



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



**EDUARDO SANTOS ALMEIDA**

**USO DE ELETRODOS IMPRESSOS PARA DETERMINAÇÃO  
DE METAIS E ANTIOXIDANTE EM COMBUSTÍVEIS  
FÓSSEIS E RENOVÁVEIS EMPREGANDO TÉCNICAS  
ELETROANALÍTICAS**

**UBERLÂNDIA, MG**

**2016**

EDUARDO SANTOS ALMEIDA

USO DE ELETRODOS IMPRESSOS PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS E  
ANTIOXIDANTE EM COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS E RENOVÁVEIS EMPREGANDO  
TÉCNICAS ELETROANALÍTICAS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em  
Química da Universidade Federal de Uberlândia como  
requisito parcial para obtenção do título de Doutor em  
Química.

Área de Concentração: Química Analítica

Sub-Área: Eletroanalítica

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz

Co-orientador: Prof. Dr. Eduardo Mathias Richter

Uberlândia, MG

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

---

- A447u  
2016 Almeida, Eduardo Santos, 1985-  
Uso de eletrodos impressos para determinação de metais e  
antioxidante em combustíveis fósseis e renováveis empregando técnicas  
eletroanalíticas / Eduardo Santos Almeida. - 2016.  
124 f. : il.
- Orientador: Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz.  
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa  
de Pós-Graduação em Química.  
Inclui bibliografia.
1. Química - Teses. 2. Biocombustíveis - Controle de qualidade -  
Teses. 3. Detectores químicos - Teses. I. Abarza Muñoz, Rodrigo  
Alejandro. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-  
Graduação em Química. III. Título.



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



**Ata da defesa de TESE DE DOUTORADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química,  
do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia  
DEFESA DE TESE DE DOUTORADO EM QUÍMICA, NÚMERO 52/PPQUI.**

**DATA:** 20/07/2016

**DISCENTE:** Eduardo Santos Almeida

**MATRÍCULA:** 11313QMI001

**TÍTULO DO TRABALHO:** Eletrodos impressos para análise de combustíveis: determinação de metais e antioxidantes em querosene de aviação e biodiesel.

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:** Química

**LINHA DE PESQUISA:** Eletroquímica Aplicada

**PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO:** Desenvolvimento de métodos analíticos para o monitoramento in situ da contaminação/degradação do biodiesel e suas misturas com óleo diesel em condições simuladas de armazenamento.

Às quatorze horas do dia vinte de julho do ano dois mil e dezesseis, no Auditório Prof. Manuel Gonzalo Hernández Terrones, Bloco 5I, Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Luiz Humberto Marcolino Junior, da Universidade Federal do Paraná, Márcio Fernando Bergamini, da Universidade Federal do Paraná, Sidnei Gonçalves da Silva e Rodrigo Amorim Bezerra da Silva, do Instituto de Química da UFU e Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz, 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 Regulamentar 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 aprovou o(a) candidata(o). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será mantido conforme segue:

USO DE ELETRODOS IMPRESSOS PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS E ANTIOXIDANTE EM COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS E RENOVÁVEIS EMPREGANDO TÉCNICAS ELETROANALÍTICAS

Esta defesa de Tese de Doutorado é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor. 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 60 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 19 horas e 00 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Prof. Dr. Luiz Humberto Marcolino Junior – UFPR

Prof. Dr. Márcio Fernando Bergamini - UFPR

Prof. Dr. Sidnei Gonçalves da Silva –  
IQUFU

Prof. Dr. Rodrigo Amorim Bezerra da Silva –  
IQUFU

Professor(a) Orientador(a): Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz – IQUFU



## DEDICÁTORIA

A família:

Meu filho Eduardo, pela alegria despertada,

Minha amada esposa Paolla, pelo companherismo de sempre,

Meus pais queridos Maria Paixão e Moacir, por me guiar,

Meus irmãos Moacir Filho, Ademir (*in-memoriam*) e

Alessandra pela fraternidade sincera.

Dedico.

## AGRADECIMENTOS

À Deus por me dar forças, conhecimento e sabedoria para realizar mais uma etapa da minha vida.

Ao meu orientador e amigo Prof. Rodrigo Muñoz por toda a paciência e conhecimentos transmitidos.

Ao Prof. Eduardo Richter pelas ideias sempre produtivas.

Ao meu primeiro orientador Prof. Sebastião de Paula Eiras por moldar meus primeiros conhecimentos analíticos.

Aos amigos: Thiago Tormin pela ajuda no sistema BIA-SPE, Rafael Melo pelas dicas no NOVA, David Maikel pelos transportes de amostras, Alexandre (“Xandoviskis”) pelas análises no FAAS, Luiz André pela ajuda nas análises de HPLC e *Graphical Abstract*, Raquel pela ajuda nas análises de CG, Daly pela produção dos biodiesel e bioquerosene, Rodrigo Franco pelas amostras de álcool, querosene e gasolina de aviação. Ao meu amigo Marco Lima pelos *Graphical Abstracts*.

A 2ª CORPAER PMMG, na pessoa do Capitão Miguel Tatis, pela doação das amostras de querosene de aviação.

Ao IFTM – campus Uberlândia que sempre concedeu flexibilidade de horário para que eu pudesse concluir essa pós-graduação.

Aos meus amigos e companheiros de laboratório do IFTM, Talita, Nagilla e Hélio pelo apoio dado na minha ausência.

Aos demais amigos de laboratório Pisqua, Banana, Dornas, Almir, André, Diego, Helieder, Gracy, Michelle, Poly's, Danielle, Ana, Jéssica, Laiz, Thiago Oliveira, Jhonys, Weberson, Mari e Denise que de forma direta ou indireta contribuíram nessa caminhada.

Aos Prof. Rodrigo Amorim, Prof. Sidnei e Prof. Regina pelas correções e sugestões na banca do exame de qualificação.

Aos Profs. Aline, Nívia, Waldomiro, Newton Barbosa, Reinaldo Ruggiero, Luciana, Aline, Djenaine, Alam e Gustavo pelas disciplinas ministradas.

Ao Instituto de Química que me proporcionou as condições para realização do doutorado.

Aos alunos do 3º ano do curso de Engenharia Química que me receberam muito bem durante o estágio docência na disciplina de Química Analítica Experimental.

Aos órgãos de fomento FAPEMIG (PPM-00236-12 e APQ-01537-14), CNPq (305227/2010-6, 481086/2012-9 e 308174/2013-5) e CAPES pelo suporte financeiro.

“Será que os robôs serão capazes de fazer química analítica?...Não há dúvida de que poderão efetuar muito bem análises químicas, mas nunca farão química analítica, um domínio claramente reservado ao cérebro humano.”

**Van Nieuwenburg, por Paschal Senise em Química Nova, nº 16 de 1993.**

*“The importance of analytical chemistry is not arguable.  
Three things in life are certain: death, taxes,  
and the need for analytical chemistry”*

Peter Kissinger. Anal. Chem.,73,2001.

por FATIBELLO-FILHO, O.; NEVES, E. A.; ROCHA, F. R. P. e NOBREGA, J. A. Química Nova, 25, 2002.

## SUMÁRIO

RESUMO.....	I
ABSTRACT.....	II
LISTA DE FIGURAS.....	III
LISTA DE TABELAS.....	V
SIGLAS E ABREVIACÕES.....	VI
CURRICULUM VITAE.....	VIII
CAPITULO I – INTRODUÇÃO.....	1
1.1. COMBUSTÍVEIS DE ORIGEM RENOVÁVEL E FÓSSIL.....	3
1.1.1. Bioetanol.....	3
1.1.2. Biodiesel.....	5
1.1.3. Combustíveis Fósseis.....	8
1.2. ANÁLISE POR INJEÇÃO EM BATELADA.....	11
1.3. ELETRODOS IMPRESSOS.....	14
1.3.1. Aplicação de SPE para análise de combustíveis fósseis e renováveis.....	18
CAPÍTULO II – OBJETIVOS.....	24
2.1. OBJETIVO GERAL.....	25
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	25
CAPÍTULO III – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	26
3.1. REAGENTES, SOLUÇÕES E AMOSTRAS.....	27
3.2. INSTRUMENTAÇÃO, ELETRODOS E CÉLULAS ELETROQUÍMICAS.....	28
3.3. MEDIDAS ELETROQUÍMICAS.....	31
3.3.1. Análise convencional .....	31
3.3.2. Análise por Voltametria de Redissolução Anódica por Onda Quadrada associado à Análise por Injeção em Batelada (BIA-SWASV).....	32
3.3.3. Análise por BIA-Amperométrico.....	32
3.4. PROCEDIMENTOS DE PREPARO DE AMOSTRA.....	33
3.4.1. Digestão assistida por ultrassom.....	33
3.4.2. Calcinação.....	33
3.4.3. Fortificação das amostras.....	34
3.5. MÉTODOS COMPARATIVOS.....	34
3.5.1. Espectrometria de Absorção Atômica com Chama.....	34
3.5.2. Cromatografia Gasosa.....	35

3.5.3. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.....	35
CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
4.1. DETERMINAÇÃO DE Pb, Cu e Hg EM BIOETANOL COMBUSTÍVEL.....	37
4.1.1. Otimização do método.....	38
4.1.2. Figuras de mérito.....	52
4.1.3. Aplicação do método na análise de amostras reais.....	53
4.2. DETERMINAÇÃO DE Pb EM COMBUSTÍVEIS DE AVIAÇÃO.....	58
4.2.1. Otimização do método.....	58
4.2.2. Figuras de mérito.....	65
4.2.3. Aplicação do método na análise de amostras reais.....	66
4.3.DETERMINAÇÃO DE 2,6-DTBF EM QAV E BIODIESEL.....	73
4.3.1. Otimização do método.....	74
4.3.2. Figuras de mérito.....	84
4.3.3. Aplicação do método na análise de amostras reais.....	85
CAPÍTULO V – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	89
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	93
ANEXO I - Estudos de identificação do pico do sistema.....	106
ANEXO II - Voltamogramas cíclicos do ferrocianeto de potássio em SPGphE.....	107

## RESUMO

Esta tese apresenta a potencial aplicação de eletrodos impressos descartáveis para monitorar alguns parâmetros do controle de qualidade de combustíveis de origem fóssil e renovável. Empregou-se eletrodo impresso de ouro (SPGE) para a determinação traços de chumbo, cobre e mercúrio em bioetanol e chumbo em combustíveis de aviação (gasolina, querosene e bioquerosene) e eletrodos impressos de grafite (SPGphE) para determinação do antioxidante 2,6-di-terc-butilfenol (2,6-DTBF) em querosene de aviação (QAV) e biodiesel. Para as determinações dos metais em bioetanol e do antioxidante em QAV e biodiesel, as amostras foram apenas diluídas no eletrólito antes das análises eletroquímicas. O método para determinação de metais em etanol apresentou um baixo valor de LOD ( $\sim 1 \mu\text{g L}^{-1}$ ) com tempo de deposição de 240 s (a -0,5 V) e valores de recuperação aceitáveis (96 a 104%) para amostras fortificadas. Na determinação de Pb em combustíveis de aviação utilizou-se dois procedimentos de preparo de amostra: calcinação e digestão assistida por ultrassom. As determinações dos metais no bioetanol foram realizadas com um único SPGE por até 15 medidas analíticas. Já na quantificação de Pb nos combustíveis de aviação, um único SPGE pôde ser aplicado por 60 medidas consecutivas nas amostras submetidas ao tratamento com ultrassom ou 120 medidas para as amostras calcinadas. Utilizou-se diferentes massas (72 mg ultrassom e 10 g calcinação) e diluições nos procedimentos de preparo das amostras. Estes apresentaram LOD para detecção de Pb de 7,1 e 0,8 ng g<sup>-1</sup> para ultrassom e calcinação, respectivamente. Mesmo a calcinação apresentando menor LOD, o tratamento assistido por ultrassom foi mais rápido e mais seguro. O SPGphE pôde ser aplicado a centenas de amostras (mais que 200 injeções) na determinação do antioxidante em QAV e biodiesel. O método desenvolvido é rápido ( $\sim 9$  s de injeção) e preciso (DPR = 2,5 %, n = 10) e os resultados foram estatisticamente concordantes com análises cromatográficas. Foram também demonstradas algumas vantagens na aplicação da técnica de análise por injeção em batelada (BIA) associada à análise eletroquímica (voltametria de redissolução e amperométrica). Todos os sistemas analíticos apresentados mostraram um grande potencial para análises em campo, considerando que há potenciostatos portáteis, células BIA para eletrodos impressos e micropipetas eletrônicas alimentadas por bateria.

**Palavras-chave:** análise por redissolução voltamétrica; amperometria; análise por injeção em batelada (BIA); análise direta; preparo de amostra.



