3 Solução de cloreto de lítio.....	16
2.2.4 Solução padrão de mercúrio.....	17
2.2.5 Solução de ácido nítrico.....	17
2.2.6 Gás nitrogênio.....	17
2.3 Procedimentos e Medidas Experimentais.....	17
2.3.1 Limpeza do material e vidrarias.....	17
2.3.2 Aquisição e armazenamento das amostras de álcool combustível.....	17
2.3.3 Pré-tratamento da superfície do eletrodo de carbono vítreo.....	18
2.3.4 Preparação do eletrodo de filme de mercúrio.....	18
2.3.5 Composição do meio reacional.....	20
2.3.6 Otimização das condições experimentais.....	21
2.3.7 Análises físico-químicas dos parâmetros de qualidade do álcool combustível.....	21
2.3.8 Análise voltamétrica de Cd(II), Pb(II) e Cu(II) em amostras de álcool combustível comercial.....	22
2.4 Precisão e Exatidão dos Resultados.....	22
2.4.1 Precisão.....	22
2.4.2 Exatidão.....	23
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	26
3.1 Estudos Preliminares: Determinação Simultânea de Cd(II), Pb(II) e Cu(II).....	26
3.2 Otimização das Condições Experimentais.....	28

3.2.1 Estudo da concentração do eletrólito suporte, HNO ₃	29
3.2.2 Potencial de deposição.....	30
3.2.3 Tempo de Pré-Concentração.....	31
3.2.4 pH da solução.....	33
3.2.5 Velocidade de varredura e amplitude de pulso.....	34
3.2.6 Composição do meio reacional.....	36
3.3 Curva analítica para Cd(II), Pb(II) e Cu(II).....	38
3.4 Limite de Detecção.....	40
3.5 Limite de Quantificação.....	41
3.6 Análises Voltamétricas de Cd(II), Pb(II) e Cu(II) em Amostras de Álcool Combustível.....	41
3.7 Avaliação Estatística dos Resultados.....	44
3.7.1 Precisão.....	44
3.7.1 Exatidão.....	45
4. CONCLUSÃO.....	49
4.1 Trabalhos Futuros.....	51
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	53
ANEXO.....	59

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Produtores mundiais de etanol.....	8
Figura 2 - Resposta voltamétrica para os diferentes procedimentos de preparo do MFE. A: MFE em KCl $1,0 \times 10^{-2}$ mol.L ⁻¹ . B: MFE em LiCl $1,0 \times 10^{-2}$ mol.L ⁻¹ . C: MFE em HNO ₃ $1,0 \times 10^{-2}$ mol.L ⁻¹ . D: MFE em NaCl $1,0 \times 10^{-2}$ mol L ⁻¹ . Cd(II) = Pb(II) = Cu(II) = $4,0 \times 10^{-7}$ mol.L ⁻¹ em HNO ₃ $5,0 \times 10^{-3}$ mol.L ⁻¹ , t _{pré} : 240s. Amp: 50 mV, v: 20 mV.s ⁻¹	20
Figura 3 – A: Resposta voltamétrica para determinação simultânea dos metais Cd(II), Pb(II) e Cu(II) em solução alcoólica (sem adição de Cd(II), Pb(II) e Cu(II)) utilizando DPASV. Condições: mistura 80/20%, ácido nítrico/etanol pH 2,0, t _{pré} : 10 min. E _{dep} : -700 mV. Amp: 50 mV, v: 20 mV.s ⁻¹ . B: Mesmas condições de A e com Cd(II) = Pb(II) = Cu(II) = $4,0 \times 10^{-9}$ mol.L ⁻¹	28
Figura 4 - Estudo da concentração do eletrólito suporte para a determinação simultânea de Cd(II), Pb(II) e Cu(II).....	29
Figura 5 - Estudo do potencial de deposição para determinação simultânea de Cd(II), Pb(II) e Cu(II).....	30
Figura 6 - Estudo do tempo de deposição para determinação simultânea de Cd(II), Pb(II) e Cu(II).....	32
Figura 7 - Estudo do pH da solução para determinação simultânea Cd(II), Pb(II) e Cu(II).....	34
Figura 8 - Estudo da velocidade de varredura para determinação simultânea de Cd(II), Pb(II) e Cu(II).....	35
Figura 9 - Estudo da amplitude de pulso para determinação simultânea de Cd(II), Pb(II) e Cu(II).....	36
Figura 10 - Voltamogramas para diferentes concentrações de Cd(II), Pb(II) e Cu(II) em solução etanólica utilizando DPASV. Condições: mistura 80/20%, solução $5,0 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹ ácido nítrico/etanol, E _{dep} : -700 mV. t _{pré} : 6 min., pH 2,0, A: 50 mV, v: 20 mV.s ⁻¹ concentrações: 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 e 10×10^{-9} mol.L ⁻¹	39
Figura 11 - Respectivas curvas analíticas para Cd(II), Pb(II) e Cu(II).....	40

Figura 12 - Análise voltamétrica (DPASV) de Pb(II) e Cu(II) em álcool combustível comercial. HNO ₃ 5,0 x 10 ⁻³ mol.L ⁻¹ como eletrólito suporte. E _{dep} : -700 mV. t _{pré} : 6 min., pH 2,0, Amp: 50 mV, v: 20 mV.s ⁻¹ , concentrações: 1,3; 2,7; 4,0; 5,3 x 10 ⁻⁸ mol L ⁻¹	42
Figura 13 - Curva de adição padrão para determinação de Pb(II).....	42
Figura 14 - Curva de adição padrão para determinação de Cu(II).....	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros experimentais referentes à deposição de Hg(II) para obtenção do MFE. Condições [Hg(II)] = $2,0 \times 10^{-5}$ mol.L ⁻¹	19
Tabela 2 – Parâmetros do programa de operação e aquecimento para as determinações de Cd(II), Pb(II) e Cu(II) por GFAAS nas amostras de álcool combustível comercial.....	24
Tabela 3 – Influência da composição do meio reacional na i_p e E_p para análise de Cd(II), Pb(II) e Cu(II) por DPASV.....	37
Tabela 4 - Parâmetros eletroquímicos para determinação simultânea de Cd(II), Pb(II) e Cu(II) por ASV.....	38
Tabela 5 - Dados das concentrações de Pb(II) e Cu(II) em álcool combustível comercial.....	43
Tabela 6 - Avaliação da repetibilidade das medidas na determinação simultânea de Cd(II), Pb(II) e Cu(II) solução 80/20% ácido nítrico/etanol (N=7)...	44
Tabela 7 - Valores de concentração de Pb e Cu obtidos por ASV e DPASV em amostras de álcool combustível comercial.....	46
Tabela 8 - Dados comparativos das análises voltamétricas de Cd(II), Pb(II) e Cu(II) por ASV obtidos no presente trabalho e os obtidos por Oliveira <i>et al.</i> para a análise Zn(II), Cd(II), Pb(II) e Cu(II) por ASV.....	47

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AEHC – Álcool Etílico Hidratado Combustível
AEAC – Álcool Etílico Anidro Combustível
ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
PSA - Análise de Redissolução Potenciométrica
LAPQAP - Laboratório de Pesquisa em Química Analítica de Petróleo e Biocombustíveis
MFE – Eletrodo de filme de mercúrio
HMDE – Eletrodo de gota pendente de mercúrio
Cd(II) – Íon Cádmio
CV – Coeficiente de Variação
Cu(II) – Íon Cobre
DPR – Desvio Padrão Relativo
E - Potencial
AAS – Espectrofotometria de Absorção Atômica
FAAS - Espectrofotometria de Absorção Atômica com Chama
GFAAS - Espectroscopia de Absorção Atômica com Forno de Grafite
E_{dep.}- Potencial de Deposição
I_p – Corrente de Pico
I_{pa} – Corrente de Pico Anódica
LD – Limite de Detecção
mV – Milivolt
mL – Mililitro
Pb(II) – Íon Chumbo
Pd - Paládio
s – desvio padrão
t_{pré} – Tempo de Pré-concentração
AdSV – Voltametria Adsorção de Redissolução
ASV – Voltametria de Redissolução Anódica
DPASV- Voltametria de Redissolução Anódica modo Pulso Diferencial
SWSV - Voltametria de Redissolução Onda Quadrada
W/Rh – Tungstênio/Ródio

Capítulo 1

Introdução

1 INTRODUÇÃO

As emissões veiculares e a presença de elementos tóxicos em combustíveis (contaminação por metais pesados) aparecem como um dos causadores da poluição ambiental e têm despertado grandes preocupações em relação à saúde e ao meio ambiente [1].

Há algumas décadas, as indústrias vêm atuando no sentido de reduzir as emissões de gases pelos veículos, visando atender as crescentes exigências ambientais [2].

O clima global tem sido afetado pela imensa quantidade de dióxido de carbono lançado na atmosfera oriundo da queima dos combustíveis fósseis e que acabam sendo armazenados por milhões de anos. Além disso, os combustíveis fósseis são recursos naturais finitos. Desta forma, o etanol se destaca como substituto promissor no setor de transportes por várias razões [3-4], sendo inicialmente usado como um aditivo na gasolina para aumentar sua octanagem, substituindo os compostos organometálicos contendo metil-tércio-butil-éter (MTBE) [3] e reduzindo a emissão do monóxido de carbono e ozônio na atmosfera [5]. Atualmente, o etanol vem sendo usado no Brasil, também como combustível, na forma hidratada.

1.1 - ASPECTOS GERAIS SOBRE O ÁLCOOL COMBUSTÍVEL

1.1.1 Histórico do Álcool Combustível

O álcool etílico é conhecido desde os tempos antigos, pois na antiguidade era componente da cerveja dos egípcios ou do vinho dos povos da mesopotâmia e da Grécia. Obtido através da fermentação do arroz (China) e do milho (Peru), seu procedimento de fabricação era mantido em segredo para preservar a produção de bebidas e de remédios e resguardar os segredos da conservação das plantas medicinais. Com o advento dos automóveis, no final do século XIX o etanol começa a expandir suas utilidades tradicionais. Por aumentar a renda agrícola, recebeu

apoio de vários nomes da indústria automobilística e no final do século XX, o combustível começou a ser utilizado na indústria química, entre outros [6].

Na primeira metade deste século, o etanol passa a ocupar uma posição secundária na indústria automobilística, devido a crescente produção do petróleo e seu baixo preço. Com o fim da era do petróleo barato e as crises internacionais, começa-se a pensar sobre as limitações do combustível fóssil e com isso o Brasil, visando autonomia energética, desenvolveu em 1975 o Programa Nacional do Álcool (Proálcool), com idéia principal de misturar o álcool à gasolina automotiva e fazer uso dessa mistura para abastecer a frota de veículos leve. Em 1979 surge o carro a álcool brasileiro e nos anos 80 a frota nacional chegou a ser formada por 85% de veículos leves movido a este combustível [6].

No quarto final do século passado devido às crises econômicas e a queda dos preços do petróleo foram promovidas mudanças na política governamental, que desestimularam o consumo, a produção de etanol hidratado e de veículos movidos a este combustível. Apenas o emprego do etanol anidro, na forma de aditivo era incorporado à matriz de combustível brasileira [6].

As crises políticas no oriente médio e o surgimento dos veículos bicombustíveis representam uma nova etapa para o carro a álcool brasileiro [6].

Os veículos bicombustíveis podem ser abastecidos tanto com etanol como gasolina, e a partir de 2004 foi observado um aumento no consumo do etanol [7] aumentando, dessa forma, a preocupação com a qualidade deste combustível.

1.1.2 Os Biocombustíveis: Energia Limpa e Produção

Assegurar acesso a fontes de energias amplas, acessíveis, limpas e sustentáveis é, sem dúvida, um dos grandes desafios enfrentados pelo mundo moderno [8].

Neste contexto, muitos países têm aumentado seu interesse por combustíveis alternativos obtidos a partir de fontes renováveis, como é o caso dos biocombustíveis que além de serem fontes de energia renovável são derivados a partir de produtos agrícolas como a cana-de-açúcar [5], plantas oleaginosas, biomassa florestal e outras fontes de matéria orgânica. São exemplos de biocombustíveis: etanol, biodiesel e carvão vegetal.

O etanol é um dos mais importantes combustíveis renováveis contribuindo para a redução dos impactos ambientais negativos gerados mundialmente pelos combustíveis fósseis [9]. O etanol ganhou evidência desde que a ONU fez um assustador alerta sobre o aquecimento global, pelo uso de combustíveis fósseis, e o presidente dos Estados Unidos, George W. Bush, disse que planejava aumentar o consumo de álcool combustível em seu país, passando dos atuais 18 bilhões para 132 bilhões de litros anuais, até 2017.

Mas a produção de etanol é um processo complicado. A transformação de fontes biológicas como cana-de-açúcar e milho requerem o condicionamento ou pré-tratamento para os organismos se encarregarem da fermentação e converter a matéria prima em etanol [9].

Nos dias atuais, o Brasil é o segundo maior produtor de álcool do mundo, o maior exportador e o segundo maior consumidor. Faturou US\$ 06 bilhões, em 2006 e espera faturar US\$ 15 bilhões, em 2010. Os maiores produtores mundiais e suas respectivas contribuições são mostrados a seguir [10].

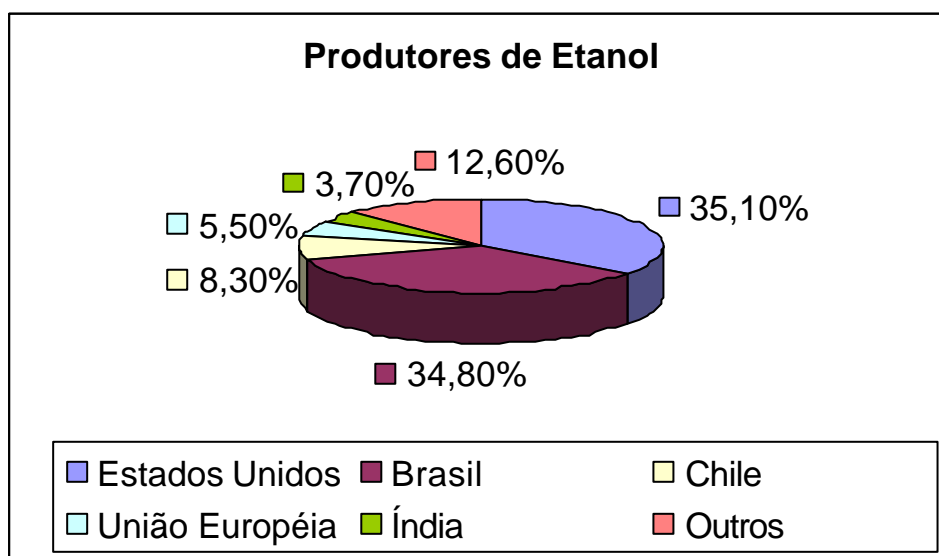


Figura 1: Produtores mundiais de etanol

Fonte: FERREIRA, 2007.

1.1.3 Etanol Combustível

Também chamado de álcool etílico combustível, o etanol por ser um produto renovável e limpo contribui para a redução do efeito estufa [2] e diminui substancialmente a poluição do ar, minimizando os seus impactos na saúde pública. [11]. Este combustível tem sido extensivamente utilizado como combustível em alguns países tais como o Brasil, onde o programa governamental (Proálcool) foi capaz de substituir uma parte significativa da frota automotiva a gasolina por motores a álcool [12]. Seu uso intenso restringe a emissão de poluentes da crescente frota de veículos, principalmente de monóxido de carbono, óxidos de enxofre, compostos orgânicos tóxicos como o benzeno e MTBE.

Segundo Resolução da Agência Nacional de Petróleo e Biocombustíveis (ANP) Nº 36, 2005 os álcoois etílicos combustíveis são misturas hidroalcoólicas, sendo que o principal componente é o álcool etílico ou etanol, com teor alcoólico mínimo de 99,3°INPM (anidro) e de 92,6°INPM (hidratado) [13]. Onde o etanol hidratado tem sido usado diretamente como combustível, e o etanol anidro é usado misturado à gasolina (em proporções variando entre 20 a 26%) atuando desta forma, como aditivo oxigenado.

