



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-graduação em Química

**Determinação de manganês em etanol combustível
por voltametria de redissolução**

Fernanda Ferraz Lima

Uberlândia - MG

Fevereiro / 2014



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-graduação em Química

**Determinação de manganês em etanol combustível
por voltametria de redissolução**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

Mestranda: Fernanda Ferraz Lima

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Munõz

Área de concentração: Química Analítica



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 194/PPQUI.

DATA: 26/06/2014

DISCENTE: Fernanda Ferraz Lima

MATRÍCULA: 11212QMI008

TÍTULO DO TRABALHO: Determinação de manganês em etanol combustível por voltametria de redissolução.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química


LINHA DE PESQUISA: Eletroanalítica Aplicada

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Desenvolvimento de métodos eletroanalíticos em associação à análise por injeção em batelada (*batch injection analysis*) para a determinação de metais em biocombustíveis.

Às nove horas e trinta minutos do dia vinte e seis de junho do ano dois mil e quatorze, no Auditório Prof. Manuel Gonzalo Hernández Terrones, Bloco 5I, no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Wallans Torres Pio dos Santos, da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, André Luiz dos Santos, da Faculdade de Ciências Integradas do Pontal/UFU e Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz, do Instituto de Química da UFU, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Interna nº 03/2013/PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e a provou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será mantido.

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de ____ dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às ____ horas e ____ minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.


Prof. Dr. Wallans Torres P. dos Santos
UFVJM


Prof. Dr. André Luiz dos Santos
FACIP/UFU


Orientador(a): Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz – IQUFU

Universidade Federal de Uberlândia - Avenida João Naves de Ávila, nº 2121, Bairro Santa Mônica - 38.408-144 - Uberlândia - MG

+55 - 34 - 3239-4385

cpgquimica@ufu.br

<http://www.cpgquimica.iq.ufu.br>

Dedico este trabalho,

Ao Alexandre pelo seu incentivo e
companheirismo nas horas de dificuldade.

Aos meus pais pelo seu amor e
por sempre acreditar em minha capacidade.

Aos meus irmãos Anália, Bruna e Júnior e
ao meu enteado Pedro.

Aos meus professores Rodrigo e Eduardo
pela dedicação e paciência.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, aos meus pais Enesilda e Hélio, pelos ensinamentos e pela vida que me proporcionaram.

A Deus, por me proteger principalmente nas minhas viagens e por ter me concedido uma vida maravilhosa.

Ao professor Rodrigo Alejandro Abarza Munõz, pela orientação e por seus ensinamentos, que foram fundamentais para meu aprendizado.

Ao professor Eduardo Mathias Richter, pela co-orientação e pelas contribuições.

Ao meu amigo Thiago Tormim por ter contribuído na construção deste e de outros trabalhos e por seu apoio.

À Mayta, secretária da Pós-graduação em química, pela sua assistência.

Ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia pelo espaço físico concedido.

Aos membros da banca pela aceitação e valiosa contribuição para o aprimoramento deste trabalho.

Aos mestres Aline, Nívia, Djenaine, Alan, Kátia e aos outros professores não relatados, pelos conhecimentos adquiridos.

A todos os colegas e amigos de laboratório pelos bons momentos que passamos juntos e que com certeza ficarão guardados na memória.

E em especial ao meu marido Alexandre, pois sem ele, não teria alcançado meus objetivos.

ÍNDICE

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
ÍNDICE DE FÍGURAS	iii
ÍNDICE DE TABELAS	x
ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	xi
1. Introdução	1
1.1. Etanol	1
1.2. Análise de combustíveis	2
1.2.1. Determinação de manganês	4
1.3. Técnicas eletroquímicas	6
1.3.1. Voltametria cíclica	6
1.3.2. Voltametria de redissolução catódica e anódica	8
1.4. Eletrodos de trabalho aplicados a determinação de manganês	9
1.4.1. Eletrodo de carbono vítreo (ECV)	9
1.4.1.1. Filme de Bismuto	10
1.4.2. Eletrodo de ouro	11
1.5. Objetivos	12
1.5.1. Objetivo geral	12
1.5.2. Objetivos específicos	12
2. Procedimento Experimental	13
2.1. Reagentes e soluções	13
2.2. Amostras	13
2.3. Instrumentação	14
2.3.1. Eletrodos e célula eletroquímica	14
2.3.2. Equipamentos utilizados	15
2.4. Preparo das amostras de etanol	15
3. Resultados e Discussões	16
3.1. Otimização dos parâmetros eletroquímicos	16
3.1.1. Eletrodo de carbono vítreo (voltametria de redissolução catódica)	16
3.1.1.1. Repetitividade	24
3.1.1.2. Faixa de trabalho e linearidade	25
3.1.1.3. Limite de detecção e limite de quantificação	26

3.1.1.4. Teste de interferentes	27
3.1.2. Eletrodo de ouro (voltametria de redissolução anódica)	28
3.1.2.1. Faixa de trabalho e linearidade	36
3.1.2.2. Limite de detecção e limite de quantificação	37
3.1.3. Eletrodo de carbono vítreo com filme de bismuto (voltametria de redissolução anódica)	37
3.2. Determinação de Mn^{2+} em etanol combustível utilizando voltametria de redissolução catódica de onda quadrada com eletrodo de carbono vítreo	42
3.3. Pré-tratamento da amostra de etanol combustível	49
3.4. Método comparativo	53
4. Conclusões e Perspectivas	54
5. Referências Bibliográficas	55

RESUMO

A ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) monitora os níveis de ferro e cobre no etanol combustível, porém a determinação de manganês é necessária devido aos efeitos negativos de metais que aceleram a formação de gomas e sedimentos no interior de motores e tanques de armazenamento. As ligas metálicas utilizadas desde a fabricação até a distribuição deste combustível são compostas por aço-carbono e/ou aço inoxidável que possuem em sua composição química consideráveis teores de manganês.

Este trabalho propõe um método simples e de baixo custo para a determinação de manganês por voltametria de redissolução catódica de onda quadrada utilizando eletrodo de carbono vítreo como detector. A caracterização voltamétrica foi realizada de -1,0 a +1,5 V para a verificação de seu perfil eletroquímico do manganês. Para sua quantificação, as seguintes condições foram empregadas: potencial de deposição de +1,2 V durante 180 segundos, potencial de condicionamento de -0,5 V durante 30 segundos, eletrólito tampão Britton-Robinson 0,04 mol L⁻¹ ajustado em pH 4, proporção de etanol na célula eletroquímica de 2,5% (v/v), amplitude de 100 mV, frequência de 30 Hz, degrau de potencial de 10 mV e velocidade de agitação 2250 rpm.

Foram avaliados alguns parâmetros para a validação de método, como repetitividade, linearidade, recuperações, limites de detecção e quantificação. Os seguintes resultados foram obtidos: repetitividade com desvio padrão de 5,58% para 10 leituras, frequência analítica de 16 análises h⁻¹, valores de recuperação de 91% a 111%, faixa linear de 3 a 175 µg L⁻¹, limite de detecção de 0,9 µg L⁻¹ e limite de quantificação de 3 µg L⁻¹.

O teor de manganês nas amostras de etanol combustível analisadas situou-se abaixo do limite de detecção do método. Buscando o desenvolvimento de método alternativo para a determinação de manganês, as amostras de etanol combustível passaram por um pré-tratamento que consistiu na evaporação completa do etanol seguida pela digestão ácida do resíduo orgânico com uma mistura oxidante (H₂O₂ + HNO₃). No entanto, este método não produziu valores aceitáveis de adição e recuperação (111 a 160%) empregando as mesmas condições otimizadas de uso do carbono vítreo nas análises diretas de etanol combustível, indicando possível efeito de matriz resultante do tratamento da amostra.

Palavras-chave: etanol combustível, manganês, voltametria de redissolução catódica, eletrodo de carbono vítreo.

ABSTRACT

The ANP (National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels) inspects only the levels of iron and copper in fuel ethanol, however the determination of manganese is also necessary due to the negative effects of metals that accelerate the formation of gums and sediments inside engines and storage tanks. The metal alloys employed since the manufacturing until to distribution of this fuel are composed of carbon steel and / or stainless steel which contain considerable amounts of manganese in their chemical composition.

This work proposed the determination of manganese by square-wave cathodic stripping voltammetry employing a glassy-carbon electrode as detector. The voltammetric characterization was accomplished between -1,0 and +1,5 to verify the electrochemical behavior oh manganese. For its determination, the following conditions were employed: deposition potential of 1.2 V for 180 seconds, conditioning potential of -0.5 V for 30 seconds, 0.04 mol L⁻¹ Britton-Robinson buffer solution at pH 4, ethanol ratio in the electrochemical cell of 2.5% (v/v), amplitude of 100 mV, frequency of 30 Hz, a step of 10 mV and stirring speed of 2250 rpm.

Some parameters for the validation of method were evaluated, such as repeatability, linearity, recovery test, limits of detection and quantification. The following results were obtained: repeatability with standard deviation of 5.58 % for 10 readings, analytical frequency of 16 analysis h⁻¹, recovery values between 90.8 % and 110.9 %, linear range between 3 and 175 µg L⁻¹, detection limit of 0.9 µg L⁻¹ and quantification limit of 3 µg L⁻¹.

The content of manganese in the analyzed fuel ethanol samples were below the detection limit of the proposed method. Searching for the development of an alternative method for the determination of manganese, the fuel ethanol samples were pretreated by complete evaporation followed by acid digestion of the organic residue with an oxidant mixture (H₂O₂ + HNO₃). However, this method did not provide acceptable recovery values (111 – 160%) employing the same optimized conditions to the use of glassy carbon for the direct analyses of fuel ethanol, which indicates a possible matrix effect resulting from the sample pretreatment.

Keywords: fuel ethanol, manganese, cathodic stripping voltammetry, a glassy carbon electrode.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Forma de onda de potencial triangular variando com o tempo.	7
Figura 2.	Voltamograma cíclico típico para um processo redox reversível.	7
Figura 3.	Voltamograma cíclico de 50 mg L ⁻¹ Mn ⁺² em tampão BR pH 4,0, velocidade de varredura 50 mV s ⁻¹ . Solução não-desaeada.	16
Figura 4.	(A) Voltamogramas de onda quadrada para 50 µg L ⁻¹ de Mn ²⁺ em solução tampão BR 0,04 mol L ⁻¹ (pH 4) com potencial de deposição de 1,0 a 1,4 V durante 60 segundos. (B) Resposta voltamétrica (área de pico) em função do potencial de deposição para os voltamogramas em (A). Degrau de potencial 10 mV. Potencial de condicionamento -0,5 V durante 30 segundos. Amplitude 50 mV. Frequência 20 Hz. Velocidade de agitação 1250 rpm. Eletrodo de trabalho ECV. Eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado).	17
Figura 5.	Voltamogramas de onda quadrada em solução tampão BR 0,04 mol L ⁻¹ (pH 4) com potencial de deposição de 1,2 V durante 60 segundos. Potencial de condicionamento -0,5 V durante 30 segundos. Degrau de potencial 10 mV. Amplitude 50 mV. Frequência 20 Hz. Velocidade de agitação 1250 rpm. Eletrodo de trabalho ECV. Eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado).	18
Figura 6.	(A) Voltamogramas de onda quadrada para 50 µg L ⁻¹ de Mn ²⁺ em solução tampão BR 0,04 mol L ⁻¹ de pH 2 a 6. (B) Resposta voltamétrica (área de pico) em função do pH do eletrólito tampão BR 0,04 mol L ⁻¹ para os voltamogramas em (A). Potencial de deposição de 1,2 V durante 60 segundos. Potencial de condicionamento -0,5 V durante 30 segundos. Degrau de potencial 10 mV. Amplitude 50 mV. Frequência 20 Hz. Velocidade de agitação 1250 rpm. Eletrodo de trabalho ECV. Eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado).	19
Figura 7.	Resposta voltamétrica (área de pico) em função da proporção etanol:eletrólito tampão BR 0,04 mol L ⁻¹ (pH 4) com 50 µg L ⁻¹ de Mn ²⁺ com potencial de deposição de 1,2 V durante 60 segundos. Potencial de condicionamento -0,5 V durante 30 segundos. Degrau de potencial 10 mV. Amplitude 50 mV. Frequência 20 Hz.	20

Velocidade de agitação 1250 rpm. Eletrodo de trabalho ECV. Eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado).

- Figura 8.** (A) Voltamogramas de onda quadrada para $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Mn^{2+} em 21
solução etanólica (10 % v/v) de pH 2 a 6. (B) Resposta voltamétrica
(área de pico) em função do pH do eletrólito tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$
para os voltamogramas em (A). Potencial de deposição de 1,2 V
durante 60 segundos. Potencial de condicionamento -0,5 V durante
30 segundos. Degrau de potencial 10 mV. Amplitude 50 mV.
Frequência 20 Hz. Velocidade de agitação 1250 rpm. Eletrodo de
trabalho ECV. Eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado).
- Figura 9.** Resposta voltamétrica (área de pico) em função do tempo de 22
deposição de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Mn^{2+} em solução etanólica (10 % v/v) a
pH 4, com potencial de deposição de 1,2 V. Potencial de
condicionamento -0,5 V durante 30 segundos. Degrau de potencial
10 mV. Amplitude 50 mV. Frequência 20 Hz. Velocidade de
agitação 1250 rpm. Eletrodo de trabalho ECV. Eletrodo de
referência Ag/AgCl (KCl saturado).
- Figura 10.** Respostas voltamétricas (área de pico) em função (A) da velocidade 23
de agitação, (B) degrau de potencial, (C) amplitude e (D) frequência
de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Mn^{2+} em solução etanólica (10 % v/v) a pH 4, com
potencial de deposição de 1,2 V durante 180 segundos. Potencial de
condicionamento -0,5 V durante 30 segundos. Eletrodo de trabalho
ECV. Eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado).
- Figura 11.** Sinal analítico para 10 medidas consecutivas de $3 \mu\text{g L}^{-1}$ de 25
manganês. Condições otimizadas conforme Tabela 1.
- Figura 12.** (A) Curva analítica para manganês de 3 a $175 \mu\text{g L}^{-1}$. (B) Curva 26
analítica para manganês de 3 a $30 \mu\text{g L}^{-1}$. Eletrodo de trabalho ECV.
Eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado). Condições
otimizadas conforme Tabela 1.
- Figura 13.** (A) Voltamogramas de onda quadrada para $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Mn^{2+} em 29
solução tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 8) com potencial de deposição
de deposição de 1,8 V a -1,0 V durante 60 segundos. (B) Resposta
voltamétrica (área de pico) em função do potencial de deposição

para os voltamogramas em (A). Potencial de condicionamento +0,55 V durante 30 segundos. Degrau de potencial 10 mV. Amplitude 100 mV. Frequência 30 Hz. Velocidade de agitação 2250 rpm. Eletrodo de trabalho de ouro. Eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado).

Figura 14. Resposta voltamétrica (área de pico) em função do potencial de 30

condicionamento em solução tampão BR 0,04 mol L⁻¹ (pH 8) com potencial de condicionamento de 0 V a +1,5 V durante 30 segundos. Potencial de deposição -1,0 V durante 60 segundos. Degrau de potencial 10 mV. Amplitude 100 mV. Frequência 30 Hz. Velocidade de agitação 2250 rpm. Eletrodo de trabalho de ouro. Eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado).

Figura 15. (A) Voltamogramas de onda quadrada para 50 µg L⁻¹ de Mn²⁺ em 31

solução tampão BR 0,04 mol L⁻¹ com pH de 2 a 10. (B) Resposta voltamétrica (área de pico) em função do pH do eletrólito tampão BR 0,04 mol L⁻¹ para os voltamogramas em (A). Potencial de deposição de -1,0 V durante 60 segundos. Potencial de condicionamento +1,5 V durante 30 segundos. Degrau de potencial 10 mV. Amplitude 100 mV. Frequência 30 Hz. Velocidade de agitação 2250 rpm. Eletrodo de trabalho ECV. Eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado).

Figura 16. Resposta voltamétrica (área de pico) em função da proporção etanol 32

: eletrólito tampão BR 0,04 mol L⁻¹ (pH 6) com 50 µg L⁻¹ de Mn²⁺ com potencial de deposição de -1,0 V durante 60 segundos. Potencial de condicionamento +1,5 V durante 30 segundos. Degrau de potencial 10 mV. Amplitude 100 mV. Frequência 30 Hz. Velocidade de agitação 2250 rpm. Eletrodo de trabalho de ouro. Eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado).

Figura 17. Resposta voltamétrica (área de pico) em função do tempo de 33

deposição de 50 µg L⁻¹ de Mn²⁺ em solução etanólica (2,5 % v/v) a pH 6, com potencial de deposição de -1,0 V. Potencial de condicionamento +1,5 V durante 30 segundos. Degrau de potencial 10 mV. Amplitude 100 mV. Frequência 30 Hz. Velocidade de agitação 2250 rpm. Eletrodo de trabalho de ouro. Eletrodo de

referência Ag/AgCl (KCl saturado).

- Figura 18.** Resposta voltamétrica (área de pico) em função do tempo de 34
condicionamento de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Mn^{2+} em solução etanólica (2,5 %
v/v) a pH 6, com potencial de deposição de -1,0 V durante 180
segundos. Potencial de condicionamento +1,5 V. Degrau de
potencial 10 mV. Amplitude 100 mV. Frequência 30 Hz.
Velocidade de agitação 2250 rpm. Eletrodo de trabalho de ouro.
Eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado).
- Figura 19.** Respostas voltamétricas (área de pico) em função (A) da velocidade 35
de agitação, (B) degrau de potencial, (C) amplitude e (D) frequência
de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Mn^{2+} em solução etanólica (2,5 % v/v) a pH 6, com
potencial de deposição de -1,0 V durante 180 segundos.
Potencial de condicionamento +1,5 V durante 60 segundos. Eletrodo
de trabalho de ouro. Eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado).
- Figura 20.** Curva analítica para manganês de 3 a $55 \mu\text{g L}^{-1}$. Eletrodo de trabalho 37
de ouro. Eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado). Condições
otimizadas conforme Tabela 3.
- Figura 21.** (A) Voltamogramas de onda quadrada para $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Mn^{2+} e 40 38
 $40 \mu\text{g L}^{-1}$ de Bismuto em solução tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 8) com
potencial de deposição de -1,4 a -1,9 V durante 60 segundos. (B)
Resposta voltamétrica (área de pico) em função do potencial de
deposição para os voltamogramas em (A). Degrau de potencial 10
mV. Potencial de condicionamento +0,2 V durante 30 segundos.
Amplitude 100 mV. Frequência 30 Hz. Velocidade de agitação 2250
rpm. Eletrodo de trabalho de ECV com filme de bismuto. Eletrodo
de referência Ag/AgCl (KCl saturado).
- Figura 22.** (A) Voltamogramas de onda quadrada para $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Mn^{2+} e 40 39
 $40 \mu\text{g L}^{-1}$ de Bismuto em solução tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ com pH de 2
a 10. (B) Resposta voltamétrica (área de pico) em função do pH do
eletrólito tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ para os voltamogramas em (A).
Potencial de deposição de -1,5 V durante 60 segundos. Potencial de
condicionamento +0,2 V durante 30 segundos. Degrau de potencial
10 mV. Amplitude 100 mV. Frequência 30 Hz. Velocidade de

agitação 2250 rpm. Eletrodo de trabalho ECV com filme de bismuto. Eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado).

- Figura 23.** Resposta voltamétrica (área de pico) em função da concentração de bismuto com $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Mn^{2+} em solução tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 8). Potencial de deposição de $-1,5 \text{ V}$ durante 60 segundos. Potencial de condicionamento $+0,2 \text{ V}$ durante 30 segundos. Degrau de potencial 10 mV . Amplitude 100 mV . Frequência 30 Hz . Velocidade de agitação 2250 rpm. Eletrodo de trabalho ECV com filme de bismuto. Eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado). **40**
- Figura 24.** (A) Voltamograma para determinação de manganês após adições sucessivas de $50 \mu\text{g L}^{-1}$, $69,8 \mu\text{g L}^{-1}$ e $90,9 \mu\text{g L}^{-1}$. Curva analítica (B) pico 1, (C) pico 2 e (D) pico 3. Solução tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 8). Potencial de deposição de $-1,5 \text{ V}$ durante 60 segundos. Potencial de condicionamento $+0,2 \text{ V}$ durante 30 segundos. Degrau de potencial 10 mV . Amplitude 100 mV . Frequência 30 Hz . Velocidade de agitação 2250 rpm. Eletrodo de trabalho ECV com filme de bismuto. Eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado). **41**
- Figura 25.** Voltamogramas de onda quadrada para a análise de etanol combustível, amostra 1, após adições sucessivas de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ de Mn. Condições experimentais otimizadas conforme Tabela 1. **43**
- Figura 26.** Voltamogramas de onda quadrada para a análise de etanol combustível, amostra 2, após adições sucessivas de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ de Mn. Condições experimentais otimizadas conforme Tabela 1. **43**
- Figura 27.** Voltamogramas de onda quadrada para a análise de etanol combustível, amostra 3, após adições sucessivas de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ de Mn. Condições experimentais otimizadas conforme Tabela 1. **44**
- Figura 28.** Voltamogramas de onda quadrada para a análise de etanol combustível (2,5 % v/v), amostra 1, utilizando tempo de deposição de 300 segundos, com potencial de deposição de $1,2 \text{ V}$. Condições experimentais otimizadas conforme Tabela 1, exceto tempo de deposição e percentagem de etanol. **45**
- Figura 29.** Voltamogramas de onda quadrada para a análise de etanol combustível (2,5 % v/v), amostra 2, utilizando tempo de deposição **45**

de 300 segundos, com potencial de deposição de 1,2 V. Condições experimentais otimizadas conforme Tabela 1, exceto tempo de deposição e percentagem de etanol.

- Figura 30.** Voltamogramas de onda quadrada para a análise de etanol 46
combustível (2,5 % v/v), amostra 3, utilizando tempo de deposição de 300 segundos, com potencial de deposição de 1,2 V. Condições experimentais otimizadas conforme Tabela 1, exceto tempo de deposição e percentagem de etanol.
- Figura 31.** Curva de adição de padrão para recuperação de (A) 5 $\mu\text{g L}^{-1}$, (b) 9,9 47
 $\mu\text{g L}^{-1}$ e (C) 14,8 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Mn^{2+} na amostra 1. Condições experimentais otimizadas e 2,5% (v/v) de amostra.
- Figura 32.** Curva de adição de padrão para recuperação de (A) 5 $\mu\text{g L}^{-1}$, (b) 9,9 47
 $\mu\text{g L}^{-1}$ e (C) 14,8 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Mn^{2+} na amostra 2. Condições experimentais otimizadas e 2,5% (v/v) de amostra.
- Figura 33.** Curva de adição de padrão para recuperação de (A) 5 $\mu\text{g L}^{-1}$, (b) 9,9 47
 $\mu\text{g L}^{-1}$ e (C) 14,8 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Mn^{2+} na amostra 3. Condições experimentais otimizadas e 2,5% (v/v) de amostra.
- Figura 34.** Voltamogramas de onda quadrada para a análise de etanol 49
combustível (amostra 3) submetido a teste de corrosão, após adições sucessivas de 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Mn. Condições experimentais otimizadas.
- Figura 35.** Voltamogramas de onda quadrada para a análise de etanol 50
combustível, amostra 1 em pH 4, com potencial de deposição de 1,2 V durante 180 segundos. Potencial de condicionamento -0,5 V durante 30 segundos. Eletrodo de trabalho ECV. Eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado).
- Figura 36.** (A) Voltamogramas de onda quadrada para a análise de etanol 51
combustível após tratamento, amostra 1, após adições sucessivas de 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Mn. (B) Curva analítica para recuperação de 5 $\mu\text{g L}^{-1}$. Condições experimentais otimizadas.
- Figura 37.** (A) Voltamogramas de onda quadrada para a análise de etanol 51
combustível após tratamento, amostra 2, após adições sucessivas de 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Mn. (B) Curva analítica para recuperação de 5 $\mu\text{g L}^{-1}$. Condições experimentais otimizadas.