## ABSTRACT

This thesis demonstrates the potential application of disposable electrodes to monitor some parameters of the quality control of fossil and renewable fuels. It was used a screen-printed gold electrode (SPGE) for determining traces of lead, copper and mercury in bioethanol and lead in aviation fuel (gasoline, kerosene and bio-kerosene) and screen-printed graphite electrodes (SPGphE) to determine the antioxidant 2,6-di-tert-butylphenol (2,6-DTBF) in aviation kerosene (jet fuel) and biodiesel. For the determination of metals in bioethanol and the antioxidant in biodiesel and jet fuel, the samples were just diluted in electrolyte before the electrochemical analysis, presenting a low LOD ( $\sim 1 \text{ mg L}^{-1}$ ) for a deposition time of 240s (-0.5 V) and satisfactory recovery values (96-104%) for spiked samples. For Pb determination in aviation fuel, two sample preparation procedures were used: dry-ashing and digestion assisted by ultrasound. It was also demonstrated some advantages of applying the BIA technique associated with electrochemical analysis (amperometric and stripping voltammetry). For the determination of metal in ethanol, one SPGE can be used up to 15 analytical measurements. To Pb determination in aviation fuels, one SPGE can be applied for 60 consecutive measurements for ultrasound treated samples and 120 measurements for dry-ashed samples. Due to the different preparation procedures of the samples and dilutions, different LOD values for Pb were obtained, 7.1 and  $0.8 \text{ ng g}^{-1}$  for ultrasound-treated and dry-ashing, respectively. Even dry-ashing presenting lower LOD, the treatment assisted by ultrasound was faster and safer. On the other hand, the SPGphE can be applied to hundreds of samples (more than 200 injections) in the determination of the antioxidant in aviation fuel and biodiesel. The method is rapid ( $\sim 9 \text{ s}$  of injection) and precise ( $\text{RSD} = 2.5\%$ ,  $n = 10$ ) and the results were statistically consistent with the results obtained by chromatographic analysis. All presented analytical systems show great promise for portable analysis, considering that there are portable potentiostats, BIA cells (developed for screen-printed electrodes) and battery-powered electronic micropipettes.

**Keywords:** voltammetric stripping analysis; amperometry; batch injection analysis; direct analysis; sample preparation.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Fluxograma básico do processo de produção do etanol.....	3
<b>Figura 2.</b> Equação geral de transesterificação de um triglicerídeo.....	6
<b>Figura 3.</b> Estrutura fenólica de alguns antioxidantes utilizados em combustíveis e biocombustíveis.....	7
<b>Figura 4.</b> Torre de fracionamento do petróleo.....	9
<b>Figura 5.</b> Representação de uma célula BIA.....	11
<b>Figura 6.</b> Etapas operacionais de injeção e respectivo sinal transiente obtido por BIA com detecção amperométrica.....	12
<b>Figura 7.</b> Etapas do BIA associado a técnicas de redissolução .....	13
<b>Figura 8.</b> Esquema de um SPE comercial.....	15
<b>Figura 9.</b> Célula BIA para SPE e demais componetes.....	30
<b>Figura 10.</b> Ilustração gráfica do trabalho desenvolvido para determinação voltamétrica direta dos metais Pb, Cu e Hg em bioetanol combustível utilizando SPGE-BT.....	37
<b>Figura 11.</b> Voltamogramas cíclicos para ativação do SPGE em HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	39
<b>Figura 12.</b> Registros de SWASV para os metais nas janelas de potencial (A) SPGE-AT e (B) SPGE-BT.....	41
<b>Figura 13.</b> Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para os SPGE (A) AT e (B) BT.....	42
<b>Figura 14.</b> Registro de SWASV para os metais na proporção de 75% v/v em HCl 0,05 mol L <sup>-1</sup> empregando SPGE-BT.....	43
<b>Figura 15.</b> Gráficos de Pareto para as variáveis frequência, amplitude e degrau de potencial: (A) chumbo, (B) cobre e (C) mercúrio.....	47
<b>Figura 16.</b> Gráficos de superfície resposta para as variáveis amplitude e frequência (A) chumbo, (B) cobre e (C) mercúrio.....	48
<b>Figura 17.</b> Efeito do sinal analítico em função do potencial de deposição para determinação de Pb, Cu e Hg empregando SPGE-BT e SWASV.....	49
<b>Figura 18.</b> Efeito do sinal analítico em função do tempo de deposição para determinação de Pb, Cu e Hg empregando SPGE-BT e SWASV.....	50
<b>Figura 19.</b> Efeito do sinal analítico em função da velocidade de agitação para determinação de Pb, Cu e Hg empregando SPGE-BT e SWASV.....	51
<b>Figura 20.</b> Registros de SWASV para a determinação de Pb, Cu e Hg em bioetanol combustível empregando SPGE-BT.....	55
<b>Figura 21.</b> Ilustração gráfica do trabalho desenvolvido para determinação voltamétrica de Pb em combustíveis de aviação utilizando SPGE-BT após preparo das amostras.....	58
<b>Figura 22.</b> Efeito do sinal analítico em função da concentração do eletrólito para determinação de Pb empregando SPGE-BT e BIA-SWASV.....	59
<b>Figura 23.</b> Efeito do sinal analítico em função do volume de injeção para a determinação de Pb empregando SPGE-BT e BIA-SWASV.....	60

<b>Figura 24.</b> Efeito do sinal analítico em função da velocidade de injeção para a determinação de Pb empregando SPGE-BT e BIA-SWASV.....	61
<b>Figura 25.</b> Efeito do sinal analítico em função do deposição para a determinação de Pb empregando SPGE-BT e BIA-SWASV.....	62
<b>Figura 26.</b> Efeito do sinal analítico em função do tempo de deposição para a determinação de Pb empregando SPGE-BT e BIA-SWASV.....	63
<b>Figura 27.</b> Efeito do sinal analítico em função dos parâmetros de SWV para a determinação de Pb empregando SPGE-BT e BIA-SWASV: (A) frequência, (B) degrau de potencial e (C) amplitude.....	64
<b>Figura 28.</b> Registros de SWASV para determinação de Pb em gasolina de aviação empregando SPGE-BT.....	69
<b>Figura 29.</b> Registros de SWASV para o analito (Pb), nas condições otimizadas, e das espécies interferentes estudadas Cd, Cu e Zn.....	71
<b>Figura 30.</b> Ilustração gráfica do trabalho desenvolvido para determinação amperométrica do antioxidante 2,6-DTBF em QAV e biodiesel, após simples diluição das matrizes, utilizando SPGphE.....	73
<b>Figura 31.</b> Processo redox reversível do par ferroceno/ferrôcenio.....	74
<b>Figura 32.</b> Voltamogramas cíclicos em HClO <sub>4</sub> com 98,9% (v/v) de etanol (A) e TBAClO <sub>4</sub> com 99,7% (v/v) de etanol (B), ambos 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	75
<b>Figura 33.</b> Efeito do sinal analítico em função do eletrólito e potencial de oxidação para determinação de 2,6-DTBF utilizando SPGphE e BIA-AMP.....	77
<b>Figura 34.</b> Efeito do sinal analítico em função da velocidade de agitação para determinação 2,6-DTBF empregando SPGphE e BIA-AMP.....	78
<b>Figura 35.</b> Efeito do sinal analítico em função da velocidade de injeção para determinação 2,6-DTBF empregando SPGphE e BIA-AMP.....	79
<b>Figura 36.</b> Efeito do sinal analítico em função do volume de injeção para determinação 2,6-DTBF empregando SPGphE e BIA-AMP.....	80
<b>Figura 37.</b> Efeito do sinal analítico em função da concentração do eletrólito para determinação 2,6-DTBF empregando SPGphE e BIA-AMP.....	81
<b>Figura 38.</b> Efeito do sinal analítico em função do percentual de etanol no eletrólito para determinação 2,6-DTBF utilizando SPGphE e BIA-AMP.....	82
<b>Figura 39.</b> Solubilização da amostra de QAV no eletrólito com os respectivos percentuais de etanol (A) 25%, (B) 50%, (C) 75% e (D) 99% v/v.....	83
<b>Figura 40.</b> Amperograma para determinação de 2,6-DTBF em biodiesel empregando SPGphE.....	88
<b>Figura 41.</b> Processo de oxi-redução da prata na superfície do SPGE-BT.....	106
<b>Figura 42.</b> Voltamograma cíclico da sonda ferrocianeto de potássio 1,0 x 10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> em SPGphE utilizando como eletrólito KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	107

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Métodos eletroquímicos propostos na literatura para a determinação de contaminantes e/ou aditivos em combustíveis fósseis e biocombustíveis, utilizando SPE.....	23
<b>Tabela 2.</b> Fatores e níveis utilizados nos experimentos de planejamento fatorial $2^3$ para otimizar as variáveis da voltametria de onda quadrada: frequência, degrau de potencial e amplitude.....	46
<b>Tabela 3.</b> Otimização dos parâmetros de SWASV para a determinação de Pb, Cu e Hg empregando SPGE-BT.....	52
<b>Tabela 4.</b> Parâmetros analíticos para a determinação de Pb, Cu e Hg empregando SPGE-BT e SWASV em solução hidroetanólica 25% (v/v) contendo $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ HCl.....	53
<b>Tabela 5.</b> Valores de recuperação para o Pb, Cu e Hg para três amostras comerciais de bioetanol combustível fortificadas.....	54
<b>Tabela 6.</b> Comparação das características analíticas do método proposto com os estudos da literatura que empregam análise redissolução eletroquímica para a determinação de metais em etanol combustível.....	56
<b>Tabela 7.</b> Otimização dos parâmetros BIA-SWASV para a determinação de Pb empregando SPGE-BT.....	65
<b>Tabela 8.</b> Parâmetros analíticos para a determinação de Pb empregando SPGE-BT e BIA-SWASV em HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .....	66
<b>Tabela 9.</b> Concentrações de chumbo encontradas nos combustíveis de aviação (1-4: querosene, 5: gasolina e 6: bioquerosene) após a digestão assistida por ultrassom (US) e calcinação (CA), utilizando o método de adição padrão e a curva de calibração.....	67
<b>Tabela 10.</b> Efeito da interferência de Cd, Cu e Zn (1:1) sobre a recuperação de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb.....	70
<b>Tabela 11.</b> Otimização dos parâmetros de BIA e eletrólito para a determinação amperométrica de 2,6-DTBF usando SPGpHE.....	84
<b>Tabela 12.</b> Parâmetros analíticos para a determinação de 2,6-DTBF por SPGpHE e BIA-AMP em $\text{HClO}_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo 99% (v/v) de etanol.....	85
<b>Tabela 13.</b> Concentração de 2,6-DTBF em amostras de QAV puras e fortificadas analisadas pelo método proposto e por GC, com os respectivos valores de recuperação e teste-t.....	86
<b>Tabela 14.</b> Concentração de 2,6-DTBF em amostras de biodiesel puras e fortificadas analisadas pelo método proposto e por HPLC, com os respectivos valores de recuperação e teste-t.....	86

## SIGLAS E ABREVIACÕES

2,6-DTBF = 2,6-di-*terc*-butilfenol

AT = Alta Temperatura de Cura da Tinta (do Eletrodo Impresso)

AuNPs = Nanopartículas de Ouro

BHA = Butil-hidroxianisol

BHT = Butil-hidroxitolueno

BIA = do inglês *Batch Injection Analysis* (Análise por Injeção em Batelada)

BR = Britton-Robson (solução tampão)

BT = Baixa Temperatura de Cura da Tinta (do Eletrodo Impresso)

CG = Cromatografia Gasosa

CTAB = do inglês, *Cethyl Trimethylammonium Bromide* (Brometo de Cetil Trimetil Amônio)

DMF = Dimetilformamida

DP = Desvio Padrão

DPASV = do inglês, *Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry* (Voltametria de Redissolução Anódica por Pulso Diferencial)

DPR = Desvio Padrão Relativo

ETAAS = do inglês, *Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry* (Espectrometria de Absorção Atômica por Atomização Eletrotérmica)

FIA = do inglês, *Flow Injection Analysis* (Análise por Injeção em Fluxo)

FL = Faixa Linear

GAV = Gasolina de Aviação

GCE = do inglês, *Glassy Carbon Electrode* (Eletrodo de Carbono Vítreo)

GC-MS = do inglês, *Gas Chromatography–Mass Spectrometry* (Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas)

GFAAS = do inglês, *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry* (Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite)

HF-SPME = do inglês, *Hollow Fiber Liquid-Phase Microextraction* (Microextração Em Fase Líquida Suportada Com Fibra Oca)

HMDE = do inglês, *Hanging Mercury Drop Electrode* (Eletrodo Gotejante de Mercúrio)

HPLC = do inglês, *High Phase Liquid Chromatographic* (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência)

HR CS FAAS = do inglês, *High Resolution-Continuum Source Flame Atomic Absorption Spectrometry* (Espectrometria De Absorção Atômica De Alta Resolução Com Fonte Contínua)

IUPAC = do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry* (União Internacional de Química Pura e Aplicada)

LOD = do inglês, *Limit of Detection* (Limite de Detecção)

LOQ = do inglês, *Limit of Quantification* (Limite de Quantificação)

LSV = do inglês, *Linear Scan Voltammetry* (Voltametria de Varredura Linear)

MWCNT = do inglês, *Multi-Walled Carbon Nanotube* (Nanotubos de Carbono de Parede Multiplas)

PY = Pirogalol

QAV = Querosene de Aviação

R = Repetibilidade

S = *Slope* (inclinação da curva analítica = sensibilidade)

SPCE = do inglês, *Screen Printed Carbon Electrode* (Eletrodo Impresso de Carbono)

SPE = do inglês, *Screen Printed Electrode* (Eletrodo Impresso)

SPGE = do inglês, *Screen Printed Gold Electrode* (Eletrodo Impresso de Ouro)

SWASV = do inglês, *Square Wave Anodic Stripping Voltammetry* (Voltametria de Resissolução Anódica por onda Quadrada)

SWCNT = do inglês *Single Walled Carbon Nanotube* (Nanotubos de Carbono de Parede simples)

TBHQ = *terc*-butil-hidroquinona

UME = Ultra-micro Eletrodo



## CURRICULUM VITAE

### **Dados Pessoais:**

Nome: Eduardo Santos Almeida

Data de Nascimento: 22 de Novembro de 1985

Naturalidade: Campina Verde – MG

### **Formação Acadêmica:**

Ensino Fundamental e Médio: E.E. N<sup>a</sup> Senhora das Graças, Campina Verde – MG, 1998-2002.