1.2 METAIS EM ÁLCOOL COMBUSTÍVEL

No processo de combustão, tanto em combustíveis derivados do petróleo, quanto álcool etílico, ocorre a emissão de vários poluentes, partículas sólidas, metais pesados e produtos gasosos à base de enxofre e óxido de nitrogênio, ocasionando efeitos comprovadamente nocivos à saúde humana e ao meio ambiente [14]. Desta forma, a necessidade do monitoramento da qualidade do álcool combustível se torna de relevância econômica para as indústrias automobilísticas, de combustíveis, e ambientais [15].

É possível gerenciar essa qualidade através de um controle analítico eficiente dos teores de aditivos inorgânicos, sejam eles incidentais ou acidentais, desde a produção até os pontos de distribuição [15].

A presença de espécies metálicas (íons ou compostos orgânicos) em combustíveis automotivos não é desejável, pois está associada à corrosão, deposição não desejável do metal em partes do motor e pobre eficiência devido a reações de decomposição oxidativa [12], além do fator poluição a ser considerado em megalópoles com frota veicular na faixa de milhões de veículos [16]. As espécies metálicas são provavelmente introduzidas por corrosão do equipamento durante o processamento do combustível, durante o crescimento da cana-de-açúcar, transporte e armazenamento [12, 7].

Desta forma, a ANP, através da Resolução Nº 36 (2005), também regulamenta a qualidade do álcool combustível e estabelece o teor máximo para sódio e ferro no álcool etílico hidratado combustível (AEHC) de 2 e 5 mg/Kg respectivamente, e o valor máximo para cobre no álcool etílico anidro (AEAC) de 0,07 mg/Kg [17].

O fato do etanol ser um combustível de grande importância no Brasil, além do papel que o país ocupa internacionalmente, faz das pesquisas sobre a qualidade do etanol um assunto de crescente interesse e importância.

Desde a quebra do monopólio do setor petróleo e criação da ANP e do programa CTPETRO no período 98-99, muitos grupos de pesquisa das instituições de ensino no Brasil iniciaram várias pesquisas envolvendo assuntos diversos sobre combustíveis. Entre as pesquisas sobre metodologia eletroanalítica para determinação de metais em combustíveis, destacam-se os grupos de pesquisa da UNESP (Prof. Nelson Stradiotto) e da USP-SP (Prof. Lucio Angnes). O laboratório da UFMA também vem desenvolvendo pesquisa sobre este tema, especialmente, após a aprovação do projeto EMEPETRO, financiado pela FINEP e pela PETROBRÁS. Este projeto tem como objetivo desenvolver metodologia eletroanalítica para determinação de metais em várias matrizes de interesse da indústria do petróleo. O presente trabalho está vinculado ao projeto EMEPETRO.

Como a presença de metais em combustíveis normalmente ocorre em baixas concentrações, o uso de técnicas com grande sensibilidade é necessário para estas determinações [1].

1.2.1 Metodologia para Determinação de Metais em Álcool Combustível

Até pouco tempo atrás a Espectrofotometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS) era a técnica mais usada para a determinação de metais em álcool combustível [12], entretanto, muito recentemente, as técnicas eletroanalíticas mais especificamente as técnicas com pré-concentração *in situ* têm sido estudadas, cujos resultados são bastante promissores não só para análise de metais em álcool combustível, mas também em outras matrizes [14, 18-26].

A análise de metais pelas técnicas AAS é geralmente baseada em análise direta da amostra [12, 27], ou através do uso de uma etapa de pré-concentração usando coluna empacotada com agentes complexantes [28, 29].

Entre as técnicas eletroanalíticas usadas, a Voltametria de Redissolução tem sido a mais usada para a determinação dos metais em amostras de álcool combustível. Vários eletrodos e procedimentos têm sido avaliados para os diferentes metais [18, 26], mas o MFE [14, 25, 30, 31] é também o mais usado. Nestes procedimentos, os metais são pré-concentrados em uma etapa que antecede a determinação voltamétrica. Geralmente, os resultados têm sido comparados com os obtidos pela técnica AAS com bons níveis de corroboração. Por outro lado, técnicas de separação, como a cromatografia líquida de alta eficiência, são geralmente empregadas para determinação de contaminantes orgânicos [32].

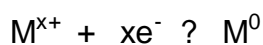
Apesar da importância dos métodos eletroanalíticos para determinação quantitativa de metais, principalmente utilizando as técnicas voltamétricas (Voltametria de Redissolução Anódica – ASV, Voltametria Adsorptiva de Redissolução – AdSV) e das recentes publicações no país, oriundas dos grupos de pesquisa da UNESP (Dr. Nelson R. Stradiotto) [4, 14, 19, 26, 33, 34] e da USP (Dr. Lúcio Angnes) [16, 22, 35], o número de trabalhos existentes na literatura sobre quantificação destes metais em combustíveis derivados de petróleo e biocombustíveis, ainda é considerado pequeno.

1.2.1.1 Voltametria de Redissolução Anódica - ASV

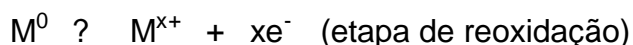
Métodos de redissolução, particularmente a ASV estão cada vez mais difundidos como alternativas para as técnicas espectroscópicas na determinação de metais, devido à capacidade de avaliar concentrações em nível traço usando uma instrumentação relativamente mais barata. Um ponto atraente é que, em princípio, os métodos de redissolução permitem o estudo da especiação do metal completa ou parcial, dependendo da complexidade do sistema [18].

Um procedimento eletroanalítico freqüentemente usado para a determinação de metais em nível traço é a ASV. O limite de detecção (LD) atingido pela técnica está na faixa de ppb para vários metais [19]. A grande sensibilidade da técnica está relacionada à sua etapa de pré-concentração, em que as espécies metálicas são acumuladas na superfície do eletrodo de trabalho [20]. A pré-concentração ocorre pela redução dos íons metálicos ao seu estado elementar. Nesta etapa, aplicam-se potenciais bastante redutores para tornar possível o rompimento de ligações entre a espécie de interesse e possíveis agentes quelantes. Em seguida a espécie, pré-concentrada é redissolvida para a solução pela aplicação de uma varredura anódica de potencial, onde as espécies pré-concentradas são oxidadas. A corrente elétrica é o sinal analítico utilizado para se quantificar a espécie de interesse [36].

Neste processo de acumulação as espécies metálicas são reduzidas na superfície de eletrodos de trabalho pela aplicação de um potencial de redução em um intervalo de tempo pré-estabelecido.



Uma subsequente varredura de potencial na faixa de oxidação, resulta em uma corrente anódica que apresenta, em condições otimizadas, uma relação linear com a concentração do metal em uma faixa ampla de análise [19].



A ASV é uma técnica bastante sensível para os metais solúveis no mercúrio e oferece uma análise multielementar de baixo custo [21], especialmente para os

metais zinco, cádmio, chumbo e cobre. Porém, durante os últimos 20 anos a ASV tem sido a técnica mais usada em análise de traços de metais em água de beber. Para os íons metálicos Zn(II), Cd(II), Pb(II) e Cu(II) é comum o uso da técnica ASV no modo pulso diferencial (DPASV), utilizando o MFE como eletrodo de trabalho [19, 30].

A requerida sensibilidade da Voltametria de Redissolução é atribuída à etapa de pré-concentração. De modo geral, os íons presentes na amostra são eletroquimicamente depositados na superfície do eletrodo (ou dissolvidos no mercúrio, ou como um filme metálico sobre um eletrodo sólido ou ainda como um sal ou complexo na superfície do eletrodo). O potencial de deposição pode ser ajustado para que ocorram transferências de elétrons tão rapidamente quantos eles são transportados para a superfície do eletrodo, por isso é necessário que a solução seja agitada. A seleção correta dos potenciais de deposição pode ser feita com base nos voltamogramas cíclicos obtidos, previamente, os quais podem ser obtidos para os íons metálicos de interesse em solução [31].

Alguns métodos de redissolução sejam por ASV, nos seus diferentes modos, inclusive Onda Quadrada (SWSV), ou Potenciometria (Análise de Redissolução Potenciométrica - PSA) são mostrados na literatura para determinação de diferentes metais em álcool combustível [22]. Geralmente, usa-se um eletrólito suporte juntamente com o álcool combustível para proporcionar o aumento da condutividade do meio, necessária para a determinação dos metais em estudo [19, 22].

1.2.1.2 *Eletrodo de filme de mercúrio - MFE*

Um dos eletrodos de trabalho utilizados em ASV é o eletrodo de gota pendente de mercúrio (HMDE), o qual apresenta vantagens tais como superfície renovável e reproduzível, alto sobrepotencial para evolução de hidrogênio e habilidade para dissolver muitos metais. O uso de mercúrio metálico para detectar íons de metais pesados tóxicos é um assunto bastante discutido devido sua alta toxicidade, estabilidade e volatilidade [23].

Nas últimas cinco décadas, vários trabalhos sugeriram a substituição de mercúrio por outros materiais tais como, ouro, platina, irídio, bismuto e diferentes

modificações carbono. Mas nenhum deles mostrou comportamento tão favorável como o do mercúrio [24].

A aplicação de MFE *in situ* ou *ex situ* produzidos na superfície do carbono vítreo para quantificar traços de metais pesados utilizando ASV é bastante difundida, seja para análise de solo, água e combustíveis [19, 23, 30, 37, 38].

O procedimento usual para a preparação do MFE ocorre através da redução da espécie Hg^{2+} para Hg em um substrato condutor. No presente trabalho foi utilizado o eletrodo de carbono vítreo como substrato, cuja grande preferência deste suporte tem sido devido a sua inércia química e baixa porosidade.

Os MFEs são geralmente usados para ASV, pois potenciais mais positivos promovem a dissolução do filme, sendo esse tipo de eletrodo úteis quando uma sensibilidade maior é desejada, proporcionando baixos limites de detecção. A alta sensibilidade é atribuída ao fato de que apenas uma quantidade de mercúrio extremamente pequena é incorporada ao filme, resultando na formação de um amálgama muito concentrado em metais durante a etapa de deposição [31].

Neste trabalho foi utilizado um procedimento de preparo do MFE conhecido na literatura [19]. Este procedimento é aplicado para métodos onde os metais zinco, cádmio, chumbo e cobre são determinados simultaneamente em álcool combustível. Além de metais, o MFE tem sido usado também para a determinação de compostos de enxofre em amostras de gasolina [33].

No presente estudo, novas condições experimentais foram avaliadas, otimizadas e aplicadas, cujo objetivo foi o de se obter melhores limites de detecção na determinação simultânea dos íons metálicos Cd(II), Pb(II) e Cu(II) por ASV em solução etanólica.

1.3 REVISÃO DA LITERATURA

Vários trabalhos são encontrados na literatura apresentando diferentes metodologias para determinação de metais em amostras de álcool combustível.

BERGAMINI *et al.* [4] desenvolveram um método utilizando DPASV e um eletrodo de pasta de carbono modificado (EPCM) com uma resina de troca iônica Amberlite IR120 para com a corrente de pico anódica a determinação de íons Pb(II) em álcool combustível. O EPCM apresentou resposta linear para a corrente de pico

anódica com a concentração de íons Pb(II) no intervalo de $9,9 \times 10^{-9}$ a $1,2 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹ e um LD de $7,2 \times 10^{-9}$ mol.L⁻¹. Valores de recuperação de 96% e 102% foram encontrados para amostras de álcool combustível enriquecidas com Pb(II) em níveis de concentração de 10^{-7} mol.L⁻¹.

TEIXEIRA *et al.* [7] estudaram três reagentes ferroína para a determinação espectrofotométrica de cobre e ferro em etanol combustível: 1,10-fenantrolina, 2,2'-bipiridina e 2,4,6-tri(2-piridil)-1,3,5-triazina. O 2,4,6-tri(2-piridil)-1,3,5-triazina foi usado para determinação de ferro em presença de cobre com LD de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ e coeficiente de variação (CV) de 2,0%. Na determinação simultânea de ferro e cobre foi utilizado o 1,10-fenantrolina. Os LDs encontrados foram de $7 \mu\text{g.L}^{-1}$ e $8 \mu\text{g.L}^{-1}$ e CVs de 1,8% e 2,3% para ferro e cobre, respectivamente. Os resultados mostraram também que 2,2'-bipiridina pode ser usado para determinação simultânea de íons metálicos com LDs de $11 \mu\text{g.L}^{-1}$ e $32 \mu\text{g.L}^{-1}$ e CVs de 1,9% e 2,5% na determinação de ferro e cobre, respectivamente.

SAINTS'PIERRE *et al.* [12] desenvolveram uma metodologia analítica para determinar Pb, Cu, Fe, As, Sb e Sn em álcool combustível por Espectrofotometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (GFAAS). Para isto foi necessário o uso de modificadores químicos para melhorar os sinais de absorbância de alguns elementos. Foi utilizado NH₄H₂PO₄ (fosfato de amônia monobásico) para Pb, e a mistura Pd (Paládio) e MgNO₃ (nitrato de magnésio) para As, Sb e Sn. Os elementos Cu e Fe apresentaram bons resultados sem o uso de modificadores. Os valores determinados foram em nível de $?\text{g L}^{-1}$ e os LDs encontrados foram $0,6 ?\text{g.L}^{-1}$; $1,4 ?\text{g.L}^{-1}$; $0,7 ?\text{g.L}^{-1}$; $3,8 ?\text{g.L}^{-1}$; $1,8 ?\text{g.L}^{-1}$ e $0,7 ?\text{g.L}^{-1}$ para Cu, Fe, Pb, Sn, Sb e As, respectivamente.

OLIVEIRA *et al.* [14] propuseram uma metodologia eletroanalítica para a determinação de Zn em álcool combustível. A corrente de pico anódica exibida em -1,12 V vs. ECS apresentou uma dependência linear em relação à concentração de Zn no intervalo de $5,0 \times 10^{-7}$ a $5,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ com uma sensibilidade amperométrica de $1,2 \times 10^6$ mA.mol⁻¹.L e um LD de $2,6 \times 10^{-7}$ mol.L⁻¹. A concentração de Zn encontrada em amostra comercial de álcool combustível, utilizando o método de adição padrão, foi $5,7 \pm 0,19 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹.

OLIVEIRA *et al.* [15] empregaram a técnica de análise de componentes principais (ACP) como ferramenta na avaliação de modificadores químicos na

determinação direta e simultânea de Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em álcool etílico combustível por GFAAS. Os modificadores químicos avaliados foram: $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$; W/Rh; W+ co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Dentre os modificadores avaliados, W+ co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ apresentou-se como a espécie de maior correlação positiva, pois forneceu os maiores teores de recuperação, sendo escolhido para o desenvolvimento de metodologia para determinação direta e simultânea de Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em álcool etílico combustível por GFAAS.

OLIVEIRA *et al.* [19] propuseram um novo método simples e versátil para análise quantitativa de Zn, Cd, Pb e Cu em álcool combustível por ASV. As condições químicas e operacionais foram otimizadas e as medidas voltamétricas foram obtidas usando os modos de varredura linear (LSV), pulso diferencial (DPASV) e onda quadrada (SWSV), utilizando um tempo de pré-concentração de 600 segundos. Os LDs na faixa de $10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$ a $10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ foram obtidos para as espécies metálicas estudadas. Os resultados foram comparados com a técnica GFAAS.

MUNÓZ *et al.* [22] estudaram as melhores condições para a determinação simultânea de Cu(II) e Pb(II) em meio alcoólico por ASV, utilizando eletrodo de ouro. Dois procedimentos foram avaliados: o primeiro envolveu a quantificação direta dos metais nas misturas álcool-água e o segundo a evaporação dos solventes orgânicos e a ressuspensão desses íons com água+eletrólito. Bons valores de recuperação foram obtidos e os resultados encontrados para os dois métodos foram concordantes. Os LDs para Cu(II) e Pb(II) na razão etanol-água de 75% foram 120 ng.L^{-1} e 235 ng.L^{-1} , respectivamente, para um tempo de deposição de 15 minutos.