Figura 38. (A) Voltamogramas de onda quadrada para a análise de etanol 52 combustível após tratamento, amostra 3, após adições sucessivas de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ de Mn. (B) Curva analítica para recuperação de $5 \mu\text{g L}^{-1}$. Condições experimentais otimizadas.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.	Parâmetros eletroanalíticos otimizados para a determinação de manganês em eletrodo de carbono vítreo.	24
Tabela 2.	Efeito de interferência de Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} sobre a recuperação de $50 \mu\text{g L}^{-1} \text{Mn}^{2+}$.	27
Tabela 3.	Parâmetros eletroanalíticos otimizados para a determinação de manganês em eletrodo de ouro.	36
Tabela 4.	Valores de recuperação para as amostras fortificadas e concentrações de metais traço em amostras de etanol combustível comerciais pelo método proposto.	48
Tabela 5.	Valores de recuperação para as amostras tratadas e fortificadas, e concentrações de metais traço em amostras de etanol combustível comerciais pelo método proposto.	52

ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

AEAC	Álcool anidro
AEHC	Álcool hidratado
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis
ET AAS	Espectrometria de absorção atômica eletrotérmica
ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado
CVG	Geração de vapor químico
AFS	Espectrometria de fluorescência atômica
AAS	Espectrometria de absorção atômica
DP	Potenciometria direta
CT	Titulação condutométrica
IC-CD	Cromatografia de íons com detecção condutométrica
CE-CCD	Eletroforese capilar com detecção de condutividade sem contato
DPASV	Voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial
LSASV	Voltametria de redissolução anódica de varredura linear
SWASV	Voltametria de redissolução anódica de onda quadrada
DPAdSV	Voltametria de redissolução adsortiva de pulso diferencial
SWAdSV	Voltametria de redissolução adsortiva de onda quadrada
LSAdSV	Voltametria de redissolução adsortiva de varredura linear
SWCSV	Voltametria de redissolução catódica de onda quadrada
DPCSV	Voltametria de redissolução catódica de pulso diferencial
FIA	Análise por injeção em fluxo
GF AAS	Espectrofotometria de absorção atômica com forno de grafite
FAAS	Espectrometria de absorção atômica com chama
VC	Voltametria cíclica
ASV	Voltametria de redissolução anódica
CSV	Voltametria de redissolução catódica
ECV	Eletrodo de carbono vítreo
BR	Tampão Britton-Robinson
DPR	Desvio padrão relativo
CV	Coeficiente de variação
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação

1. Introdução

1.1. Etanol

Nos últimos anos muitos países começaram a investir em novas fontes alternativas de energia, uma vez que as reservas mundiais de combustíveis fósseis podem aproximar-se do esgotamento, por ser uma fonte de combustível não renovável, enquanto sua demanda aumenta significativamente. No Brasil, o etanol é produzido basicamente para amenizar crises do setor açucareiro e diminuir a dependência do petróleo importado.

O álcool combustível também conhecido como etanol pode ser obtido a partir de qualquer biomassa que contenha açúcar e amido, e, no Brasil, a maior fonte de matéria prima para a produção do etanol é a cana-de-açúcar. Existem basicamente dois tipos de etanol carburante, o anidro e o hidratado. O álcool etílico anidro combustível (AEAC) possui teor entre 99,3% e 99,8%, já o álcool etílico hidratado combustível (AEHC) contém um teor alcoólico de 92,6% e 93,8%. Existem inúmeras vantagens do uso desse combustível alternativo, já que o mesmo é uma fonte de energia sustentável e que oferece vantagens ambientais e econômicas quando comparado ao uso da gasolina e diesel [1].

Na década de 70, diante da crise do petróleo, o Brasil passou a utilizar o etanol como combustível alternativo, porém na década de 90, houve uma queda no preço da gasolina e como consequência os brasileiros abandonaram a ideia do uso do etanol como matriz energética [2]. A partir do lançamento do Pró-álcool, em 1974, o etanol passou a ser usado como aditivo para a gasolina e a adição de 20% de álcool etílico anidro (AEAC) à gasolina passou a ser a principal meta e atualmente são adicionados 25% [3].

Existem razões para a escolha da cana-de-açúcar como principal fonte de matéria-prima para a produção de etanol no Brasil. Quanto a sua produtividade, a quantidade de biomassa adquirida por unidade de área é superior a qualquer outro tipo de vegetal e a razão entre a energia obtida da energia utilizada para a produção de etanol é significativamente maior, quando comparada a outro tipo de biocombustível. Contudo, em outros países se utilizam diferentes tipos de matérias para a produção do etanol, os EUA e Canadá utilizam o milho, na Europa a beterraba, Suécia os restos florestais, África o sorgo e os países asiáticos a mandioca, trigo e o sorgo [4].

A área cultivada por cana-de-açúcar no Brasil para a safra de 2013/14 foi estimada em 8.799.150 mil hectares, sendo o estado de São Paulo o maior produtor da matéria-prima,

tendo assim uma expansão de 3,7% em relação à safra 2012/13. Esse resultado de colheita tem como perspectiva a produção de 27,17 bilhões de litros, o que representa um aumento de 14,94% em relação à última safra [5], o que mostra que o Brasil possui grande capacidade para produzir este tipo de combustível alternativo.

Apesar de o Brasil produzir grande quantidade de matéria-prima para a produção de etanol, existe um aspecto muito importante na sua produção que é a otimização do processo fermentativo, que consiste no processo de transformação do açúcar em álcool por meio de uma levedura. O estudo do processo fermentativo na indústria sucroalcooleira tem como objetivo reduzir os custos da indústria e propor melhorias nas etapas de produção [6].

O processo de obtenção do etanol constitui basicamente de quatro fases, sendo elas a preparação da matéria-prima, obtenção do substrato para a fermentação, fermentação e destilação [4,7].

A qualidade do etanol está ligada a uma série de etapas do seu processo de fabricação, mas a fermentação é uma das principais etapas, pois é nesse momento que o teor alcoólico desejado é obtido [8]. Ao término da fermentação, o teor médio de etanol é de 7 a 10% [4] e essa mistura recebe o nome de vinho.

Após a realização da fermentação, o vinho obtido passa por uma etapa fundamental que é a destilação, onde o etanol é separado do vinho, e após algumas etapas específicas do processo de destilação se obtém o etanol hidratado que pode ser comercializado dessa forma ou pode passar por etapas de desidratação para a obtenção do etanol anidro [4,6].

A qualidade do etanol é um aspecto muito importante no seu efeito corrosivo, já que ele puro não ocasiona corrosão. A corrosão ocasionada pelo etanol está associada a algumas impurezas presentes como os íons cloreto, sulfato, acetato e a água [3].

1.2. Análise de combustíveis

Combustível é qualquer material capaz de liberar energia através da sua conversão por meios químicos. Dentre os combustíveis mais utilizados atualmente podemos citar o etanol [1]. O Brasil é pioneiro na exportação de etanol combustível e por isso a ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) é o órgão responsável pelas normas

brasileiras de controle de qualidade. No entanto, essas normas contemplam um pequeno número de substâncias presentes no etanol.

Os métodos analíticos oficiais indicam o uso da cromatografia em fase gasosa (para a determinação de acetal, acetaldeído, acetato de etila, acetona, metanol, álcoois superiores, benzeno e formaldeído), fotometria de chama (para determinação de sódio), espectrometria de absorção atômica com chama (para determinação de cobre), espectrometria de absorção atômica e espectrofotometria UV-vis (para determinação de ferro), cromatografia iônica e potenciometria (para determinação de cloreto), cromatografia iônica e volumetria (para determinação de sulfato) [9].

No etanol combustível é possível encontrar inúmeras substâncias orgânicas, mas também podemos encontrar vários compostos inorgânicos. A detecção e a quantificação dos mesmos são necessárias para avaliar a corrosividade do etanol [9].

A presença de metais em combustíveis é indesejável, mesmo em concentrações baixas, o que torna necessário sua quantificação a fim de avaliar a qualidade do combustível. A concentração de metais presentes nos combustíveis requer a utilização de técnicas analíticas altamente sensíveis devido a sua baixa concentração.

A determinação desses metais é realizada principalmente por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ET AAS) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). A espectrometria de fluorescência atômica (AFS) ou a espectrometria de absorção atômica (AAS) combinadas à geração de vapor químico (CVG) são técnicas muito sensíveis e disponíveis, mas são limitadas a poucos analitos e podem requerer a destruição completa da matriz orgânica [1].

Várias técnicas eletroanalíticas foram desenvolvidas para a determinação de contaminantes em etanol, pois estas são ferramentas analíticas muito atrativas pela sua capacidade de fornecer análises rápidas, com limites de detecção baixos e requisitos mínimos para o pré-tratamento da amostra, além da possibilidade de realizar determinações simultâneas para alguns metais.

Métodos eletroquímicos para a determinação de contaminantes inorgânicos em combustíveis foram revistos recentemente [10]. De acordo com esta revisão, métodos eletroanalíticos por redissolução são os mais populares para a determinação de metais em amostras de combustível, como óleo diesel [11], o biodiesel [12,13], e bioetanol [14-16].

Dentre os métodos eletroanalíticos propostos na literatura para a determinação de contaminantes inorgânicos, tais como cloreto, sulfato, fosfato, compostos de enxofre, ácidos, e espécies metálicas como sódio, potássio, magnésio, cálcio, cádmio, cobre, ferro, chumbo, manganês, mercúrio, níquel, platina, estanho, vanádio, e zinco em etanol, pode-se citar a potenciometria direta (DP), titulação condutométrica (CT), cromatografia de íons com detecção condutométrica (IC-CD), eletroforese capilar com detecção de condutividade sem contato (CE-CCD), voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial (DPASV), voltametria de redissolução anódica de varredura linear (LSASV), voltametria de redissolução anódica de onda quadrada (SWASV), voltametria de redissolução de pulso diferencial adsortivo (DPAdSV), voltametria de redissolução adsortiva de onda quadrada (SWAdSV), voltametria de redissolução adsortiva de varredura linear (LSAdSV), voltametria de redissolução catódica de pulso diferencial (DPCSV) e análise por injeção em fluxo (FIA) com detecção amperométrica [10].

As técnicas de análise recomendadas pela legislação brasileira para a determinação de íons metálicos prevê a utilização da espectrometria de absorção atômica. No entanto, apenas os níveis de ferro e cobre são regulamentados pela ANP [9].

1.2.1. Determinação de manganês

Como mencionado anteriormente, a qualidade dos combustíveis está diretamente relacionada à sua propriedade corrosiva. Sendo assim, a determinação de manganês no etanol combustível é necessária, pois as ligas metálicas utilizadas desde a fabricação até a destinação deste combustível são compostas por aço-carbono. Os aços carbonos são ligas metálicas de ferro e carbono que contém quantidades de manganês, enxofre, fósforo e silício, e segundo a norma NBR 6215 também podem possuir elementos como cromo, níquel, alumínio, boro e cobre [17]. Contudo, um número crescente de empresas de engenharia de processos de biocombustíveis está especificando o uso do aço inoxidável para uma parte considerável dos equipamentos utilizados na produção do etanol combustível.

Os aços inoxidáveis são geralmente muito resistentes à corrosão sendo seu limite de resistência à corrosão determinado pelos seus elementos constituintes o que significa que cada aço tem resposta ligeiramente diferente quando exposta a um ambiente corrosivo. Existem três tipos de aços inoxidáveis, sendo eles austenítico, ferrítico e martensítico, e todos possuem

em sua composição química teores de carbono, manganês, silício, fósforo, enxofre e cromo, e dependendo do tipo de aço utilizado também pode-se encontrar quantidades de níquel, titânio, molibdênio e nitrogênio [18].

Assim, fica evidente que a determinação de manganês em etanol combustível pode indicar a ocorrência de processos de corrosão, pois todo tipo de aço utilizado pelas indústrias responsáveis pela fabricação do etanol combustível possui quantidades significativas de manganês em suas ligas. O aço-carbono, segundo a norma NBR 6215, possui até 1,65% de manganês e no aço inoxidável essa quantidade pode atingir 2% [18,19].

Na literatura é possível encontrar alguns métodos analíticos desenvolvidos para quantificar manganês no etanol combustível. A técnica de espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) permite a determinação de alumínio, arsênio, cobre, ferro, manganês e níquel utilizando $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificadores químicos, com uma temperatura de pirólise e de atomização fixadas em 1200°C e 2200°C, respectivamente, em mistura contendo ácido nítrico e etanol, proporcionando limite de detecção de $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ para manganês. As quantidades de manganês encontradas nas 10 amostras estudadas variaram de $0,95 \mu\text{g L}^{-1}$ a $4,5 \mu\text{g L}^{-1}$ [20].

Aplicando a técnica de espectrometria de massa acoplada a plasma indutivo (ICP-MS) é possível determinar prata, cádmio, cobalto, cobre, ferro, manganês e níquel pelo método de diluição isotópica, proporcionando limite de detecção para manganês de $0,7 \mu\text{g L}^{-1}$ [21].

Utilizando sílica gel quimicamente modificada com benzimidazol para a sorção e pré-concentração de manganês, ferro, níquel, cobre e cádmio, é possível determinar os complexos formados por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS). Soluções de íons metálicos (concentração entre 1×10^{-4} e $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) foram agitados com 0,1 g de sílica gel modificada com benzimidazol em $298,0 \pm 0,2 \text{ K}$ durante 40 minutos. O teor de manganês encontrado nas amostras de álcool combustível foram de 2 a $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ [22].

Alguns métodos eletroanalíticos são usadas no controle de qualidade de etanol e vários métodos eletroanalíticos são encontrados na literatura para determinação de contaminantes inorgânicos, contudo, até o momento, não localizou-se na literatura métodos eletroanalíticos para a determinação de manganês nesta amostra [10].

1.3. Técnicas eletroquímicas

Técnicas eletroquímicas são baseadas em medidas de propriedades elétricas e sua relação com parâmetros químicos. Uma grande parte estuda as alterações químicas provocadas pela passagem de uma corrente elétrica e da produção de energia elétrica por meio de uma reação química. Sua notoriedade se deve ao desenvolvimento de técnicas sensíveis, rápidas, baratas, possibilidade de especiação química e aplicação em várias áreas, como por exemplo, monitoramento ambiental, análises biomédicas e controle de qualidade industrial [23,24].

Os métodos eletroanalíticos apresentam muitas vantagens, além da instrumentação ser de custo relativamente baixo e de fácil manipulação, essas técnicas possibilitam a especiação química, seletividade para espécies eletroativas, ampla faixa linear de concentração e limites de detecção baixos (10^{-13} a 10^{-15} mol L⁻¹) [23-25]. Os métodos eletroanalíticos requerem dois tipos de condutores elétricos (eletrodos) em contato com um condutor iônico (eletrólito), os quais constituem uma célula eletroquímica. O processo eletroquímico ocorre então na interface eletrodo – solução. A superfície do eletrodo então é uma junção entre um condutor iônico e um condutor elétrico [23,24].

1.3.1. Voltametria cíclica

Os métodos voltamétricos abrangem um grupo de métodos eletroanalíticos utilizados para a obtenção de informação eletroquímica sobre um determinado analito através de medidas da corrente em função do potencial aplicado e em condições que favorecem a polarização do eletrodo de trabalho [26].

A voltametria cíclica (VC) é amplamente utilizada em muitos estudos fundamentais de processos de redução e oxidação, processos de adsorção às superfícies e mecanismos de transferência de elétrons e é repetidas vezes o primeiro experimento realizado a fim de estudar o comportamento eletroquímico de um determinado analito [23,26].

Nesta técnica, a varredura de potencial é feita em um sentido, e em seguida, no sentido oposto, construindo assim um ciclo inteiro, um ciclo parcial ou vários ciclos. Em uma análise utilizando a técnica de voltametria cíclica é possível verificar a resposta de corrente de um

eletrodo de trabalho estacionário em uma solução mantida em repouso utilizando uma forma de onda de potencial triangular, conforme a Figura 1 [23,26].

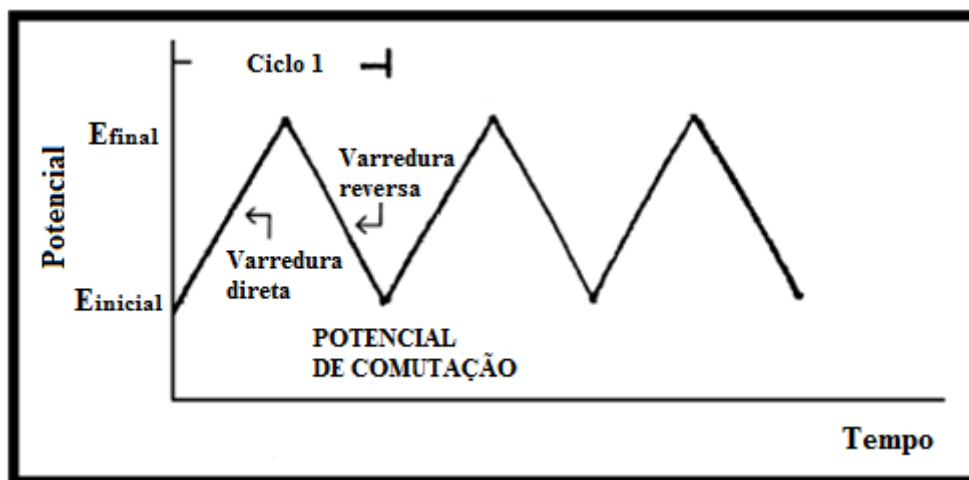


Figura 1. Forma de onda de potencial triangular variando com o tempo [23].

Durante a varredura de potencial, um potenciostato mede a corrente resultante do potencial aplicado e como resultado do valor obtido da corrente versus potencial obtém-se um voltamograma cíclico (Figura 2). O sentido da varredura inicial pode ser tanto negativo, quanto positivo, o que dependerá da composição da amostra a ser analisada [23,26].

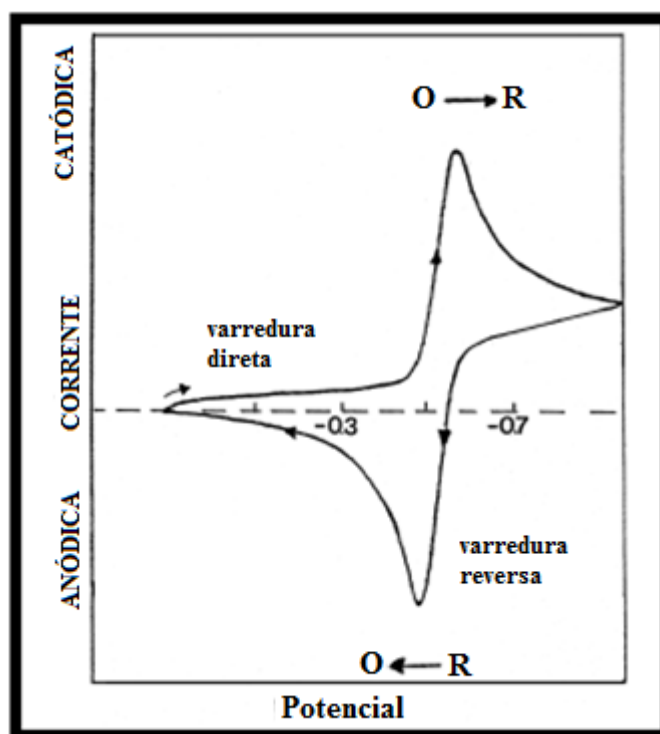


Figura 2. Voltamograma cíclico típico para um processo redox reversível [23].

Para a realização das medidas voltamétricas, uma célula eletroquímica é montada utilizando o eletrodo de trabalho, eletrodo referência (por exemplo, Ag/AgCl/KCl saturado) e um eletrodo auxiliar, que é responsável por fechar o circuito elétrico e permitir a passagem de corrente. Os três eletrodos são imersos em um eletrólito, que garante o controle difusional das espécies eletroativas, e conectados a um potenciostato, que aplica potenciais num intervalo pré-definido e adquire um sinal de corrente [27].

1.3.2. Voltametria de redissolução catódica e anódica

Os métodos de redissolução compreendem um grande número de metodologias eletroquímicas, que possuem uma etapa de pré-concentração do analito seguida por uma etapa voltamétrica, extremamente sensível utilizada para análise de traços, o que permite a determinação de quantidades baixas de analito, em níveis de concentração abaixo de 10^{-10} mol L^{-1} , uma vez que o analito pode ser concentrado por fatores de 100 a 1.000 vezes [23,26].

A sensibilidade está relacionada com a etapa de pré-concentração do analito. Nessa etapa é realizada a deposição do analito, em solução, na superfície do eletrodo de trabalho, geralmente a partir de uma solução mantida sob agitação. A duração dessa etapa é selecionada de acordo com a concentração dos analitos a serem determinados, assim, quanto maior o tempo de deposição, maior a quantidade de analito depositado na superfície do eletrodo de trabalho [23,26].

Normalmente, apenas uma pequena fração do analito é depositada no eletrodo de trabalho e os resultados quantitativos dependem do potencial aplicado para deposição, tamanho do eletrodo, tempo de deposição, velocidade de agitação e outros padrões utilizados na calibração [23,26].

Após um tempo de deposição, a agitação é interrompida e o analito depositado na superfície do eletrodo de trabalho é redissolvido em solução e pode ser determinado por qualquer procedimento voltamétrico e mesmo potenciométrico [23,26].

Diferentes versões de redissolução podem ser utilizadas, sendo elas a redissolução catódica (CSV) e redissolução anódica (ASV) [23,26].

Na ASV, a pré-concentração do analito é feita por deposição catódica e uma redissolução anódica, com potencial e tempo de deposição controlados, ou seja, o eletrodo de

trabalho atua como um cátodo durante a etapa de deposição e como um ânodo na etapa de redissolução [23,26].

A CSV é uma imagem espelhada da ASV, pois se trata de uma deposição anódica do analito e uma redissolução catódica, o que faz o eletrodo trabalhar como ânodo na etapa de deposição e como cátodo na etapa de redissolução [23,26].

1.4.Eletrodos de trabalho aplicados à determinação de manganês

Uma análise voltamétrica é fortemente influenciada pelo eletrodo de trabalho utilizado, pois este deve fornecer elevada relação sinal-ruído e uma resposta reprodutível. A escolha do eletrodo de trabalho depende de alguns fatores como comportamento redox do analito, da corrente de fundo necessária para a medição, janela de potencial, condutividade elétrica, reprodutibilidade de superfície, propriedades mecânicas, custo, disponibilidade e toxicidade [23].