Graduação: Licenciatura e Bacharelado em Química, Universidade Federal de Uberlândia - MG, 2005 – 2009.

Pós-Graduação: Mestrado em Química, Universidade Federal de Uberlândia – MG, 2009 - 2011.

### **Publicações Científicas decorrentes da Tese:**

#### *Aceito para publicação:*

Almeida, E. S.; Silva, L. A.; Sousa, R. M.; Richter, E. M.; Foster, C. W.; Banks, C. E.; Muñoz, R. A. A. Organic-resistant screen-printed graphitic electrodes: Application to on-site monitoring of liquid fuels. *Analytica Chimica Acta*, 934, 1-8, 2016. **Artigo destaque (capa).**

#### *Artigo de revisão:*

Almeida, E. S.; Dornellas, R. M.; Richter, E. M.; Muñoz, R. A. A. Screen-printed electrodes for the of fuel quality control fossil origin and renewable - A short review. *Em redação*.

#### *Publicação em Periódicos:*

Almeida, E. S.; Richter, E. M.; Muñoz, R. A. A. Voltammetric Lead Determination in Aviation Fuel Samples Using a Screen-Printed Gold Electrode and Batch-Injection Analysis. *Electroanalysis*, 27, 633-639, 2015.

Almeida, E. S.; Richter, E. M.; Muñoz, R. A. A. On-site fuel electroanalysis: Determination of lead, copper and mercury in fuel bioethanol by anodic stripping voltammetry using screen-printed gold electrodes. *Analytica Chimica Acta*, 837, 38-43, 2014.

Apresentação em Congresso:

Pôsteres:

Almeida, E. A.; Sousa, R. M.; Richter, E. M.; Muñoz, R. A. A. *Determinação de 2,6-DTBF utilizando Eletrodo Impressos de Carbono Ultraflexíveis e Análise por Injeção em Batelada associada à Amperometria*. 6º Congresso Brasileiro de Carbono, 2015, Vitória-ES.

Almeida, E.S.; Richter, E. M.; Munõz, R. A. A. *Análise por injeção em batelada (BIA) associada à voltametria de redissolução em eletrodo impresso de ouro para determinação de chumbo em amostras de combustível de aviação*. XX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2015, Uberlândia-MG.

Almeida, E.S.; Lima, A. F.; Tormin, T. F.; Richter, E. M.; Munõz, R. A. A. *Determinação De Pb Em Gasolina De Aviação Por Voltametria De Onda Quadrada Utilizando Eletrodo Impresso De Ouro E Análise Por Injeção Em Batelada Após Digestão Em Ultrassom*. XXVIII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2014, Poços de Caldas-MG.  
**Trabalho premiado com Menção honrosa Poster - Área de Eletroquímica e Eletroanalítica.**

Oral

Almeida, E. A.; Silva, L. A.; Richter, E. M.; Muñoz, R. A. A. *Determinação de 2,6-DTBF em biodiesel utilizando eletrodos impressos flexíveis e análise por injeção em batelada associada à amperometria*. XXIX Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2015, Belo Horizonte-MG.

Almeida, E. S.; Richter, E. M.; Muñoz, R. A. A. *Determinação De Chumbo, Cobre e Mercurio Em Bioetanol Combustível Por Voltametria Anodica De Redissolução Por Onda Quadrada Utilizando Eletrodos Impressos De Ouro*. XXI Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica, 2014, La Serena – Chile.

# CAPÍTULO I

# INTRODUÇÃO

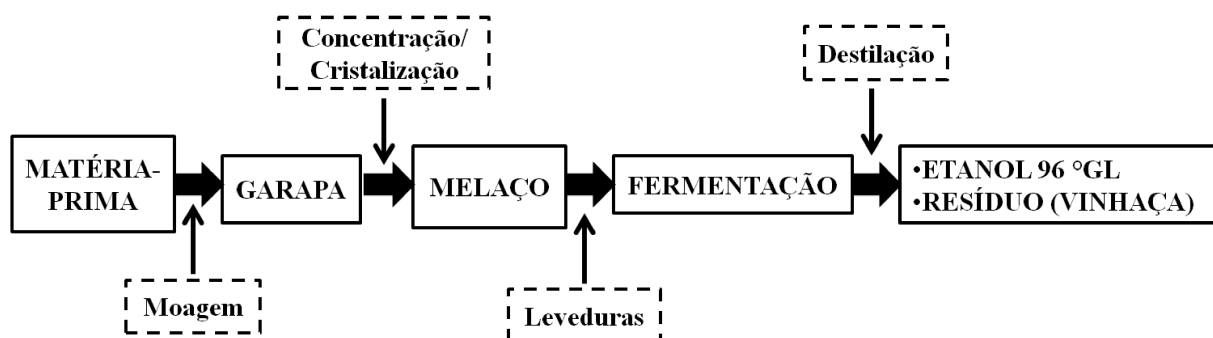
Atualmente, existe um cenário de substituição de combustíveis fósseis por fontes renováveis de combustíveis, os chamados biocombustíveis. Países como o Brasil e os EUA estabeleceram metas para substituir em 20 e 30% os combustíveis fósseis, respectivamente, ao longo dos próximos 5 a 10 anos [1]. No entanto, esta transição poderá demandar um período maior do que o estabelecido nas metas devido a fatores econômicos, comerciais, produtivos, logísticos e de transporte [2]. Durante esse período de transição, ambos os combustíveis, fósseis e renováveis, precisam passar por um controle de qualidade para sua comercialização e aceitação no mercado [1]. Tal controle de qualidade não é restrito apenas aos contaminantes (orgânicos e inorgânicos), mas também é necessário avaliar a presença de aditivos responsáveis por manter as características do combustível durante o transporte, armazenamento e uso final. Como exemplo podemos citar os antioxidantes, que são aditivos amplamente utilizados em combustíveis fósseis e biocombustíveis, a fim de evitar processos de deterioração por mecanismos de oxidação (geralmente catalisados por espécies metálicas), sendo comumente usados em biodiesel [3] e combustíveis de aviação [4].

O desenvolvimento de sistemas analíticos portáteis para o monitoramento no local e/ou remoto do controle de qualidade de combustíveis é bastante interessante visando resguardar fornecedores e consumidores. Sensores analíticos portáteis, confiáveis, de baixo custo, com mínimo consumo de amostra, boa frequência analítica e se possível sua utilização com pouco ou nenhum preparo da amostra, são ideais para análise em campo [5], permitindo a tomada de decisão, no caso de contaminação ou adulteração do (bio)combustível no local. As técnicas eletroanalíticas atendem essa demanda, especialmente quando associada aos eletrodos impressos (*Screen-Printed Electrode* – SPE). Tais sensores são descartáveis e de fácil utilização podendo ser operados em mini-potenciostatos portáteis conectados a notebooks. Os SPEs podem ser aplicados para uma grande variedade de analitos inorgânicos e orgânicos em amostras de interesse ambiental, biológicas e farmacêuticas, conforme destacado em revisões recentes [6, 7].

## 1.1. COMBUSTÍVEIS DE ORIGEM RENOVÁVEL E FÓSSIL

### 1.1.1. Bioetanol

O bioetanol é o biocombustível utilizado em maior volume no setor de transportes e as principais matérias-primas usadas para sua produção são a cana de açúcar no Brasil, o milho nos EUA e em menor escala a beterraba na Europa [8]. Seu processo de produção se resume na fermentação do mosto rico em açúcares (principalmente sacarose -  $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) extraído das matérias-primas, pela ação de leveduras (micro-organismos unicelulares do reino Fungi) em especial a *Saccharomyces cerevisiae*. Após a fermentação do mosto, há a transformação dos açúcares em álcool etílico, o qual é posteriormente separado pelo processo de destilação (Figura 1) [9].



**Figura 1.** Fluxograma básico do processo de produção do etanol.

Fonte: o autor.

O uso do bioetanol tem contribuído para a diminuição das emissões de poluentes e trouxe vantagens econômicas sobre os combustíveis fósseis. No Brasil, o etanol combustível é consumido, sob a forma hidratada (95% v/v de etanol) como um combustível de automóveis ou sob a forma anidra, adicionado à gasolina (25% v/v de etanol), atuando como um agente antidetonante<sup>1</sup> [1]. A produção e comercialização de bioetanol para uso como combustível veicular depende de um rigoroso controle de qualidade. A norma brasileira nº 19 de 15/04/15 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biorcombustíveis (ANP) determina a qualificação em bioetanol combustível dos metais sódio (NBR 10422 – método da fotometria de chama) teor máximo de 2,0 mg kg<sup>-1</sup>, cobre e ferro (NBR 11331 – método da

<sup>1</sup>Antidetonantes são substâncias adicionadas à gasolina para evitar a pré-ignição da mistura ar-combustível na fase de compressão nos cilindros, fazendo com que a combustão ocorra na hora certa, o que aumenta o índice de octanagem e consequentemente melhora a potência para o motor.

espectrofotometria de absorção atômica) teores máximos de 0,07 e 5,0 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente, e os ânions cloreto teor máximo de 1 mg kg<sup>-1</sup> e sulfato (somente anotar) pela norma NBR 10894 - método da cromatografia de íons [10]. Normas americana (ASTM, D4806-10) e europeia (EN 15376-07) também estabelecem limites para os contaminantes inorgânicos, dentre outros [1]. Os íons cobre agem como catalisador em processos de oxidação do bioetanol anidro formando gomas em contato com gasolina, entupindo tubulações e injetores, afetando a longevidade do motor e programações de manutenção [1,8]. Outras impurezas metálicas em baixas concentrações, tais como Fe, Ni, Mn, Co, Pb e Zn, também podem atuar com catalisadores nos processos oxidativos tanto de combustíveis de origem fóssil quanto renováveis [11-13]. O conhecimento detalhado dos metais presentes no bioetanol é importante, pois pode fornecer informações sobre os melhores materiais a serem utilizados nos tanques de armazenamento e transporte do biocombustível, uma vez que a corrosão de tais materiais constitui a principal forma de contaminação do álcool por metais [14, 15, 16]. Além disso, estes metais podem ser liberados para o ar durante a combustão se tornando uma fonte de poluição. Metais altamente tóxicos, como o chumbo e o mercúrio, também podem ser incorporados em bioetanol devido ao uso intensivo de fertilizantes, vinhaça e lodo nas lavouras de matérias-primas [17-19]. Embora o mercúrio não seja comumente encontrado no bioetanol sua determinação é importante [19-22] uma vez que é uma espécie volátil e pode representar sérios problemas ambientais [23-25]. Este metal é um dos elementos mais difíceis de quantificar em amostras de combustíveis, pois, geralmente, a matriz deve ser destruída a uma temperatura elevada sem a perda da substância a se analisar. Por conseguinte, a determinação do analito é dificultada pela natureza volátil de ambos, mercúrio e matriz, o que pode levar a perdas consideráveis. A dificuldade associada com a conversão desse tipo de amostra em solução aquosa representa um desafio na determinação de mercúrio [19].