TAKEUCHI *et al.* [26] usaram um eletrodo de pasta de carbono baseado em parafina sólida modificado com 2-aminotiazol sílica organofuncionalizada para determinar íons Cu(II) por ASV em etanol combustível sem qualquer pré-tratamento da amostra. Um LD de $3,1 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ foi obtido utilizando um tempo de pré-concentração de 20 min. e tempo de redução de 120s em $-0,3\text{V vs Ag/AgCl}_{\text{sat}}$. Os valores de recuperação foram de 98,8% e 102,3% para amostras sintéticas contaminadas com quantidades conhecidas de Cu(II). Os resultados foram comparados, satisfatoriamente, com a técnica FAAS.

TARTAROTTI *et al.* [34] utilizaram um eletrodo de pasta de carbono modificado com dimetilglioxima para determinação de Ni em álcool combustível. O

limite de detecção e a sensibilidade amperométrica obtidos para o método proposto foram de $2,7 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$ e $5,2 \times 10^8 \text{ ? A.mol}^{-1}.\text{L}$, respectivamente. Os valores para as concentrações de Ni em quatro amostras de álcool combustível foram obtidos na faixa de $1,1 \times 10^{-8}$ a $6,9 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$. Para comparação, foi utilizado a técnica FAAS para determinação de Ni em amostras de álcool combustível comercial.

DILLENBURG *et al.* [39] sugeriram um método para a determinação de Ag, As, Cd, Cu, Co, Fe, Mn, Ni, Pb, Sn e Tl em álcool combustível usando vaporização eletrotérmica e a técnica espectrometria de massa - plasma acoplado indutivamente. Foram analisadas sete amostras de etanol combustível comum, uma de etanol combustível com aditivo e uma amostra de etanol anidro combustível. As concentrações medidas foram em ?g.L^{-1} ou menores. As recuperações foram de 75% a 124%. Os LDs, em ?g L^{-1} e o desvio padrão relativo (DPR) para os elementos sem modificador foram: Ag: $0,015 \text{ ?g.L}^{-1}$ e 9,1%, Co: $0,002 \text{ ?g.L}^{-1}$ e 10%, Cu: $0,22 \text{ ?g.L}^{-1}$ e 6,6%, Fe: $0,72 \text{ ?g.L}^{-1}$ e 4,3%, Mn: $0,025 \text{ ?g.L}^{-1}$ e 12%, Ni: $0,026 \text{ ?g.L}^{-1}$ e 9,3%, e para os elementos utilizando modificador de Pd foram: As: $0,02 \text{ ?g.L}^{-1}$ e 2,9%, Cd: $0,07.\text{?g L}^{-1}$ e 25%, Pb: $0,02 \text{ ?g.L}^{-1}$ e 3,1%, Sn: $0,010 \text{ ?g.L}^{-1}$ e 6,0%, Tl: 0.0008 ?g.L^{-1} e 2,5%. A análise do etanol combustível mostrou boa exatidão e razoável precisão.

SILVA *et al.* [40] utilizaram um espectrofotômetro de absorção acoplado a um sistema de análise por injeção em fluxo para avaliar o teor de Fe pelo método de padrão interno em etanol combustível hidratado. Uma resposta analítica linear foi obtida para as concentrações de ferro entre $0,12 \text{ mg.L}^{-1}$ e $1,40 \text{ mg.L}^{-1}$ e um LD de $0,04 \text{ mg.L}^{-1}$. Dezoito amostras foram analisadas e a concentração de Fe foi determinada usando o procedimento proposto. A comparação dos resultados obtidos ($0,20 \text{ mg.L}^{-1}$ - $1,50 \text{ mg.L}^{-1}$) mostrou um erro padrão de 3,9%, com CVs calculados de 3,8% e 2,3% para o método proposto e o procedimento de referência, respectivamente. Para as amostras adulteradas ($0,12 \text{ mg.L}^{-1}$ - $0,64 \text{ mg.L}^{-1}$), o erro padrão foi 4,8% quando comparado com o método de adição padrão.

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 Geral

Avaliar novas condições experimentais para a determinação simultânea dos íons metálicos Cd(II), Pb(II) e Cu(II) em álcool combustível por ASV, usando o MFE.

1.4.2 Específicos

- a) Avaliar novas condições experimentais visando obter melhores limites de detecção na determinação simultânea dos íons metálicos Cd(II), Pb(II) e Cu(II) por ASV;
- b) Otimizar o procedimento eletroanalítico (condições da solução e parâmetros operacionais) para a determinação simultânea dos íons Cd(II), Pb(II) e Cu(II) em amostras de álcool combustível por ASV;
- c) Avaliar estatisticamente os resultados e comparar com a técnica Espectrometria de Absorção Atômica.

Capítulo 2

Parte Experimental

2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

2.1 EQUIPAMENTOS, MATERIAIS E ACESSÓRIOS

2.1.1 Sistema Eletroquímico

As medidas voltamétricas foram realizadas em um analisador voltamétrico BAS, modelo CV-50W, interfaceado a um computador para registro dos dados.

A técnica utilizada para determinação dos íons metálicos Cd(II), Pb(II) e Cu(II) foi a DPASV.

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em células de vidro pirex. O MFE foi utilizado como eletrodo de trabalho, fio de platina como eletrodo auxiliar e Ag/AgCl como eletrodo de referência.

A temperatura durante os experimentos eletroquímicos, foi de 25 ± 1 °C.

2.1.2 Balança

Para pesagem das massas utilizou-se uma balança analítica marca BIOPRECISA, modelo SA2104N com precisão de 0,0001g.

2.1.3 pH - metro

As medidas de pH das soluções de trabalho foram realizadas em um pHmetro digital DIGIMED modelo BMPH-PV, equipado com eletrodo combinado de vidro.

2.1.4 Agitador Magnético

A agitação foi realizada empregando um agitador magnético da FISATOM.

2.1.5 Banho Ultra-som

Um banho ultra-som UltraCleaner 750 Unique com frequência de 25 Hz foi utilizado para a remoção das impurezas no eletrodo de trabalho.

2.2 REAGENTES E SOLUÇÕES

Todos os reagentes usados foram de pureza analítica (P.A.) e a água utilizada no preparo de solução e na limpeza dos materiais de laboratório foi destilada e posteriormente purificada em um sistema *NANOPURE* modelo 04741 (BARNSTEAD).

2.2.1 Soluções Padrão de Metais

As soluções padrão dos íons metálicos Cd(II), Pb(II) e Cu(II), com concentração de 1000 mg.L^{-1} , de procedência Merck, foram utilizadas como solução estoque. As demais soluções padrão foram preparadas a partir de diluições destas soluções estoque.

2.2.2 Solução de Hidróxido de Sódio

A solução de hidróxido de sódio foi preparada na concentração de $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, em água deionizada. Esta solução foi usada para ajustar o pH do eletrólito usado na determinação dos metais, quando necessário.

2.2.3 Solução de Cloreto de Lítio

A solução de cloreto de lítio $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ foi preparada diluindo-se uma quantidade apropriada do sal em água deionizada. Esta solução foi utilizada como eletrólito suporte no preparo do MFE.

2.2.4 Solução Padrão de Mercúrio

No preparo do MFE foi utilizada como solução estoque uma solução padrão de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ com concentração em íons mercúrio de 1000 mg.L^{-1} . A partir desta solução foram feitas diluições apropriadas em diferentes eletrólitos suportes para o preparo do MFE, conforme é apresentado no item 2.3.4.

2.2.5 Solução de Ácido Nítrico

As soluções de ácido nítrico com diferentes concentrações foram preparadas utilizando ácido nítrico suprapuro, e foram usadas como eletrólito suporte no meio reacional.

2.2.6 Gás Nitrogênio

A deaeração das soluções (retirada do O_2), para as medidas voltamétricas foi realizada empregando-se o gás nitrogênio (procedência WHITE MARTINS) durante 20 minutos.

2.3 PROCEDIMENTOS E MEDIDAS EXPERIMENTAIS

2.3.1 Limpeza do Material e Vidrarias

Todo o material utilizado nas medidas eletroquímicas, com exceção do eletrodo de trabalho, foi lavado com ácido nítrico (P.A. Merck) 10% e a seguir enxaguado com água purificada. Para tanto, a célula foi mantida por um período de pelo menos 24 horas, em solução de ácido nítrico, antes do uso.

2.3.2 Aquisição e Armazenamento das Amostras de Álcool Combustível

As amostras de álcool combustível foram fornecidas pelo Laboratório de Pesquisa em Química Analítica de Petróleo e Biocombustíveis (LAPQAP), da

Universidade Federal do Maranhão e mantidas à temperatura ambiente até que fossem usadas.

2.3.3 Pré-tratamento da Superfície do Eletrodo de Carbono Vítreo

Para obtenção de superfície limpa, o eletrodo de carbono vítreo foi submetido a um polimento manual, em suspensão de alumina de 0,3 μ m. Em seguida o eletrodo foi lavado com água purificada e, logo após, submetido ao banho ultra-som durante 10 minutos, para remoção de possíveis partículas de alumina da superfície do eletrodo.

2.3.4 Preparação do MFE

Antes de se aplicar um procedimento de preparo do MFE descrito na literatura, outros procedimentos foram testados utilizando diferentes eletrólitos suportes para a deposição do mercúrio na superfície do eletrodo de carbono vítreo, conforme descrito abaixo.

A deposição eletroquímica do filme de mercúrio foi realizada adicionando 60 μ L de solução padrão de Hg(II) 1000 mg.L⁻¹ diluída a um volume final de 15 mL com uma solução de HNO₃, NaCl, KCl ou LiCl $1,0 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹, resultando em uma solução de concentração final de $2,0 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹ em íons Hg(II). Após esta etapa a solução foi deaerada com nitrogênio durante 20 minutos para remoção do oxigênio molecular e em seguida um potencial de deposição de -900 mV foi aplicado ao sistema por 20 minutos, utilizando agitação mecânica. Após formação do filme, o eletrodo foi lavado com água deionizada e deixado em solução do eletrólito suporte até a realização das medidas eletroquímicas. A Tabela 1 mostra o resumo dos parâmetros experimentais usados.

Tabela 1 – Parâmetros experimentais referentes à deposição de Hg(II) para obtenção do MFE. Hg(II) = $2,0 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹.

Eletrólito suporte	Potencial de deposição, mV	Concentração do eletrólito suporte, mol.L⁻¹	Tempo de deposição, min.
HNO ₃	-900	0,01	20
NaCl	-900	0,01	20
KCl	-900	0,01	20
LiCl	-900	0,01	20

Para avaliar a eficiência voltamétrica dos MFEs obtidos com cada eletrólito suporte estudado, foi utilizada uma solução de 15 mL de HNO₃ 5,0 x 10⁻³ mol.L⁻¹, com concentração fixa em 4,0 x 10⁻⁷ mol.L⁻¹ para os íons metálicos Cd(II), Pb(II) e Cu(II), utilizando-se um tempo de pré-concentração de 240 segundos para os metais em estudo. Os voltamogramas obtidos são mostrados na Figura 2. A partir desta figura observa-se que a maior sensibilidade é obtida para Cd(II), Pb(II) e Cu(II) quando se usa LiCl 1,0 x 10⁻² mol.L⁻¹ como eletrólito suporte, uma vez que este proporcionou maiores valores de corrente de pico para os metais estudados. Acredita-se que este fato é devido a uma melhor solubilidade do LiCl usado na etapa de deposição do MFE e o etanol usado no meio reacional, quando o objetivo é a detecção dos metais. Com base nestes resultados e no procedimento disponível na literatura [19], os estudos desenvolvidos neste trabalho foram realizados utilizando-se LiCl como eletrólito suporte, concentração 1,0 x 10⁻² mol.L⁻¹, e um potencial de deposição do mercúrio de -900 mV durante 20 minutos, utilizando agitação mecânica convencional.

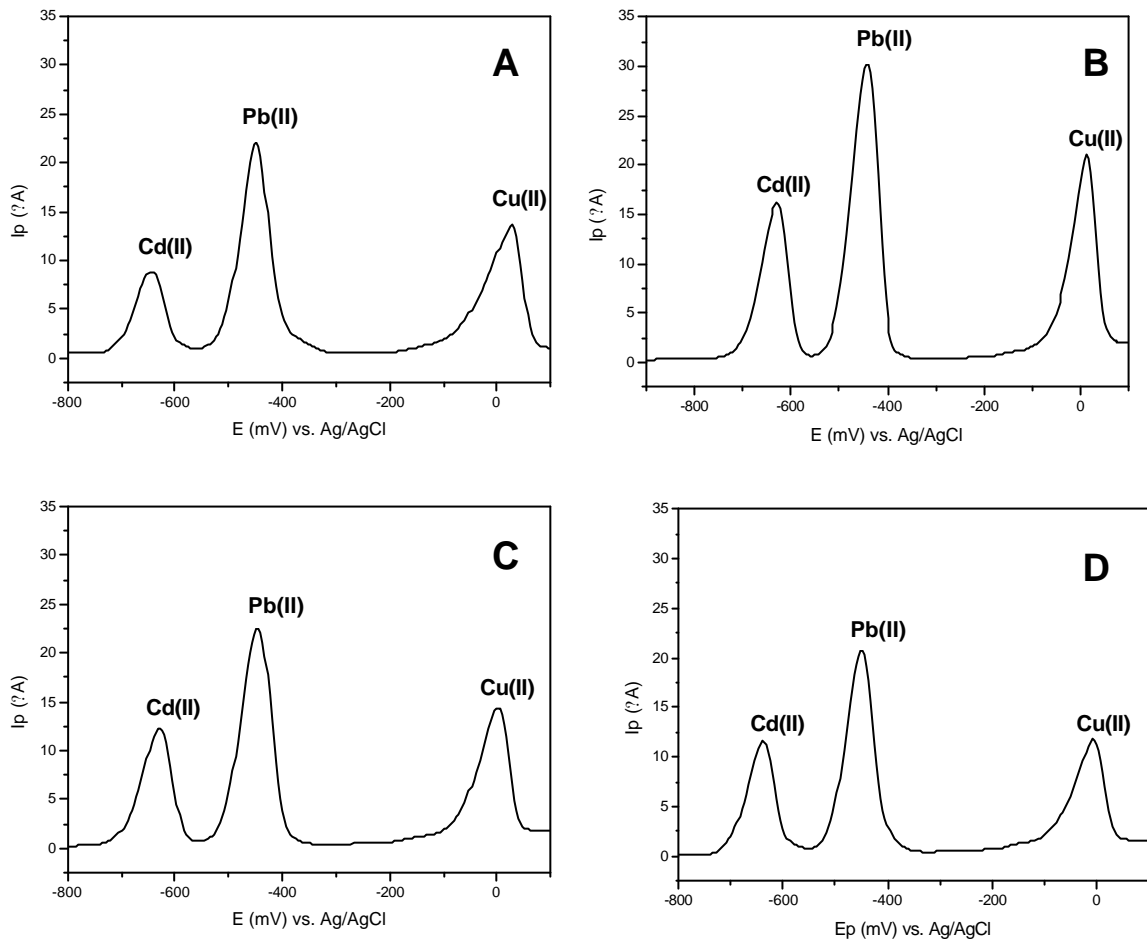


Figura 2 – Resposta voltamétrica para os diferentes procedimentos de preparo do MFE. **A:** MFE em KCl $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. **B:** MFE em LiCl $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. **C:** MFE em HNO₃ $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. **D:** MFE em NaCl $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Cd(II) = Pb(II) = Cu(II) = $4,0 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ em HNO₃ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $t_{\text{pré}}$: 240s. Amp: 50 mV, v: 20 mV.s^{-1} .