Um eletrodo de trabalho ideal deve responder de forma rápida e reprodutível a variações na concentração de um analito.

Eletrodos metálicos e de carbono, do tipo redox inertes, são empregados para monitorar sistemas redox e atuam como doador ou receptor de elétrons da reação em análise. Geralmente são empregados materiais como platina, ouro, paládio e carbono para a sua fabricação [26].

Dentre estes eletrodos, os eletrodos de carbono vítreo e de ouro foram avaliados para determinação de manganês. Além destes, o eletrodo de carbono vítreo modificado com bismuto foi avaliado.

1.4.1. Eletrodo de carbono vítreo (ECV)

Eletrodos de carbono são muito usados em eletroanalítica devido a sua ampla janela de potencial, baixa corrente de fundo, baixo custo, inércia química e aplicações como sensor e detector. Contudo, em alguns casos, as reações eletroquímicas são mais lentas em eletrodos de carbono do que em eletrodos metálicos [23,28].

Os vários tipos de eletrodo de carbono usuais são o carbono vítreo, fibra de carbono, faixas de carbono impresso, pasta de carbono, filme de carbono, várias formas de grafite e diamante dopado com boro [23,28,29].

Eletrodos de carbono vítreo são amplamente utilizados por causa de suas excelentes propriedades mecânicas e elétricas, ampla janela de potencial, inércia química e reprodutibilidade. Contudo, devido a sua dureza e fragilidade, a fabricação desse eletrodo é difícil, limitando o seu uso para as dimensões e formas que podem ser adquiridas [23,28].

Um pré-tratamento da superfície do eletrodo é geralmente empregado para se obter sítios ativos e reprodutíveis, e para melhorar o desempenho analítico. Esse pré-tratamento pode ser obtido pelo polimento com partículas de alumina sobre um pano, ou até mesmo com tratamentos eletroquímicos, térmicos ou químicos [23,28].

O eletrodo de carbono vítreo geralmente é usado como suporte para filme de bismuto devido a suas propriedades mecânicas, elétricas e a facilidade de operação. A modificação de um eletrodo com filme de bismuto foi desenvolvida como uma alternativa para substituir os eletrodos a base de mercúrio [30,31].

1.4.1.1. Filme de Bismuto

Eletrodos quimicamente modificados são uma área da eletroquímica muito ativa e que gera discussões sobre como realizar a preparação e caracterização do comportamento eletroquímico dos mesmos. A forte adsorção, que às vezes pode ser irreversível, de uma espécie na superfície de um eletrodo pode muitas vezes mudar seu comportamento eletroquímico [24].

A alteração da superfície de um eletrodo pode atender a muitas necessidades de problemas eletroanalíticos, formando novas aplicações analíticas e beneficiando-as de várias maneiras. Estes incluem a aceleração de reação de transferência de elétrons, acúmulo preferencial ou permeação em membrana seletiva o que confere maior seletividade, sensibilidade ou estabilidade para o eletrodo [23].

O eletrodo de filme de bismuto tem sido utilizado para a determinação de íons inorgânicos e compostos orgânicos contendo grupos fenólicos. Porém, um estudo envolvendo diferentes substratos como carbono vítreo, grafite e pasta de carbono, mostrou que o substrato

influencia na resposta analítica do filme. Neste estudo, o carbono vítreo apresentou a melhor resposta analítica para os íons Cd^{2+} e Pb^{2+} [31].

O bismuto pode ser depositado no eletrodo de carbono vítreo de forma *ex situ*, a partir de uma solução contendo íons bismuto, para posteriormente o eletrodo de filme de bismuto ser empregado na determinação de um determinado analito. A deposição também pode ser *in situ* na solução da amostra contendo os íons analisados, na qual são adicionados íons bismuto, sendo este tipo de deposição o mais utilizado para a formação do filme de bismuto por meio de técnicas de voltametria de redissolução [32,33].

1.4.2. Eletrodo de ouro

Existe uma grande variedade de metais nobres que podem ser utilizados na fabricação de eletrodos de trabalho e o ouro é um dos eletrodos de trabalho mais utilizados, pois possui uma cinética de transferência de elétrons favorável, alcance de altos potenciais anódicos, inércia, baixa corrente de fundo e são menos propensos à contaminação de superfície [23,28].

A formação de camadas de óxidos de superfície ou a adsorção de camadas de hidrogênio em filmes podem levar a altas correntes de fundo, o que modifica a cinética de transferência de elétrons conduzindo a dados irreprodutíveis. Esse tipo de problema pode ser sanado com o uso de ciclos de limpeza e reativação da superfície do eletrodo [23,28]. Apesar disso, eletrodos baseados em óxidos metálicos podem ser aplicados na literatura para a detecção de alcoóis, carboidratos, etc.

1.5. Objetivos

1.5.1. Objeto Geral

O objetivo deste trabalho é desenvolver um método eletroanalítico para a determinação de manganês em etanol combustível empregando a técnica de voltametria de redissolução.

1.5.2. Objetivos Específicos

Determinar o perfil eletroquímico do manganês em eletrodo de carbono vítreo, ouro e carbono vítreo com filme de bismuto utilizando técnicas voltamétricas;

Definir o eletrodo de trabalho;

Otimizar as condições da determinação eletroquímica de manganês em eletrodo de carbono vítreo, com a definição dos melhores parâmetros de análise em voltametria de redissolução catódica de onda quadrada, para a determinação qualitativa e quantitativa do analito;

Determinar manganês em etanol combustível, sem a necessidade de pré-tratamento da amostra;

Determinar manganês em etanol combustível utilizando uma etapa de pré-tratamento da amostra.

2. Procedimento Experimental

2.1. Reagentes e soluções

A água de alta pureza ($R \geq 18\text{M}\Omega\text{ cm}$) obtida a partir de um sistema de purificação de água Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA) foi utilizada para a preparação de todas as soluções aquosas.

Os reagentes utilizados no preparo das soluções foram: ácido acético 99,7% m/v (Vetec), ácido bórico 99,8% m/m (F.MAIA), hidróxido de sódio PA ACS (Dinâmica), ácido clorídrico 37% m/v (Vetec), ácido sulfúrico 85,0% m/v (LabSynth), peróxido de hidrogênio 32% (m/v) (Química moderna), ácido fosfórico 85,0% m/v (LabSynth), etanol 99,5% m/v (LabSynth) e solução estoque de manganês 1000 mg L^{-1} (Specsol). Todos os reagentes foram utilizados sem purificação adicional (grau analítico).

O preparo de solução padrão 1 mg L^{-1} de manganês foi realizado por diluição de padrão de alta concentração em água deionizada.

Uma solução tampão de Britton-Robinson (BR) foi preparada pela dissolução dos ácidos fosfórico, bórico e acético em água deionizada, todos em concentração de $0,4\text{ mol L}^{-1}$. Hidróxido de sódio foi usado para ajustar o pH.

2.2. Amostras

Para aplicação do método analítico proposto para a determinação de manganês, foram adquiridas três amostras de bioetanol, produzidas a partir de cana-de-açúcar, de postos de abastecimento da cidade de Uberaba – MG. As amostras foram identificadas como amostra 1, 2 e 3. A amostra 3 foi submetida a um ensaio de corrosão com o intuito de avaliar o aumento da concentração de manganês na amostra.

Para a determinação de manganês foi utilizada a técnica de adição de padrão, em que quantidades conhecidas de analito são adicionadas à amostra desconhecida e a partir do aumento do sinal analítico é possível deduzir quanto de analito estava presente na amostra original [43].

O ensaio de corrosão foi realizado pela imersão de uma placa de aço carbono de $2,8 \text{ cm}^2$, durante um período de 150 dias em 100 mL de amostra, com o intuito de verificar o aumento da concentração de manganês na amostra.

A placa de aço carbono ficou suspensa na amostra de etanol (presa à tampa do frasco com Teflon), em um frasco de vidro âmbar (ausência de luz), em temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$) e a mesma permaneceu fechada para evitar a evaporação.

2.3. Instrumentação

2.3.1. Eletrodos e célula eletroquímica

Os eletrodos de ouro e ECV utilizados nas análises voltamétricas com diâmetros de 1,6 mm (ambos) foram adquiridos da ALS (Japão).

A limpeza dos eletrodos foi realizada manualmente pelo polimento da superfície com partículas de alumina umedecidas em um pano de polimento, para aumentar a reprodutibilidade da superfície e melhorar o desempenho analítico. Após o polimento, os eletrodos foram lavados com água deionizada antes do uso [23, 28].

O eletrodo de carbono vítreo possui grande suscetibilidade ao envenenamento por compostos orgânicos [28], sendo necessário efetuar eventualmente a imersão do eletrodo em ácido clorídrico 10% (v/v) em banho ultrassônico convencional para a limpeza do eletrodo.

Para todas as análises voltamétricas utilizou-se o eletrodo de referência miniaturizado de Ag/AgCl (KCl saturado) montado no próprio laboratório segundo literatura [34]. Um fio de platina foi utilizado como eletrodo auxiliar.

A célula eletroquímica utilizada possui volume interno de 16 mL e é constituída de um cilindro de Teflon e os eletrodos foram fixados com o auxílio de um suporte universal e garras.

2.3.2. Equipamentos Utilizados

O equipamento utilizado para realização das medidas eletroanalíticas foi o potenciostato μ Autolab Type III interfaceado a computador pelo software GPES 4.9 e um agitador magnético Metrohm 728 conectado ao potenciostato.

Para eventual limpeza do eletrodo foi necessário o uso de um banho ultrassônico Ultra-Cleaner 1400 (Unique, Brasil) operando a 40kHz e 120W.

Para a realização do método comparativo utilizou-se um espectrofotômetro de absorção atômica com chama, GBC 932AA (Melbourne, Austrália), equipado com a respectiva lâmpada de cátodo oco para manganês e as condições analíticas utilizadas foram taxa de fluxo de ar e de acetileno de 3,5 e 1,5 L min⁻¹, comprimento de onda de 279,5 nm, largura da fenda de 0,2 nm, corrente da lâmpada de 5,0 mA, e altura de observação de 15 mm.

2.4. Preparo da amostra de etanol

Os experimentos iniciais foram realizados empregando etanol de grau analítico para simular a amostra. Neste caso, as amostras foram diluídas 10 vezes em solução tampão de Britton-Robinson (BR) 0,4 mol L⁻¹, ou seja, a célula eletroquímica de 10 mL foi montada com 1 mL de etanol, 1 mL de tampão BR 0,4 mol L⁻¹ e 8 mL de água deionizada, resultando em uma concentração final de 0,04 mol L⁻¹ de tampão BR. No caso das amostras reais de álcool combustível, após otimização das condições de análise, 250 μ L de amostra foi diluída em 8,75 mL de água e 1 mL de tampão BR 0,4 mol L⁻¹ (concentração aproximada de etanol em 2,5% v/v).

Alternativamente, para tentar minimizar o efeito da matriz etanólica sobre o sinal de manganês, as amostras de etanol passaram por um pré-tratamento consistindo na evaporação e digestão da amostra de acordo com procedimento da literatura [16]. Uma alíquota de 40 mL de amostra em béquer de vidro foi levada a uma chapa aquecedora, cuja temperatura foi mantida a 90°C até a secura e 4 mL da solução digestora (solução 1:1 v/v de HNO₃ 1 mol L⁻¹ + H₂O₂ 30% m/v) foi adicionada e aquecida até a secura. Após seu resfriamento, adicionou-se 40 mL de eletrólito suporte ao béquer (lavando o recipiente quantitativamente para dissolver todo o manganês no eletrólito).

3. Resultados e Discussões

3.1. Otimização dos parâmetros eletroquímicos

3.1.1. Eletrodo de carbono vítreo (Voltametria de redissolução catódica)

Para o estudo de otimização do método proposto foi utilizado como amostra etanol anidro de grau analítico (99,5% m/v) que seria posteriormente diluído em um eletrólito de pH conhecido, já que ligações de hidrogênio, grupos hidroxila e carboxílicos podem ser formados na superfície do eletrodo de carbono vítreo o que torna a resposta eletroquímica deste eletrodo dependente do pH [28].

Em experimentos preliminares, o comportamento de oxirredução do manganês foi investigado por voltametria cíclica em solução tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 4. Esta investigação foi necessária a fim de confirmar os estudos prévios da voltametria do manganês [35,36].

A Figura 3 apresenta voltamogramas cíclicos para uma solução tampão BR pH 4 (branco) e após adição de $50 \text{ mg L}^{-1} \text{ Mn}^{2+}$.

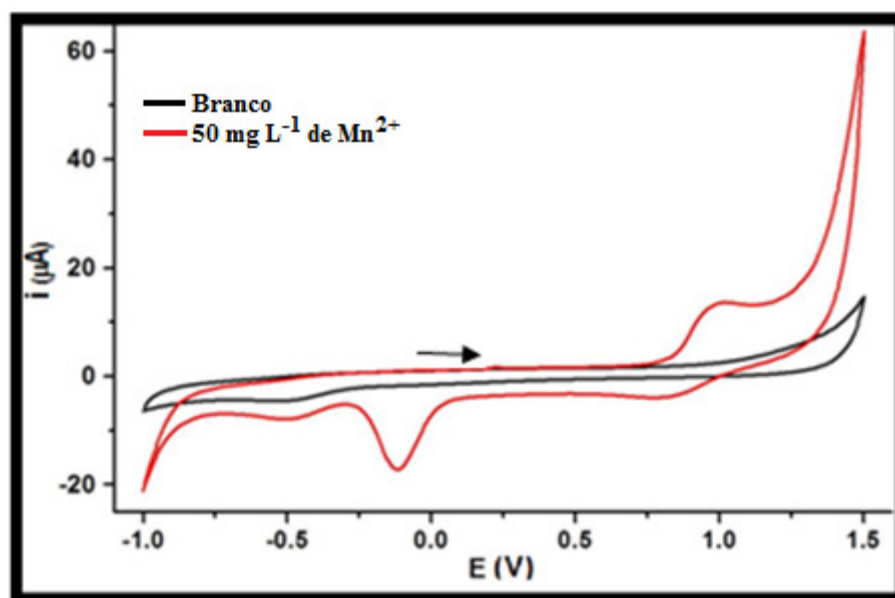
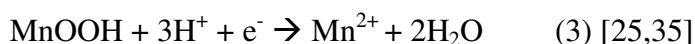
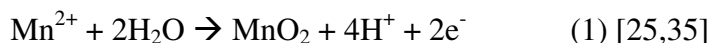


Figura 3. Voltamograma cíclico de $50 \text{ mg L}^{-1} \text{ Mn}^{2+}$ em tampão BR pH 4,0, velocidade de varredura 50 mV s^{-1} . Solução não-desaerada.

De acordo com a Figura 3, foi possível observar que no processo de oxirredução do manganês ocorre a formação de 3 espécies distintas, cujo potencial de pico (E_p) de oxidação situa-se em $1,0 \text{ V}$ e os picos de redução em $0,8 \text{ V}$ e $-0,15 \text{ V}$. Para a realização deste

experimento adicionou-se uma alíquota de um padrão de manganês em tampão BR 0,04 mol L⁻¹ cujo pH foi ajustado em 4, de maneira que a concentração final na célula eletroquímica de 10 mL fosse 50 mg L⁻¹ de Mn²⁺.

O mecanismo proposto para a eletro-oxirredução do manganês envolve a oxidação inicial de Mn²⁺ a MnO₂ – reação (1) e posteriormente a redução do MnO₂ a MnOOH que por sua vez é reduzido a Mn²⁺ - reações (2) e (3).



Assim conhecendo o comportamento eletroquímico do manganês, a fim de avaliar o melhor potencial de deposição, foram testados os potenciais de 1,0 V a 1,4 V para 50 µg L⁻¹ de Mn²⁺. O potencial de deposição de 1,2 V apresentou o melhor desempenho na análise proposta, pois com esse potencial foi possível oxidar uma maior quantidade de analito na superfície do eletrodo de trabalho, como observado na Figura 4. Em potenciais mais positivos que 1,2 V, ocorre a oxidação da água (eletrólito), ou seja, ocorre a competição pelos sítios ativos no eletrodo.

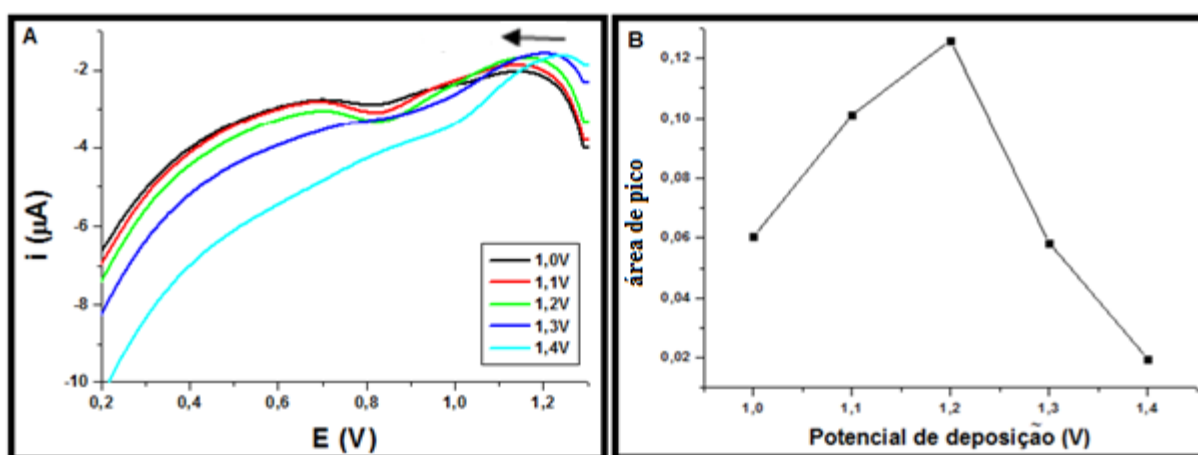


Figura 4. (A) Voltamogramas de onda quadrada para 50 µg L⁻¹ de Mn²⁺ em solução tampão BR 0,04 mol L⁻¹ (pH 4) com potencial de deposição de 1,0 a 1,4 V durante 60 segundos. (B) Resposta voltamétrica (área de pico) em função do potencial de deposição para os voltamogramas em (A). Degrau de potencial 10 mV. Potencial de condicionamento -0,5 V durante 30 segundos. Amplitude 50 mV. Frequência 20 Hz. Velocidade de agitação 1250 rpm. Eletrodo de trabalho ECV. Eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado).

Contudo, para o uso da técnica de redissolução é necessário condicionar o eletrodo de trabalho antes de realizar a etapa de pré-concentração do analito para a limpeza do eletrodo caso traços do metal ainda estejam depositados na superfície do eletrodo. Deste modo, utilizou-se o potencial de condicionamento -0,5 V, de acordo com a literatura [35], e foram realizadas leituras voltamétricas para verificar a eficiência da limpeza do eletrodo na etapa de condicionamento do mesmo durante 30 segundos.

Para verificar o potencial de condicionamento, após realizar a determinação de manganês, de acordo com o potencial de deposição otimizado, o eletrodo de trabalho foi condicionado por 30 segundos em um potencial de -0,5 V e posteriormente realizou-se a análise de redissolução. De acordo com a Figura 5, pode-se observar que mesmo o eletrodo de trabalho não tendo sido polido com alumina, o sinal analítico do voltamograma não apresentou variação quando comparada com o voltamograma realizado para uma solução branco e, mediante a limpeza do eletrodo de trabalho com alumina, indicando que o potencial de -0,5 V aplicado durante 30 segundos é eficaz na limpeza do eletrodo de carbono vítreo.

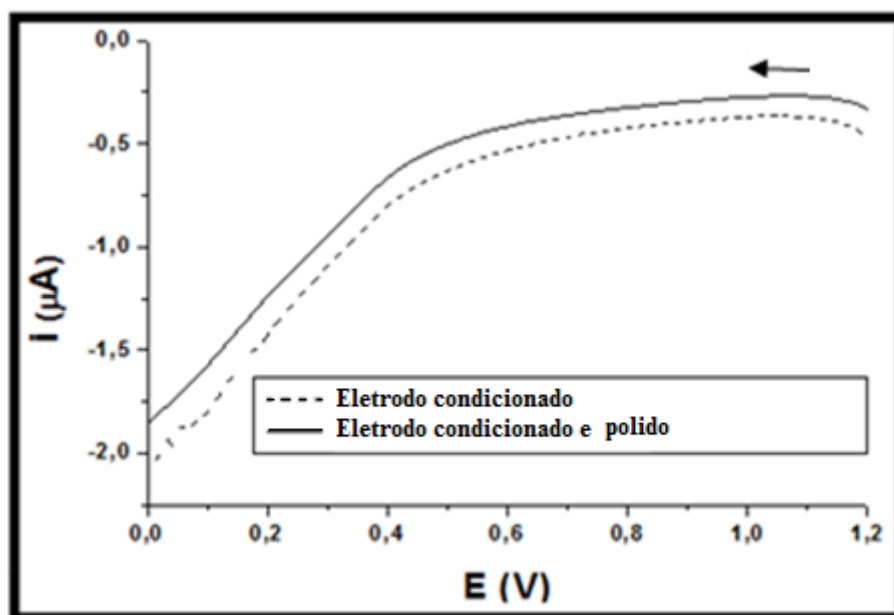


Figura 5. Voltamogramas de onda quadrada em solução tampão BR 0,04 mol L⁻¹ (pH 4) com potencial de deposição de 1,2 V durante 60 segundos. Potencial de condicionamento -0,5 V durante 30 segundos. Degrau de potencial 10 mV. Amplitude 50 mV. Frequência 20 Hz. Velocidade de agitação 1250 rpm. Eletrodo de trabalho ECV. Eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado).

Após o estudo dos potenciais de deposição e condicionamento, foi necessário escolher o pH do eletrólito suporte. Usou-se então o tampão Britton-Robinson (BR) $0,04 \text{ mol L}^{-1}$, pois esta solução possibilita a variação de pH. O mesmo foi preparado a partir dos reagentes: ácido fosfórico, ácido bórico e ácido acético em água deionizada e o pH ajustado com hidróxido de sódio PA. Várias soluções de tampão BR foram preparadas e o pH ajustados em 2, 3, 4, 5 e 6. Uma alíquota de 10 mL do tampão fortificado com $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Mn^{2+} foi adicionada à célula eletroquímica e realizou-se uma análise de redissolução catódica utilizando como potencial de deposição 1,2 V por 60 segundos e potencial de condicionamento -0,5 V por 30 segundos.

De acordo com a Figura 6 pode-se observar que a solução tampão de pH 4 apresentou o melhor sinal analítico para a determinação de Mn^{2+} . A reação 1 e 2 indicam dependência do pH tanto para o processo de oxidação do Mn^{2+} a MnO_2 quanto na redução, onde ocorre a redissolução do manganês depositado no eletrodo.