O desenvolvimento de novos métodos para a análise de íons metálicos em etanol combustível é dificultada devido às suas baixas concentrações em amostras comerciais e à falta de amostras certificadas [14]. No âmbito da eletroanalítica a determinação de metais em bioetanol já foi realizada por diferentes técnicas de redissolução (*stripping*) empregando diversos eletrodos. A determinação de íons Cu foi realizada empregando eletrodo de pasta de carbono modificado com 2-aminotiazol e sílica gel empregando a técnica de voltametria de

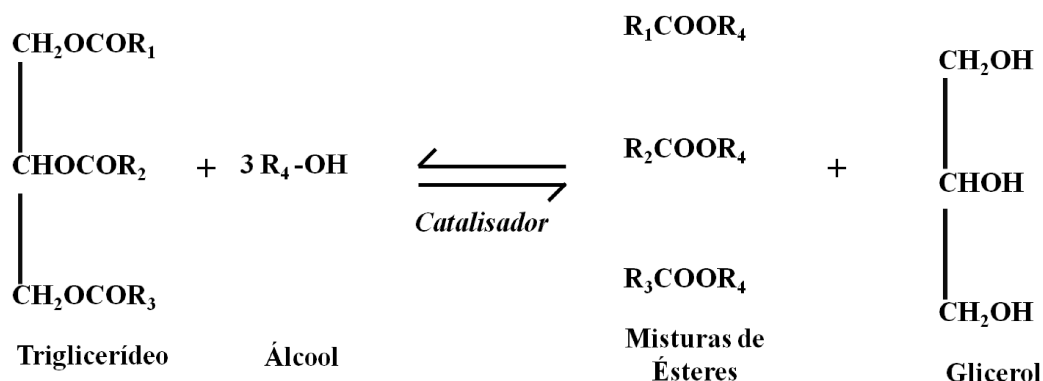


resolução anódica por pulso diferencial - DPASV (do inglês – *Differential Pulse Anodic Stripping Voltametry*) [26]. Os mesmos autores do trabalho anterior ainda realizaram a determinação do metal utilizando ultra-micro eletrodo (UME) de ouro empregando a técnica de voltametria de redissolução anódica por varredura linear – LSASV (do inglês – *Linear Scan Anodic Stripping Voltametry*) [27]. Um terceiro trabalho demonstrou o uso de um eletrodo compósito de grafite-poliuretano modificado com benzotiazol-2-tiol organofuncionalizado com sílica, também empregando a DPASV [28]. A determinação simultânea de Cu e Pb foi realizada empregando voltametria de redissolução anódica de onda quadrada - SWASV (do inglês - *Square Wave Anodic Stripping Voltametry*) em macroeletrodo de ouro [29] e eletrodo recoberto com filme de Hg foi utilizado na determinação, também simultânea, de Zn, Cu, Pb e Cd empregando a mesma técnica [30].

### 1.1.2. Biodiesel

O biodiesel é um biocombustível amplamente estudado devido ao seu potencial para substituir o diesel fóssil, não apenas por ser produzido a partir de fontes renováveis, destacando o aspecto ambiental, mas, também por impactar sobre pontos econômicos, visto que pode reduzir a dependência em relação importação de petróleo, e sociais auxiliando na subsistência da agricultura familiar [1]. É produzido principalmente a partir da reação de transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais com álcoois de cadeia curta, como metanol ou etanol, resultando em uma mistura de ésteres de ácidos graxos e como subproduto o glicerol, o qual é posteriormente separado por processo de decantação e lavagens com água para sua remoção por extração líquido-líquido [31]. O biodiesel é regulamentado pela norma ANP nº 45 de 25 de agosto de 2014, no Brasil [10] e pelas normas D6751/2003 nos EUA e EN 14214 na União Europeia. A Figura 2 ilustra a reação de produção do biodiesel.

A desvantagem deste biocombustível, no entanto, é a sua susceptibilidade à oxidação, que está relacionada à insaturação dos ácidos graxos que o compõe. Além da sua própria composição, outros fatores também afetam a estabilidade do biodiesel como, por exemplo, a presença de água, ar, calor excessivo, traços de metais e resíduos de contaminantes provenientes do processo de produção como catalisadores e o glicerol [1].

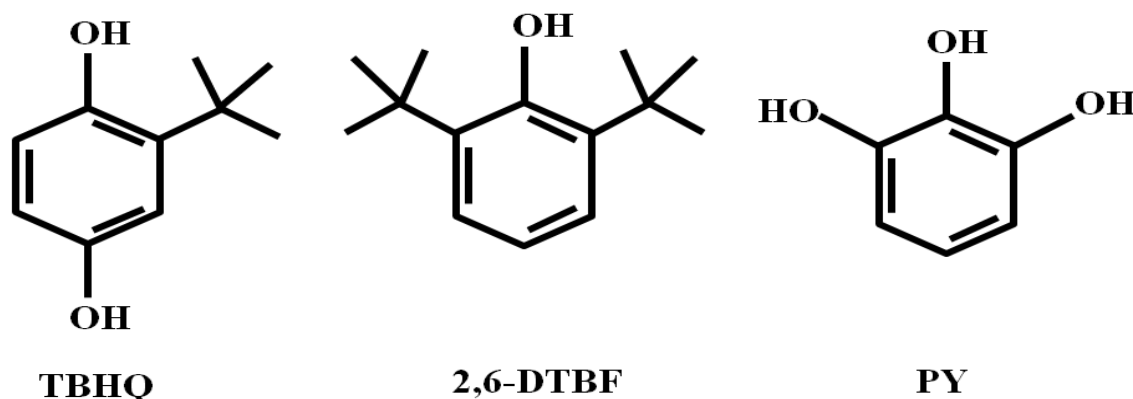


**Figura 2.** Equação geral de transesterificação de um triglicerídeo.

Fonte: o autor.

A água e o ar afetam na degradação hidrolítica e oxidativa, respectivamente, dos ácidos graxos e o calor acelera tais processos de degradação. Vestígios de metais agem como catalisadores nos processos de quebra das duplas ligações dos ácidos graxos com conseguinte formação de peróxidos e hidroperóxidos, os quais desencadeiam uma série de reações que aceleram a degradação. O glicerol além de prejudicar a combustão, por ser miscível em água, faz com que a degradação hidrolítica seja acelerada [11-13]. Dessa forma, a adição de algumas substâncias é necessária para retardar a sua reação de degradação. Dentre estas substâncias, denominadas de antioxidantes, os derivadas de estruturas fenólicas, são geralmente os mais utilizados, devido sua maior efetividade [1]. A Figura 3 mostra alguns antioxidantes de estruturas fenólicas que podem ser utilizados em combustíveis e biocombustíveis, como o *terc*-butil-hidroquinona (TBHQ), 2,6-di-*terc*-butilfenol (2,6-DTBF) e Pirogalol (PY). Os antioxidantes também podem ser adicionados aos combustíveis de origem fóssil, com o mesmo intuito da adição aos biocombustíveis, como por exemplo, no querosene de aviação (QAV) [4].

A determinação de antioxidantes em biodiesel por técnicas eletroanalíticas é destaque em uma recente revisão [3]. A determinação de TBHQ ( $E_{\text{pico}} = +0,2 \text{ V vs Ag/AgCl}$  em KCl  $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) foi realizada utilizando eletrodo de pasta de carbono em tampão Britton–Robinson (BR), pH = 5,06, na presença do surfactante brometo de cetil trimetil amônio - CTAB (do inglês - *Cetyltrimethylammonium Bromide*) empregando a técnica de voltametria de varredura linear - LSV (do inglês – *Linear Scan Voltammetry*) após diluição de 98,5 vezes da amostra em metanol [32].



**Figura 3.** Estrutura fenólica de alguns antioxidantes utilizados em combustíveis e biocombustíveis.

Fonte: o autor.

O mesmo antioxidante também foi determinado pela técnica de voltametria de onda quadrada – SWV (do inglês – *Square Wave Voltametry*) na presença do surfactante Triton-X ( $E_{\text{pico}} = -0,1 \text{ V vs Ag/AgCl}$  em  $\text{KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) empregando eletrodo gotejante de mercúrio – HMDE (do inglês – *Hanging Mercury Drop Electrode*) em tampão BR,  $\text{pH} = 8,07$ , com 20% de metanol usando a mesma diluição do trabalho anterior [33]. O TBHQ ainda foi determinado utilizando a técnica de amperometria pulsada ( $E_{\text{oxidação}} = +0,7 \text{ V vs Ag/AgCl}$  em  $\text{KCl}$  saturado) em eletrodo de carbono vítreo – GCE (do inglês – *Glassy Carbon Electrode*) em solução hidroetanólica 75% v/v contendo  $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$ , após diluição da amostra de 240 vezes na célula eletroquímica [34]. Um quarto trabalho ainda empregou a técnica de DPV ( $E_{\text{pico}} = +0,5 \text{ V vs Ag/AgCl}$  em  $\text{KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) e GCE para determinação do TBHQ após extração com acetonitrila e etanol [35]. O antioxidante BHT (butil-hidroxitolueno) foi determinado empregando eletrodo de ouro convencional e a técnica de LSV ( $E_{\text{oxidação}} = +1,0 \text{ V vs Ag/AgCl}$  em  $\text{KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$ ), utilizando iso-propanol contendo  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como eletrólito suporte, após diluição de 16 vezes da amostra [36].

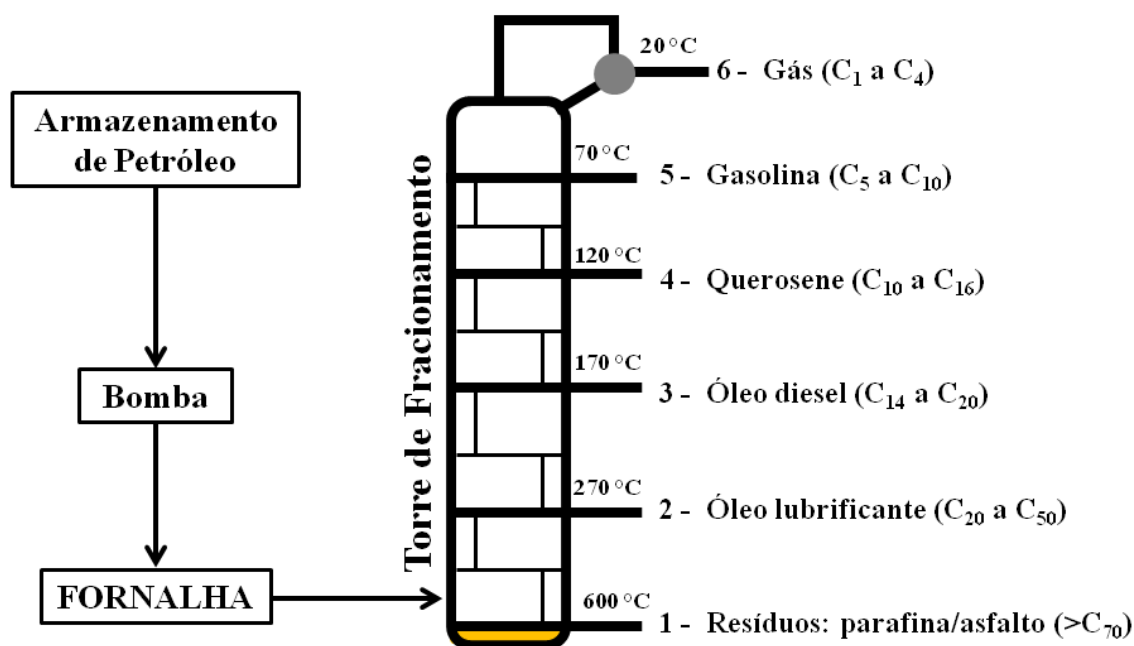
Dentre os trabalhos da revisão citada anteriormente [3] pode-se destacar dois realizados pelo nosso grupo de pesquisa. O primeiro emprega pela primeira vez a técnica de análise por injeção em batelada - BIA (do inglês - *Batch Injection Analysis*) associada à amperometria (BIA-AMP) para determinação do antioxidante BHA (butil-hidroxianisol), utilizando eletrodo de diamante dopado com boro – BDDE (do inglês – *Boron Doped Diamond Electrode*) em solução hidroetanólica 50% v/v contendo  $\text{HClO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . O

potencial de oxidação usado foi +1,0 V (*vs* Ag/AgCl em KCl saturado) e a diluição variou de 10 a 1000 vezes, dependendo da concentração do antioxidante [37]. No segundo foi realizado com sucesso, pelos mesmos autores do trabalho anterior, a determinação simultânea de dois antioxidantes (BHA e TBHQ), utilizando o sistema BIA-AMP, empregando o mesmo eletrodo e eletrólito do trabalho anterior. As amostras foram diluídas de 25 a 100 vezes, aplicando +0,6 V para oxidação do TBHQ e +1,0 V para a oxidação de ambos (*vs* Ag/AgCl em KCl saturado). Pela razão das correntes do TBHQ em +1,0 V e +0,6 V, foi calculado um fator de correção, o qual foi posteriormente aplicado para a determinação da corrente do BHA em 1,0 V [38]. Outros métodos eletroanalíticos utilizando eletrodos impressos têm sido relatados recentemente para a determinação de antioxidantes em biodiesel. Estes serão discutidos em tópico posterior (seção 1.3.2.).

### 1.1.3. Combustíveis Fósseis

Os combustíveis à base de petróleo são os mais utilizados nas frotas veiculares sejam automotivas, marítimas ou aéreas. Eles são obtidos através da destilação fracionada do petróleo bruto em torres de fracionamento, que consiste em separar a complexa mistura de hidrocarbonetos em frações desejadas, processar e industrializá-las em produtos comerciáveis. Essa separação envolve a vaporização do líquido por aquecimento, seguida da condensação de seu vapor. Os produtos sofrem ainda tratamentos complementares, de forma a melhorar sua qualidade, e finalmente obtém-se uma série de produtos que respondem às necessidades dos consumidores como carburantes, solventes, gasolinas especiais e outros combustíveis [39]. A Figura 4 mostra uma torre de fracionamento de petróleo com obtenção dos produtos em cada fração.