2.3.5 Composição do Meio Reacional

Para realização das medidas voltamétricas foi utilizada uma composição água/álcool de 80/20% [19], preparada pela mistura de eletrólito suporte (ácido nítrico $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) e álcool etílico.

2.3.6 Otimização das Condições Experimentais

Antes de se proceder a determinação simultânea dos íons metálicos Cd(II), Pb(II) e Cu(II), vários parâmetros foram otimizados, a fim de se obter condições ideais para o MFE na determinação dos metais em estudo. Para isto, um parâmetro foi variado de cada vez, enquanto os demais foram mantidos constantes. Alguns fatores são considerados de maior importância na influência do sinal analítico. Com isso, os seguintes parâmetros foram escolhidos e otimizados: concentração do eletrólito suporte, tempo de pré-concentração ($t_{\text{pré}}$) potencial de deposição (E_{dep}), velocidade de varredura (v), amplitude de pulso (Amp.), pH e composição do meio reacional.

Para otimização dos parâmetros mencionados, utilizou-se o seguinte procedimento: em uma célula eletroquímica foram adicionados 15 mL da mistura reacional, preparada pela adição de 12 mL do eletrólito suporte (solução de ácido nítrico) e 3 mL de álcool etílico grau analítico, exceto para estudo da composição do meio reacional, onde diferentes proporções eletrólito/álcool foram estudadas. Esta mistura foi deaerada com nitrogênio durante 20 minutos e em seguida as medidas eletroquímicas foram realizadas.

2.3.7 Análises Físico-químicas dos Parâmetros de Qualidade do Álcool Combustível Comercial

As amostras de álcool combustível comercial coletadas foram submetidas às análises dos parâmetros físico-químicos, antes de serem submetidas à análise pela técnica ASV.

As análises de controle de qualidade das amostras de combustíveis foram realizadas no LAPQAP. Os resultados obtidos encontraram-se dentro dos padrões esperados, conforme normas estabelecidas pela ANP e são apresentados no Anexo.

2.3.8 Análises Voltamétricas de Cd(II), Pb(II) e Cu(II) em Amostras de Álcool Combustível Comercial

Após a otimização das condições experimentais e parâmetros operacionais do equipamento, as amostras foram submetidas às medidas voltamétricas, conforme procedimento apresentado a seguir:

- Numa célula eletroquímica adicionou-se 12 mL de ácido nítrico $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, e 3 mL de álcool combustível comercial. Após a primeira leitura da amostra observou-se que era necessário reduzir a alíquota de álcool combustível para possibilitar a determinação dos metais em estudo. Não foi necessário ajustar o pH, pois o pH da mistura reacional, nestas condições, encontrava-se próximo a 2. Neste procedimento, primeiramente, a solução foi deaerada por 20 minutos. Após isto, foi aplicado um potencial de deposição de -700 mV ao MFE sob agitação mecânica durante 6 minutos para que os íons Cd(II), Pb(II) e Cu(II) pudessem ser pré-concentrados. Em seguida a amostra ficou em repouso por 10 segundos e finalmente, foi realizada a etapa de varredura no sentido anódico (positivo), para obtenção dos voltamogramas. Foram feitas as seguintes adições de padrão de Cd(II), Pb(II) e Cu(II): 30; 60; 90; 120 μL de solução estoque dos metais igual a $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. As concentrações dos íons metálicos Cd(II), Pb(II) e Cu(II) na célula eletroquímica foram 1,3; 2,7; 4,0 e $5,3 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$.

2.4 PRECISÃO E EXATIDÃO DOS RESULTADOS

2.4.1 Precisão

A precisão dos resultados foi avaliada pela repetibilidade e pela reprodutibilidade.

Para a repetibilidade foi usada uma solução mista ácido nítrico/etanol, 80/20% contendo uma pequena concentração de Cd(II), Pb(II) e Cu(II), $6,0 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$, e o estudo foi feito através do CV de 7 medidas da referida solução.

Para a reprodutibilidade, três diferentes alíquotas da amostra de álcool combustível comercial foram analisadas e para cada alíquota analisada foi

preparado um novo MFE. Apenas os íons metálicos Pb(II) e Cu(II) foram detectados, nas amostras analisadas, pela técnica ASV.

2.4.2 Exatidão

As análises quantitativas de Cd(II), Pb(II) e Cu(II) por GFAAS foram realizadas para avaliar a exatidão através da comparação dos resultados obtidos por esta técnica e os obtidos pela metodologia proposta neste trabalho. As condições experimentais foram realizadas de acordo as condições reportadas na literatura [12] e as concentrações das espécies metálicas foram obtidas usando o método de adição padrão. As adições foram feitas através do amostrador automático a partir de soluções com concentrações iguais a $4,4 \times 10^{-7}$; $2,4 \times 10^{-7}$ e $7,9 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, para Cd(II), Pb(II) e Cu(II), respectivamente. As concentrações adicionadas para Cd(II) foram equivalentes a $4,4 \times 10^{-8}$; $8,9 \times 10^{-8}$; $1,3 \times 10^{-7}$ e $1,8 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$. Para Pb(II) as concentrações adicionadas foram $2,4 \times 10^{-8}$, $4,8 \times 10^{-8}$, $7,2 \times 10^{-8}$ e $9,7 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ e Cu(II) de $3,1 \times 10^{-7}$, $3,9 \times 10^{-7}$, $4,7 \times 10^{-7}$ e $5,5 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.

Os parâmetros para determinação de Cd(II), Pb(II) e Cu(II) são apresentados na Tabela 2. As soluções das amostras foram preparadas pela adição de 10% em volume de uma solução $4,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido nítrico. Para a determinação de Pb foi utilizado nitrato de paládio como modificador químico.

Tabela 2 – Parâmetros do programa de operação e aquecimento para as determinações de Cd(II), Pb(II) e Cu(II) por GFAAS nas amostras de álcool combustível comercial.

Parâmetros Instrumentais			
	Cd(II)	Pb(II)	Cu(II)
? (nm)	228,8	217,0	324,8
Resolução espectral (nm)	0,5	0,5	0,5
Tipo de lâmpada	HCl*	HCl*	HCl*
Corrente da lâmpada (mA)	4,0	15,0	4,0
Parâmetros Instrumentais			
Etapa	Temperatura (°C)	Tempo (s)	Vazão do Gás
Secagem 1	85	5,0	3,0
Secagem 2	95	40,0	3,0
Secagem 3	120	10,0	3,0
Pirolise	250 ^{Cd} ; 800 ^{Cu} ; 400 ^{Pb}	8,0	3,0
Atomização	1800 ^{Cd} ; 2300 ^{Cu} ; 2100 ^{Pb}	4,8	0,0
Limpeza	1800 ^{Cd} ; 2300 ^{Cu} ; 2100 ^{Pb}	2,0	3,0

*HCl = lâmpada de catodo oco

————— Capítulo 3 —————

Resultados e Discussão

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Dentre as técnicas eletroquímicas a Voltametria de Redissolução tem sido usada para análise de traços de metais com relativa facilidade e grande sucesso, em várias aplicações analíticas. Essa técnica oferece vantagens nas aplicações em amostras de águas e outras matrizes, devido a sua alta sensibilidade, adequabilidade a estes tipos de amostras, determinação simultânea, capacidade de especificação e baixo custo [30].

Com base em resultados apresentados na literatura, observa-se que as melhores condições quando se trabalha com Voltametria de Redissolução são encontradas quando se utiliza o modo pulso diferencial, pois apresentam melhor sensibilidade e resolução de pico. Desta forma, a referida técnica foi utilizada durante a realização deste trabalho e um MFE foi utilizado como eletrodo de trabalho.

Eletrodos sólidos com filme de mercúrio são preparados pela deposição de mercúrio sobre carbono (carbono vítreo polido é preferido por sua inércia química e baixa porosidade). Uma grande desvantagem desse tipo de eletrodo é que a distribuição do mercúrio na superfície do eletrodo de carbono vítreo não pode ser precisamente controlada, acarretando, desta forma, em problemas como a baixa reprodutibilidade da formação do filme.

3.1 ESTUDOS PRELIMINARES: DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE Cd(II), Pb(II) e Cu(II).

Antes dos estudos de otimização e visando obter melhores condições experimentais, realizou-se o estudo da viabilidade para determinação simultânea dos metais utilizando MFE. A literatura mostra diversas aplicações do MFE em diferentes matrizes [19, 25, 30, 33], entretanto poucas aplicações foram encontradas sobre a determinação de metais em combustíveis [19, 33], inclusive álcool combustível [14, 19]. Conforme mencionado, o objetivo do presente estudo é avaliar condições que propiciem melhor sensibilidade, ou seja, limites de detecção mais baixos na determinação simultânea dos metais em estudos.

A Figura 3 mostra voltamogramas do MFE imerso em uma célula eletroquímica contendo 12 mL de HNO_3 $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e 3 mL de álcool etílico grau analítico (A) e após a adição de Cd(II) , Pb(II) e Cu(II) igual a $4,0 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$ (B).

Os voltamogramas foram obtidos aplicando um potencial de deposição de -800 mV por 10 minutos, varrendo-se o potencial até 100 mV.

Conforme pode-se observar, no voltamograma A é notável o aparecimento de um pico próximo a -436 mV, referente ao íon Pb(II) , provavelmente disponível no etanol utilizado na mistura reacional. A adição de $4,0 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$ de Cd(II) , Pb(II) e Cu(II) causou o crescimento das correntes de picos em -436 e -52 mV referentes aos íons metálicos Pb(II) e Cu(II) , respectivamente e o aparecimento do pico do Cd(II) , em -628, não observado na solução etanólica pura.

Em outro experimento (dados não mostrados), a corrente de pico dos três metais mostrou-se dependente do tempo de pré-concentração. Estes resultados indicam satisfatoriamente a viabilidade do procedimento analítico para a determinação voltamétrica simultânea dos íons metálicos em estudo.

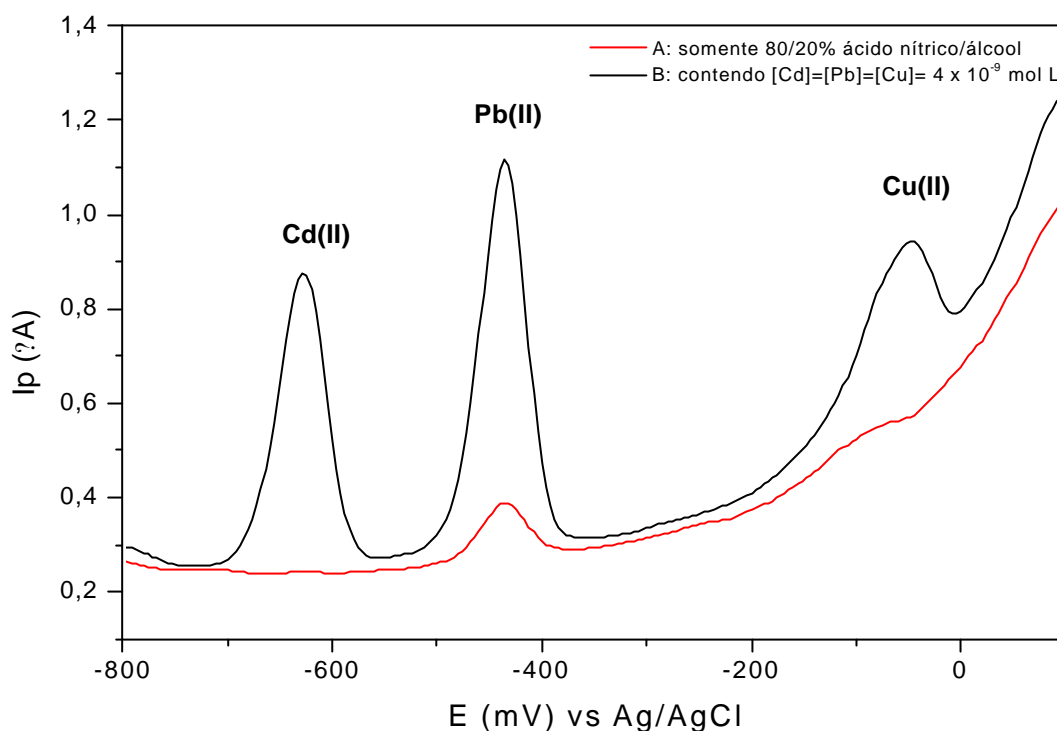


Figura 3 – **A**: Resposta voltamétrica para determinação simultânea de Cd(II), Pb(II) e Cu(II) em solução etanólica (sem adição de Cd(II), Pb(II) e Cu(II)) utilizando DPASV. Condições: mistura 80/20% ácido nítrico/etanol, pH 2,0, $t_{\text{pré}}$: 10 min., E_{dep} : -800 mV. Amp: 50 mV, v : 20 mV s⁻¹. **B**: Mesmas condições de **A** e com $[Cd] = [Pb] = [Cu] = 4,0 \times 10^{-9}$ mol.L⁻¹.

3.2 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

Sabe-se que vários parâmetros afetam o desempenho do eletrodo. Foram estudados aqueles considerados os mais importantes e realizado um estudo de otimização visando obter as melhores condições para a determinação simultânea dos íons metálicos Cd(II), Pb(II) e Cu(II), de forma a obter limites de detecção mais baixos comparados com um método proposto na literatura [19].

3.2.1 Estudo da concentração do eletrólito suporte, HNO₃

Para melhorar o limite de detecção na determinação simultânea dos metais pela técnica ASV foi necessário estudar, além dos vários parâmetros experimentais, a concentração do eletrólito suporte. Foram escolhidas várias concentrações de

solução de ácido nítrico supra-puro e avaliada sua influência sobre a corrente de pico dos íons metálicos Cd(II), Pb(II) e Cu(II). Para isto a concentração de Cd(II), Pb(II) e Cu(II) foi fixada em $4,0 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$. Os resultados são mostrados na Figura 4.

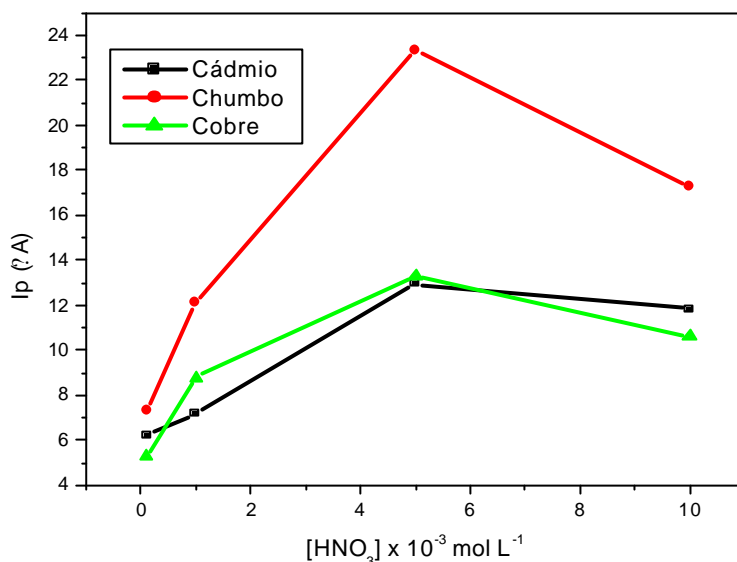


Figura 4 - Estudo da concentração do eletrólito suporte para a determinação simultânea de Cd(II), Pb(II) e Cu(II). Dados obtidos a partir da resposta voltamétrica dos íons metálicos em solução etanólica utilizando DPASV. Condições: mistura 80/20%, ácido nítrico/etanol, pH 2,0, $t_{\text{pré}}$: 10 min. E_{dep} : -800 mV. Amp: 50 mV, v : 20 mV.s^{-1} .