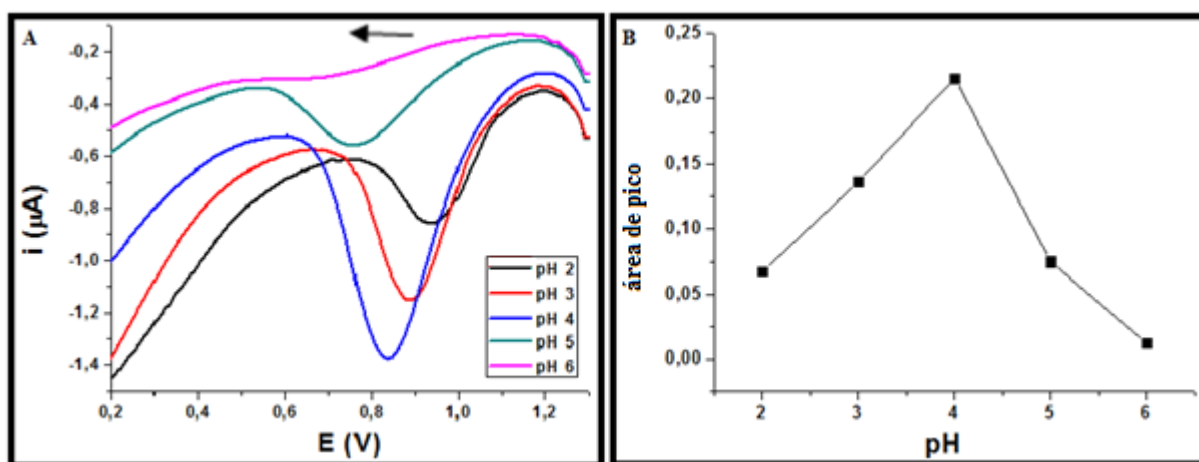


Figura 6. (A) Voltamogramas de onda quadrada para $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Mn^{2+} em solução tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ de pH 2 a 6. (B) Resposta voltamétrica (área de pico) em função do pH do eletrólito tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ para os voltamogramas em (A). Potencial de deposição de 1,2 V durante 60 segundos. Potencial de condicionamento -0,5 V durante 30 segundos. Degrau de potencial 10 mV. Amplitude 50 mV. Frequência 20 Hz. Velocidade de agitação 1250 rpm. Eletrodo de trabalho ECV. Eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado).

Como mencionado anteriormente, a célula eletroquímica deverá ser constituída de uma solução composta por amostra de etanol e eletrólito, tornando-se necessário avaliar a proporção amostra-eletrólito de maneira que não afete o sinal analítico do Mn^{2+} .

Foram trabalhadas proporções que variaram de 2,5 a 50 % (v/v) de etanol absoluto na célula eletroquímica [47]. De acordo com a Figura 7 observou-se que a adição de 250 μL de etanol em uma célula com 9,75 mL de tampão BR (ou seja, 2,5% v/v) mostrou ser a proporção ideal para a realização das análises. Porém, ao trabalhar com uma proporção baixa de etanol na célula eletroquímica, isso acarretaria em uma alta diluição da amostra e assim optamos por utilizar a proporção de 10% (v/v).

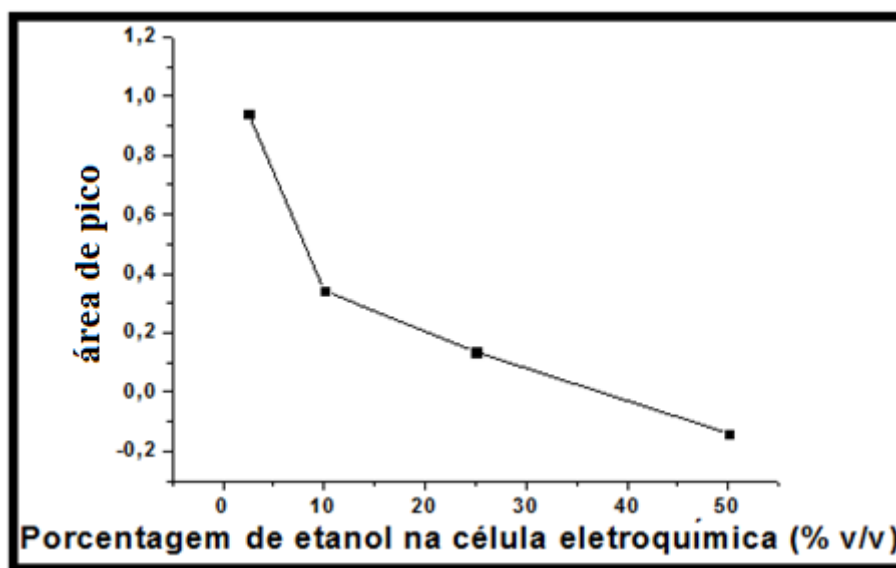


Figura 7. Resposta voltamétrica (área de pico) em função da proporção etanol:eletrólito tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4) com $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Mn^{2+} com potencial de deposição de 1,2 V durante 60 segundos. Potencial de condicionamento -0,5 V durante 30 segundos. Degrau de potencial 10 mV. Amplitude 50 mV. Frequência 20 Hz. Velocidade de agitação 1250 rpm. Eletrodo de trabalho ECV. Eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado).

Uma vez adicionada uma alíquota de etanol na célula eletroquímica, realizou-se um novo experimento de variação de pH do eletrólito utilizado (neste caso trata-se do pH aparente, $\text{pH}_{\text{aparente}}$), a fim de verificar se há interferência do meio alcoólico na otimização do mesmo. De acordo com a Figura 8, observou-se que o $\text{pH}_{\text{aparente}}$ 4 apresentou o melhor sinal analítico mesmo em uma solução alcoólica.

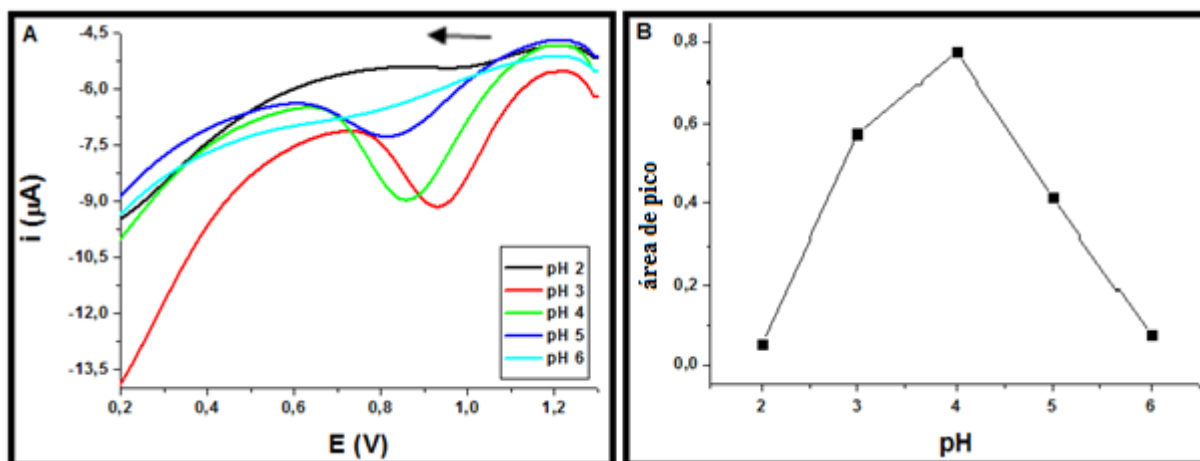


Figura 8. (A) Voltamogramas de onda quadrada para $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Mn^{2+} em solução etanólica (10 % v/v) de pH 2 a 6. (B) Resposta voltamétrica (área de pico) em função do pH do eletrólito tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ para os voltamogramas em (A). Potencial de deposição de 1,2 V durante 60 segundos. Potencial de condicionamento -0,5 V durante 30 segundos. Degrau de potencial 10 mV. Amplitude 50 mV. Frequência 20 Hz. Velocidade de agitação 1250 rpm. Eletrodo de trabalho ECV. Eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado).

Uma vez realizando a diluição da amostra, a concentração de manganês diminuiu significativamente o que levou ao estudo de uma faixa maior de tempo de deposição do método para diminuir o limite de detecção e quantificação do método.

Para avaliar o parâmetro do tempo de deposição variou-se o mesmo de 0 à 300 segundos e de acordo com a Figura 9 foi possível verificar que o sinal analítico foi crescente a medida que se aumentava o tempo. Contudo, optou-se pelo tempo de 180 segundos para que o método fosse menos moroso. Foram testados os tempos de 0, 30, 60, 120, 180, 240 e 300 segundos.

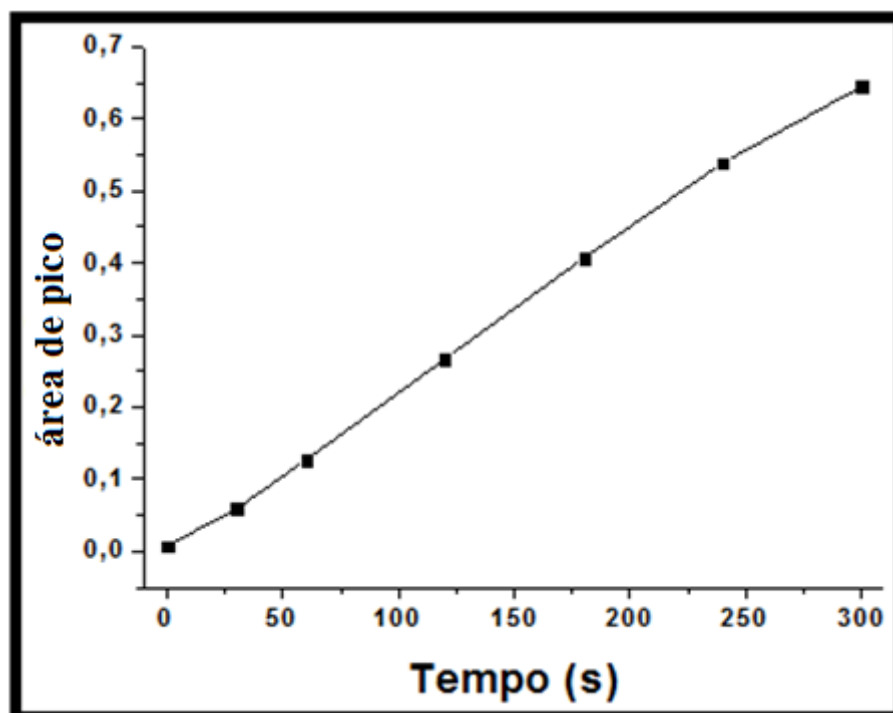


Figura 9. Resposta voltamétrica (área de pico) em função do tempo de deposição de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Mn^{2+} em solução etanólica (10 % v/v) a pH 4, com potencial de deposição de 1,2 V. Potencial de condicionamento -0,5 V durante 30 segundos. Degrau de potencial 10 mV. Amplitude 50 mV. Frequência 20 Hz. Velocidade de agitação 1250 rpm. Eletrodo de trabalho ECV. Eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado).

Enfim, a averiguação da velocidade de agitação, degrau de potencial, amplitude e frequência mostraram que o uso de 2250 rpm, 10 mV, 100 mV e 30 Hz forneceram os melhores sinais voltamétricos para a redissolução de manganês, conforme Figura 10. Os mesmos foram avaliados de 250 a 2500 rpm com incremento de 250 rpm, 1 mV a 10 mV com incremento de 1 mV, 10 a 100 mV com incremento 10 mV, 10 a 30 Hz com incremento de 10 Hz, respectivamente.

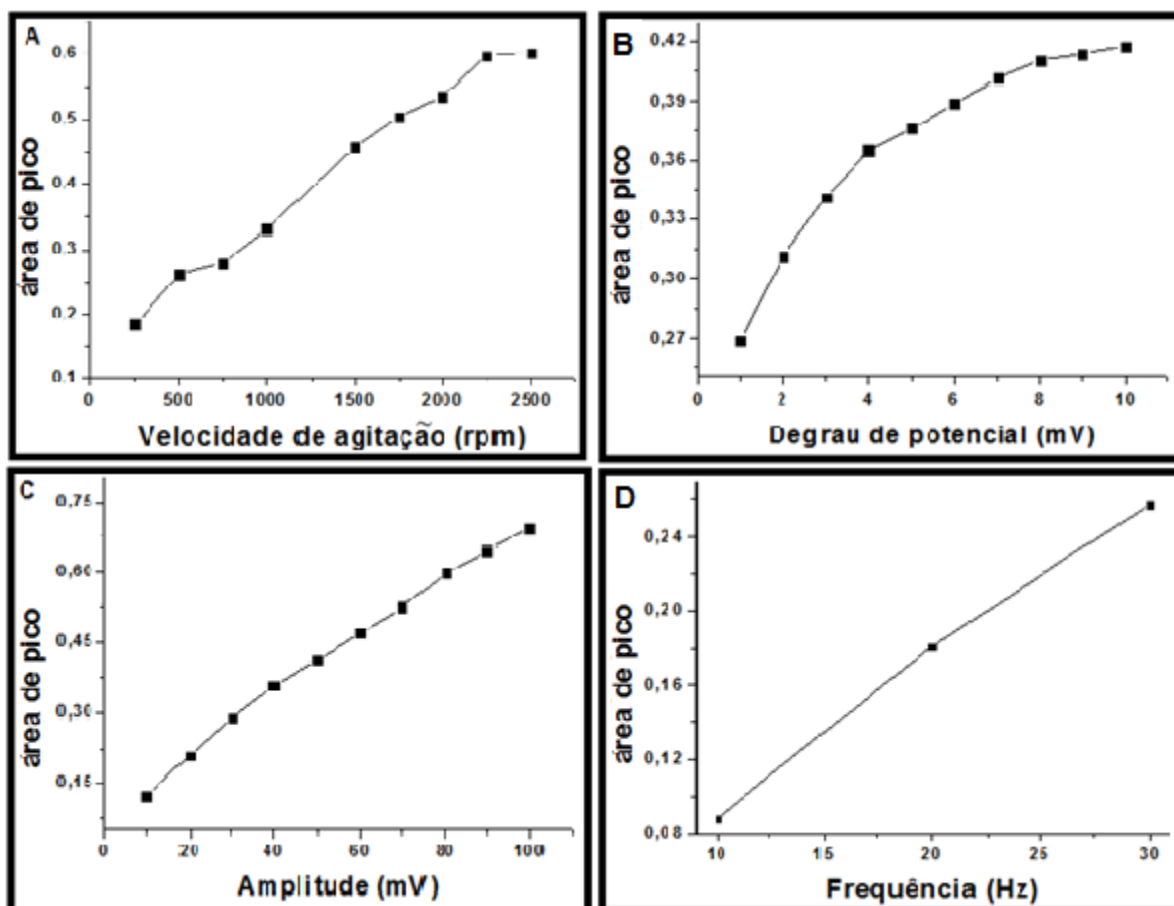


Figura 10. Respostas voltamétricas (área de pico) em função (A) da velocidade de agitação, (B) degrau de potencial, (C) amplitude e (D) frequência de $50 \mu g L^{-1}$ de Mn^{2+} em solução etanólica (10 % v/v) a pH 4, com potencial de deposição de 1,2 V durante 180 segundos. Potencial de condicionamento -0,5 V durante 30 segundos. Eletrodo de trabalho ECV. Eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado).

Na Tabela 1 estão apresentados os parâmetros eletroanalíticos otimizados para a determinação de manganês em eletrodo de carbono vítreo.

Tabela 1. Parâmetros eletroanalíticos otimizados para a determinação de manganês em eletrodo de carbono vítreo.

Parâmetros eletroanalíticos	SWCSV
Potencial de condicionamento (V)	-0,5
Tempo de condicionamento (s)	30
Potencial de deposição (V)	1,2
Tempo de deposição (s)	180
Tempo de equilíbrio (s)	15
Amplitude (mV)	100
Frequência (Hz)	30
Degrau de potencial (mV)	10
Velocidade de agitação (rpm)	2250
pH	4
Porcentagem de etanol na célula eletrolítica (%)	10

3.1.1.1. Repetitividade

A repetitividade foi determinada nas condições otimizadas e foram realizadas 10 leituras de uma amostra de etanol P.A fortificada com $3 \mu\text{g L}^{-1}$ de manganês. Foi calculado o desvio padrão absoluto, conforme a equação 1, e o desvio padrão relativo (DPR) também conhecido como coeficiente de variação (CV), conforme equação 2.

$$S = \sqrt{\frac{\sum(X_i - \bar{X})^2}{N-1}} \quad \text{Equação 1}$$

$$\text{DPR} = \text{CV} = \frac{S}{\bar{X}} \cdot 100 \quad \text{Equação 2}$$

Sendo \bar{X} a média da altura de pico, X_i a altura de pico de uma leitura e N o total de leituras.

A Figura 11 apresenta o sinal analítico para 10 leituras da amostra de etanol P.A fortificada com manganês. O desvio padrão absoluto calculado foi de $0,000259 \mu\text{A}$ e o desvio padrão relativo DPR 5,58%.

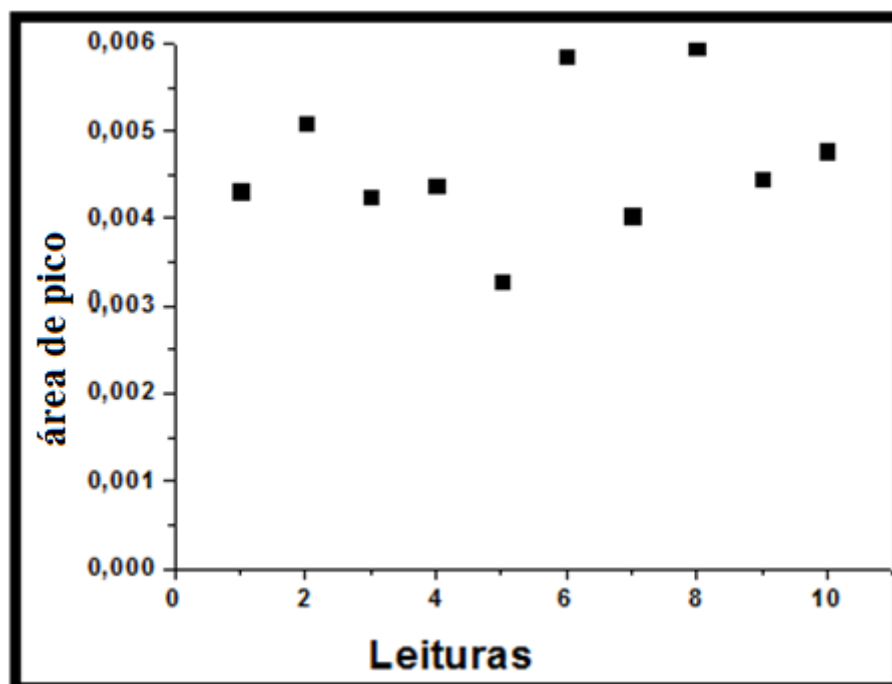


Figura 11. Sinal analítico para 10 medidas consecutivas de $3 \mu\text{g L}^{-1}$ de manganês. Condições otimizadas conforme Tabela 1.

3.1.1.2. Faixa de trabalho e linearidade

A linearidade e a faixa de trabalho foram determinadas realizando adições de concentrações crescentes de manganês à célula eletrolítica com o intuito de mostrar até que ponto a faixa de concentração do analito é proporcional aos resultados obtidos [38].

A Figura 12A apresenta a curva analítica obtida para adições crescentes de Mn^{2+} de 3 a $175 \mu\text{g L}^{-1}$ com coeficiente de correlação $R = 0,990$. De acordo com a literatura [38,39], com dois nove após a vírgula, o ajuste linear é aceitável.

Porém, como as possíveis concentrações de manganês encontradas nas amostras de etanol combustível são baixas, calculou-se um novo coeficiente de correlação para adições crescentes de Mn^{2+} de 3 a $30 \mu\text{g L}^{-1}$ e obteve-se o valor de $R = 0,993$, de acordo com a Figura 12B.

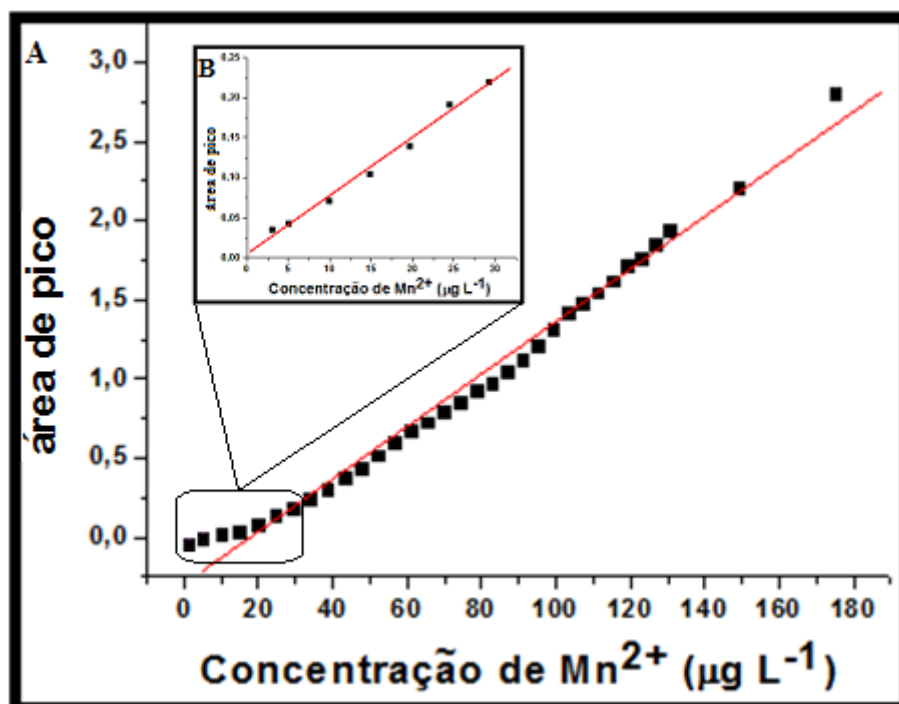


Figura 12. (A) Curva analítica para manganês de 3 a 175 $\mu g L^{-1}$. (B) Curva analítica para manganês de 3 a 30 $\mu g L^{-1}$. Eletrodo de trabalho ECV. Eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado). Condições otimizadas conforme Tabela 1.

3.1.1.3. Limite de detecção e Limite de quantificação

O limite de detecção e quantificação foram determinados utilizando o sinal da linha de base. Para isso foram realizadas 10 leituras consecutivas de uma solução branco a fim de se obter uma média das leituras e o seu desvio padrão, e posteriormente construiu-se uma curva analítica.

A partir da equação 4, foi possível calcular o limite de detecção (LD), sendo s o desvio padrão e B a inclinação da reta. Foi obtido LD igual a 0,9 $\mu g L^{-1}$, para s igual a $2,2 \times 10^{-9}$ e B igual a $7,27 \times 10^{-9}$.

$$LD = \frac{3 \times s}{B} \quad \text{Equação 4}$$

A partir da equação 5, foi possível calcular o limite de quantificação (LQ), sendo s o desvio padrão e B a inclinação da reta. Foi obtido LQ igual a $3 \mu\text{g L}^{-1}$.

$$\text{LQ} = \frac{10 \times s}{B} \quad \text{Equação 5}$$

3.1.1.4. Teste de interferentes

Um estudo de interferência foi realizado utilizando diferentes proporções de interferentes : manganês, sendo os metais selecionados para o teste foram o Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} , pois de acordo com a literatura é possível encontrar os mesmo em amostras de etanol combustível [15,16].