A gasolina automotiva, a de aviação e os combustíveis para motores a diesel passam por rigorosos controles de qualidade seguindo critérios de normas específicas, quer no seu país ou em escala mundial [1]. A esses combustíveis também são adicionados aditivos para melhora de seu desempenho, tais como antidetonantes, e outros para o controle de qualidade, como corantes por exemplo [1].



**Figura 4.** Torre de fracionamento do petróleo.

*Fonte: o autor.*

O antidetonante é adicionado no combustível para promover uma melhor resistência à compressão dentro do motor de combustão interna. Antidetonantes a base de alquil chumbo e alquil manganês já foram amplamente usados [1], no entanto eles vêm sendo substituídos por outras substâncias de menor toxicidade.

O chumbo ainda é usado como aditivo antidetonante na gasolina de aviação (GAV), embora haja restrições em todo o mundo sobre a sua utilização em combustíveis, principalmente por sua forma organometálica ser bastante volátil aumentando sua toxicidade quando emitido para o ambiente. Esse metal é concentrado na fração pesada dos resíduos durante o processamento do petróleo bruto, no entanto, a sua presença tem sido detectada em várias frações dos produtos de petróleo [40].

Em relação a gasolina automotiva, no Brasil, devido à toxicidade dos agentes antidetonantes a base de metais, vem se utilizando o etanol como substituto para os mesmos. A adição do biocombustível à gasolina automotiva iniciou-se na década de 70, com o Programa Pró-Álcool, e, como já dito, hoje é adicionado na concentração de 25% (v/v). Os metais podem também ser incorporados no combustível a partir de tanques, dutos ou reservatórios durante o armazenamento e/ou transporte. A presença de metais traços no

petróleo bruto e em seus derivados pode induzir a corrosão e promover reações de formação de gomas, resultando na deterioração do combustível, de forma semelhante ao que ocorre nos biocombustíveis, afetando seriamente o desempenho e a integridade dos motores de automóveis, além de potencialmente causar sérios problemas ambientais e ocupacionais [1].

Alguns autores relataram a determinação de metais em combustíveis de aviação. Miguel *et al.*, [40] propuseram a utilização da SWASV para a determinação de Pb em QAV utilizando um eletrodo recoberto com filme de bismuto associado ao sistema de microemulsão. Silva *et al.*, [41] relataram a utilização de espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica - ETAAS (do inglês - *Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry*) para a determinação dos metais Pb e Cu em QAV após a estabilização em uma solução de três componentes. Aucélio e Curtius [42] desenvolveram um método para a determinação de Sb, As e Se em GAV e QAV por ETAAS usando microemulsão. Synovec e Taylor utilizaram a cromatografia gasosa (CG) [43] e a cromatografia líquida de alto desempenho - HPLC (do inglês - *High Phase Liquid Chromatographic*) [44] para especiação e determinação de complexos de Cu em QAV.

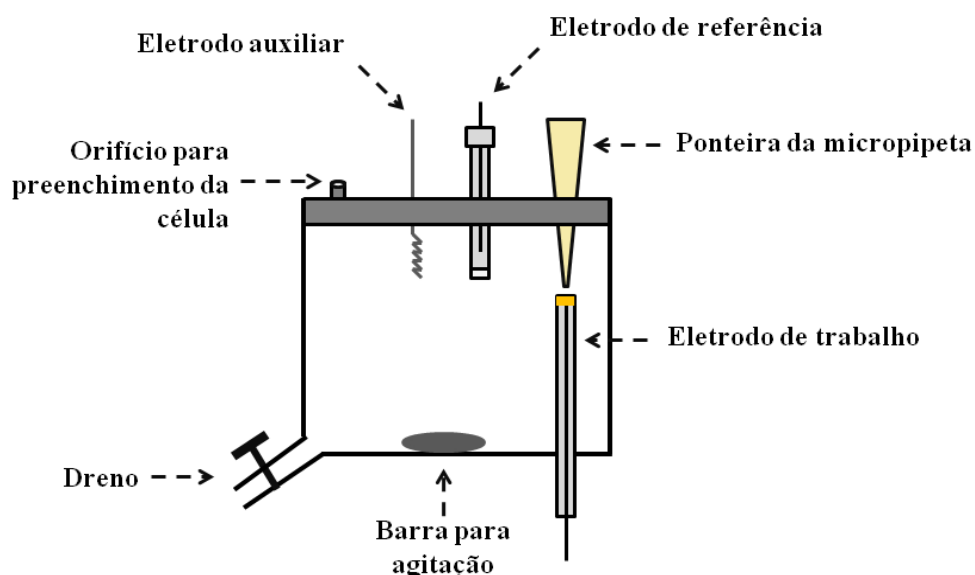
Antioxidantes foram determinados em combustíveis de aviação por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa - GC-MS (do inglês - *Gas Chromatographic Mass Spectrometric*) [45-47], HPLC com detecção eletroquímica [4, 48] e detecção espectrofotométrica na região UV [49] e voltametria de pulso diferencial [50]. A espectrofotometria também foi usada para determinação de antioxidantes em combustíveis de aviação após extração apropriada [51].

Técnicas eletroanalíticas foram aplicadas na determinação de metais traços em petróleo bruto, óleo diesel, biodiesel e produtos de petróleo após a decomposição da amostra [51-55]. O processo de digestão muitas vezes é necessário para decompor a matéria orgânica e liberar os metais da amostra, com intuito de eliminar a interferência da matriz durante a análise eletroquímica [54]. Os procedimentos de tratamento da amostra empregando calcinação (*dry-ashing*) e digestão por via úmida são os métodos de preparação de amostras mais tradicionais. No entanto, outros métodos têm sido desenvolvidos, visando uma instrumentação mais simples, tratamentos mais rápidos e condições mais seguras para o analista, como por exemplo, o emprego da digestão assistida por ultrassom [20, 53].



## 1.2. ANÁLISE POR INJEÇÃO EM BATELADA - BIA

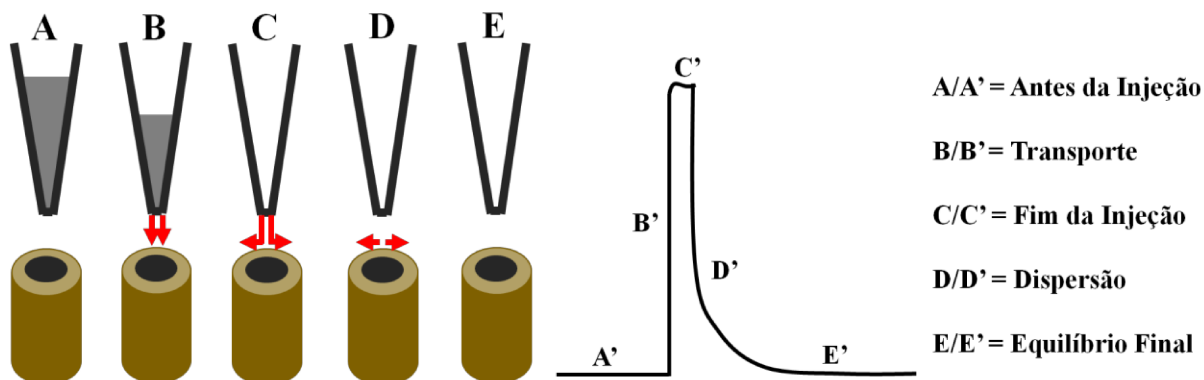
Introduzido por Wang e Taha em 1991 [55], o método BIA surgiu como uma proposta de análise a ser usada para agregar vantagens nas determinações eletroanalíticas. O sistema BIA é análogo ao sistema de análise por injeção em fluxo – FIA (do inglês - *Flow Injection Analysis*). Porém, em BIA o sistema de propulsão das soluções é substituído por uma micropipeta que é responsável por injetar alguns microlitros da amostra diretamente sobre a superfície do eletrodo de trabalho que está imerso em um certo volume de eletrólito suporte na posição oposta à ponta da micropipeta (configuração *wall-jet*). A eliminação de injetores, bombas e conexões (tubulações), especialmente quando se trabalha em meio com alto percentual de solvente orgânico, é altamente vantajosa. [55]. Também não é necessário o uso de uma solução transportadora, sendo uma vantagem na diminuição da geração de resíduos. Alguns aspectos ainda interessantes desse sistema são: alta frequência analítica (principalmente com a detecção amperométrica), sensibilidade, simplicidade de operação, baixo custo e minimização da adsorção de compostos na superfície do eletrodo, devido a grande diluição da amostra no eletrólito suporte e do pequeno volume injetado (ordem de  $\mu\text{L}$ ) [56]. O sistema BIA é comumente acoplado às técnicas amperométricas [57-59], atingindo frequências analíticas da ordem de 150 até 300 injeções hora<sup>-1</sup>. A Figura 5 ilustra a primeira célula de BIA utilizada em medidas eletroquímica.



**Figura 5.** Representação de uma célula BIA.

Fonte: o autor, adaptado de Wang, [54].

A Figura 6 esquematiza as etapas de injeção de uma amostra na superfície de um eletrodo sólido utilizando a detecção amperométrica.



**Figura 6.** Etapas operacionais de injeção e respectivo sinal transiente obtido por BIA com detecção amperométrica.

Fonte: o autor, adaptado de Quintino, [56].

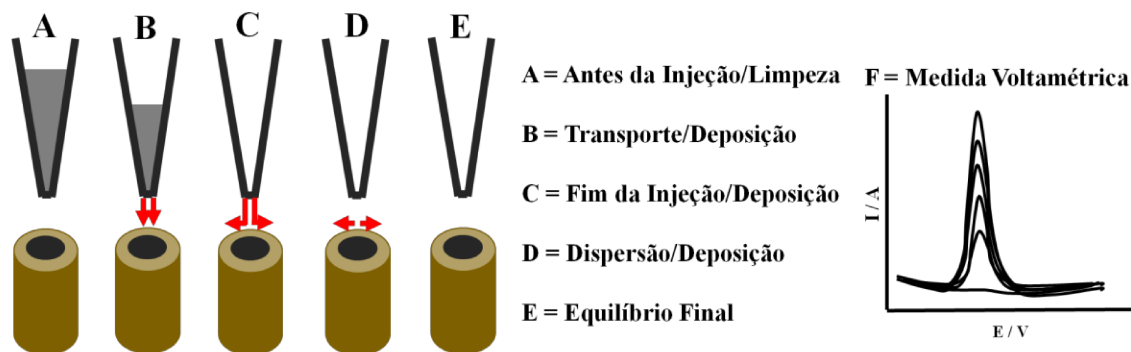
As etapas mostradas na Figura 6 são: (A) ponteira contendo o analito a ser injetado, solubilizado em eletrólito, (A') corrente constante referente ao eletrólito suporte com ausência de reações redox na superfície do eletrodo, (B) momento em que a solução contida na ponteira está sendo deslocada em direção à superfície eletrodo de trabalho, (B') aumento abrupto da corrente referente à reação de oxidação (redução o sentido da corrente é inverso) do analito, (C) último contato do conteúdo injetado com o eletrodo, (C') patamar de corrente alcançado; (D/D') dispersão da solução injetada no eletrólito e (E/E') volta da superfície do eletrodo às suas condições de linha base [56].

Quando volumes na ordem de microlitros de solução de análise (amostra ou padrões) são injetados na célula BIA utilizando uma micropipeta, forma-se uma zona de solução de análise que tende a se dispersar à caminho do eletrodo [60]. O sinal eletroquímico obtido, proporcional à concentração do analito, tem a forma de um pico transiente seguido de um decréscimo deste até a linha base, devido ao efeito de “limpeza” (*washing out*) do eletrodo de trabalho na configuração do tipo *wall-jet* [56].

A distância da ponteira da micropipeta até a superfície do eletrodo é mantida constante em aproximadamente 2 mm para não provocar perturbação no eletrólito ao longo da injeção da solução e assim evitar sinais ruidosos. Se demasiadamente longe esta distância poderá levar a perda de sensibilidade e reprodutibilidade devido ao aumento do efeito de dispersão da

solução injetada no eletrólito [56]. Para a injeção das soluções pode-se utilizar uma micropipeta convencional ou uma eletrônica. Porém, a micropipeta eletrônica fornece maior precisão, mesmo se utilizada por operadores com pouca experiência, pois o volume e a velocidade de injeção são controlados eletronicamente [60].