A Figura 4 mostra que quando se utiliza uma concentração de ácido nítrico igual a $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ obtém-se uma maior intensidade de corrente de pico para os três metais estudados. Acima desta concentração observa-se uma diminuição da intensidade da corrente de pico, bem mais acentuada para o íon Pb(II), provavelmente devido à troca de Pb(II) contidos na superfície eletródica por íons H^+ , presentes em solução. Observa-se também que a corrente de pico para o Pb(II) mostrou-se bem mais intensa que os demais metais estudados, o que leva a se acreditar que este fato esteja relacionado com a hidrólise do Pb(II), por ser um processo bem mais complicado que os demais íons em estudo.

A partir dos resultados obtidos, adotou-se a concentração de ácido nítrico $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ como ótima, sendo usada nos estudos posteriores.

3.2.2 Potencial de deposição

Os íons Cd(II), Pb(II) e Cu(II) pré-concentrados são reduzidos na superfície do eletrodo de trabalho através da aplicação de um potencial de redução por um intervalo de tempo pré-estabelecido, sendo determinados anodicamente, obtendo-se uma corrente de pico anódica que é linearmente dependente da concentração dos metais em solução [19].

Como Cd(II), Pb(II) e Cu(II) apresentam potenciais de deposição diferentes, foi necessário avaliar o melhor potencial para a determinação simultânea dos três metais. Desta forma, foram estudados potenciais na faixa de -600 a -1100 mV, avaliando-se as correntes de pico anódica para cada íon metálico. A influência do potencial de deposição na corrente de pico foi avaliada a partir de uma concentração igual a $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ para os três íons metálicos Cd(II), Pb(II) e Cu(II), em meio ácido nítrico/etanol. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 5.

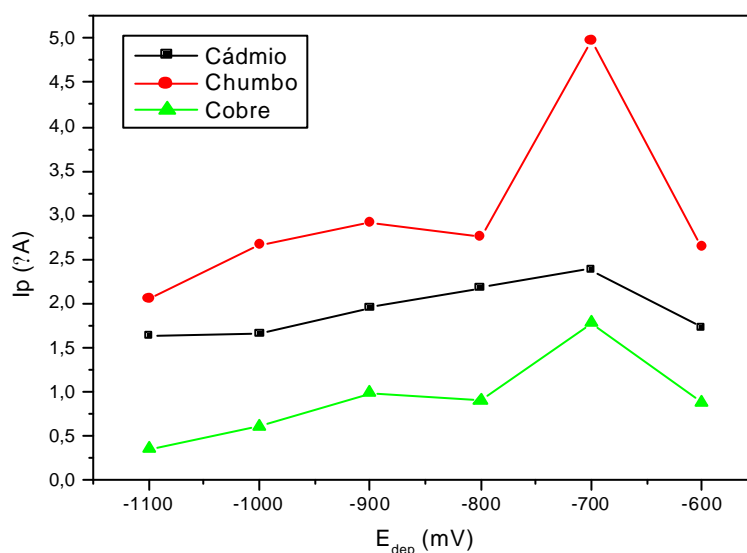


Figura 5 - Estudo do potencial de deposição para determinação simultânea de Cd(II), Pb(II) e Cu(II). Dados obtidos a partir da resposta voltamétrica para os íons Cd(II), Pb(II) e Cu(II) em solução etanólica utilizando DPASV. Condições: mistura 80/20%,

solução $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido nítrico/etanol, pH 2,0, $t_{\text{pré}}$: 10 min. E_{dep} : -600, -700, -800, -900, -1000 e -1100 mV. Amp: 50 mV, v: 20 mV.s^{-1} .

Observou-se que a corrente de pico exibe uma dependência com o potencial de deposição. Foi observado também que uma maior sensibilidade (maior intensidade de corrente) para Cd(II), Pb(II) e Cu(II) é obtida quando um potencial de deposição igual a -700 mV é aplicado ao sistema. Este efeito é mais pronunciado para o íon Pb(II) (pois exibe maiores correntes em relação aos demais metais estudados), causado possivelmente pelo fato do potencial de -700 mV favorecer uma maior deposição deste íon comparado com os demais íons em estudo. Desta forma, este potencial foi escolhido como melhor potencial de deposição para determinação simultânea de Cd(II), Pb(II) e Cu(II).

3.2.3 Tempo de Pré-Concentração

Um dos objetivos da Química Analítica está relacionado à rapidez nas análises químicas. O tempo de pré-concentração é um dos parâmetros mais importantes quando se trabalha com análise de traços de metais, utilizando Voltametria de Redissolução, pois o tempo está diretamente relacionado com a sensibilidade do sensor. É interessante utilizar um tempo de pré-concentração que promova uma acumulação do metal na superfície do eletrodo de modo a favorecer bons limites de detecção para os metais quando estão presentes em baixas concentrações.

A Figura 6 apresenta a influência do tempo de pré-concentração sobre a corrente de pico, para uma concentração de Cd(II), Pb(II) e Cu(II) de $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$. Como é mostrado na figura, o tempo de 6 minutos apresenta a maior sensibilidade, pois são obtidas correntes com maior intensidade, estando ainda como último ponto em que a corrente apresenta dependência sobre o tempo. Entretanto, este valor pode levar à saturação mais rápida do eletrodo. Isto é particularmente crítico para valores de concentração superiores ao usado para construir este gráfico. Um valor ideal, dependendo da faixa de concentração da curva analítica (sinal da amostra e após as adições padrão), seria um ponto intermediário, como por exemplo, um tempo de 4 minutos, porque oferece uma

maior janela de concentração para a curva analítica, impedindo, assim, a saturação do eletrodo. No entanto, para menores valores de concentração, o tempo de concentração de 6 minutos é ideal porque apresenta correntes bem mais intensas. A partir desses resultados escolheu-se o tempo de 6 minutos como ótimo.

De acordo com a Figura 6 observou-se, também, que o íon Cu(II) apresenta valores de corrente pouco intensas, isto possivelmente ocorra devido ao potencial característico do Cu(II) estar bem próximo a potenciais onde ocorram a dissolução do filme de mercúrio, dificultando assim, a deposição deste íon quando estão presentes em concentrações muito baixas.

Como pode ser visto, ambos os parâmetros, tempo de pré-concentração e concentração do analito, influenciam diretamente na sensibilidade e saturação da superfície do eletrodo, principalmente, quando se usa MFE. Portanto, a otimização destes parâmetros deve fazer um balanço destes parâmetros, para que seus efeitos sejam minimizados ou compensados, em prol de uma melhor resposta analítica.

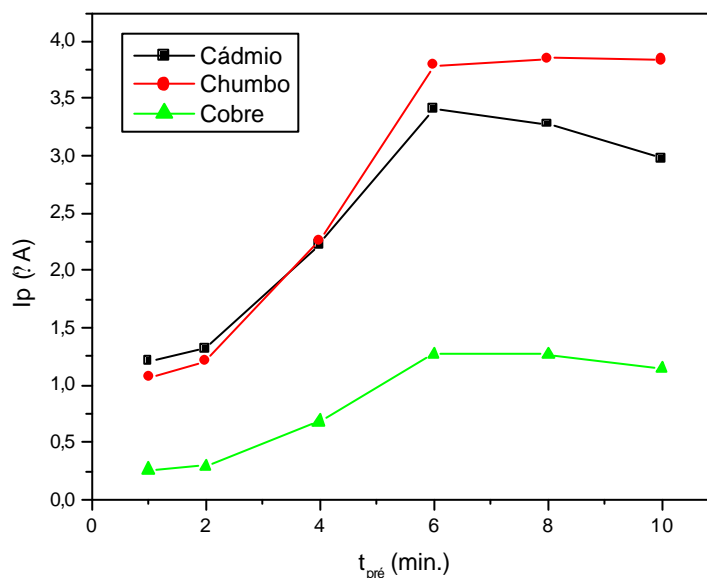
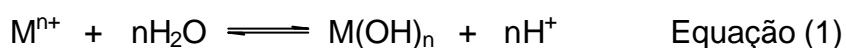


Figura 6 - Estudo do tempo de pré-concentração para determinação simultânea de Cd(II), Pb(II) e Cu(II). Dados obtidos a partir da resposta voltamétrica dos íons Cd(II), Pb(II) e Cu(II) em solução etanólica utilizando DPASV. Condições: mistura 80/20%,

solução $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ácido nítrico/etanol, pH 2,0, $E_{\text{dep}}: -700 \text{ mV}$. $t_{\text{pré}}: 1; 2; 4; 6; 8$ e 10 min. Amp: 50 mV, v: 20 mV.s^{-1} .

3.2.4 pH da solução

O aumento do pH favorece a reação de hidrólise que os íons metálicos podem sofrer quando estão em solução, e também pode acarretar na precipitação do hidróxido metálico (Equação 1). Assim, na etapa de pré-concentração é necessário que os íons Cd(II), Pb(II) e Cu(II) para serem determinados simultaneamente, estejam livres em solução e apenas solvatados por moléculas de água. Portanto o pH deve ser ácido o bastante para evitar a hidrólise [41].



Portanto, a influência do pH sobre a corrente de pico para os metais Cd(II), Pb(II) e Cu(II) foi estudada na faixa de 2 a 6. Para isto, fixou-se a concentração das espécies metálicas em $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ e procedeu-se as medidas eletroquímicas. A Figura 7 apresenta a variação da corrente de pico com o pH da solução. Como se pode observar, a corrente de pico diminui com o aumento do pH do meio. Isto ocorre devido ao aumento da quantidade de íons hidroxila em solução, sendo este fato bem mais acentuado para o íon Pb(II), o que é, possivelmente, atribuído à formação de espécies complexas entre o Pb(II) e os ânion OH^- que estão presentes em solução. Com base na Figura 7, observa-se também que o Pb(II) apresenta valores de corrente bem mais intensas que os demais metais estudados, o que pode ser justificado pela hidrólise do Pb(II) ser bem mais complicada que os demais metais em estudo, acarretando assim em maior sinal analítico (maiores correntes). A partir dos resultados obtidos observou-se que a máxima corrente de pico é obtida quando o pH do meio é 2, que é o pH original da mistura reacional, sem adição de NaOH. Assim, este valor de pH foi escolhido como ótimo.

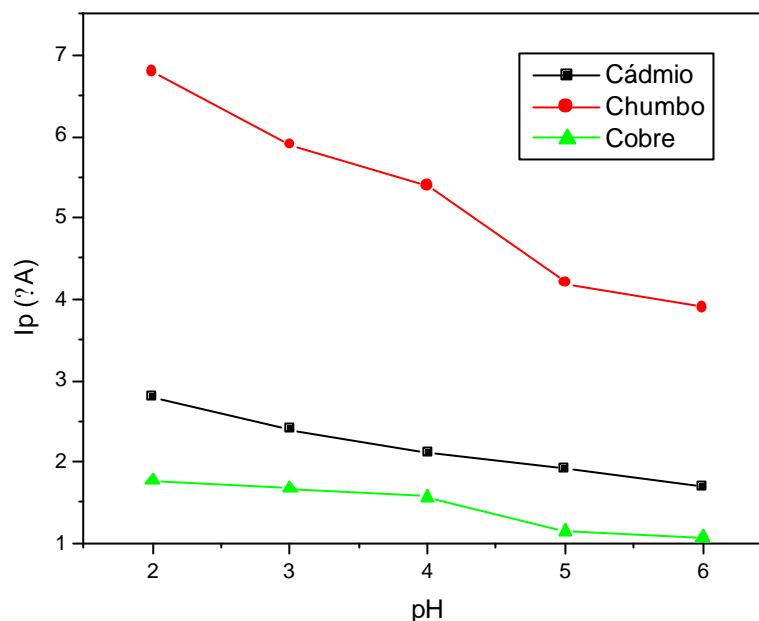


Figura 7 - Estudo do pH da solução para determinação simultânea de Cd(II), Pb(II) e Cu(II). Dados obtidos a partir da resposta voltamétrica dos íons Cd(II), Pb(II) e Cu(II) em solução etanólica utilizando DPASV. Condições: mistura 80/20%, solução $5,0 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ ácido nítrico/etanol, E_{dep} : -700 mV. $t_{\text{pré}}$: 6 min., pH 2,0 ; 3,0; 4,0; 5,0 e 6,0. Amp: 50 mV, v : 20 mV.s⁻¹.

3.2.5 Velocidade de varredura e amplitude de pulso

Para se escolher a velocidade de varredura e a amplitude de pulso é necessário levar em consideração a sensibilidade (intensidade da corrente) e a resolução dos picos. A influência da velocidade de varredura e da amplitude de pulso na corrente de pico foram avaliadas a partir de uma concentração de Cd(II), Pb(II) e Cu(II) igual a $1,0 \times 10^{-7}$ mol.L⁻¹ em meio ácido nítrico/etanol. Para estudo da velocidade de varredura os seguintes valores foram testados: 5, 10, 15, 20, 25 e 30 mV.s⁻¹. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 8.

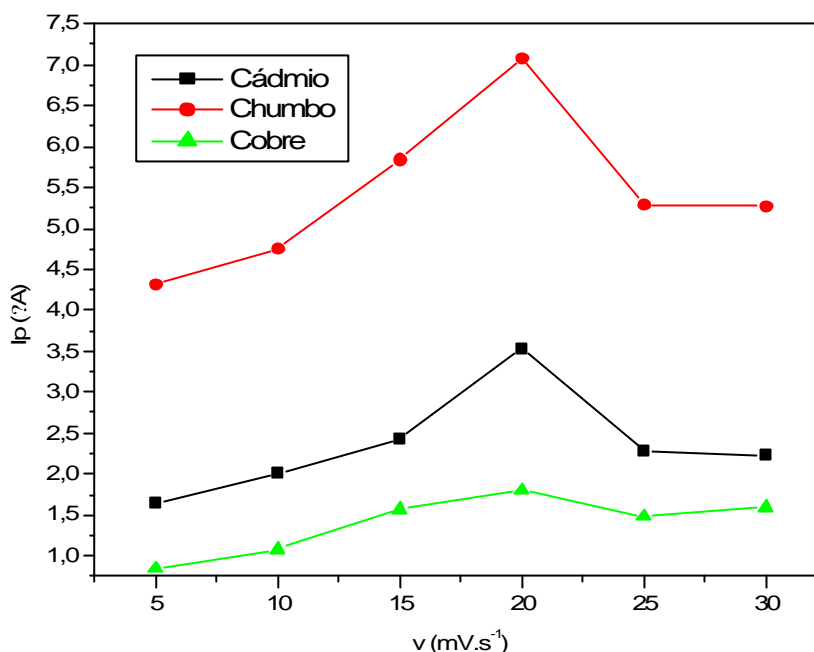


Figura 8 - Estudo da velocidade de varredura para determinação simultânea de Cd(II), Pb(II) e Cu(II). Dados obtidos a partir da resposta voltamétrica dos íons Cd(II), Pb(II) e Cu(II) em solução etanólica utilizando DPASV. Condições: mistura 80/20%, solução $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ácido nítrico/etanol, $E_{\text{dep}}: -700 \text{ mV}$, $t_{\text{pré}}: 6 \text{ min.}$, Amp.: 50 mV, v: 5, 10, 15, 20, 25 e 30 mV.s^{-1} .

Como mostra a Figura 8, quando se utiliza uma velocidade de varredura igual a 20 mV.s^{-1} melhor sensibilidade é obtida, pois a corrente de pico é mais intensa para os três metais em estudo. Observa-se também que o íon Pb(II) apresenta correntes bem mais intensas que o Cd(II) e o Cu(II), o que pode ser devido a uma maior transferência de elétrons para a superfície do eletrodo. A partir dos experimentos realizados observou-se que este valor de velocidade também proporciona boa resolução dos picos.

A amplitude é um dos parâmetros usados que pode ser variado para se aumentar a sensibilidade. Para estudo da amplitude de pulso os seguintes valores foram testados: 25, 50, 75 e 100 mV. A Figura 9 mostra a influência da amplitude de pulso na corrente de pico para os metais em estudo.