A concentração de manganês na célula eletroquímica foi fixada em $50 \mu\text{g L}^{-1}$ e a relação de interferentes/manganês variou de 1:1, 10:1 e 100:1. E o limite de tolerância de espécies interferentes, é estabelecido como a concentração necessária para causar um erro de $\pm 10\%$ da recuperação de manganês [37]. A Tabela 2 apresenta os resultados em valores de recuperação.

Tabela 2. Efeito de interferência de Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} sobre a recuperação de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ Mn^{2+} .

Interferente	Interferente/ Mn^{2+}	Concentração de Mn^{2+}	Recuperação (%)
-	-	$50 \mu\text{g L}^{-1}$	108 ± 12
Cu(II)	1:1	$50 \mu\text{g L}^{-1}$	116 ± 9
	10:1		113 ± 6
	100:1		108 ± 8
	1:1		105 ± 3
Ni(II)	10:1	$50 \mu\text{g L}^{-1}$	117 ± 1
	100:1		115 ± 1
	1:1		83 ± 3
Pb(II)	10:1	$50 \mu\text{g L}^{-1}$	92 ± 5
	100:1		78 ± 11
	1:1		106 ± 1
Zn(II)	10:1	$50 \mu\text{g L}^{-1}$	103 ± 1
	100:1		105 ± 1
	1:1		

Os resultados apresentados na Tabela 2 revelam que o Pb^{2+} afeta no sinal analítico do manganês quando sua concentração for 100 vezes superior a concentração de manganês. De acordo com a literatura Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} não podem ser acumulados na superfície do carbono vítreo utilizando varreduras catódicas [44]. No entanto, Pb^{2+} pode ser oxidado para PbO_2 sendo assim depositado na superfície do eletrodo de trabalho [45], o que explica a interferência negativa do Pb^{2+} sobre as recuperações de manganês.

A determinação de Cu, Pb e Zn em etanol foi realizada usando técnicas de deposição catódica em eletrodos à base de mercúrio ou eletrodos de ouro [16,46,47]. Determinação de níquel foi possível apenas com redissolução adsortiva por meio da formação de um complexo com Ni^{2+} com dimetilglioxima [15,48]. Por tanto, Cu^{2+} e Ni^{2+} , não são interferentes, uma vez que os valores de recuperação de manganês segue uma distribuição aleatória. Este fato é enfatizado pela variação aleatória dos valores de recuperação à medida que se aumenta as concentrações das espécies metálicas.

Como o método de adição de padrão é utilizado para a determinação de manganês, espera-se não verificar interferências durante as análises de amostras de bioetanol. A única exceção é se um excesso de Pb^{2+} for encontrado em amostras de etanol combustível, mas isso não é verificado na literatura [16,46,47].

3.1.2. Eletrodo de ouro (Voltametria de redissolução anódica)

O estudo de determinação de manganês em etanol combustível utilizando eletrodo de ouro como eletrodo de trabalho foi empregado a fim de comparar desempenho deste com o eletrodo de carbono vítreo, uma vez que na literatura há métodos para determinação de manganês em eletrodo de ouro [40].

Como o eletrodo de ouro pode-se alcançar altos potenciais catódicos [23,28], o estudo de otimização foi realizado utilizando a técnica de voltametria de redissolução anódica, onde o analito será reduzido e depositado na superfície do eletrodo de trabalho e posteriormente será oxidado para a redissolução do mesmo.

Uma célula eletroquímica foi montada com $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de manganês de concentração e foram estudados os potenciais de deposição de -1,8 a -1,0 V. Os experimentos iniciais foram baseados em dados da literatura [41] que empregou solução tampão BR pH 8 com aplicação

de -1 V como potencial de deposição durante 60 segundos e potencial de condicionamento de +0,55 V durante 30 segundos.

A Figura 13 apresenta o sinal analítico de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ de manganês em função do potencial de deposição.

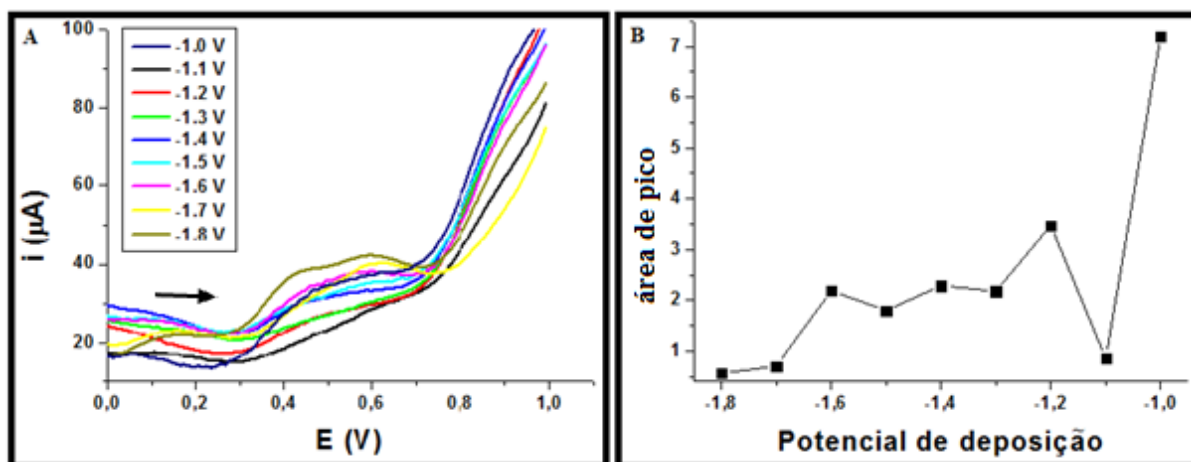


Figura 13. (A) Voltamogramas de onda quadrada para 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Mn^{2+} em solução tampão BR 0,04 mol L^{-1} (pH 8) com potencial de deposição de deposição de -1,8 V a -1,0 V durante 60 segundos. (B) Resposta voltamétrica (área de pico) em função do potencial de deposição para os voltamogramas em (A). Potencial de condicionamento +0,55 V durante 30 segundos. Degrau de potencial 10 mV. Amplitude 100 mV. Frequência 30 Hz. Velocidade de agitação 2250 rpm. Eletrodo de trabalho de ouro. Eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado).

O potencial de deposição de -1,0 V apresentou o melhor desempenho na análise proposta, como observado na Figura 13. Como já mencionado para o uso da técnica de redissolução é necessário condicionar o eletrodo de trabalho antes de realizar a etapa de pré-concentração do analito, deste modo, foram realizadas leituras voltamétricas para verificar a eficiência da limpeza do eletrodo na etapa de condicionamento do mesmo durante 30 segundos.

Para verificar o potencial de condicionamento, um eletrodo contaminado com manganês foi condicionado por 30 segundos em potenciais que variaram de 0 a +1,5 V e posteriormente realizou-se a análise de redissolução sem a presença da etapa de pré-concentração de Mn^{2+} presente na amostra. De acordo com a Figura 14, pode-se observar que o melhor potencial de condicionamento foi de +1,5 V.

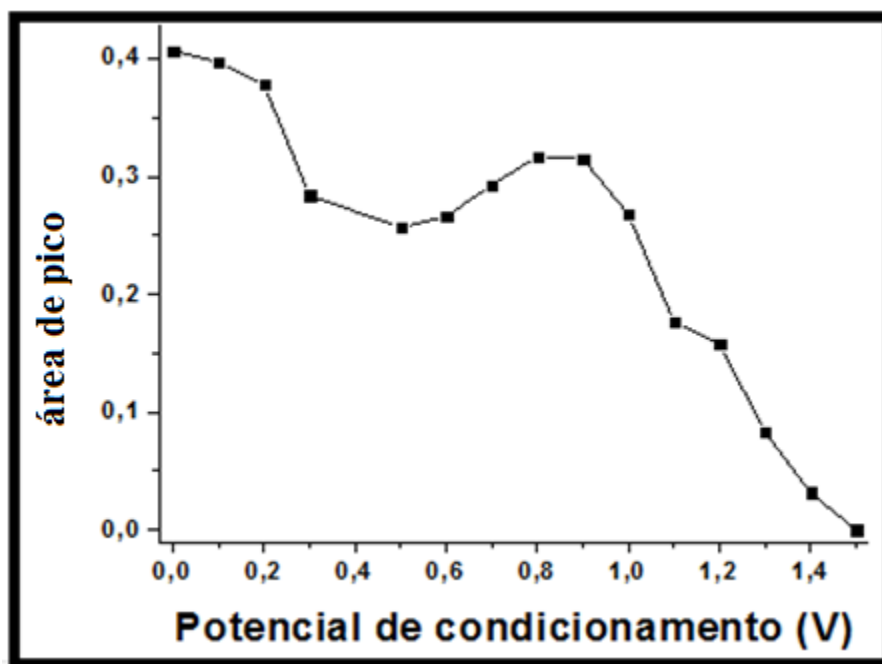


Figura 14. Resposta voltamétrica (área de pico) em função do potencial de condicionamento em solução tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 8) com potencial de condicionamento de 0 V a +1,5 V durante 30 segundos. Potencial de deposição -1,0 V durante 60 segundos. Degrau de potencial 10 mV. Amplitude 100 mV. Frequência 30 Hz. Velocidade de agitação 2250 rpm. Eletrodo de trabalho de ouro. Eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado).

A escolha do pH do eletrólito suporte foi realizada utilizando-se o tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$, pois esta solução possibilita a variação de pH. Uma alíquota de 10 mL do tampão fortificado com $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de Mn^{2+} foi adicionada à célula eletroquímica contendo solução tampão BR em diferentes pHs e realizou-se uma análise de redissolução anódica utilizando como potencial de deposição -1,0 V por 60 segundos e potencial de condicionamento +1,5 V por 30 segundos. A Figura 15 mostra o sinal analítico de $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de manganês em função do pH do eletrólito tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$.

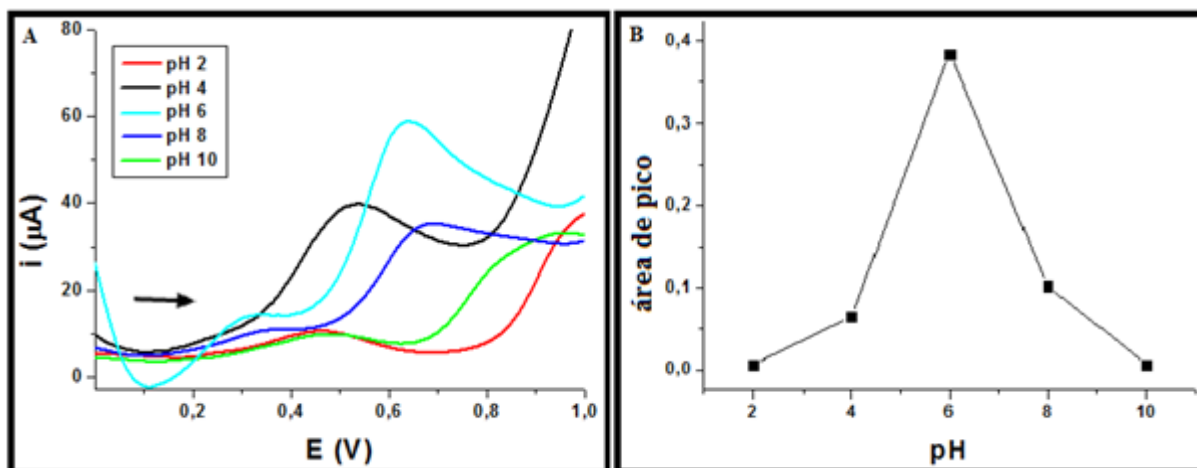


Figura 15. (A) Voltamogramas de onda quadrada para $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Mn^{2+} em solução tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ com pH de 2 a 10. (B) Resposta voltamétrica (área de pico) em função do pH do eletrólito tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ para os voltamogramas em (A). Potencial de deposição de $-1,0 \text{ V}$ durante 60 segundos. Potencial de condicionamento $+1,5 \text{ V}$ durante 30 segundos. Degrau de potencial 10 mV . Amplitude 100 mV . Frequência 30 Hz . Velocidade de agitação 2250 rpm . Eletrodo de trabalho ECV. Eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado).

De acordo com a Figura 15 pode-se observar que a solução tampão de pH 6 apresentou o melhor sinal analítico para a determinação de Mn^{2+} .

Para avaliação a melhor proporção de etanol a ser trabalhada na célula eletroquímica, as proporções trabalhadas variaram de 2,5 a 50 % (v/v) de etanol absoluto na célula eletroquímica, ou seja, as mesmas variações realizadas no estudo de otimização com eletrodo de carbono vítreo. A Figura 16 apresenta o sinal analítico de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de manganês em função da proporção etanol : eletrólito tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 6.

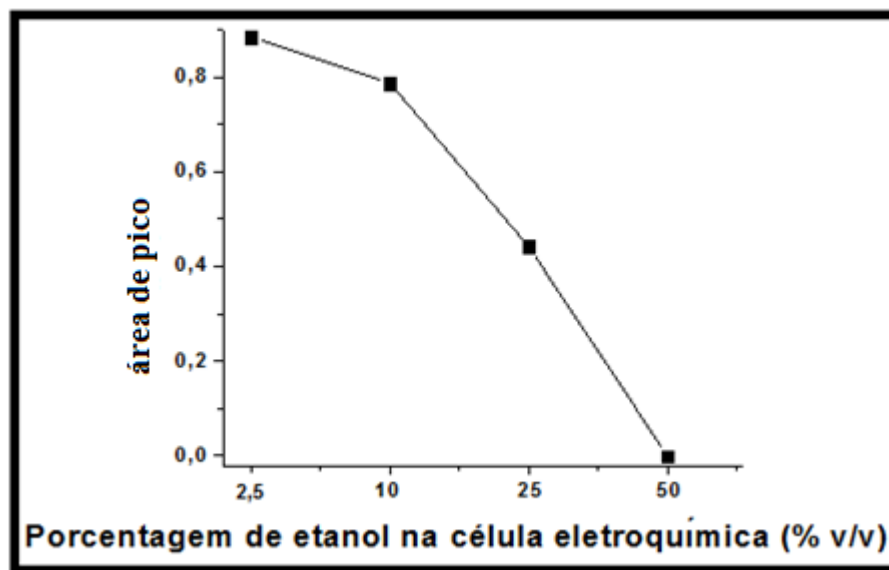


Figura 16. Resposta voltamétrica (área de pico) em função da proporção etanol : eletrólito tampão BR 0,04 mol L⁻¹ (pH 6) com 50 µg L⁻¹ de Mn²⁺ com potencial de deposição de -1,0 V durante 60 segundos. Potencial de condicionamento +1,5 V durante 30 segundos. Degrau de potencial 10 mV. Amplitude 100 mV. Frequência 30 Hz. Velocidade de agitação 2250 rpm. Eletrodo de trabalho de ouro. Eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado).

De acordo com a Figura 16 observou-se que a adição de 250 µL de etanol em uma célula com 9,75 mL de tampão BR (ou seja, 2,5% v/v) mostrou que essa proporção continua sendo ideal para a realização das análises. Porém optou-se novamente pela proporção de 10% (v/v), a fim de manter semelhança com as características analíticas determinadas para o eletrodo de carbono vítreo. Uma vez realizando a diluição da amostra, a concentração de manganês diminuiu significativamente o que levou a ao estudo de uma faixa maior de tempo de deposição do método para diminuir o limite de detecção e quantificação do método.

Para avaliar o tempo de deposição variou-se o mesmo de 0 a 300 segundo e de acordo com a Figura 17 foi possível verificar que o sinal analítico foi crescente até 180 segundos, e após este valor, o sinal analítico foi diminuindo. Foram testados os tempos de 0, 30, 60, 120, 180, 240 e 300 segundos.

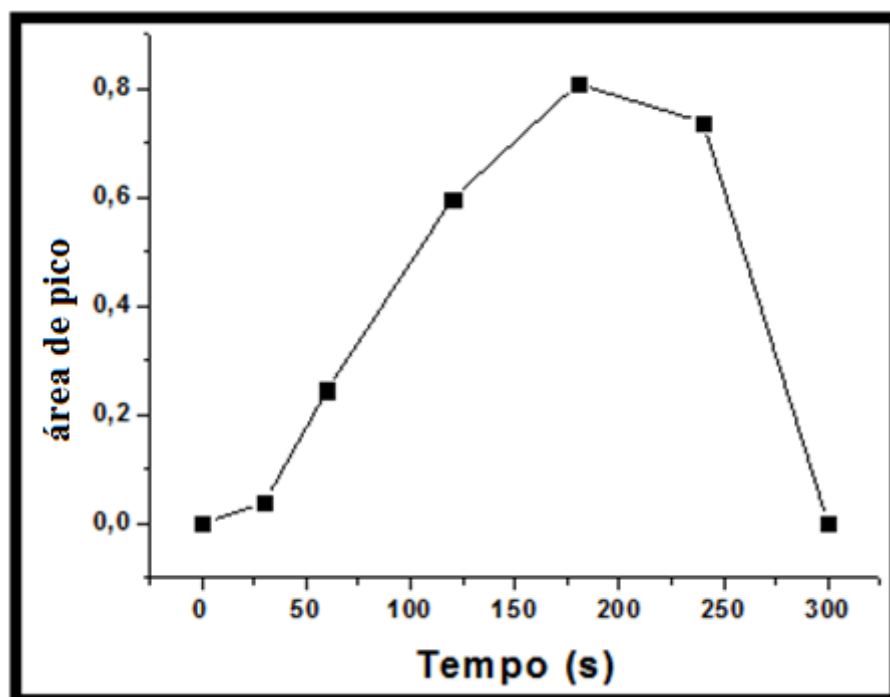


Figura 17. Resposta voltamétrica (área de pico) em função do tempo de deposição de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Mn^{2+} em solução etanólica (2,5 % v/v) a pH 6, com potencial de deposição de -1,0 V. Potencial de condicionamento +1,5 V durante 30 segundos. Degrau de potencial 10 mV. Amplitude 100 mV. Frequência 30 Hz. Velocidade de agitação 2250 rpm. Eletrodo de trabalho de ouro. Eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado).

Com o aumento do tempo de deposição, a quantidade de analito depositado na superfície do eletrodo teve um aumento significativo e foi possível verificar durante as análises que o tempo de condicionamento de 30 segundos tornou-se ineficaz na limpeza do eletrodo de trabalho. Foi possível perceber que no decorrer das análises o sinal analítico do manganês foi decrescendo devido à passivação do eletrodo de trabalho. Sendo assim, variou-se o tempo de 15 a 90 segundos para averiguar o melhor parâmetro de condicionamento, com o intuito de limpeza completa do eletrodo.

Conforme mostra a Figura 18, nota-se que o tempo de 60 segundos proporcionou o melhor sinal analítico para a determinação de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Mn^{2+} . Os tempos de condicionamento estudados foram 15, 30, 60 e 90 segundos.

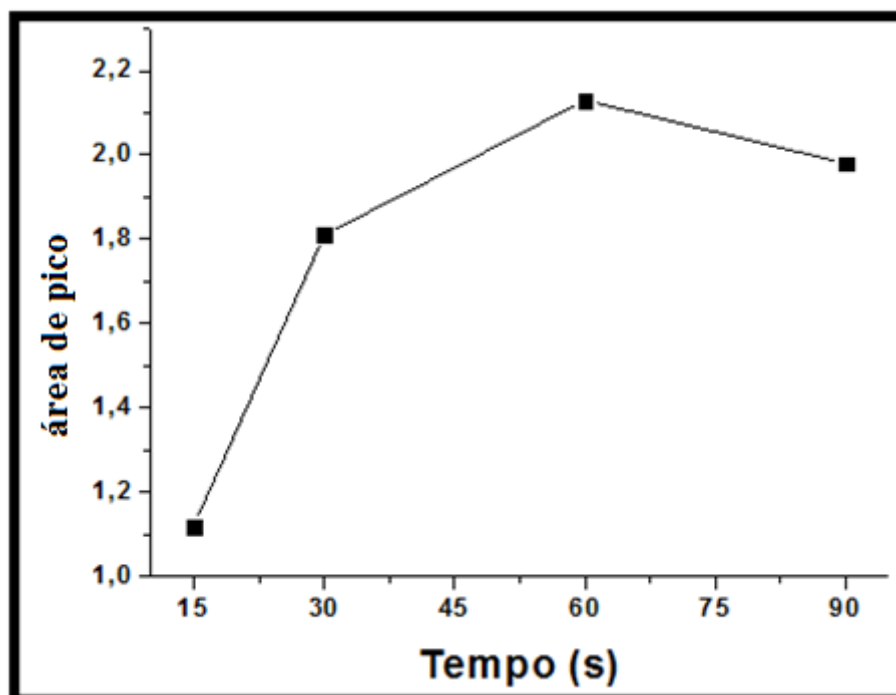


Figura 18. Resposta voltamétrica (área de pico) em função do tempo de condicionamento de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Mn^{2+} em solução etanólica (2,5 % v/v) a pH 6, com potencial de deposição de -1,0 V durante 180 segundos. Potencial de condicionamento +1,5 V. Degrau de potencial 10 mV. Amplitude 100 mV. Frequência 30 Hz. Velocidade de agitação 2250 rpm. Eletrodo de trabalho de ouro. Eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado).

A averiguação da velocidade de agitação, degrau de potencial, amplitude e frequência mostraram que o uso de 250 rpm, 9 mV, 80 mV e 35 Hz ostentaram os melhores sinais voltamétricos para a redissolução de manganês, conforme Figura 19. Os mesmos foram avaliados de 250 a 2500 rpm com incremento de 250 Hz, 1 a 10 mV com incremento de 1 mV, 10 a 100 mV com incremento de 10 mV e 10 a 35 Hz com incremento de 5 e 10 Hz, respectivamente.