As técnicas eletroquímicas de redissolução também podem ser empregadas associadas à BIA oferecendo algumas vantagens adicionais como o não envenenamento do eletrodo, mesmo quando se trabalha com matrizes complexas, devido ao uso de um volume de amostra reduzido [61]. Além disso, elimina a necessidade de um agitador na etapa de pré-concentração dos analitos, uma vez que a etapa de deposição dos analitos ocorre concomitante à injeção da solução de análise pela micropipeta [60, 62] tornando o sistema mais portátil. Por esses motivos, a combinação de BIA-SWASV já demonstrou ser particularmente vantajosa para determinação de vários elementos metálicos como Hg, Pb, Cu, Zn, Cd, In, Al, U, Ni e Co à nível de traços em diversas amostra como biodiesel, bioetanol, água de rio e torneira, efluentes, chás, resíduos de bala e fertilizantes [20, 21, 61-66]. A Figura 7 mostra o que ocorre na análise por BIA associado às técnicas de redissolução.



**Figura 7.** Etapas do BIA associado a técnicas de redissolução.

*Fonte: o autor*

As diferenças básicas das etapas descritas para as técnicas amperométricas, ocorre em (A) com o condicionamento do eletrodo (limpeza) e de (B-E) a etapa de deposição do analito (pré-concentração), não se observando nenhum sinal analítico durante a injeção, apenas após o final do tempo de pré-concentração e equilíbrio o sinal analítico é mostrado (F). É importante ressaltar que mesmo após o término da injeção, o processo de deposição na superfície do eletrodo ainda continua a ocorrer por um determinado tempo, devido a processos principalmente de difusão [21, 62, 66]. Logo, o tempo de deposição da técnica de

redissolução pode ser maior que o tempo total de injeção pela micropipeta caso seja desejável aumentar a sensibilidade.

Ao longo desses 25 anos do desenvolvimento do sistema BIA, várias foram as modificações que as células BIA passaram para se adaptarem aos mais diversos tipos de eletrodos como: microeletrodos fabricados a partir de chips de computadores [67], BDDE [37, 59, 68-70], HMDE [64], GCE recoberto com filme de bismuto [65], e mercúrio [66] macroeletrodo de ouro [57, 63], GCE [71, 72], eletrodo modificado com compósito [73], dentre outros.

Nosso grupo de pesquisa foi pioneiro no desenvolvimento de uma célula BIA para o uso com eletrodos impressos – SPE. A célula foi construída em polipropileno e o eletrodo impresso é inserido na parte inferior usando um *o-ring* de borracha para impedir vazamentos e limitar a região que contém os três eletrodos. A tampa da célula permite a inserção da ponteira de uma micropipeta eletrônica que se encaixa firmemente sobre a célula, a fim de realizar injeções reprodutíveis. Uma versão desta célula está sendo comercializada pela Dropsens (Oviedo, Espanha). Uma imagem detalhada da célula (versão não comercial) será apresentada na seção 3.2.

### 1.3. ELETRODOS IMPRESSOS

Um dos principais desafios enfrentados pelo químico analítico é desenvolver métodos para responder à crescente necessidade de realizar uma análise rápida e no local (*“in loco”*, *“in situ”* ou *“on site”*)<sup>2</sup>. Estes métodos devem ser sensíveis, precisos e capazes de determinar várias substâncias com diferentes propriedades em amostras reais. Desde a década de 90, a tecnologia de impressão em tela (*screen printed*), adaptado da indústria de microeletrônica, ofereceu uma produção em massa de sensores de uso único, moderadamente baratos, reprodutíveis e confiáveis, gerando dispositivos promissores para monitoramento em campo, combinando a portabilidade com a facilidade de utilização [74].

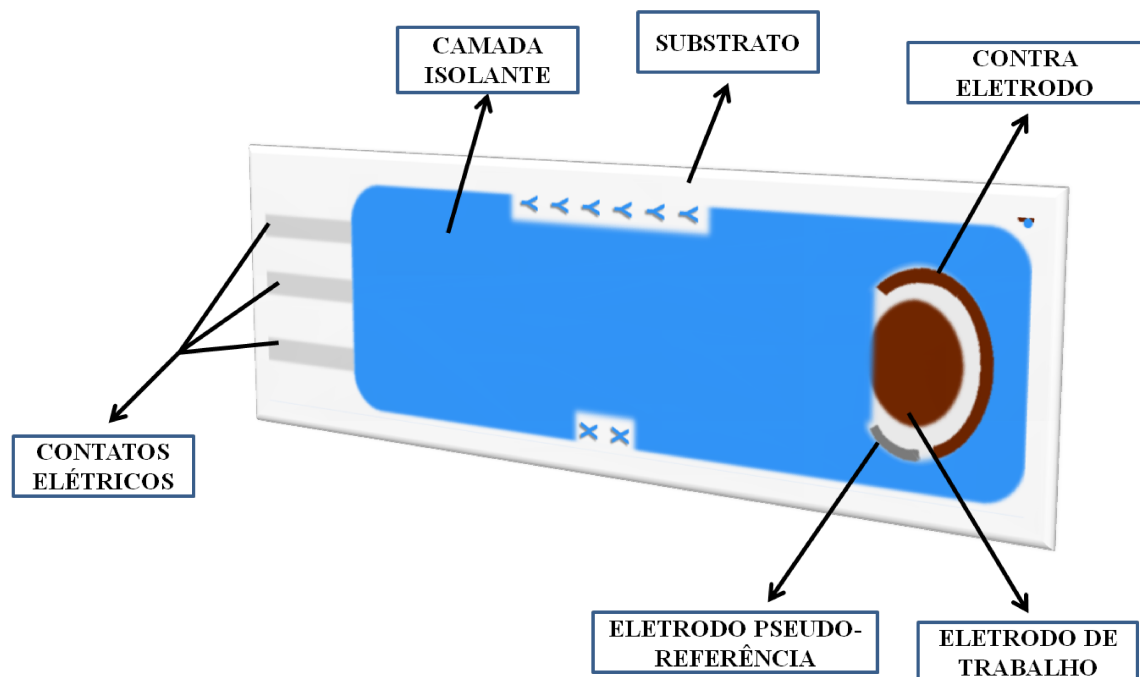
Os eletrodos impressos - SPEs (já denominados em outrora de eletrodos serigrafados) podem ser atualmente os sensores eletroquímicos mais adequados para a análise em campo, devido à sua resposta rápida, com boa sensibilidade e linearidade e obtenção de resultados comparáveis aos eletrodos sólidos convencionais, sendo viáveis para realização de análise em campo nas áreas biomédica, ambiental e industrial [75, 76]. Na fabricação dos SPEs uma

---

<sup>2</sup>As expressões latinas *'in situ'* (no sítio) e *'in loco'* (no local) são semanticamente equivalentes, pelo que podem ser usadas indiscriminadamente. Já a expressão *'on site'* (no local) é derivada da língua inglesa e também possui o mesmo significado das anteriores.

camada é depositada sobre um suporte inerte, normalmente de policloreto de vinila (PVC) ou cerâmica de alumina. Em geral, esta camada é parcialmente coberto por uma segunda camada isolante para definir a área de contato elétrico numa extremidade e na outra a área da superfície do eletrodo [77]. Em uma configuração básica, o SPE é composto por eletrodo de trabalho, eletrodo auxiliar e contra-eletrodo. A Figura 8 mostra a disposição básica de um SPE comercial.

A serigrafia (*silk screen*) é capaz de produzir uma grande variedade de geometrias (em arranjos ou eletrodos individuais) e pode ser utilizada para imprimir eletrodos de trabalho, referência e auxiliar, cada um com as suas próprias características personalizadas [78]. Para impressão pode-se usar diferentes tintas condutoras em vários tipos de substratos. As telas de poliéster são frequentemente usadas para imprimir padrões concebidos pelo analista em conformidade com a finalidade de análise [74].



**Figura 8.** Esquema de um SPE comercial.

Fonte: o autor.

A composição das diversas tintas condutoras utilizadas para imprimir os eletrodos, assim como o processo de cura, determina a seletividade e a sensibilidade obtida em cada análise. Assim, uma ampla variedade de dispositivos deste tipo está comercialmente disponível. A versatilidade dos SPEs também reside na grande variedade de modificação em

que os eletrodos podem ser submetidos. As propriedades das tintas de impressão podem ser alteradas pela adição de substâncias tais como metais, polímeros, enzimas, catalisadores e agentes complexantes. Além disso, há a possibilidade de modificar o eletrodo pela deposição de várias substâncias (basicamente as mesmas da impressão) sobre a superfície dos eletrodos já impressos [74].

Técnicas eletroanalíticas possuem vantagens tais como, baixo limite de detecção, relativa simplicidade, baixo custo de equipamentos e facilidade para miniaturização, automatização e portabilidade. Essas vantagens têm sido aumentadas com o advento da tecnologia de serigrafia. Eletrodos impressos evitam alguns dos problemas mais comuns que afetam os eletrodos sólidos clássicos, tais como efeitos de memória e processos de limpeza demorados, devido ao fato de serem descartáveis. Além disso, como já dito, as diversas formas de modificação dos SPEs abrem um campo a mais de aplicações para estes eletrodos [76].

O uso de eletrodos impressos não é relativamente recente. Em 1997 [76] foi escrita uma revisão sobre o assunto, abordando a aplicação deste tipo de eletrodo nas áreas biomédica, ambiental e industrial. Em aplicações biomédicas foram mostradas determinações de biomoléculas de ocorrência natural, tais como a glicose, lactato, lactose, colesterol, DNA e RNA, etanol, ácido úrico e os compostos orgânicos voláteis contendo enxofre. Com foco ambiental e industrial, foram demonstradas aplicações para os analitos como: formaldeído, hidrazina, nitrito, hidroquinona, fenol, paracetamol, salicilato, pesticidas, herbicidas e metais. Além disso, também foi discutida modificação da superfície dos eletrodos impressos e um pouco sobre sua fabricação [76].

Mais tarde, outras revisões foram publicadas enfatizando o uso de eletrodos impressos utilizados na área biomédica, com foco nas configurações utilizadas na fabricação destes biossensores. Uma revisão que mostra a influência do tipo de deposição utilizada foi publicada a fim de avaliar as diferenças de múltiplas camadas biológica depositadas manual ou eletroquimicamente, tintas compostas, pastas com duas ou mais etapas de deposição, camadas em etapa única e biocompósitos [79]. Outro trabalho mostrou o uso de biossensores em microbiologia, mostrando a possibilidade de utilizá-los na análise *in situ* para a detecção de microrganismos que desempenham papel importante na prevenção de problemas epidêmicos de saúde humana, animal e vegetal, além de apresentar o uso de microrganismos em sensores

biológicos para o desenvolvimento de biossensores sensíveis para a análise de diferentes compostos de interesse [80].

Outra revisão que merece destaque sobre o uso de eletrodos impressos foi escrita no ano de 2003 [78], mostrando o uso desses dispositivos para o monitoramento de poluentes metálicos em amostras biológicas, ambientais e industriais, com ênfase em métodos de fabricação, operação e detalhes de suas características e desempenho. No mesmo artigo também foram apresentados vários aspectos destes eletrodos, como o seu revestimento com filmes de Hg e Bi, uso de agentes quelantes para modificar a superfície, arranjo de microeletrodos, eletrodos íons seletivos e a utilização de outros materiais, tais como a Ag nos eletrodos de trabalho.

Renedo *et al.* [74] publicaram uma das mais completas revisões sobre eletrodos impressos, na qual o foco foi voltado aos avanços recentes sobre o uso desses dispositivos. Neste trabalho, os autores demonstraram que tintas, nanotubos e pastas de carbono são os mais amplamente utilizados na construção dos SPEs devido sua facilidade de modificação e baixo custo. No entanto, outros materiais, tais como Au e Ag já vinham sendo utilizados. Foi apresentado também a aplicação de filmes de Hg, Bi, Au e Ni nos substratos de carbono e o uso de SPE modificados com nanopartículas e enzimas. Com esta gama de possibilidades de modificação foi mostrada a ampla aplicação destes sensores para análises ambientais na determinação de pesticidas, herbicidas e metais pesados, e em ensaios biológicos para a determinação de colesterol, glicose, peróxido de hidrogênio, etanol, compostos fenólicos, e também como imunossensores para ensaios eletroquímicos diretos e indiretos na determinação de hormônios, testes genéticos, análises clínicas, medicamentos e contaminantes ambientais [74].

Mais recentemente Li *et al.* [75] publicaram uma revisão com enfoque ambiental da aplicação dos eletrodos impressos mostrando seu uso em testes de qualidade da água (pH, oxigênio dissolvido, nitrato e fosfato), análise de compostos orgânicos (fenóis, pesticidas, herbicidas, hidrocarbonetos poliaromáticos e resíduos de antibióticos), metais (Pb, Cd, Hg e As e detecção simultânea de diferentes metais), gases poluentes (CO, NO<sub>x</sub> e compostos orgânicos voláteis), além de bactérias e elementos radioativos. Também foram apresentados os princípios de fabricação, materiais de impressão, pré-tratamento e novos designs.

Neste ano de 2016 foram ainda publicadas duas revisões destacando o emprego de eletrodos impressos para o monitoramento ambiental de metais pesados [6] e outra mostrando aplicabilidade de tais eletrodos na determinação de compostos orgânicos no âmbito das áreas biológica e farmacêutica [7].