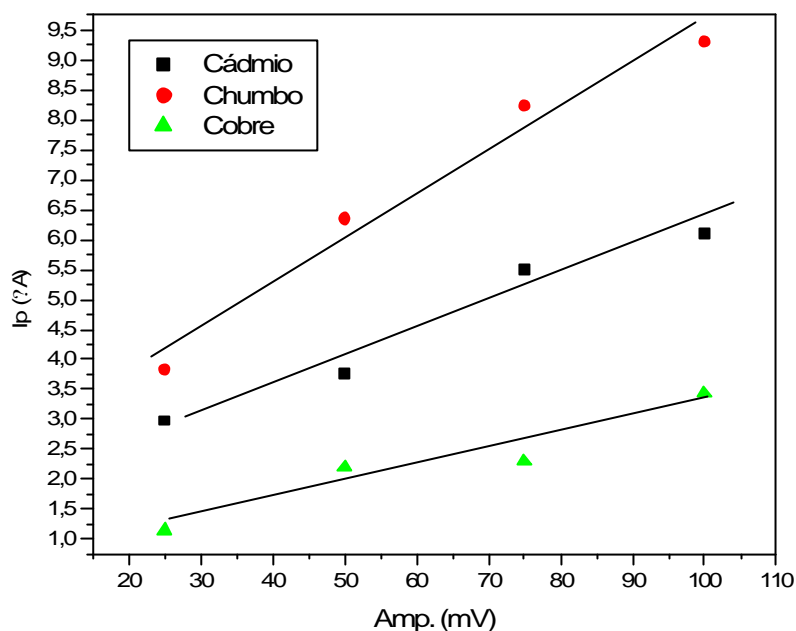


Figura 9 - Estudo da amplitude de pulso para determinação simultânea de Cd(II), Pb(II) e Cu(II). Dados obtidos a partir da resposta voltamétrica dos íons Cd(II), Pb(II) e Cu(II) em solução etanólica utilizando DPASV. Condições: mistura 80/20%, solução $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ácido nítrico/etanol, $E_{\text{dep}}: -700 \text{ mV}$. $t_{\text{pré}}: 6 \text{ min.}$, $v: 20 \text{ mV.s}^{-1}$, Amp.: 25, 50, 75 e 100 mV.

Como se pode observar, com o aumento da amplitude, a corrente de pico aumenta de modo praticamente linear. Entretanto, um aumento de amplitude de pulso também produz uma diminuição na resolução dos picos. A partir dos resultados obtidos, observou-se melhor resolução dos picos quando um valor da amplitude de 50 mV.s^{-1} foi usado. Desta forma, escolheu-se este valor como mais apropriado, sendo usado nos demais experimentos.

3.2.6 Composição do meio reacional

Em estudos anteriores [19] foi verificada a influência da composição do meio reacional, quanto à concentração de etanol na mistura água/etanol. No presente estudo, a avaliação foi realizada novamente, principalmente, devido a alteração do eletrólito suporte (HNO_3), que foi usado em vez do LiCl, usado anteriormente [19].

Para escolher a melhor composição do meio reacional para determinação simultânea de Cd(II), Pb(II) e Cu(II), foram avaliadas diferentes proporções água/etanol preparadas a partir de uma solução de ácido nítrico $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e álcool etílico grau analítico. Para isto, foi utilizada uma concentração dos íons metálicos de $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ e os voltamogramas obtidos para Cd(II), Pb(II) e Cu(II) para as diferentes composições foram analisadas em termos de corrente de pico (I_p), para cada espécie metálica como mostra a Tabela 3.

Tabela 3 – Influência da composição do meio reacional na I_p e E_p para análise de Cd(II), Pb(II) e Cu(II) por DPASV.

Proporções, % Água/etanol	Cd(II)		Pb(II)		Cu(II)	
	I_p (? A)	E_p (mV) vs. Ag/AgCl	I_p (? A)	E_p (mV) vs. Ag/AgCl	I_p (? A)	E_p (mV) vs. Ag/AgCl
100/0	5,82	-692	5,81	-512	5,39	-44
80/20	3,4	-648	3,8	-452	1,2	-36
60/40	0,551	-576	0,703	-416	0,974	-72
40/60	0,421	-568	0,539	-404	0,824	-56
20/80	0,508	-568	0,517	-392	0,698	+4
0/100	-	-	-	-	-	-

Como se pode observar, os valores das correntes de picos para os três metais decrescem quando a concentração de álcool é aumentada, indicando mais dificuldade de acumulação dos íons metálicos estudados na superfície do MFE [19]. Isto se deve a baixa constante dielétrica do etanol. Como mostra a Tabela 3, a proporção de 80% de água (solução $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido nítrico) e 20% de etanol (v/v) apresentam melhores resultados, pois apresentam uma maior intensidade de corrente para os três metais estudados. Esta é a percentagem máxima de álcool que não leva a perda de sensibilidade. A partir dos dados obtidos utilizando esta proporção, observa-se que para o íon Cu(II) sua corrente é reduzida praticamente três vezes comparada ao demais metais em estudo. Isto ocorre, devido, provavelmente, à formação de intermetálico entre o Cu e o Zn, conforme é bastante conhecido [42]. Por outro lado, é também possível que este efeito seja

devido ao fato do potencial característico do Cu(II) estar bem próximo a potenciais onde ocorram a dissolução do filme de mercúrio, dificultando assim, a deposição deste íon quando estão presentes em concentrações muito baixas. Foi observado também que o meio reacional contendo mais de 80% de etanol não é possível a especiação voltamétrica dos três metais. Como pode ser visto, estes resultados comprovam que as melhores condições são as mesmas obtidas anteriormente [19].

Com base nos resultados obtidos durante o estudo de otimização, obteve-se as melhores condições para a determinação simultânea dos íons metálicos Cd(II), Pb(II) e Cu(II) em solução etanólica pela técnica ASV, conforme dados mostrados na Tabela 4. Optou-se por não estudar o tempo de equilíbrio, uma vez que já são bem estabelecidos e também pelo fato do tempo de 10 segundos ser um tempo suficiente para ser aplicado nesta etapa.

Tabela 4 - Parâmetros eletroquímicos para determinação simultânea de Cd(II), Pb(II) e Cu(II) por ASV.

Parâmetros	Especificações
Tempo de Deaeração	20 minutos
Tempo de Pré-concentração	360s
Tempo de Equilíbrio	10 s
Potencial Inicial	-800 mV
Potencial Final	+100 mV
Potencial de deposição	-700 mV
Velocidade de Varredura	20 mV.s ⁻¹
Direção da Varredura	Anódica
Modo de Varredura	Diferencial de pulso
Amplitude de Pulso	50 mV

3.3 CURVA ANALÍTICA PARA Cd(II), Pb(II) e Cu(II)

A obtenção da curva analítica depende da otimização de todos os parâmetros anteriormente estudados e discutidos. Portanto, após otimização das condições voltamétricas, as concentrações dos íons metálicos Cd(II), Pb(II) e Cu(II) foram

avaliadas na faixa de $2,0 \times 10^{-9}$ a $1,4 \times 10^{-8}$ mol.L⁻¹. Os voltamogramas obtidos são mostrados na Figura 10 e as respectivas curvas analíticas na Figura 11.

Os experimentos foram realizados adicionando-se sucessivas alíquotas de solução padrão de Cd(II), Pb(II) e Cu(II) que proporcionaram aumento linear da altura da corrente de pico na faixa de concentração de $2,0 \times 10^{-9}$ a $1,0 \times 10^{-8}$ mol.L⁻¹. Acima dessa concentração observa-se o desvio da linearidade provocada pela diminuição da corrente de pico dos três metais em estudo, indicando assim, uma saturação do MFE.

Como mostra a Figura 10 alguns pontos podem ser usados para a construção das curvas analíticas das espécies metálicas, as quais apresentaram coeficiente de correlação iguais a 0,988, 0,989 e 0,979 para Cd(II), Pb(II) e Cu(II), respectivamente. A partir destas curvas a sensibilidade amperométrica de cada espécie metálica foi também avaliada, encontrando-se os seguintes valores: Cu(II) (77,4 A.L.mol⁻¹) > Cd(II) (37,5 A.L. mol⁻¹) > Pb(II) (31,5 A.L.mol⁻¹).

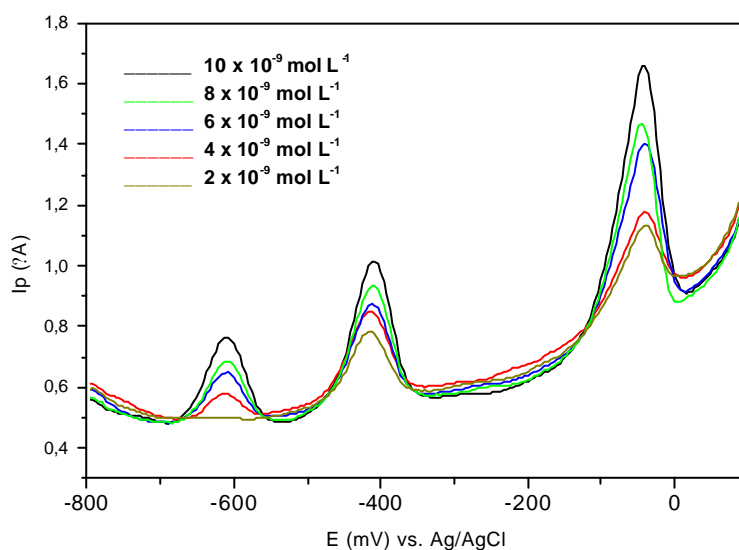


Figura 10 - Voltamogramas para diferentes concentrações de Cd(II), Pb(II) e Cu(II) em solução etanólica utilizando DPASV. Condições: mistura 80/20%, solução $5,0 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ ácido nítrico/etanol, E_{dep} : -700 mV. $t_{\text{pré}}$: 6 min., pH 2,0, Amp: 50 mV, v: 20 mV. s⁻¹, concentrações Cd(II), Pb(II) e Cu(II): 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 e 10×10^{-9} mol.L⁻¹.

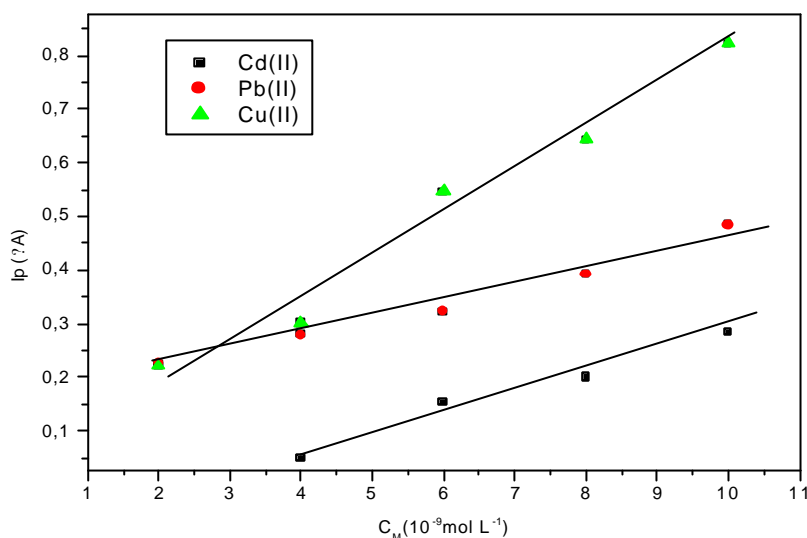


Figura 11 - Respektivas curvas analíticas para os íons metálicos Cd(II), Pb(II) e Cu(II). Dados obtidos através da Figura 10.

A partir dos resultados obtidos para a determinação de Cd(II), Pb(II) e Cu(II) verificou-se a possibilidade de determinação simultânea dos três metais em nível de concentração de 10^{-9} mol.L $^{-1}$ utilizando ácido nítrico como eletrólito suporte.

3.4 LIMITE DE DETECÇÃO

O limite de detecção (LD) corresponde à menor quantidade de um analito detectada. Na prática, é determinado como a menor concentração do analito a qual pode ser diferenciada do ruído do sistema, com segurança [43].

Para determinação do limite de detecção utilizou-se o desvio padrão da média aritmética das correntes obtidas de cinco voltamogramas de brancos, para um tempo de pré-concentração de 6 minutos, e a relação abaixo [44]:

$$LD = 3 \times SD / b$$

Onde SD é o desvio padrão das correntes obtidas dos brancos e b o valor do coeficiente angular da curva analítica.

Assim, foram obtidos limites de detecção para Cd(II), Pb(II) e Cu(II) de $4,2 \times 10^{-10}$ mol.L⁻¹, $4,6 \times 10^{-10}$ mol.L⁻¹ e $9,0 \times 10^{-10}$ mol.L⁻¹, respectivamente.

3.5 LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO

O limite de quantificação (LQ) corresponde à menor quantidade de um analito que pode ser quantificada com exatidão e com uma fidelidade determinada [45].

O limite de quantificação também foi determinado pela curva analítica do branco de Cd(II), Pb(II) e Cu(II), obtidos através da equação abaixo:

$$LQ = 10 \times SD / b$$

Os valores encontrados para os limites de quantificação de Cd(II), Pb(II) e Cu(II) foram $1,4 \times 10^{-9}$ mol.L⁻¹, $1,5 \times 10^{-9}$ mol.L⁻¹ e $2,0 \times 10^{-9}$ mol.L⁻¹, respectivamente.

3.6 ANÁLISES VOLTAMÉTRICAS DE Cd(II), Pb(II) E Cu(II) EM AMOSTRAS DE ÁLCOOL COMBUSTÍVEL COMERCIAL

O procedimento otimizado e discutido anteriormente foi aplicado para determinação simultânea de Cd(II), Pb(II) e Cu(II) por meio de 3 análises, cada uma em triplicata, de uma amostra de álcool combustível comercial, utilizando um novo MFE para cada alíquota analisada.

Para a análise de Cd(II), Pb(II) e Cu(II) na amostra de álcool combustível comercial foi necessário reduzir a proporção de álcool usada na mistura com eletrólito suporte, devido a grande intensidade dos picos de Pb(II) e Cu(II) encontrados. Portanto, usou-se uma mistura contendo 13,5 mL de solução $5,0 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ de ácido nítrico e 1,5 mL de álcool combustível. Traços de Pb(II) e Cu(II) foram encontrados na amostra estudada. A ausência do Cd(II) foi atribuída a baixa concentração (grande diferença) de sinal analítico deste metal, em comparação com os demais estudados (Pb(II) e Cu(II)).

As Figuras 12, 13 e 14 apresentam os voltamogramas de pulso diferencial e as curvas de adição padrão, respectivamente, referentes à determinação simultânea

de Pb(II) e Cu(II). Observa-se uma boa resolução dos picos dos referidos metais, além de bons coeficientes de correlação nas curvas de adição padrão.

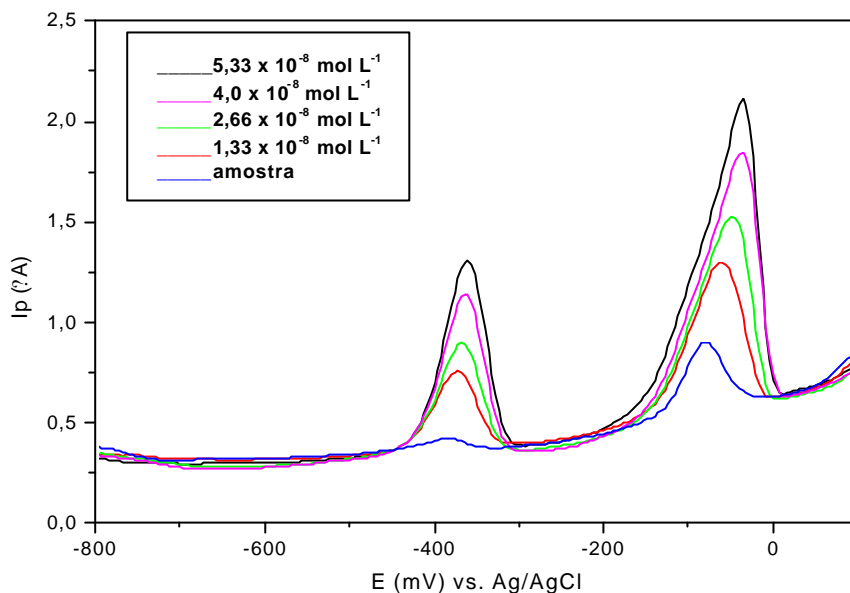


Figura 12 - Análise voltamétrica (DPASV) de Pb(II) e Cu(II) em álcool combustível comercial. (HNO₃) 5,0 x 10⁻³ mol.L⁻¹ como eletrólito suporte. E_{dep}: -700 mV. t_{pré}: 6 min., pH 2,0, Amp: 50 mV, v: 20 mV.s⁻¹, concentrações de Pb(II) e Cu(II): 1,33; 2,66; 4,00; 5,33 x 10⁻⁸ mol.L⁻¹.