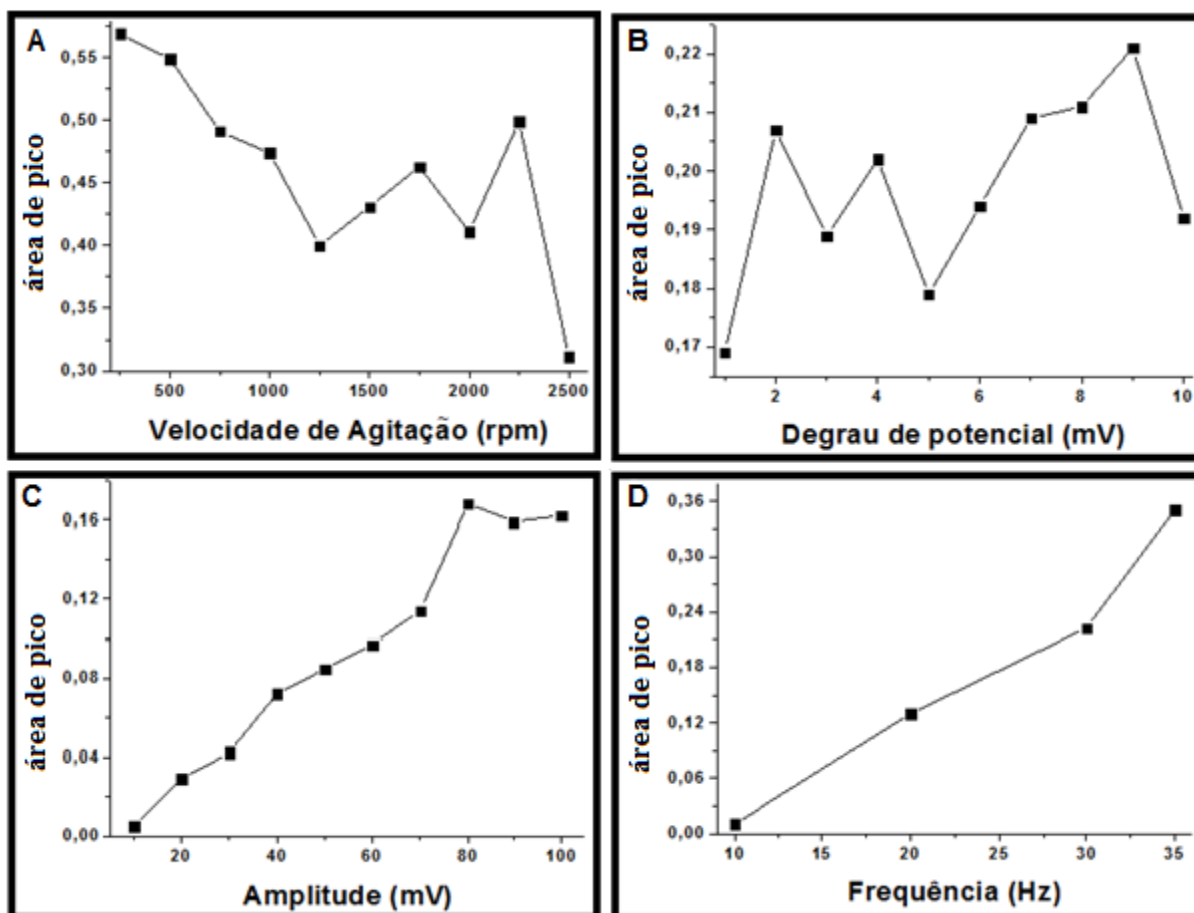


Figura 19. Respostas voltamétricas (área de pico) em função (A) da velocidade de agitação, (B) de grau de potencial, (C) amplitude e (D) frequência de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Mn^{2+} em solução etanólica (2,5 % v/v) a pH 6, com potencial de deposição de -1,0 V durante 180 segundos. Potencial de condicionamento +1,5 V durante 60 segundos. Eletrodo de trabalho de ouro. Eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado).

Na Tabela 3 estão apresentados os parâmetros eletroanalíticos otimizados para a determinação de manganês em eletrodo de ouro.

Tabela 3. Parâmetros eletroanalíticos otimizados para a determinação de manganês em eletrodo de ouro.

Parâmetros eletroanalíticos	SWASV
Potencial de condicionamento (V)	+1,5
Tempo de condicionamento (s)	60
Potencial de deposição (V)	-1,0
Tempo de deposição (s)	180
Tempo de equilíbrio (s)	15
Amplitude (mV)	80
Frequência (Hz)	35
Degrau de potencial (mV)	9
Velocidade de agitação (rpm)	250
pH	6
Porcentagem de etanol na célula eletrolítica (%)	10

3.1.2.1. Faixa de trabalho e linearidade

A Figura 20 apresenta a curva analítica obtida para adições crescentes de Mn^{2+} de 3 a $55 \mu\text{g L}^{-1}$ com coeficiente de correlação $R = 0,941$. De acordo com a literatura [39], um ajuste linear aceitável deve conter dois nove após a vírgula, sendo assim o método proposto não apresentou linearidade. Portanto, o método não apresentou linearidade satisfatória.

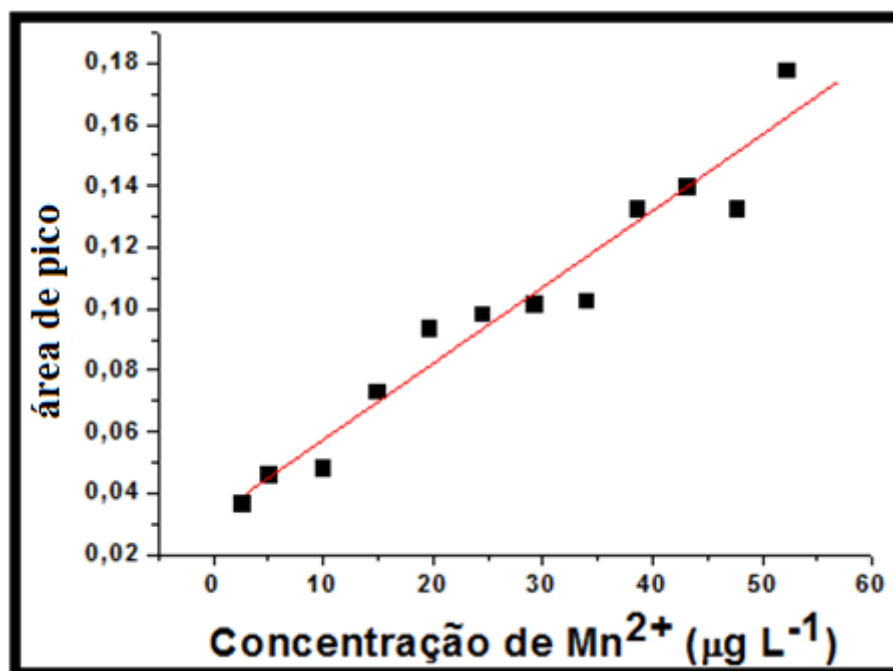


Figura 20. Curva analítica para manganês de 3 a 55 $\mu g L^{-1}$. Eletrodo de trabalho de ouro. Eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado). Condições otimizadas conforme Tabela 3.

3.1.2.2. Limite de detecção e Limite de quantificação

Conforme mostrado no estudo de faixa de trabalho, não foi possível encontrar uma faixa linear de trabalho para o método proposto. Para realizar os cálculos de limite de detecção e quantificação é necessário a construção de uma curva analítica para se obter o valor da inclinação da reta, conforme equação 4 e 5. Sendo assim, não foi possível calcular os valores de LD e LQ.

3.1.3. Eletrodo de carbono vítreo com filme de bismuto (Voltametria de redissolução anódica)

Os experimentos voltados à determinação de manganês por voltametria de redissolução anódica empregando eletrodo de carbono vítreo com filme de bismuto basearam-se em trabalhos anteriores para análises em meio aquoso [30,31,42]. O potencial de condicionamento de 0,2 V foi mantido constante para uma solução contendo 40 $\mu g L^{-1}$ de bismuto e 50 $\mu g L^{-1}$ de manganês em solução tampão BR 0,04 mol L^{-1} com pH 8.

Para a formação do filme de bismuto na superfície do eletrodo de carbono vítreo, é necessário aplicar um potencial de redução capaz de depositar, simultaneamente o bismuto e o manganês presentes no eletrólito suporte, na superfície do eletrodo de trabalho.

Então, inicialmente foi necessário avaliar qual o melhor potencial de deposição e foram estudados os potenciais de -1,4 a -1,9 V, sendo que o potencial de -1,5 V apresentou melhor resposta voltamétrica, como mostrado na Figura 21. Provavelmente, potenciais mais negativos que -1,5 V a redução de H^+ a H_2 é mais intensa e interfere na formação do filme de Bi e deposição do Mn.

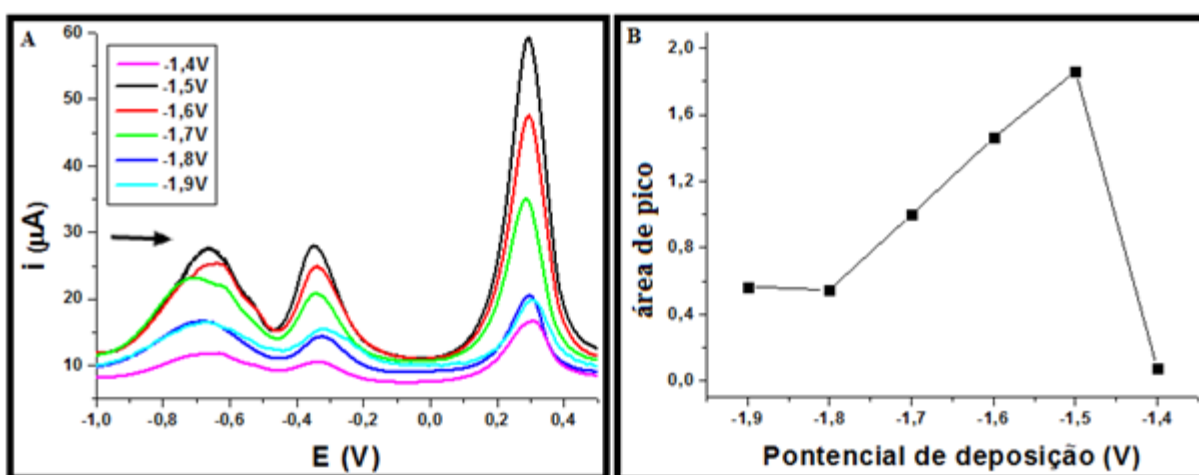


Figura 21. (A) Voltamogramas de onda quadrada para $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Mn^{2+} e $40 \mu\text{g L}^{-1}$ de Bismuto em solução tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 8) com potencial de deposição de -1,4 a -1,9 V durante 60 segundos. (B) Resposta voltamétrica (área de pico) em função do potencial de deposição para os voltamogramas em (A). Degrau de potencial 10 mV. Potencial de condicionamento +0,2 V durante 30 segundos. Amplitude 100 mV. Frequência 30 Hz. Velocidade de agitação 2250 rpm. Eletrodo de trabalho de ECV com filme de bismuto. Eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado).

Várias soluções de tampão BR foram preparadas e o pH ajustados em 2, 4, 6, 8, 9 e 10. Uma alíquota de 10 mL do tampão BR fortificado com $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de manganês e $40 \mu\text{g L}^{-1}$ de bismuto foram adicionados à célula eletroquímica e realizou-se uma análise de redissolução anódica utilizando como potencial de deposição -1,5 V por 60 segundos e potencial de condicionamento +0,2 V por 30 segundos.

De acordo com a Figura 22 pode-se observar que a solução tampão de pH 8 apresentou o melhor sinal analítico para a determinação de Mn^{2+} .

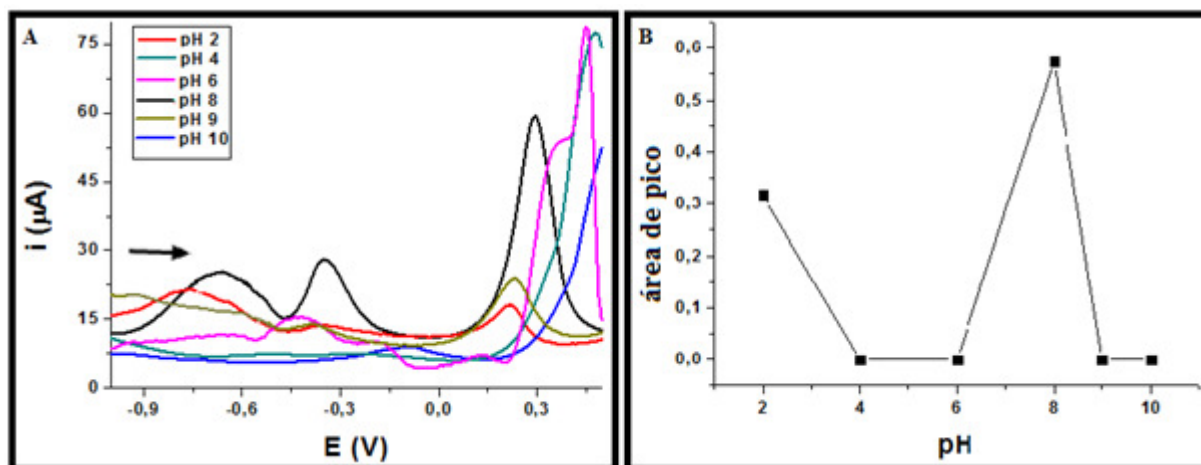


Figura 22. (A) Voltamogramas de onda quadrada para 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Mn^{2+} e 40 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Bismuto em solução tampão BR 0,04 mol L^{-1} com pH de 2 a 10. (B) Resposta voltamétrica (área de pico) em função do pH do eletrólito tampão BR 0,04 mol L^{-1} para os voltamogramas em (A). Potencial de deposição de -1,5 V durante 60 segundos. Potencial de condicionamento +0,2 V durante 30 segundos. Degrau de potencial 10 mV. Amplitude 100 mV. Frequência 30 Hz. Velocidade de agitação 2250 rpm. Eletrodo de trabalho ECV com filme de bismuto. Eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado).

Um parâmetro muito importante a ser otimizado é a concentração de bismuto utilizada na célula eletroquímica. Sendo assim, adicionou-se concentrações diferentes de uma solução de bismuto na célula eletroquímica a fim de avaliar a melhor resposta analítica para a determinação de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ de manganês. Foram avaliadas as concentrações de 10, 40, 500 e 5000 $\mu\text{g L}^{-1}$ de bismuto. De acordo com a Figura 23 podemos observar que a concentração de 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ de bismuto forneceu os melhores sinais analíticos.

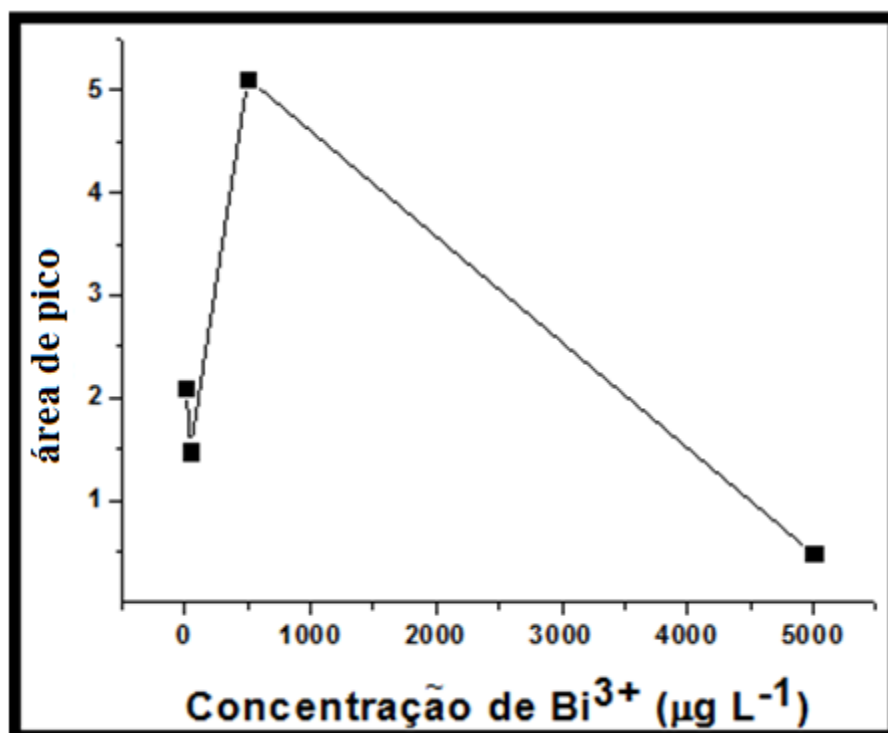


Figura 23. Resposta voltamétrica (área de pico) em função da concentração de bismuto com $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Mn^{2+} em solução tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 8). Potencial de deposição de $-1,5 \text{ V}$ durante 60 segundos. Potencial de condicionamento $+0,2 \text{ V}$ durante 30 segundos. Degrau de potencial 10 mV . Amplitude 100 mV . Frequência 30 Hz . Velocidade de agitação 2250 rpm . Eletrodo de trabalho ECV com filme de bismuto. Eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado).

A partir dos parâmetros otimizados até este momento do estudo, decidiu-se construir uma curva analítica para verificar se o método apresentava linearidade a medida que se adicionada concentrações crescentes de manganês.

Para a construção da curva analítica foram adicionadas concentrações de manganês de 50 , $69,8$ e $90,9 \mu\text{g L}^{-1}$, mas de acordo com a Figura 24 nota-se que o aumento do sinal voltamétrico não foi linear e que a concentração de bismuto utilizada na célula eletroquímica precisa ser estudada com melhores critérios.

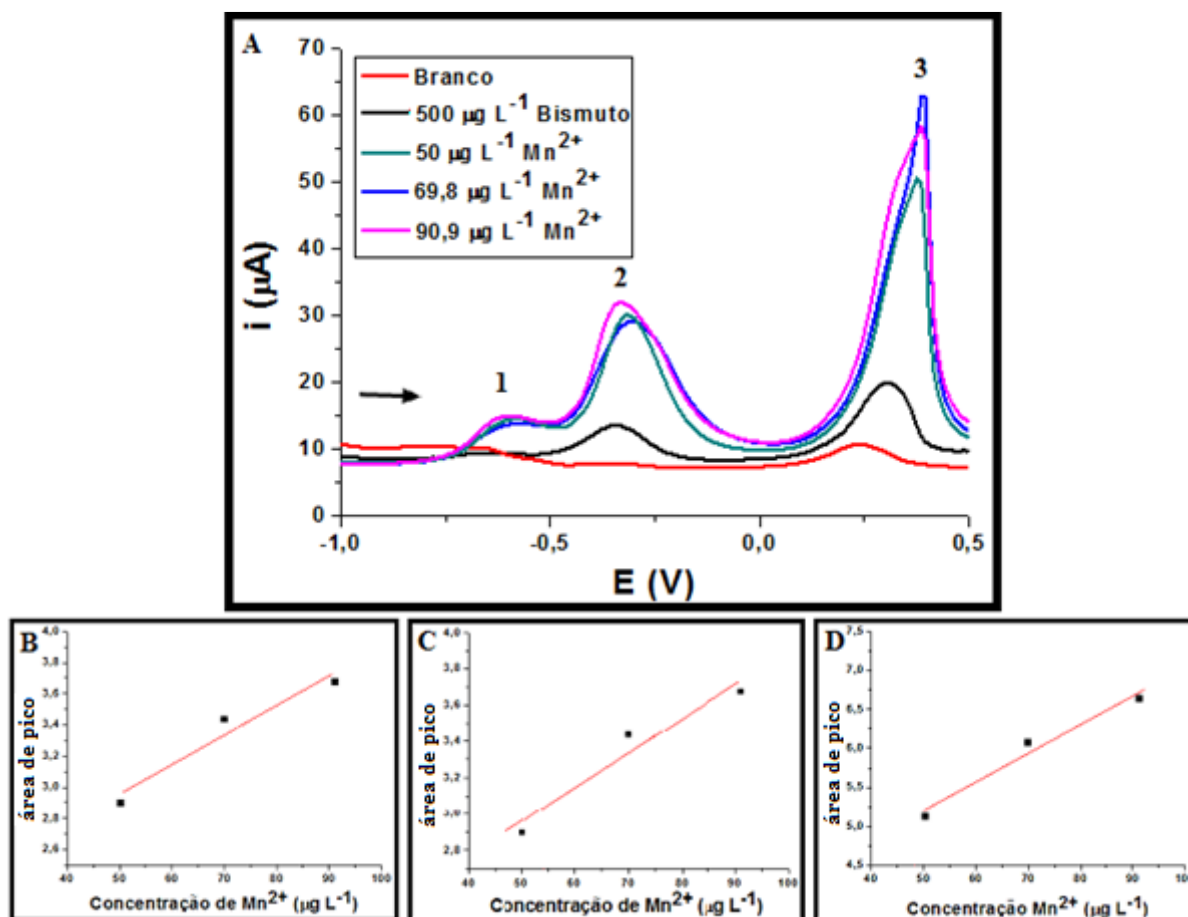


Figura 24. (A) Voltamograma para determinação de manganês após adições sucessivas de $50 \mu\text{g L}^{-1}$, $69,8 \mu\text{g L}^{-1}$ e $90,9 \mu\text{g L}^{-1}$. Curva analítica (B) pico 1, (C) pico 2 e (D) pico 3. Solução tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 8). Potencial de deposição de $-1,5 \text{ V}$ durante 60 segundos. Potencial de condicionamento $+0,2 \text{ V}$ durante 30 segundos. Degrau de potencial 10 mV . Amplitude 100 mV . Frequência 30 Hz . Velocidade de agitação 2250 rpm . Eletrodo de trabalho ECV com filme de bismuto. Eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado).

No voltamograma (Figura 24 A) fica evidente a formação de 3 picos voltamétricos, sendo que o pico 3 em $0,2 \text{ V}$ aparece na leitura do branco, o pico 2 após adição de bismuto e o pico 1 após a adição de manganês. De acordo com as curvas analíticas o coeficiente de correlação do pico 1 foi igual à $R = 0,890$, pico 2 $R = 0,890$ e pico 3 $R = 0,940$.

De acordo com a literatura [30], o mecanismo proposto para a formação do filme de bismuto em solução alcalina envolve a reação de Bi^{3+} a $\text{Bi}(\text{OH})^{2+}$ – reação (4) e a redução de $\text{Bi}(\text{OH})^{2+}$ a Bi – reação (5). Ao analisar a Figura 24 A, pode-se concluir que os picos 2 e 3 são provenientes da etapa de oxidação do filme de bismuto.



Portanto, o eletrodo modificado com bismuto não ofereceu resultados satisfatórios para a determinação de manganês.

3.2. Determinação de Mn^{2+} em etanol combustível utilizando voltametria de redissolução catódica de onda quadrada com eletrodo de carbono vítreo.

Os resultados apresentados nas etapas de otimização do método proposto indicaram a possibilidade de determinar manganês em amostras de etanol combustível após simples diluição em solução tampão BR pH 4.

Contudo, o método proposto apresentou baixa linearidade quando amostras de etanol combustível, obtidas em postos de abastecimento, foram utilizadas para a determinação de manganês. Este resultado indicou possível efeito de matriz dessas amostras que interferiu na determinação do analito. Sendo assim, passamos a utilizar a proporção de 2,5% (v/v) de etanol na célula eletroquímica ao invés do 10% (v/v) empregado na etapa de otimização do método, com intuito de aumentar a linearidade do método.

Inicialmente, as amostras foram analisadas sem a necessidade de realizar a fortificação das mesmas. Porém verificou-se que o método não detectou manganês nas amostras, como pode ser visto nas Figuras 25, 26 e 27.