Mesmo com essa gama de revisões e aplicações, ainda são poucos os trabalhos da literatura que empregam os SPEs para a análise de combustíveis e biocombustíveis. A seguir estão descrito alguns trabalhos que utilizaram SPEs para análise de contaminantes e aditivos em combustíveis de origem fóssil e renovável.

### **1.3.1. Aplicação de SPE para análise de combustíveis fósseis e renováveis**

Saciloto *et al.* [22] desenvolveram e construíram um eletrodo impresso no laboratório (*lab-made*) e empregaram-no para a determinação simultânea dos metais Zn, Pb, Cu e Hg em bioetanol combustível. O eletrodo de trabalho a base de grafite (eletrodos auxiliar de grafite e pseudo-referência de prata completaram o sistema eletroquímico) foi modificado com uma tinta contendo sílica SBA-15 organofuncionalizada com 2-benzotiazol-2-tiol (EIGPU-MO), antes do processo de cura, a fim de melhorar a resposta do sensor. Os eletrodos modificados com sílica são amplamente usados na análise eletroquímica, pois a matriz SiOH pode ser funcionalizada tanto por dopagem quanto por ligação covalente de grupos orgânicos, resultando em modificadores funcionalizados de longa duração que podem ser concebidos para fins específicos, por seleção apropriada do grupo funcionalizado. O desempenho do eletrodo foi comparado com eletrodos sem modificação e modificado com grafite/SBA-15. Os resultados indicaram que, embora os dois eletrodos, grafite sem modificação e grafite/SBA-15, apresentassem respostas a todos os íons estudados, o eletrodo EIGPU-MO mostrou maior densidade de corrente para a determinação de todas as espécies metálicas em amostras de bioetanol. Após a otimização dos parâmetros experimentais, o dispositivo foi aplicado para a determinação dos analitos em amostras de comerciais. Todas as medições foram realizadas à temperatura ambiente e sem a remoção de oxigênio dissolvido. Depois da pré-concentração usando técnica de DPASV com quatro sinais bem resolvidos, foi possível a determinação simultânea dos analitos. As amostras foram preparadas numa razão de 70:30 v/v em eletrólito (KCl acidificado/etanol) [22]. O teor de etanol é uma condição que influencia muito nas



medidas eletroquímicas e conforme se aumenta o teor de etanol no eletrólito suporte, os voltamogramas tendem a perder a resolução e logo ocorre queda do sinal analítico [29]. Neste trabalho, isso foi atribuído ao aumento da resistividade e aos efeitos sobre as constantes de formação dos complexos entre os metais e o modificador, devido a alterações na constante dielétrica do meio. Os eletrodos foram robustos e obtiveram resultados comparáveis aos métodos de absorção atômica comumente utilizados GF AAS (do inglês - *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*) e HR CS FAAS (do inglês - *High Resolution-Continuum Source Flame Atomic Absorption Spectrometry*) [22].

Alguns trabalhos que utilizam eletrodos impressos foram desenvolvidos a fim de monitorar antioxidantes ou contaminantes em biodiesel [20, 81-83]. O primeiro relatado na literatura aplica um SPE com eletrodo de trabalho a base de carbono (pseudo-referência de prata e auxiliar de carbono) para a análise do antioxidante TBHQ e BHA no biocombustível [81]. Foi usado como eletrólito um tampão BR, pH =2, com 2% de metanol (v/v), devido ao fato de outros trabalhos na literatura terem mostrado vantagens na utilização desse eletrólito para os antioxidantes estudados. Foram avaliados três diferentes tipos de eletrodos de carbono: convencional SPCE (do inglês - *Screen Printed Carbon Electrode*), modificado com nanotubos de parede simples - SWCNT (do inglês - *Single Wall Carbon Nanotube*) e com nanotubos de paredes múltiplas - MWCNT (do inglês - *Multi Wall Carbon Nanotube*). Verificou-se que o SPE-MWCNT apresentou maior sinal de corrente e efeito eletrocatalítico quando comparado com os demais. A técnica eletroanalítica de LSV mostrou-se mais satisfatória em termos de resolução e perfil voltamétrico e o surfactante CTAB forneceu uma melhor resolução no comportamento voltamétrico dos antioxidantes. O SPE-MWCNT foi usado repetidamente por, pelo menos, 30 medições. Para reutilizar o eletrodo, sua superfície foi limpa com etanol a 99,6% v/v e deixou-se repousar durante cerca de 60 s entre as medidas. Este método de limpeza não provocou qualquer perda de intensidade de corrente ao longo do tempo. O método foi rápido e sensível o suficiente para detectar e quantificar simultaneamente os antioxidantes BHA e TBHQ em amostras de biodiesel sem pré-tratamento da amostra. A inclusão do agente tensioativo catiônico CTAB melhorou a resposta eletroanalítica de ambos os antioxidantes e permitiu a sua detecção em baixas concentrações em amostras de biodiesel fortificadas, além de um desempenho analítico satisfatório quando comparado com o método de HPLC [81].

Um segundo trabalho [82] do mesmo grupo de pesquisa demonstrou a determinação de outro antioxidante, o PY em biodiesel. O eletrólito utilizado foi uma solução tampão BR, pH 5,0, sem a necessidade de adição de solvente orgânico. Foram estudados os três tipos de eletrodos do trabalho anterior e novamente o SPE-MWCNT mostrou-se melhor. O CTAB também foi novamente escolhido por aumentar significativamente o sinal de corrente de oxidação do analito, além de aumentar sua solubilidade no eletrólito suporte. Entre as medidas, a superfície do eletrodo foi limpa com etanol a 99,6% v/v e deixou-se repousar durante cerca de 180 s. Empregando a técnica de LSV e o SPE-MWCNT foi possível determinar o teor de PY em biodiesel, após a dissolução direta da amostra no tampão obtendo resultados altamente precisos. O método eletroquímico gera menos resíduo em comparação com HPLC e a ausência de etapas de pré-tratamento torna o método simples, rápido e pouco dispendioso quando comparada com outras técnicas de análise [82].

Freitas *et al.* [20] utilizou um eletrodo impresso do ouro – SPGE (do inglês - *Screen Printed Gold Electrode*) fabricado em substrato de cerâmica, com eletrodos de trabalho e auxiliar em ouro e o pseudo-referência em prata, para a determinação de Hg em amostras de biodiesel por SWASV. Os SPGEs foram adaptados a uma célula BIA, utilizando HCl como eletrólito de suporte, em uma configuração de um sistema eletroquímico completamente portátil. O Hg foi determinado após as amostras de biocombustível serem submetidas a um pré-tratamento com HCl e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em banho de ultrassom (método otimizado) para eliminação da matéria orgânica proveniente da matriz e liberação do metal. A técnica eletroquímica utilizada foi a SWASV e as análises foram realizadas a temperatura ambiente na presença de oxigênio dissolvido. O trabalho demonstra que o método de digestão assistida por ultrassom, proposto para o pré-tratamento das amostras de biodiesel pode ser associado com análise eletroquímica utilizando eletrodos impressos [20].

Um método eletroquímico com uma boa seletividade foi proposto para a determinação de glicerol em biodiesel sem qualquer processo de extração, derivatização ou separação [83], através da detecção indireta. O eletrodo impresso utilizado foi um ultramicroeletrodo (SPE-UME) construído pelos autores, sobre um substrato de polipropileno. Inicialmente foi fabricado um SPE com eletrodo trabalho e auxiliar de carbono e pseudo-referência de prata, e, posteriormente foi realizada a deposição de nanopartículas de Ru e Pt. No entanto, antes da deposição destes metais foi necessário a deposição de nanopartículas de Au para ajudar na

redução do tamanho de partícula da Pt e Ru. A adição desses metais juntos melhorou a sensibilidade e auxiliou na redução do envenenamento do eletrodo por adsorção. O SPE-UME-PtRu foi aplicado para oxidar o formaldeído em ácido fórmico através da aplicação de um potencial de oxidação elevado para a detecção indireta do glicerol. Uma vez que 1 mol de glicerol produz 2 mols de formaldeído e 1 mol de ácido fórmico o sensor desenvolvido contribui para aumentar a sensibilidade na detecção. Na análise de uma amostra real, foi necessário purgar N<sub>2</sub> para remoção do metanol remanescente antes da reação do periodato com o glicerol. A adição do surfactante dodecil sulfato de sódio foi necessária, pois esse tensoativo atua como um dispersante para o biodiesel (B100) em água. A temperatura também precisou ser mantida a 30°C por influenciar significativamente na velocidade de reação do gás formado. Este trabalho apresentou um método rápido de análise (~ 1 minuto), preciso e exato para a quantificação de glicerol utilizando um sensor eletroquímico para formaldeído, sem a necessidade de passos de extração ou derivatização, ganhando assim em frequência analítica e redução de resíduos [83].

O corante "*Solvent Blue*" – SB-14 (1,4-Bis (pentil-amino) antraquinona) foi determinado em amostras combustíveis de bioetanol e QAV após rápido pré-tratamento com extração em fase sólida utilizando sílica e hexano [84]. Esse foi o primeiro trabalho encontrado na literatura com a aplicação de eletrodos impressos para a análise de qualidade em combustíveis. Foram usados SPEs fabricados em substrato de cerâmica, com os três eletrodos (trabalho, referência e auxiliar) à base de carbono (SPCE). Mesmo com o sensor contendo três eletrodos, os autores optaram por substituir o pseudo-referência por um referência de Ag/AgCl (KCl 3 mol L<sup>-1</sup>). Esta substituição foi com intuito de minimizar os problemas de contaminação e a adsorção sobre a superfície do eletrodo de trabalho. Assim, foi possível utilizar o mesmo eletrodo por no mínimo 10 análises. O eletrólito utilizado foi uma solução tampão BR com N,N-dimetilformamida (DMF) (70:30 v/v) contendo o agente tensoativo dioctil sulfosuccinato de sódio. As medidas eletroquímicas ocorreram em meio desoxigenado (purga com N<sub>2</sub>). O método proposto foi aplicado com sucesso para determinar o corante SB-14 em amostras de bioetanol e QAV oferecendo menores limites de detecção quando comparado com o método espectrofotométrico, e menos oneroso do que uma análise cromatográfica [84].

A determinação do corante quizarina (1,10-dihidroxiantraquinona) em óleo diesel e combustíveis de aviação foi realizada empregando SPCE e SWASV utilizando como eletrólito um tampão BR, otimizado a pH 7,0 com 30% de N,N-dimetilformamida e adição do agente tensioativo CTAB [85]. Como no trabalho anterior do grupo, as amostras de combustível de aviação e diesel foram submetidas ao processo de extração em fase sólida, utilizando sílica e hexano e a célula foi desoxigenada com nitrogênio gasoso, antes da medida eletroquímica. Foi possível realizar 40 medições utilizando o mesmo eletrodo apenas mantendo-o em repouso por 35 s antes de cada série de medições, tempo suficiente para restaurar sua superfície. O uso do tensioativo CTAB foi importante para proteger a superfície do eletrodo da adsorção de produtos gerados durante a análise, oferecendo um desempenho comparável ao de técnicas analíticas cromatográficas [85].

Um método para quantificação de mercúrio em amostras de gasolina e diesel de petróleo foi desenvolvido após micro-extração em fase sólida utilizando fibra oca - HF-SPME (do inglês - *Hollow Fiber Solid Phase Microextraction*) [86]. O Hg retido (pré-concentração de 854 vezes), e posteriormente eluído, foi determinado por SWASV usando SPCE modificado com nanopartículas de ouro (SPCE-AuNPs). Os SPCE-AuNPs foram escolhidos devido às propriedades físico-químicas das nanopartículas de ouro que as tornam bons adsorventes para o mercúrio. A determinação de Hg nos combustíveis líquidos é difícil devido à natureza volátil da matriz, o que pode levar a uma perda significativa do analito. O uso de uma técnica de extração minimiza a perda de analito e reduz o tempo de análise. O acoplamento do sistema de pré-concentração HF-SPME com SWASV para determinar Hg utilizando eletrodos impressos com AuNPs resultou em um método eficiente, seletivo, sensível e reprodutível para análise de traços do analito em matrizes de combustível [86].

Considerando os requisitos mencionados para o controle de qualidade nos combustíveis fósseis e biocombustíveis, o emprego de sensores capazes de determinar aditivos e contaminantes de forma rápida, com precisão e ainda em campo é uma demanda emergente na área do controle de qualidade desses produtos. Sensores eletroanalíticos impressos são relativamente baratos, descartáveis, facilmente operados por mini-potenciostatos portáteis e fornecem determinações sensíveis e precisas de uma grande variedade de analitos como destacado anteriormente. Além disso, dependendo dos materiais

empregados na sua construção, podem ser empregados para análise direta ou com um mínimo de preparo de amostra.

A Tabela 1 apresenta os métodos encontrados na literatura, já comentados anteriormente, desenvolvidos para a análise de aditivos e contaminantes em combustíveis de origem renovável e fóssil empregando eletrodos impressos.