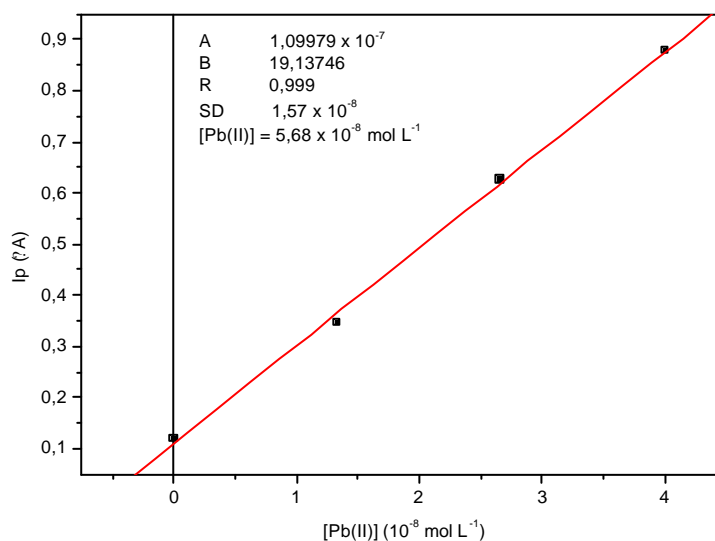


Figura 13 - Curva de adição padrão para determinação de Pb(II). Dados obtidos a partir da Figura 12.

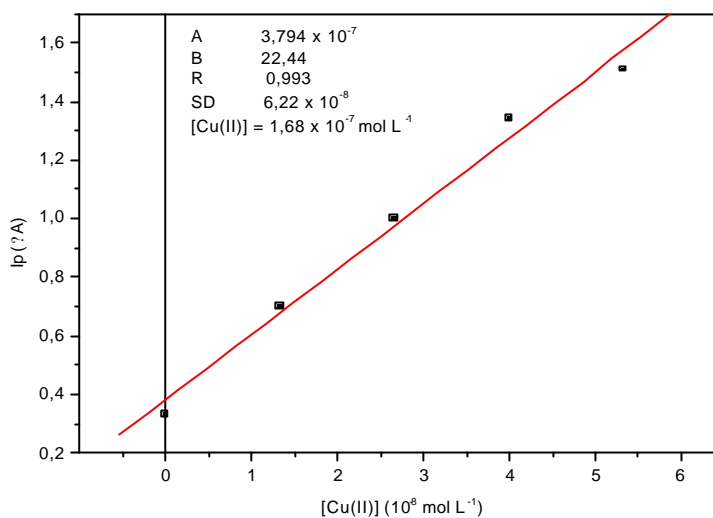


Figura 14 - Curva de adição padrão para determinação de Cu(II). Dados obtidos a partir da Figura 12.

A Tabela 5 apresenta os dados das concentrações de Pb(II) e Cu(II) em amostras de álcool combustível, com seus respectivos CVs.

Tabela 5 - Dados das concentrações de Pb(II) e Cu(II) em álcool combustível comercial.

Nº	Concentração de Pb(II), mol.L⁻¹	Concentração de Cu(II), mol.L⁻¹
1	$4,0 \times 10^{-8}$	$1,8 \times 10^{-7}$
2	$4,3 \times 10^{-8}$	$1,5 \times 10^{-7}$
3	$5,7 \times 10^{-8}$	$1,7 \times 10^{-7}$
$\bar{X} \pm LC$	$4,7 \times 10^{-8} \pm 2,2 \times 10^{-8}$	$1,7 \times 10^{-7} \pm 3,6 \times 10^{-8}$
s	$8,6 \times 10^{-9}$	$1,5 \times 10^{-8}$
CV (%)	18,7	8,6

Como pode-se observar, os teores médios de Pb(II) e Cu(II) encontrados foram $4,7 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ e $1,7 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, respectivamente. O CV obtido para Pb(II) foi de 18,7% e para Cu(II) foi de 8,6%. O maior CV encontrado para o Pb(II) é justificado por sua concentração ser bem menor que a concentração encontrada

para Cu(II). Com isso, como se trata de análise de traços, estes desvios são aceitáveis uma vez que são menores que 25% [46].

3.7 AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS

3.7.1 Precisão

A precisão é a expressão da concordância entre resultados analíticos obtidos para uma mesma amostra [47]. É geralmente medida através do desvio padrão, desvio padrão relativo ou coeficiente de variação.

A precisão das medidas foi avaliada pelo desvio padrão do sinal analítico (Tabela 6) e da determinação de Pb(II) e Cu(II) em amostras de álcool combustível comercial (Tabela 5), conforme procedimento descrito no item 2.4.1.

A Tabela 6 mostra os resultados estatísticos obtidos no estudo de repetibilidade de 7 varreduras de uma solução contendo uma concentração total de Cd(II), Pb(II) e Cu(II) de $6,0 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$. Os valores médios das correntes de pico, desvios padrão (s) e os CVs para os íons metálicos Cd(II), Pb(II) e Cu(II) são apresentados na referida tabela.

Tabela 6 - Avaliação da repetibilidade das medidas na determinação simultânea de Cd(II), Pb(II) e Cu(II) solução 80/20% ácido nítrico/etanol (N=7).

Nº	Cd(II) I_p (A)	Pb(II) I_p (A)	Cu(II) I_p (A)
1	$1,3 \times 10^{-7}$	$2,6 \times 10^{-7}$	$3,6 \times 10^{-7}$
2	$1,3 \times 10^{-7}$	$2,8 \times 10^{-7}$	$4,1 \times 10^{-7}$
3	$1,3 \times 10^{-7}$	$2,6 \times 10^{-7}$	$3,5 \times 10^{-7}$
4	$1,4 \times 10^{-7}$	$2,5 \times 10^{-7}$	$4,0 \times 10^{-7}$
5	$1,3 \times 10^{-7}$	$2,8 \times 10^{-7}$	$4,7 \times 10^{-7}$
6	$1,6 \times 10^{-7}$	$2,4 \times 10^{-7}$	$5,6 \times 10^{-7}$
7	$1,3 \times 10^{-7}$	$2,4 \times 10^{-7}$	$3,8 \times 10^{-7}$
$\bar{X} \pm LC$	$1,4 \times 10^{-7} \pm 8,64 \times 10^{-9}$	$2,6 \times 10^{-7} \pm 2,66 \times 10^{-8}$	$4,2 \times 10^{-7} \pm 6,88 \times 10^{-8}$
s	$9,4 \times 10^{-9}$	$2,9 \times 10^{-8}$	$6,9 \times 10^{-8}$
CV(%)	6,9	11,0	17,7

Os CVs encontrados para Cd(II), Pb(II) e Cu(II) foram bastante satisfatórios, do ponto de vista analítico, pois, estes valores foram menores que 25% que é um erro considerado aceitável tratando-se de análise de traços [46].

3.7.1 Exatidão

A exatidão expressa a concordância entre o valor encontrado e o aceito como verdadeiro ou aceito como referência [47]. É geralmente determinado pelo uso de uma amostra certificada, cuja concentração do analito de interesse é conhecida.

Devido a não disposição de um material de referência, usou-se como ferramenta para verificar a exatidão uma técnica tradicional (Espectrometria de Absorção Atômica) para comparação dos resultados obtidos com a metodologia otimizada neste trabalho.

Os resultados obtidos pela técnica ASV para determinação simultânea de Pb(II) e Cu(II) foram comparados com a técnica GFAAS. Os metais foram determinados separadamente segundo método disponível na literatura [12].

Na determinação da concentração de Cd(II), Pb(II) e Cu(II) em álcool combustível comercial por GFAAS os seguintes resultados foram encontrados: sensibilidade (inclinação da curva) para Cd(II) foi de $3,1 \times 10^6 \text{ mol.L}^{-1}$, com um coeficiente de correlação igual a 0,992 e um SD de 0,03. A sensibilidade (inclinação da curva) encontrada para Pb(II) foi de $6,6 \times 10^5 \text{ mol.L}^{-1}$ com um coeficiente de correlação de 0,994 e um SD de 0,003. Para Cu(II) a sensibilidade (inclinação da curva) foi de $1,3 \times 10^6 \text{ mol.L}^{-1}$ com um coeficiente de correlação de 0,999 e um SD de 0,01. A partir desses resultados pôde-se estabelecer a seguinte ordem de sensibilidade Cd(II)>Cu(II)>Pb(II).

A Tabela 7 mostra os resultados obtidos na determinação dos íons Pb(II) e Cu(II) pelas técnicas ASV e GFAAS.

Tabela 7 - Valores de concentração de Pb(II) e Cu(II) obtidos por ASV e GFAAS em amostras de álcool combustível comercial.

Nº	Concentração de Pb(II), mol.L ⁻¹		Concentração de Cu(II), mol.L ⁻¹	
	ASV	GFAAS	ASV	GFAAS
1	4,0 x 10 ⁻⁸	4,3 x 10 ⁻⁸	1,8 x 10 ⁻⁷	2,1 x 10 ⁻⁷
2	4,3 x 10 ⁻⁸	4,2 x 10 ⁻⁸	1,5 x 10 ⁻⁷	2,1 x 10 ⁻⁷
3	5,7 x 10 ⁻⁸	4,1 x 10 ⁻⁸	1,7 x 10 ⁻⁷	2,0 x 10 ⁻⁷
$\bar{X} \pm LC$	4,7 x 10 ⁻⁸ ± 2,2 x 10 ⁻⁹	4,2 x 10 ⁻⁸ ± 1,6 x 10 ⁻⁹	1,7 x 10 ⁻⁷ ± 3,6 x 10 ⁻⁸	2,1 x 10 ⁻⁷ ± 1,3 x 10 ⁻⁸
s	8,8 x 10 ⁻⁹	6,6 x 10 ⁻¹⁰	1,5 x 10 ⁻⁸	5,6 x 10 ⁻⁹
CV (%)	18,7	1,6	8,6	2,7

Para avaliar a concordância entre os resultados obtidos por ASV e GFAAS aplicou-se teste t. O t calculado para Pb(II) foi de 0,8796, enquanto que para Cu(II) o t calculado foi 3,7443. Os resultados são bem concordantes para os metais entre as duas técnicas utilizadas para análise das amostras. Pois ($t_{\text{calculado}} < t_{\text{tabelado}} = 4,30$ para um nível de confiança de 95% e 2 graus de liberdade).

A Tabela 8 mostra alguns dados comparativos obtidos no presente estudo e os dados obtidos por Oliveira et al. [19]. Como o principal objetivo do presente trabalho foi testar novas condições experimentais visando obter melhores limites de detecção comparados com o da literatura [19], para determinação simultânea dos íons metálicos Cd(II), Pb(II) e Cu(II) em álcool combustível utilizando ASV, apresenta-se na Tabela 8, alguns dados que evidenciam os bons resultados obtidos com a metodologia proposta neste trabalho.

Tabela 8 – Dados comparativos das análises voltamétricas de Cd(II), Pb(II) e Cu(II) por ASV obtidos no presente trabalho e os obtidos por Oliveira *et al.* para a análise Zn(II), Cd(II), Pb(II) e Cu(II) por ASV.

Dados obtidos no presente trabalho						
Íons	Tempo de análise (min.)	Eletrólito suporte	Faixa de concentração (mol.L ⁻¹)	r	SD (?A)	LD (mol.L ⁻¹)
Cd(II)	6	HNO ₃	2,0 x 10 ⁻⁹ a 1,0 x 10 ⁻⁸	0,988	0,018	4,2 x 10 ⁻¹⁰
Pb(II)	6	HNO ₃	2,0 x 10 ⁻⁹ a 1,0 x 10 ⁻⁸	0,989	0,017	4,6 x 10 ⁻¹⁰
Cu(II)	6	HNO ₃	2,0 x 10 ⁻⁹ a 1,0 x 10 ⁻⁸	0,979	0,041	9,0 x 10 ⁻¹⁰
Dados obtidos por Oliveira et al.						
Íons	Tempo de análise (min.)	Eletrólito suporte	Faixa de concentração (mol.L ⁻¹)	r	SD (?A)	LD (mol.L ⁻¹)
Zn(II)	20	LiCl	8,0 x 10 ⁻⁹ a 5,0 x 10 ⁻⁷	0,996	0,16	1,9 x 10 ⁻⁸
Cd(II)	20	LiCl	8,0 x 10 ⁻⁹ a 5,0 x 10 ⁻⁷	0,997	0,44	1,9 x 10 ⁻⁸
Pb(II)	20	LiCl	8,0 x 10 ⁻⁹ a 5,0 x 10 ⁻⁷	0,997	0,94	1,4 x 10 ⁻⁸
Cu(II)	20	LiCl	8,0 x 10 ⁻⁹ a 5,0 x 10 ⁻⁷	0,998	0,31	1,7 x 10 ⁻⁸

Com base nos dados mostrados na Tabela 8, observa-se que aplicando a metodologia desenvolvida neste trabalho é possível obter limites de detecção bem mais baixos para os íons metálicos em estudo quando se utiliza HNO₃ como eletrólito suporte, em vez de LiCl, e um tempo de pré-concentração das espécies metálicas de apenas 6 minutos, em vez de 20 minutos. Os melhores resultados obtidos pelo novo procedimento proposto são considerados relevantes, pois promovem a detecção de espécies metálicas em concentrações mais baixas utilizando um tempo de pré-concentração mais que três vezes menor, quando comparados com os dados disponíveis na literatura [19, 22].

Capítulo 4

Conclusão

4 CONCLUSÃO

As seguintes conclusões são apresentadas, a partir dos resultados obtidos no presente estudo:

- ? Os resultados obtidos confirmam que o MFE apresenta grande potencialidade para a determinação simultânea dos íons metálicos Cd(II), Pb(II) e Cu(II) em amostras de álcool combustível em meio ácido;
- ? O melhor sinal analítico para a determinação simultânea de Cd(II), Pb(II) e Cu(II) foi encontrado utilizando um potencial de deposição de -700 mV, tempo de pré-concentração de 6 minutos, pH da solução igual a 2,0, velocidade de varredura de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, amplitude de pulso de 50 mV, concentração de eletrólito suporte (HNO_3) de $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e uma composição do meio reacional (ácido nítrico/álcool) de 80/20%;
- ? A resposta analítica do MFE para a determinação simultânea dos metais foi avaliada utilizando álcool etílico grau analítico. Os resultados mostraram que é possível determinar Cd(II), Pb(II) e Cu(II) em nível de concentração de $10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, utilizando um tempo de pré-concentração de apenas 6 minutos;
- ? O MFE apresentou boa resposta analítica para a determinação simultânea de Cd(II), Pb(II) e Cu(II) na faixa de concentração estudada ($2,0 \times 10^{-9}$ a $1,0 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), usando HNO_3 $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ como eletrólito suporte;
- ? Aplicando as melhores condições experimentais encontradas neste trabalho foi possível obter limites de detecção mais baixos (comparados com os limites de detecção encontrados na literatura [19]) para os íons Cd(II), Pb(II) e Cu(II). Os limites de detecção obtidos foram: $4,2 \times 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $4,6 \times 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $9,0 \times 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, para Cd(II), Pb(II) e Cu(II), respectivamente;

-
- ? Os limites de quantificação foram $1,4 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$, $1,5 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$ e $2,0 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$ para Cd(II), Pb(II) e Cu(II), respectivamente;
 - ? A exatidão foi avaliada através da comparação dos resultados com a técnica de Espectrofotometria de Absorção Atômica por Forno de Grafite, cujos resultados encontrados indicam que há uma concordância dos valores encontrados;
 - ? A resposta analítica do MFE foi avaliada através da aplicação do procedimento otimizado para os metais em amostras de álcool combustível. Somente os íons metálicos Pb(II) e Cu(II) foram encontrados nas condições estudadas. O teor médio encontrado para Pb(II) foi de $4,7 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ e para Cu(II) $1,7 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$. Os resultados estatísticos mostraram precisão satisfatória apresentando CVs de 18,7% e 8,6% para Pb(II) e Cu(II), respectivamente.
 - O presente trabalho confirma a importância das técnicas eletroanalíticas como alternativa viável, mais barata, eficaz e mais sensível, para determinação de metais em combustíveis, quando comparadas às técnicas espectroscópicas.