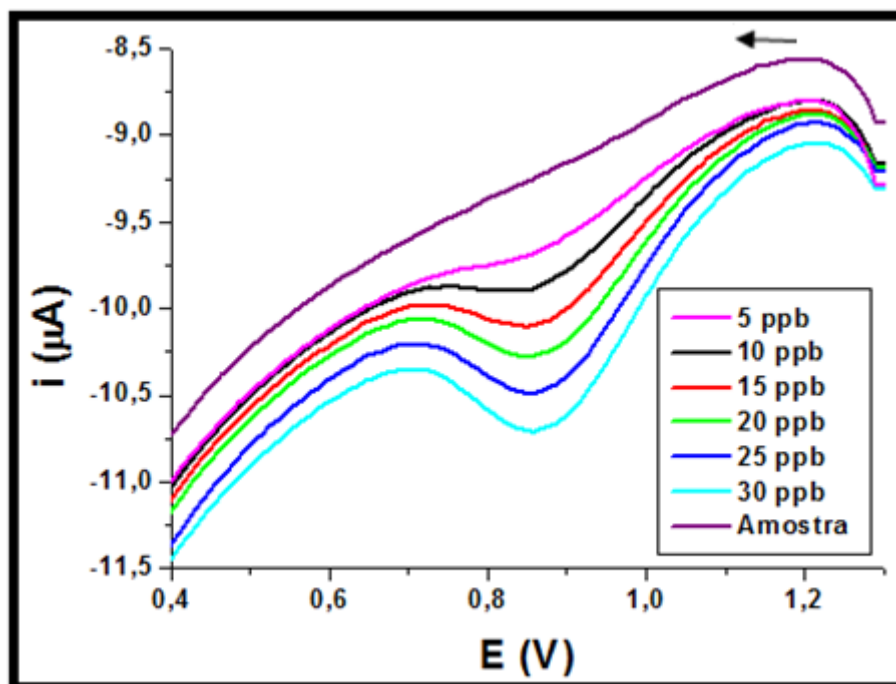


Figura 25. Voltamogramas de onda quadrada para a análise de etanol combustível, amostra 1, após adições sucessivas de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ de Mn. Condições experimentais otimizadas conforme Tabela 1.

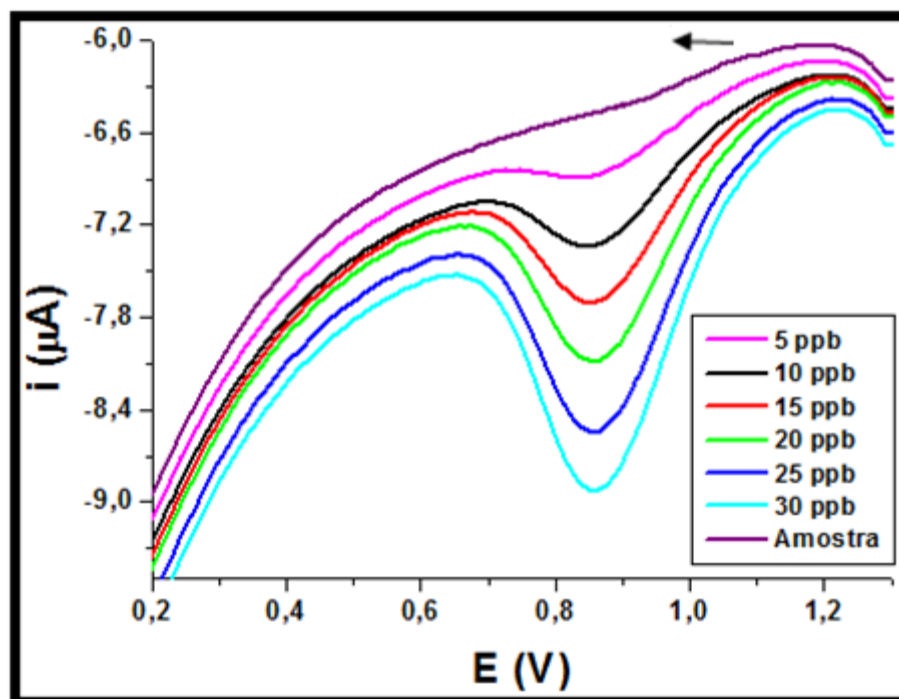


Figura 26. Voltamogramas de onda quadrada para a análise de etanol combustível, amostra 2, após adições sucessivas de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ de Mn. Condições experimentais otimizadas conforme Tabela 1.

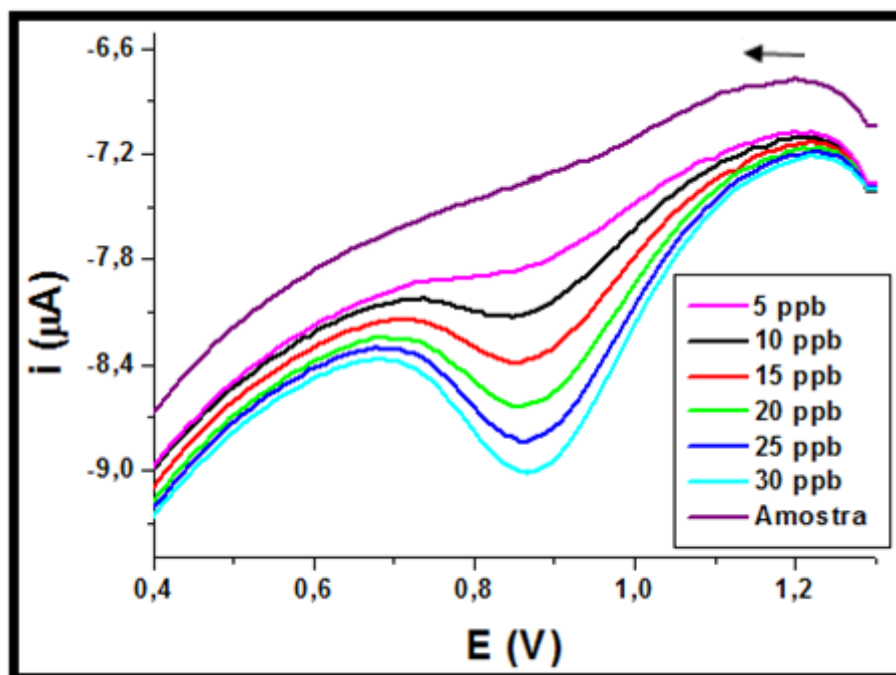


Figura 27. Voltamogramas de onda quadrada para a análise de etanol combustível, amostra 3, após adições sucessivas de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ de Mn. Condições experimentais otimizadas conforme Tabela 1.

O tempo de deposição de 180 segundos utilizado nas análises foi selecionado para que o método proposto não fosse moroso. Como não foi possível detectar manganês nas amostras com esse tempo de deposição, as análises das amostras foram realizadas novamente, porém utilizando um tempo de deposição de 300 segundos, melhorando o limite de detecção método. Este valor foi estimado em $0,4 \mu\text{g L}^{-1}$ para o tempo de 300 segundos de deposição.

De acordo com as Figuras 28, 29 e 30 é possível notar que mesmo aumentando o tempo de deposição não foi possível detectar manganês nas amostras. O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) calculados para essa nova condição analítica foram, respectivamente, $0,4 \mu\text{g L}^{-1}$ e $1,5 \mu\text{g L}^{-1}$.

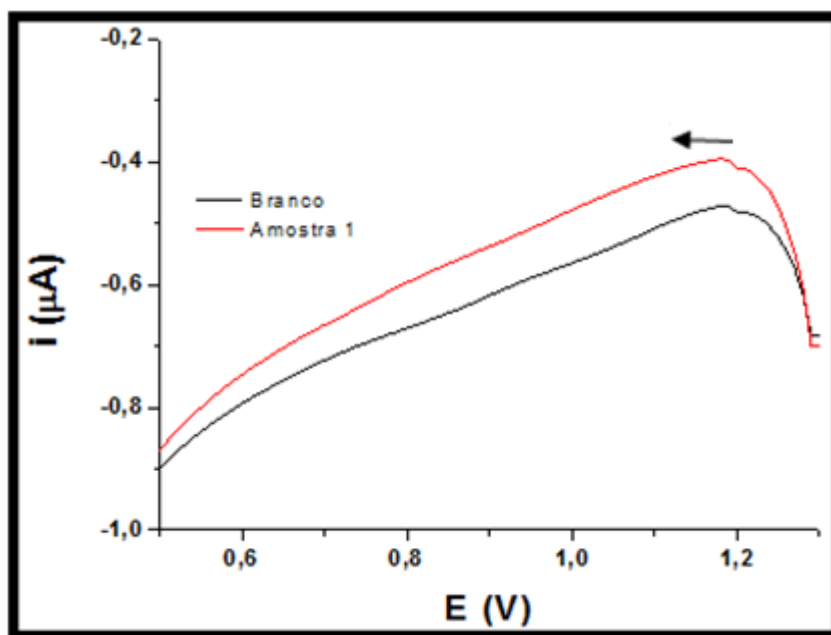


Figura 28. Voltamogramas de onda quadrada para a análise de etanol combustível (2,5 % v/v), amostra 1, utilizando tempo de deposição de 300 segundos, com potencial de deposição de 1,2 V. Condições experimentais otimizadas conforme Tabela 1, exceto tempo de deposição e percentagem de etanol.

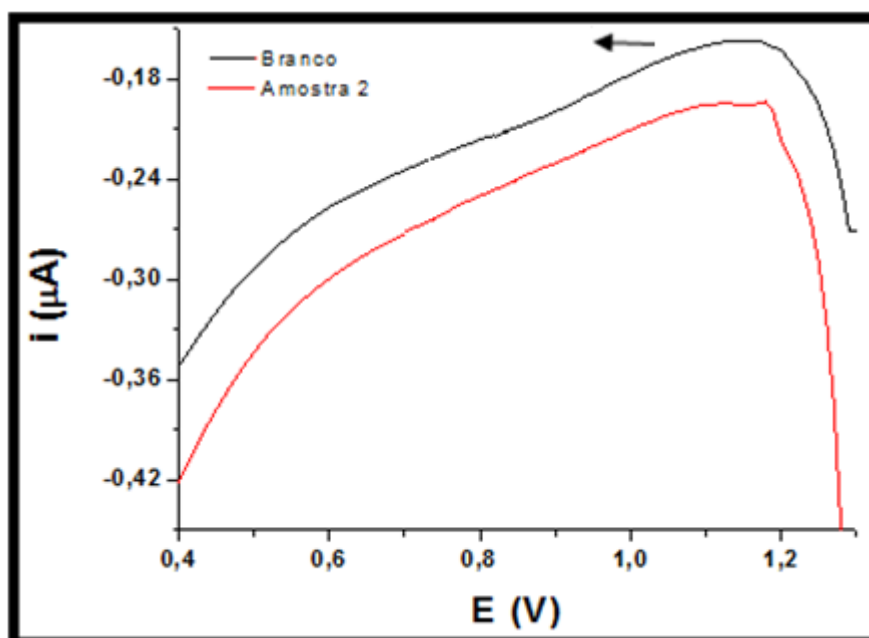


Figura 29. Voltamogramas de onda quadrada para a análise de etanol combustível (2,5 % v/v), amostra 2, utilizando tempo de deposição de 300 segundos, com potencial de deposição de 1,2 V. Condições experimentais otimizadas conforme Tabela 1, exceto tempo de deposição e percentagem de etanol.

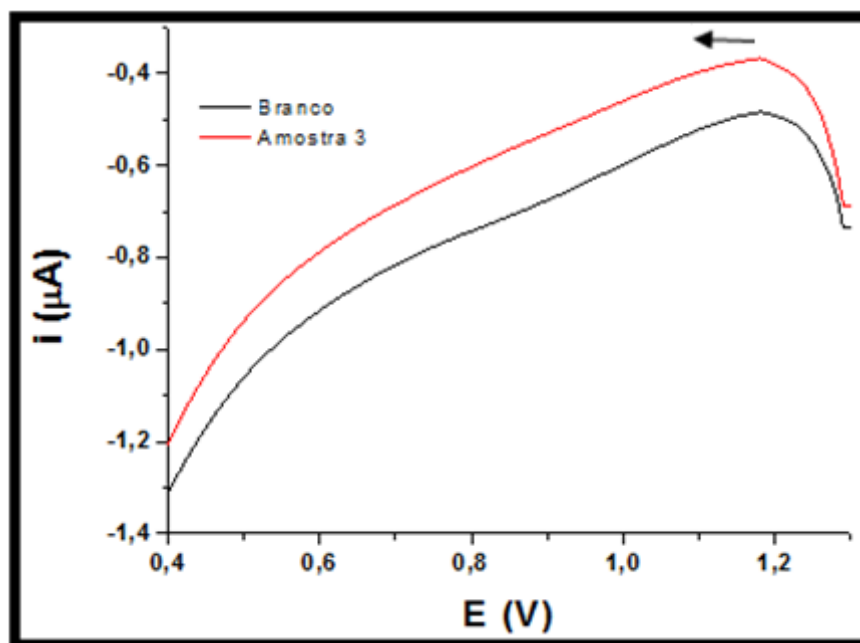


Figura 30. Voltamogramas de onda quadrada para a análise de etanol combustível (2,5 % v/v), amostra 3, utilizando tempo de deposição de 300 segundos, com potencial de deposição de 1,2 V. Condições experimentais otimizadas conforme Tabela 1, exceto tempo de deposição e percentagem de etanol.

Como não foi possível a detecção de manganês nas amostras de etanol combustível, foram realizados testes de adição e recuperação a fim de avaliar a eficiência do método proposto em amostras dopadas com $5 \mu\text{g L}^{-1}$, $9,9 \mu\text{g L}^{-1}$ e $14,8 \mu\text{g L}^{-1}$ de Mn^{2+} empregando as condições otimizadas (Tabela 1), incluindo tempo de deposição de 180 segundos.

As Figuras 31, 32 e 33 apresentam as curvas de recuperação para os testes de recuperação das amostras 1, 2 e 3, respectivamente, e na Tabela 4 estão apresentados os valores de recuperação.

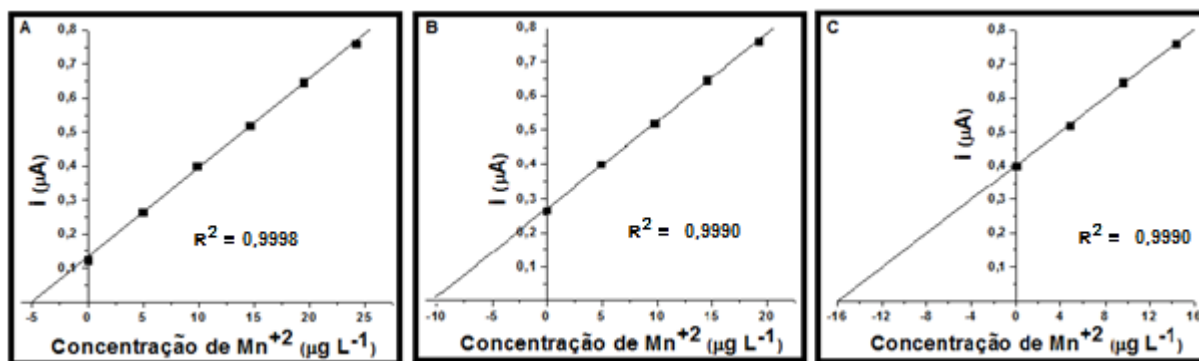


Figura 31. Curva de adição de padrão para recuperação de (A) $5 \mu\text{g L}^{-1}$, (b) $9,9 \mu\text{g L}^{-1}$ e (C) $14,8 \mu\text{g L}^{-1}$ de Mn^{2+} na amostra 1. Condições experimentais otimizadas e 2,5% (v/v) de amostra.

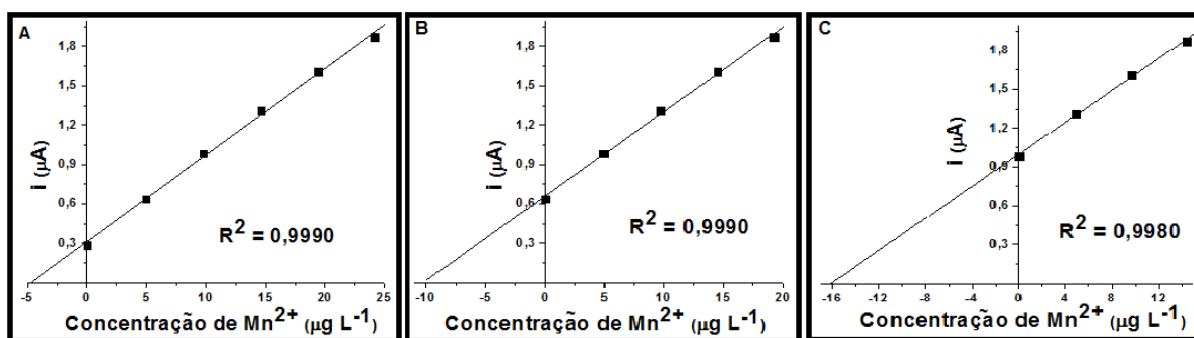


Figura 32. Curva de adição de padrão para recuperação de (A) $5 \mu\text{g L}^{-1}$, (b) $9,9 \mu\text{g L}^{-1}$ e (C) $14,8 \mu\text{g L}^{-1}$ de Mn^{2+} na amostra 2. Condições experimentais otimizadas e 2,5% (v/v) de amostra.

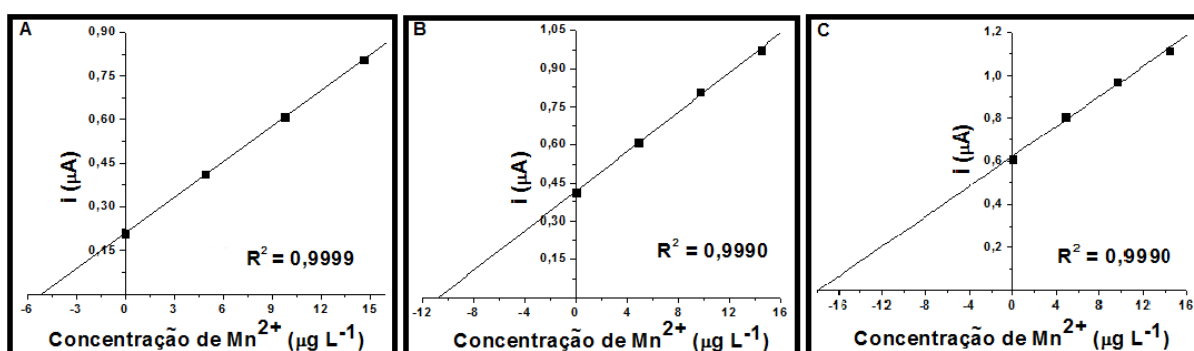


Figura 33. Curva de adição de padrão para recuperação de (A) $5 \mu\text{g L}^{-1}$, (b) $9,9 \mu\text{g L}^{-1}$ e (C) $14,8 \mu\text{g L}^{-1}$ de Mn^{2+} na amostra 3. Condições experimentais otimizadas e 2,5% (v/v) de amostra.

Tabela 4. Valores de recuperação para as amostras fortificadas e concentrações de metais traço em amostras de etanol combustível comerciais pelo método proposto.

	Concentração de manganês (n = 3)		
	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)
Amostra 1	4,98	$4,8 \pm 0,3$	96 ± 6
	9,90	$10,4 \pm 0,5$	105 ± 5
	14,78	$16,2 \pm 0,8$	110 ± 5
Amostra 2	4,98	$4,6 \pm 0,3$	92 ± 5
	9,90	$9,1 \pm 1,2$	92 ± 12
	14,78	$14,2 \pm 1,9$	96 ± 13
Amostra 3	4,98	$4,5 \pm 0,6$	91 ± 11
	9,90	$9,2 \pm 1,4$	93 ± 14
	14,78	$16,4 \pm 2,8$	111 ± 19

Realizou-se um teste de corrosão com a amostra 3, para avaliar a possibilidade de aumento concentração de manganês na amostra. Para isto, foi realizada a imersão de uma placa de aço carbono, durante um período de 150 dias em 100 mL da amostra 3. A placa de aço carbono permaneceu imersa na amostra, mas nenhum controle de temperatura e luminosidade foram realizados, a amostra foi armazenada em um recipiente de vidro âmbar e vedada para que não houvesse evaporação da mesma.

De acordo com a Figura 34, mesmo após o ensaio de corrosão, não foi possível obter sinal de detecção para Mn^{2+} .

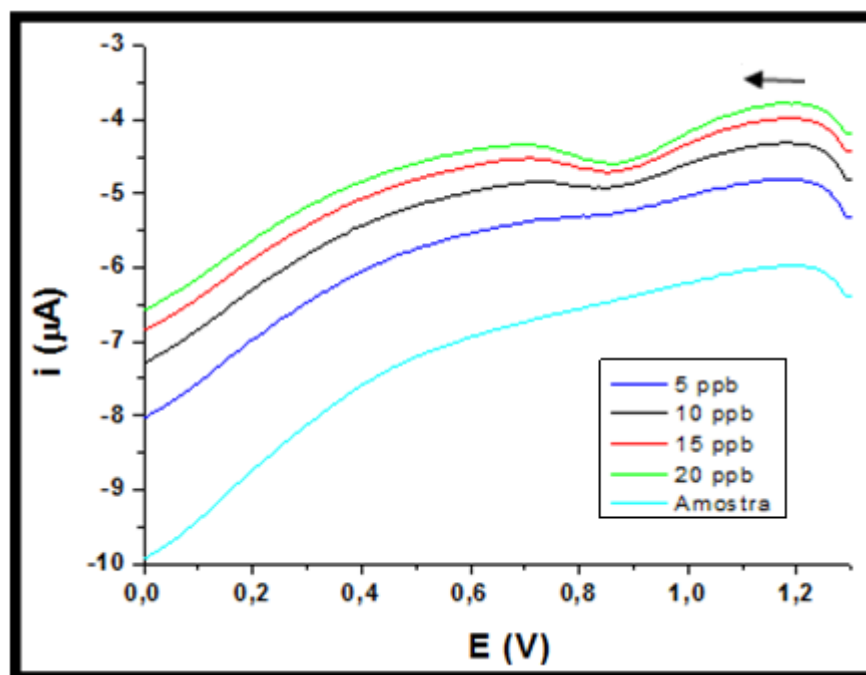


Figura 34. Voltamogramas de onda quadrada para a análise de etanol combustível (amostra 3) submetido a teste de corrosão, após adições sucessivas de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ de Mn. Condições experimentais otimizadas.

3.3. Pré-tratamento da amostra de etanol combustível (método analítico alternativo)

O método proposto para a determinação de manganês utilizando eletrodo de carbono vítreo mostrou que quanto maior a proporção de etanol combustível na célula eletroquímica menor a linearidade do método. Para diminuir o efeito de matriz foi necessária maior diluição da amostra o que, consequentemente, aumentou os valores de LD e LQ.

Para tentar eliminar a matriz etanólica e manter a concentração de manganês sem a necessidade etapa de diluição da amostra, incluiu-se uma etapa de pré-tratamento da amostra. O etanol das amostras foi evaporado e o material residual digerido com uma mistura oxidante conforme descrito na Parte Experimental.

De acordo com as Figura 35 é possível notar que mesmo realizando o pré-tratamento da amostra não foi possível detectar manganês nas amostras de etanol combustível.