4.1 TRABALHOS FUTUROS

Avaliar outros tipos de eletrodos aplicando diferentes materiais, tais como nanotubos e nanofibras de carbono para determinação de metais em combustíveis.

Referências Bibliográficas

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SOUSA, J. K. C. **Aplicação de planejamento experimental na determinação direta de cobre em gasolina comum por espectrofotometria de absorção atômica com forno de grafite**. 2005. 86f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica), Universidade Federal do Maranhão. São Luís.
- [2] GOLDENSTEIN, M.; AZEVEDO, R. L. S. de. Combustíveis alternativos e inovações no setor automotivo: será o fim da “era do petróleo”? *BNDES Setorial*, Rio de Janeiro, n. 23, p. 235-266, 2006.
- [3] ÖHGREN, K.; RUDOLF, A.; GALBE, M.; ZACCHI, G.; Fuel ethanol production from steam-pretreated corn stover using SSF at higher dry matter content. *Biomass Bioenergy*, v. 30, p. 863-869, 2006.
- [4] BERGAMINI, M. F.; VITAL, S. I.; SANTOS, A. L.; STRADIOTTO, N. R. Determinação de chumbo em álcool combustível por voltametria de redissolução anódica utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado com resina de troca iônica Amberlite IR 120. *Eclética Química*, v. 31, n. 2, 2006.
- [5] PRASAD, S.; SINGH, A.; JOSHI, H. C. Ethanol as an alternative fuel from agricultural, industrial and urban residues. *Resources, Conservation & Recycling*. v. 50, n. 1, p. 1-39, 2007.
- [6] Etanol combustível: Banco de Dados. Disponível em: <http://www.acucarguarani.com.br/br/home>. Acesso em: 30 ago. 2007.
- [7] TEIXEIRA, L. S. G.; BRASILEIRO, J. F.; BORGES JR, M. M.; CORDEIRO, P. W. L. Determinação espectrofotométrica simultânea de cobre e ferro em álcool etílico. *Quim. Nova*, v. 79, n. 4, p. 741-745, 2006.
- [8] Energia limpa para o futuro: Banco de Dados. Disponível em: <http://usinfo.state.gov/journals/ites/0706/ijep/dobriansky.htm>. Acesso em: 30 ago. 2007.
- [9] CARDONA, C. A.; SÁNCHEZ, O. J.; Fuel ethanol production: Process design trends and integration opportunities. *Bioresour. Technol.*, v. 98, p. 2415-2457, 2007.
- [10] Etanol energia limpa. Disponível em: <http://www.clickmacae.com.br/home.asp?sec=1&pag=coluna&cod=823>. Acesso em: 30 ago. 2007.
- [11] Etanol combustível. Disponível em: http://www.unica.com.br/pages/alcool_alcoolcombustivel.asp. Acesso em: 30 ago. 2007.

- [12] SAINTS'PIERRE, T.; CURTIUS, J. A.; AUCÉLIO, R.; Trace elemental determination in alcohol automotive fuel by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Microchem. J.**, v. 75, p. 59-67, 2003.
- [13] Álcool combustível: Disponível em: www.anp.gov.br. Banco de Dados: Acesso em: 15 set. 2007.
- [14] OLIVEIRA, M. F. de; SACZK, A. A.; OKUMURA, L. L.; STRADIOTTO, N. R.; Determinação de zinco em álcool combustível por voltametria de redissolução anódica. **Eclética Química**, v. 27, 2002.
- [15] OLIVEIRA, A. P. de.; NETO, J. A. G.; FERREIRA, M. M. C.; Uso da análise exploratória de dados na avaliação de modificadores químicos para determinação direta e simultânea de metais em álcool combustível por GFAAS. **Eclética Química**, v. 31, n. 1, 2006.
- [16] MUÑOZ, R. A. A.; **Desenvolvimento de métodos eletroanalíticos (análise por redissolução e eletroforese capilar para determinação de metais e ânions e, combustíveis e derivados de petróleo.** 2006 Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- [17] Agência Nacional de Petróleo e Biocombustíveis – Resolução ANP Nº 36 de 06/12/2005. Banco de Dados. Disponível em: http://www.anp.gov.br/petro/legis_qualidade.asp. Acesso em 01 jul. 2007.
- [18] SANNA, G.; PILO, M.; PIU, P. C.; TAPPARO, A.; SEEBER, R.; Determination of heavy metals in honey by anodic stripping voltammetry at microelectrodes. **Anal. Chim. Acta**, v. 415, p. 165-173, 2000.
- [19] OLIVEIRA, M. F. de; SACZK, A. A.; OKUMURA, L. L.; FERNANDES, A. P.; MORAES, M. de; STRADIOTTO, N. R.; Simultaneous determination of zinc, copper, lead, and cadmium in fuel ethanol by anodic stripping voltammetry using a glassy carbon-mercury-film electrode. **Anal. Bioanal Chem.**, v. 380 p. 135-140, 2004.
- [20] PALCHETTI, I.; LASCHI, S.; MASCINI, M.; Miniaturised stripping-based carbon modified sensor for in field analysis of heavy metals. **Anal. Chim. Acta**. v. 530, p. 61-67, 2005.
- [21] LOCATELLI, C.; TORSI, G.; Determination of Se, As, Cu, Pb, Cd, Zn and Mn by anodic and cathodic stripping voltammetry in marine environmental matrices in the presence of reciprocal interference. Proposal of a new analytical procedure. **Microchem. J.**, v. 65, p. 293-303, 2000.
- [22] MUNOZ, R. A. A.; ANGNES, L.; Simultaneous determination of copper and lead in ethanol fuel by anodic stripping voltammetry. **Microchem. J.**, v. 77, p. 157-162, 2004.

- [23] SHERIGARA, B. S.; SHIVARAJ, Y.; MASCARENHAS, R. J.; SATPATI, A. K.; Simultaneous determination of lead, copper and cadmium onto mercury film supported on wax impregnated carbon paste electrode Assessment of quantification procedures by anodic stripping voltammetry. **Electrochim. Acta** v. 52, p. 3137-3142, 2007.
- [24] ZHU, W. W.; LI, N. B.; LUO, H. Q.; Simultaneous determination of chromium(III) and cadmium(differential pulse anodic stripping voltammetry on a stannum film electrode. **Talanta**, v. 72, p. 1733-1737, 2007.
- [25] MALEKI, N.; ABSALAN, G.; SAFAVI, A.; FARJAMI, E.; Ultra trace adsorptive stripping voltammetric determination of atrazine in soil and water using mercury film electrode. **Anal. Chim. Acta.** v. 581, p. 37-41, 2007.
- [26] TAKEUCHI, R. M.; SANTOS, A. L.; PADILHA, P. M.; STRADIOTTO, N. R.; Copper determination in ethanol fuel by differential pulse anodic stripping voltammetry at a solid paraffin-based carbon paste electrode modified with 2-aminothiazole organofunctionalized silica. **Talanta**, v. 71, n. 2. p. 771-777, 2007.
- [27] TEIXEIRA, L.; BEZERRA, M.; LEMOS, V.; SANTOS, H.; JESUS, D.; COSTA, A.; Determination of Copper, Iron, Nickel, and Zinc in Ethanol Fuel by Flame Atomic Absorption Spectrometry Using On-Line Preconcentration System. **Sep. Sci. Technol.**, v.40, n. 12. p. 2555-2565, 2005.
- [28] KORN, M. das G. A.; SANTOS, D. S. S. dos S., WELZ, B.; VALE, M. G. R.; TEIXEIRA, A. P.; LIMA, D. de C; FERREIRA, S. L. C.; Atomic spectrometric methods for the determination of metals and metalloids in automotive fuels – A review. **Talanta**, v. 73. n. 1. p. 1-11, 2007.
- [29] ROLDAN, P. S.; ALCÂNTARA, I. L.; CASTRO, G. R.; ROCHA, J. C.; PADILHA, C. C. F.; PADILHA, P. M.; Determination of Cu, Ni, and Zn in fuel ethanol by FAAS after enrichment in column packed with 2-aminothiazole-modified silica gel. **Anal. Bional. Chem.** v. 375. p. 574-579, 2003.
- [30] OTHMAN, A. F.; Direct and simultaneous voltammetric analysis of heavy metals in tap water samples at Assiut city: an approach to improve the analysis time for nickel and cobalt determination at mercury film electrode. **Microchem. J.**, v. 75, p. 119-131, 2003.
- [31] RAMOS, C. de. **Construção, otimização e aplicação analítica de ultramicroeletrodos de platina e de fibra de carbono modificados com filme de mercúrio.** 2002. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Paraná.
- [32] SACZK, A. A.; OKUMURA, L. L.; OLIVEIRA, M. F. de; ZANONI, M. V. B.; STRADIOTTO, N. R.; Determination of Aldehydes and Ketones in Fuel Ethanol by High-Performance Liquid Chromatography with Electrochemical Detection. **Chromatographia**, v. 63, p. 45, 2006.

- [33] SERAFIM, D. M.; Stradiotto, N. R.; Determination of sulfur compounds in gasoline using mercury film electrode by square wave voltammetry. **Fuel**, *in press*.
- [34] TARTAROTTI, F. O.; OLIVEIRA, M. F. de; BALBO, V. R.; STRADIOTTO, N. R.; Determination of Nickel in Fuel Ethanol Using a Carbon Paste Modified Electrode Containing Dimethylglyoxime. **Microchim Acta**, v. 155, p. 397-401, 2006.
- [35] MUNÓZ, 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**, v. 68, p. 850-856, 2006.
- [36] RAJESHWAR, K. IBANEZ, J.; Environmental Electrochemistry - Fundamentals and Applications in Pollution Abatement. EUA, **Academic Press**. p. 95-97, 276-290, 1997.
- [37] MONTERROSO, S. C. C.; CARAPUÇA, H. M.; SIMÃO, J. E.J.; DUARTE, A. C.; Optimisation of mercury film deposition on glassy carbon electrodes: evaluation of the combined effects of pH, thiocyanate ion and deposition potential. **Anal. Chim. Acta**. v. 503, p. 203-212, 2004.
- [38] DINÇKAYA, E.; SEZGINTÜRK, M. K.; AKYILMAZ, E.; ERTAS, F. N.; Sulfite determination using sulfite oxidase biosensor based glassy carbon electrode coated with thin mercury film. **Food Chem.** v. 101, p. 1540-1544, 2007.
- [39] DILLENBURG, T.; SAINTS'PIERRE, T.; MARANHÃO, T. de A.; FRESCURA, V. L.; CURTIUS, J. A.; The development of a method for the determination of trace elements in fuel alcohol by electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometry using external calibration. **Spectrochim. Acta**. v. 60, p. 605-613, 2005.
- [40] SILVA, J. E. da; SILVA, F. A. da; PIMENTEL, M. F.; HONORATO, R. S.; SILVA, V. L. da; MONTENEGRO, M. da C. B. S. M.; ARAÚJO, A. N.; A flow-batch internal standard procedure for iron determination in hydrated ethanol fuel by flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 70, p. 522-526, 2006.
- [41] FILHO, V. E. M.; CHIERICE, G. O.; MARQUES, A. L. B. Estudo voltamétrico do complexo de cobre(II) com o ligante vermelho de alizarina s, adsorvido na superfície do eletrodo de grafite. **Quim. Nova**, v. 22, n. 3, p. 312-315, 1999.
- [42] MARQUES, A. L. B.; CHIERICE, G. O. Elimination of the Cu-Zn interference in anodic stripping voltammetry. **Talanta**, v. 38, n. 07, p. 735-739, 1991.
- [43] OLESELLO, S. How to present an analytical method. **Food Chem.**, v. 58, p. 145-147, 1997.

[44] SKOOG, D. A.; HOLLER, T. A. Nieman. 5a ed, Philadelphia, Saunders Golden Sunburst Series, 1998.

[45] MILLER, JC; MILER JN; **Estatística para química analítica** – 2ª ed Addison – Wesley Ibero-americano, 1993.

[46] MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. **Análise Química Quantitativa**. VOGEL. 6ª ed. LTC, Londres, 2000.

[47] BACCAN, N.; GODINHO, O. E. E.; ANDRADE, J. C. de; BARONE, J. S. **Química Analítica Quantitativa Elementar**. 3ª ed, Campinas -SP, 2001.

Anexo



Formulário de Análise de Amostra de Combustível
UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CCET – DETQUI/DEQUI
LAPQAP – Laboratório de Análise e Pesquisa em Química Analítica de Petróleo



Produto: Álcool Etílico Hidratado Combustível	Identificação da Amostra	
	AH - 307	DESTINATÁRIO: Vivia- Dissertação de Mestrado

Aspecto e Cor						
Especificação	Aspecto (*)			Cor	Analista	
	Límpido e isento de impurezas					
Análise 1	(x)01	()02	()03	()04	Incolor	
Análise 2	()01	()02	()03	()04		

* (01): límpido e isento de impurezas; (02): límpido com impurezas; (03): turvo e isento de impurezas; (04): turvo com impurezas.

Massa específica (m.e.)				Método: NBR 5992/ASTM D 4052
Especificação	Método (*)	Massa específica da amostra (g/cm ³)	Massa específica da amostra (Kg/m ³)	Analista
	HV – NBR 5992 DD – ASTM D4052	mín. 0,8076 g/cm ³ máx. 0,8110 g/cm ³	mín. 807,6 Kg/m ³ máx. 811,0 Kg/m ³	
Análise 1	() HV (x) DD	0,8108	810,8	
Análise 2	() HV () DD			
Análise 3	() HV () DD			

* HV = Hidrômetro de Vidro; DD = Densímetro Digital (DMA 4500)

Teor de Álcool				Método: NBR 5902
Especificação	T (°C)	TA - °INPM	Metodologia	Analista
	-	mín. 92,6 máx. 93,8	DMA 4500 / Tabela	
Análise 1		92,6	(x) DMA 4500 () Tabela	
Análise 2			() DMA 4500 () Tabela	
Análise 2			() DMA 4500 () Tabela	

Teor de gasolina			
Especificação	a = aumento da camada aquosa (mL)	Teor (mL/L) V=2x a + 1 máx 30 mL/L	Analista
Análise 1	0	1	
Análise 2			

Potencial Hidrogeniônico (pH)				Método: NBR 10891
Especificação	Equipamento	mín. 6,0	máx. 8,0	Analista
Análise 1	(x) pH 01 ()		7,1	
Análise 2	() pH 01 ()			
Análise 2	() pH 01 ()			

Condutividade Elétrica				Método: NBR 10547 / ASTM D 1125
Especificação	Equipamento	máx. 500 ? S/m	Analista	
Análise 1	() Condutiv. 01 (x) Condutiv. 02	430		
Análise 2	() Condutiv. 01 () Condutiv. 02			
Análise 2	() Condutiv. 01 () Condutiv. 02			

Analista Responsável