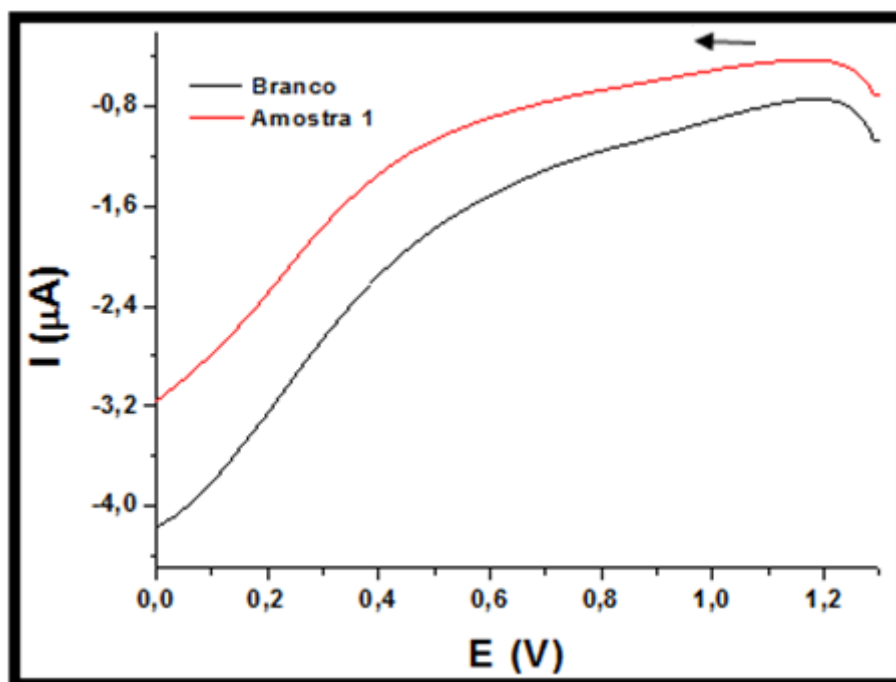


Figura 35. Voltamogramas de onda quadrada para a análise de etanol combustível, amostra 1 em pH 4, com potencial de deposição de 1,2 V durante 180 segundos. Potencial de condicionamento -0,5 V durante 30 segundos. Eletrodo de trabalho ECV. Eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado).

Para verificar a eficiência do método proposto, as amostras foram dopadas com $5 \mu\text{g L}^{-1}$ de manganês. A dopagem foi realizada antes da etapa de pré-tratamento da amostra, pois assim seria possível avaliar se existe perda de analito durante este processo. Testes de adição e recuperação foram realizados de acordo com as Figura 36, 37 e 38.

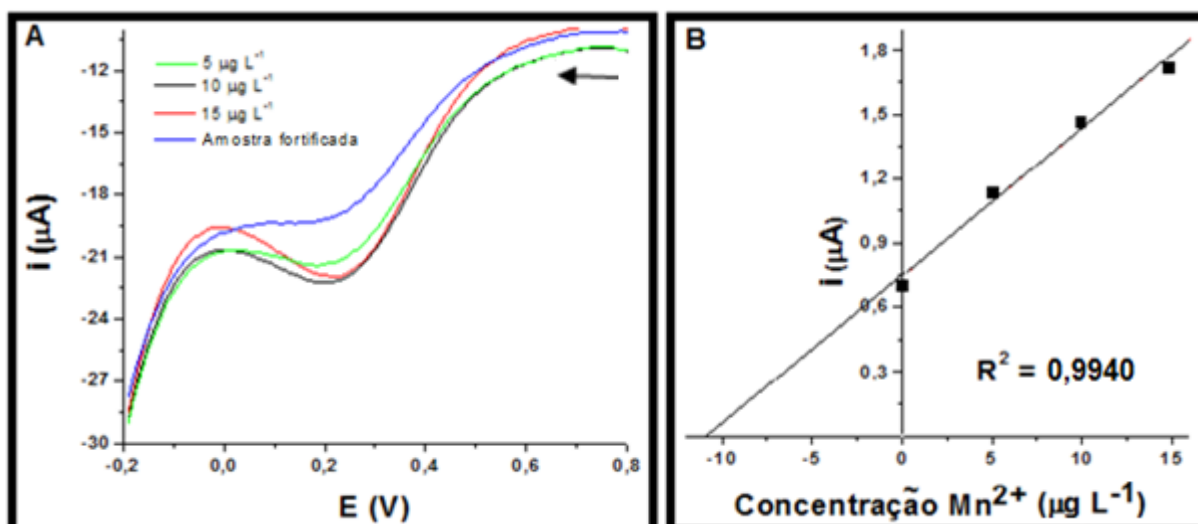


Figura 36. (A) Voltamogramas de onda quadrada para a análise de etanol combustível após tratamento, amostra 1, após adições sucessivas de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ de Mn. (B) Curva analítica para recuperação de $5 \mu\text{g L}^{-1}$. Condições experimentais otimizadas.

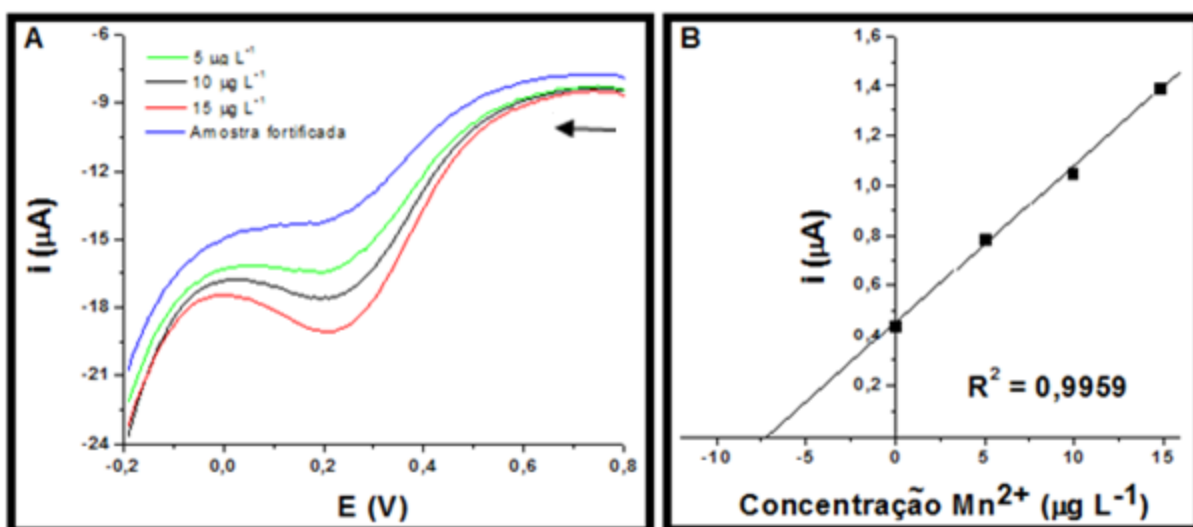


Figura 37. (A) Voltamogramas de onda quadrada para a análise de etanol combustível após tratamento, amostra 2, após adições sucessivas de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ de Mn. (B) Curva analítica para recuperação de $5 \mu\text{g L}^{-1}$. Condições experimentais otimizadas.

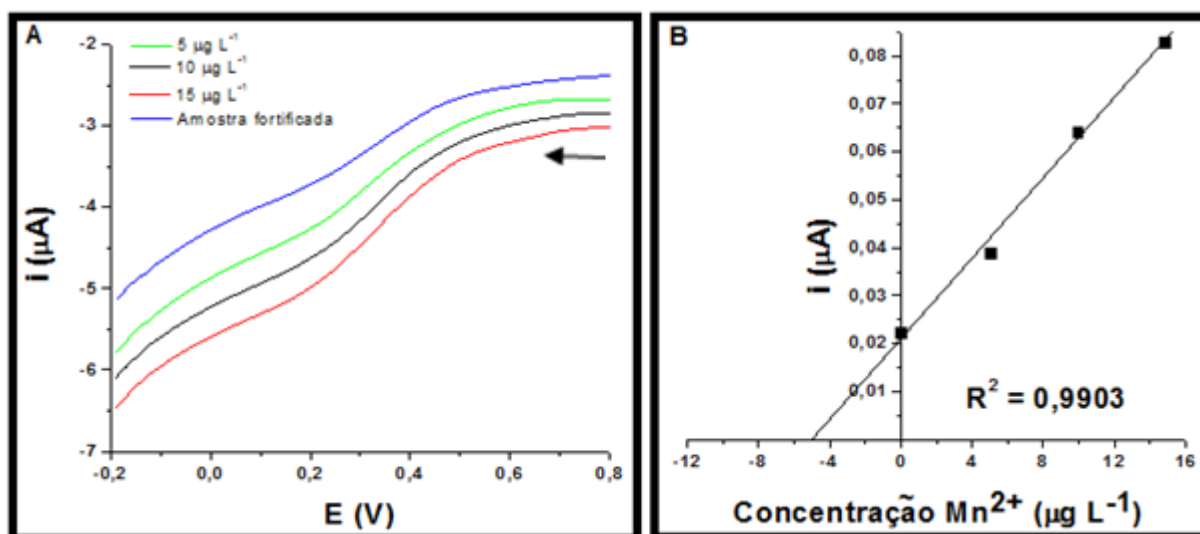


Figura 38. (A) Voltamogramas de onda quadrada para a análise de etanol combustível após tratamento, amostra 3, após adições sucessivas de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ de Mn. (B) Curva analítica para recuperação de $5 \mu\text{g L}^{-1}$. Condições experimentais otimizadas.

De acordo com a Tabela 5, onde estão apresentados os valores de recuperação, nota-se que os valores de desvio padrão relativo para as análises foram bastante altos. Para a amostra 1 foi calculado um DPR de 44%, para a amostra 2 DPR de 58% e para a amostra 3 DPR de 22%.

Tabela 5. Valores de recuperação para as amostras tratadas e fortificadas, e concentrações de metais traço em amostras de etanol combustível comerciais pelo método proposto.

	Concentração de manganês (n = 3)		
	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)
Amostra 1	4,98	$8,0 \pm 3,5$	160 ± 44
Amostra 2	4,98	$5,5 \pm 3,2$	111 ± 58
Amostra 3	4,98	$6,7 \pm 1,5$	134 ± 22

Desta forma, este método alternativo que envolve o preparo da amostra não é recomendável para a determinação de manganês.

3.4. Método Comparativo

A determinação de manganês realizada em um espectrofotômetro de absorção atômica com chama foi baseado na literatura [49].

Foi preparada uma curva analítica de 0,1 a 2,0 mg L⁻¹ de manganês sendo o coeficiente de correlação correspondente à curva igual a $R = 0,997$ e o limite de detecção obtido foi de 0,01 mg L⁻¹. As amostras de etanol foram analisadas sem a necessidade de nenhuma etapa de pré-tratamento e não houve a necessidade de diluição das mesmas. As análises das amostras de etanol foram realizadas em triplicata, contudo, não foi possível determinar manganês nas mesmas.

4. Conclusões e Perspectivas

O método de determinação de manganês por voltametria de redissolução catódica de onda quadrada utilizando eletrodo de carbono vítreo forneceu resultados satisfatórios, apesar da necessidade de elevada diluição das amostras em eletrólito, o que aumenta os valores de LD e LQ do método proposto.

Ficou evidente que não foi possível a detecção e quantificação de manganês nas amostras de etanol, porém, o método proposto mostrou-se bastante sensível ($LD = 0,9 \mu\text{g L}^{-1}$ e $LQ = 3 \mu\text{g L}^{-1}$), preciso ($n = 10$, $DPR = 5,58\%$), exato (confirmado por testes de recuperação), não necessitou de um pré-tratamento da amostra (apenas diluição) e não utilizou altas quantidades de reagentes.

A utilização de diferentes eletrodos de trabalho mostrou que a determinação de manganês em etanol combustível ainda precisa ser estudada, pois existem poucos estudos sobre esse tipo de determinação e é necessário otimizar muitas variáveis analíticas para a obtenção de bons resultados.

A etapa de pré-tratamento das amostras não proporcionou bons resultados, como pode ser confirmado nos testes de recuperação, o que mostra que a diluição das amostras é a melhor alternativa para a realização das análises.

Perspectivas para a continuação deste trabalho estão relacionadas à quantificação de manganês utilizando a voltametria de redissolução anódica de onda quadrada com eletrodo de ouro e com eletrodo de carbono vítreo e filme de bismuto, além da determinação de manganês em biodiesel.

5. Referências Bibliográficas

- [1] Korn, M. das G. A., dos Santos, D. S. 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* (2007) 73: 1-11.
- [2] Instituto Euvaldo Lodi. Núcleo Central, Álcool combustível / IEL.Núcleo Central. – Brasília : IEL/NC, 2008. 163 p. : il. (Série Indústria em Perspectiva)
- [3] Ambrozini, A. R. P., Kuri, S. E., Monteiro, M. R., Corrosão Metálica Associada ao uso de combustíveis Minerais e Biocombustíveis, *Química Nova* (2009) 32: 1910-1916
- [4] Oliveira, L. M., Serra, J. C. V., Magalhães, K. B., Estudo comparativo das diferentes tecnologias utilizadas para a produção de etanol, *Geoambiente on-line* (2012) nº 19: 1-23.
- [5] Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento de safra brasileira: cana-de-açúcar, segundo levantamento, agosto/2013 - Companhia Nacional de Abastecimento. – Brasília: Conab 2013.
- [6] Paschoalini, G., Alcarde, V. E., Estudo do processo fermentativo de usina sucroalcooleira e proposta para sua otimização, *Revista de Ciência & Tecnologia* (2009) 16: 59-68.
- [7] Macedo, L. C. H, Etanol etílico: da cachaça ao cereal, São Paulo, Ícone, 1993.
- [8] De Sousa, J. L. U., Monteiro, R. A. B., Fatores interferentes na fermentação alcoólica para a produção de etanol, *Fazu em revista* (2011) 2: 1-8.
- [9] De Oliveira, M., F., Saczk, A. A., Okumura, L. L., Stradiotto, N. R., Analytical Methods Employed at Quality Control of Fuel Ethanol, *Energy Fuels - Review* (2009) 23: 4852–4859.
- [10] Santos, A. L., Takeuchi, R. M., Munoz, R. A. A., Angnes, L., Stradiotto, N. R., Electrochemical Determination of Inorganic Contaminants in Automotive Fuels, *Electroanalysis* (2012) 24: 1681-1691.
- [11] Munoz, R. A. A., Correia, P. R. M., Nascimento, A. N., Silva, C. S., Oliveira, P. V., Angnes, L., Electroanalysis of Crude Oil and Petroleum-Based Fuel for Trace Metals: Evaluation of Different Microwave-Assisted Sample Decompositions and Stripping Techniques, *Energ. Fuels* (2007) 21: 295–302.
- [12] Martiniano, L.C., Abrantes, V.R., Neto, S.Y., Marques, E. P., Fonseca, T. C. O., Paim, L. L., Souza, A. G., Stradiotto, N. R., Aucelio, R. Q., Cavalcante, G. H. R., Marques, A. L. B., Direct simultaneous determination of Pb(II) and Cu(II) in biodiesel by anodic

- stripping voltammetry at a mercury-film electrode using microemulsions, *Fuel* (2013) 103: 1164–1167.
- [13] Almeida, E. S., Monteiro, M. A. N. A., Montes, R. H. O., Mosqueta, R., Coelho, N. M. M., Richter, E. M., Munoz, R. A. A., Direct Determination of Copper in Biodiesel Using Stripping Analysis, *Electroanalysis* (2010) 22: 1846–1850.
 - [14] Mattos, C. D., Do Carmo, D. R., Oliveira, M. F., Stradiotto, N. R., Voltammetric determination of total iron in fuel ethanol using a 1,10-phenanthroline/NaF carbon paste-modified electrode, *Int. J. Electrochem. Sci.* (2008) 3: 338–345.
 - [15] Tartarotti, F. O., De Oliveira, M. F., Balbo, V. R., Stradiotto, N. R., Determination of Nickel in Fuel Ethanol Using a Carbon Paste Modified Electrode Containing Dimethylglyoxime, *Microchim. Acta* (2006) 155: 397–401.
 - [16] Munoz, R. A. A., Angnes, L., Simultaneous determination of copper and lead in ethanol fuel by anodic stripping voltammetry, *Microchem. J.* (2004) 77: 157–162.
 - [17] Romeiro, Solange Bianco Borges, *Química na Siderurgia / Solange Bianco Borges Romeiro*, Porto Alegre: Área de Educação Química do Instituto de Química da UFRGS, 1997 (série química e tecnologia).
 - [18] MANUAL técnico de aço inoxidável, Kloeckner metals Brasil, Rev.09 – 05/2011. Disponível em: < <http://www.kloecknermetals.com.br/pdf/3.pdf> > Acessado em: 9 Jan. 2014.
 - [19] RIOINOX, Tipos de aços e sua classificação, Rioinox, s.d.. Disponível em: <<http://www.rioinox.com>>. Acessado em: 10 Jan. 2014.
 - [20] de Oliveira, A. P.; de Moraes, M.; Neto, J. A. G.; Lima, E. C., Simultaneous determination of Al, As, Cu, Fe, Mn and Ni in fuel ethanol by GFAAS, *Atomic Spectroscopy* (2002) 23: 39–43.
 - [21] Saint’Pierre, T. D.; Tormen, L.; Frescura, V. L. A.; Curtius, A. J., The direct analysis of fuel ethanol by ICP-MS using a flow injection system coupled to an ultrasonic nebulizer for sample introduction, *J. Anal. Atom. Spectrom* (2006) 21: 1340–1344.
 - [22] Filho, N. L. D.; Gushikem, Y.; Polito, W. L.; Moreira, J. C.; Ehirim, E. O., Sorption and preconcentration of metal ions in ethanol solution with a silica gel surface chemically modified with benzimidazole, *Talanta* (1995) 42: 1625–1630.
 - [23] Wang, J., *Analytical Electrochemistry*. 3 ed., Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc. 250, 2006.
 - [24] Bard, A. J. and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and*

- Applications. 2 ed, New York, I. John Wiley & Sons. 2000.
- [25] Rodrigues, S., Munichandraiah, N., Shukla, A. K., A cyclic voltametric study of the kinetics and mechanism of electrodeposition of manganese dioxide, *Journal of applied electrochemistry* (1998) 28: 1235–1241.
- [26] Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., Crouch, S. R., *Fundamentos de química analítica / Skoog, D. A. et al; tradução Marco Grassi; revisão técnica Celio Pasquini*, 8 ed, São Paulo, Pioneira Thomson Learning, 2006.
- [27] Crow, D. R., *Principles and applications of electrochemistry*, London, ed. B. A. Professional. 1994.
- [28] Brett, A.M.O. and C.M.A. Brett, *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*. 2 ed, New York, I. John Wiley & Sons. 2000.
- [29] Jones, S. E. W., Compton, R. G., Stripping analysis using boron-doped diamond electrodes, *Current Analytical Chemistry* (2008) 4: 170-176.
- [30] Svancara, I., Baldrianová, L., Tesarová, E., Hocevar, S. B., Elsuccary, S. A. A., Economou A., Sotiropoulos, S., Ogorevc, B., Vytrasa, K., Recent Advance in Anodic Stripping Voltammetry with bismuth-modified carbon paste electrode, *Electroanalysis* (2006) 18: 177–185.
- [31] Mirceski, V., Sebez, B., Jancovska, M., Ogorevc, B., Hocevar, S. B., Mechanisms and kinetics of electrode processes at bismuth and antimony film and bare glassy carbon surfaces under square-wave anodic stripping voltammetry conditions, *Electrochimical Acta* (2013) 105: 254–260.
- [32] Wang, J., Lu, J., Kirgoz, U. D., Hocevar, S. B., Ogorevc, B., Insights into the anodic stripping voltammetric behavior of bismuth films electrodes, *Analytica Chimical Acta* (2001) 434: 29-34.
- [33] Hocebar, S. B., Wang, J., Deo, R. P., Ogorevc, B., Potentiometric stripping analysis at bismuth-film electrode, *Electroanalysis* (2002) 14: 112-115.
- [34] Pedrotti, J.J., L. Angnes, and I.G.R. Gutz, Miniaturized reference electrodes with microporous polymer junctions. *Electroanalysis* (1996) 8: 673-675.
- [35] Felix, F. da S., De Barros, R. de C. M., Lichig, J., Masini, J. C., Ferreira N. G., Determinação de manganês em material particulado atmosférico de trabalho utilizando eletrodo de diamante dopado com boro e voltametria de onda quadrada com redissolução catódica, *Química Nova* (2005) 28: 1000-1005.
- [36] 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, *Microchemical Journal* (2000) 65: 293–303.

- [37] Coelho, N. M. M., Almeida, I. L. S., Direct Determination of Inorganic Mercury in Ethanol Fuel by Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry, *Energy Fuels* (2012) 26: 6003-6007.
- [38] INMETRO, Orientações sobre validação de métodos analíticos – Documento de caráter orientativo. 2010, coordenação Geral de Acreditação.
- [39] ANVISA, Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos, in 899, A.N.d.V. Sanitária, Editor. 2003, Diário Oficial da União.
- [40] Gibbon-Walsh, K., Salaün, P., Uroic, M. K., Feldmann, J., McArthur, J. M., van der Berg, C. M. G., Voltametric determination of arsenic in high iron and manganese groundwaters, *Talanta* (2011) 85: 1404-1411.
- [41] Gibbon-Walsh, K., Salaün, P., van den Berg, C. M. G., Determination of manganese and zinc in coastal Waters by anodic stripping voltammetry with a vibrating gold microwire electrode, *Environ. Chem* (2011) 8: 475–484.
- [42] Banks, C. E., Kruusma, J., Moore, R. R., Tomcik, P., Peters, J., Davis, J., Komorsky-Lovric, S., Compton. R. G., Manganese detection in marine sediments: anodic vs. Cathodic stripping voltammetry, *Talanta* (2005) 65: 423–429.
- [43] Harris, D. C., *Análise química quantitativa*; 6 ed., Rio de Janeiro, LTC – Livros técnicos e científicos editora S.A., 2005.
- [44] Wang, J., *Stripping Analysis*, 2nd ed., VCH, Deerfield Beach, FL, 1985.
- [45] Jin, J.-Y., Xu, F., Miwa, T., Cathodic Stripping Voltammetry for Determination of Trace Manganese with Graphite = Styrene-Acrylonitrile Copolymer Composite Electrodes, *Electroanalysis* (2000) 12: 610-615.
- [46] Tormin, T. F., Narciso, L. C. D., Richter, E. R., Munõz, R. A. A., Batch-injection stripping voltammetry of metals in fuel bioethanol, *Fuel* (2014) 117: 952–956.
- [47] Oliveira, M. F., 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.* (2004) 380: 135–140.
- [48] Takeuchi, R. M., Santos, A. L., Padilha, P. M., Stradiotto, N. R., A solid paraffinbased carbon paste electrode modified with 2-aminothiazole organofunctionalized sílica for

differential pulse adsorptive stripping analysis of nickel in ethanol fuel. *Anal. Chim. Acta* (2007) 584: 295–301.

- [49] Oliveira, M. F., Balbo, V. R., Andrade, J. F., Saczk, A., Okumura, L. L., Stradiotto, N. R., Quantitative Assay of Copper, Iron, Nickel, and Zinc in Fuel Ethanol Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Chem. Tech. Fuels Oils* (2008) 6: 430–434.