**Tabela 1.** Métodos eletroquímicos propostos na literatura para a determinação de contaminantes e/ou aditivos em combustíveis fósseis e biocombustíveis, utilizando SPE.

Amostra	Técnica	Eletrodo	Analito	Preparo da Amostra	Ref.
Biodiesel	SWASV	SPGE-BT	Hg	Ultrassom	[20]
Biodiesel	LSV	SPE-MWCNT	TBHQ e BHA	Diluição no eletrólito	[81]
Biodiesel	LSV	SPE-MWCNT	PY	Diluição no eletrólito	[82]
Biodiesel	Cronoamperometria	SPE-UME-PtRu	Glicerol	Diluição no eletrólito	[83]
Bioetanol	DPASV	EIGPU-MO	Zn, Pb, Cu e Hg	Diluição no eletrólito	[22]
Bioetanol	SWASV	SPCE	SB-14	Diluição no eletrólito	[84]
QAV	SWASV	SPCE	SB-14	Extração em fase sólida	
Óleo diesel e QAV	SWASV	SPCE	Quizarina	Extração em fase sólida	[85]
Gasolina e Óleo Diesel	SWASV	SPCE-AuNPs	Hg	Extração com HF-SPME	[86]

LSV = voltametria de varredura linear, TBHQ = terc-butilhidroquinona, BHA = butil-hidroanisol, PY = pirogalol, US = ultrassom, BIA = análise por injeção em batelada, SWASV = voltametria de redissolução anódica por onda quadrada, DPASV = voltametria de redissolução anódica por pulso diferencial, SB-14 = Solvente Blue, QAV = querosene de aviação, SPE = eletrodo impresso, SPGE = eletrodo impresso de ouro, SPCE = eletrodo impresso de carbono, MWCNT = nanotubo de carbono de paredes múltiplas, EIGPU-MO = eletrodo impresso de grafite modificado com 2-benzotiazol-2-tiol organofuncionalizado com sílica SBA-15, AuNPs = nanopartículas de ouro, AT = alta temperatura de cura, UME = ultramicroeletrodo, HF-SPME = micro-extração em fase sólida com fibra oca.

# CAPÍTULO II

## OBJETIVOS

## 2.1. OBJETIVO GERAL

Empregar técnicas eletroanalíticas associadas à eletrodos impressos para a determinação de contaminantes metálicos e antioxidante em combustíveis de origem fóssil e renovável.

## 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Desenvolver métodos eletroanalíticos:

- a) com o emprego eletrodos impressos de ouro (SPGE) e a técnica de SWASV para a determinação direta (sem a necessidade de pré-tratamento da amostra) e simultânea dos metais chumbo, cobre e mercúrio em amostras de bioetanol combustível;
- b) para a determinação de chumbo em amostras de combustíveis de aviação, utilizando SPGE em associação com as técnicas BIA e SWASV, após pré-tratamento das amostras utilizando métodos de digestão assistida por ultrassom e calcinação;
- c) utilizando eletrodos impressos flexíveis de grafite em base de poliéster, resistentes ao meio orgânico (99% de etanol), associado às técnicas de BIA e amperometria, para a determinação do antioxidante 2,6-di-*terc*-butilfenol em amostras de querosene de aviação e biodiesel.

# **CAPÍTULO III**

# **PROCEDIMENTOS**

# **EXPERIMENTAIS**



### 3.1. REAGENTES, SOLUÇÕES E AMOSTRAS

Utilizou-se ácido clorídrico concentrado (37%, m/v) e acetato de chumbo (99% m/m) da VETEC (Rio de Janeiro-RJ), etanol (99,5%, v/v) da Synth (Diadema-SP), peróxido de hidrogênio (30% m/v) da Audaz (São Paulo-SP), n-propanol da Reagen (Rio de Janeiro-RJ), ferroceno (99% m/m), perclorato de tetrabutylamônio e o antioxidante 2,6-*tert*-butilfenol (2,6-DTBF) da Aldrich (EUA). Soluções-estoque padrão dos metais cobre, chumbo e mercúrio (1000 mg L<sup>-1</sup>) foram adquiridos de Quimlab (Jacareí, Brasil). Todos os reagentes possuem grau analítico (pureza > 99%) e foram utilizados sem purificação adicional.

As soluções padrão de trabalho dos metais, acidificada com 1% (v/v) HNO<sub>3</sub>, foram preparadas antes da utilização por diluição apropriada da solução-estoque.

Soluções analíticas do antioxidante foram preparadas imediatamente antes da utilização por diluição apropriada da solução-estoque padrão contendo  $1 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> de 2,6-DTBF preparada a partir da dissolução de uma certa massa do padrão em etanol contendo 0,1 mol L<sup>-1</sup> HClO<sub>4</sub>.

A água desionizada utilizada para a preparação de todas as soluções aquosas foi obtida a partir de um sistema de purificação Milli Q ( $R \geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ ) (Millipore, Bedford, MA, EUA) ou pelo tratamento de osmose reversa e desionização utilizando o equipamento Gehaka-Master-System, Model OS 20LX, com condutividade inferior a  $0,03 \mu\text{S cm}^{-1}$ .

Amostras de bioetanol combustível foram adquiridas de usinas de etanol e postos de gasolina da região do Triângulo Mineiro-MG.

Três amostras de querosene de aviação foram doadas pelo 2ª Batalhão de Radiopatrulhamento Aéreo da Polícia Militar da cidade de Uberlândia-MG. Uma gasolina de aviação e uma de querosene de aviação foram fornecidos pelo Aeroclube da cidade de Ituiutaba-MG. A amostra de bioquerosene foi produzida em laboratório, como descrito na literatura [87]. De forma resumida, reagiu-se o óleo de coco com metanol utilizando como catalisador KOH e após a decantação e separação das fases realizou-se a destilação da fração correspondente aos ésteres de ácido graxo com menor peso molecular (bioquerosene).

Da mesma forma, amostras de biodiesel foram produzidas no laboratório a partir de gordura suína e óleo de Macaúba (*Acrocomia aculeata*) por meio de transesterificação alcalina com metanol, de acordo com processos já conhecidos da literatura [88, 89].

Para a determinação dos metais, todos os materiais de vidro e de plástico utilizados para a preparação e armazenamento das amostras e soluções foram descontaminados com ácido nítrico (10% v/v) durante 24 h.

### 3.2. INSTRUMENTAÇÃO, ELETRODOS E CÉLULAS ELETROQUÍMICAS

As medidas eletroquímicas foram realizadas em 3 diferentes potenciostatos:

- Para as determinações dos metais em bioetanol utilizou-se um potenciostato portátil modelo  $\mu$ STAT-200 da Dropsens (Oviedo, Dropsens, Espanha) equipado com um conector de eletrodos impressos (modelo bicast, Dropsens, Oviedo, Espanha). Um laptop (processador Intel Atom e memória RAM 1,0 GB) com sistema operacional Windows XP® e o software DropView 2.0 foi utilizado para controlar o equipamento.

- Na determinação de chumbo em combustíveis de aviação, as medidas foram realizadas usando um potenciostato  $\mu$ Autolab Tipo-III (Eco Chemie, Utrecht, Holanda), controlado pelo computador com sistema operacional Windows 7® (processador Intel Dual Core e memória RAM de 2,0 GB) através software Nova 1.10. Para as medidas do antioxidante 2,6-DTBF em querosene de aviação e biodiesel por amperometria utilizou-se o mesmo software e equipamento.

- Algumas medidas complementares ao desenvolvimento do método para a determinação de antioxidantes em combustíveis de aviação e biodiesel, foram realizadas utilizando um  $\mu$ STAT-400 da Dropsens (Oviedo, Dropsens, Espanha), controlado pelo software DropView 8400 em um notebook (processador Intel Core i5 de 2,5 GB e memória RAM de 4,0 GB) com sistema operacional Windows 8®.

Utilizou-se no desenvolvimento do trabalho eletrodos impressos fabricados em uma configuração planar de três eletrodos (trabalho, auxiliar e pseudo-referência) em distintos materiais de impressão e substratos.

- Eletrodos impressos de ouro (SPGE) fabricados com baixa e alta temperatura de cura de tinta (SPGE-BT e SPGE-AT, respectivamente), modelo C220, foram adquiridos da Dropsens (Oviedo, Espanha) com os respectivos valores de rugosidade média 2,10 e 0,695  $\mu$ m para o SPGEs BT e AT, segundo o fabricante. Ambos são fabricados em substrato cerâmico com eletrodo trabalho de ouro ( $\varnothing = 4$  mm), contra-eletrodo de ouro e eletrodo

pseudo-referência de prata. Uma camada isolante resistente a solventes orgânicos foi impressa sobre o sistema de 3 eletrodos (informação Dropsens) de tal maneira que apenas os contatos elétricos e os eletrodos ficam expostos. Ambos os SPGE-BT e AT foram avaliados, no entanto, apenas os SPGE-BT foram aplicados para a determinação dos metais Cu, Pb e Hg em bioetanol. Os SPGE-BT aplicados à determinação de Pb em combustíveis de aviação eram idênticos, apenas não continham a camada isolante resistente a solventes orgânicos.

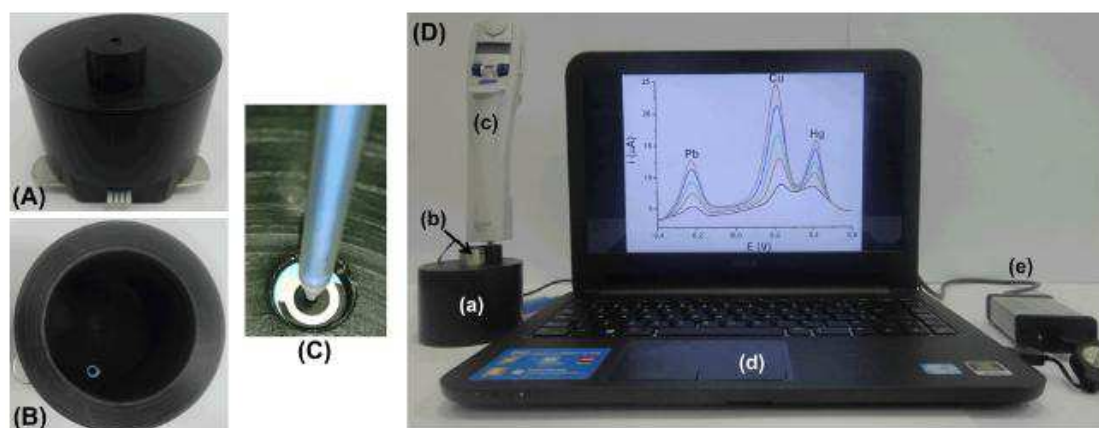
**Ativação do eletrodo impresso de ouro:** O condicionamento dos SPGEs antes da análise (eletrodos novos) foi realizado de acordo com procedimentos descritos anteriormente [90-93]. A estabilização da linha de base foi obtida após 5 ciclos na janela de potencial de 0,0 a 0,6 V (vs pseudo-referência) com velocidade de varredura (*scan rate*) de 50 mV s<sup>-1</sup> em eletrólito HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Depois deste condicionamento, a resposta dos eletrodos manteve-se estável durante 15 análises para a determinação dos metais Cu, Pb e Hg na solução hidroetanólica 25% (v/v) nas condições otimizadas. Já para a determinação de Pb nas amostras de combustível de aviação após pré-tratamento, usou-se um único SPGE, antes da sua substituição, por 120 e 60 medidas analíticas para amostras tratadas por calcinação e ultrassom, respectivamente. Após essas medidas descartou-se o eletrodo e repetiu-se o condicionamento para um novo eletrodo. A principal finalidade do pré-tratamento para um SPE é remover os constituintes orgânicos da tinta e os contaminantes e aumentar a rugosidade da superfície e funcionalidades [75].

- Eletrodos impressos de grafite (SPGhpE) foram confeccionados em substrato flexível de poliéster de 0,5 µm de espessura (Autostat, Reino Unido), com eletrodo de trabalho (Ø = 2,8 mm) em grafite, contra-eletrodo de grafite e eletrodo pseudo-referência de Ag/AgCl, empregando tintas condutoras e isolante (Gwent Electronic Materials Ltd., Reino Unido). Os processos de cura foram realizados sempre a 60 °C por 30 min após cada etapa dos processos de impressão das tintas e da camada dielétrica. Tais eletrodos foram fabricados [94] no laboratório do Prof. Dr. Craig E. Banks da Manchester Metropolitan University e foram empregados para determinação do antioxidante 2,6-DTBF em QAV e biodiesel.

Dois tipos de células para as medidas eletroquímica foram utilizadas:

- Uma célula de vidro, com volume interno de 10 mL, foi utilizada para as medidas dos metais Cu, Pb e Hg em bioetanol pela técnica de SWASV em batelada.

Uma célula BIA, com volume interno de 100 mL, fabricada no laboratório especialmente construída para eletrodos impressos [95] foi utilizada para a determinação de Pb em amostras de combustível de aviação após o tratamento adequado da amostra e do antioxidante 2,6-DTBF em QAV e biodiesel. A Figura 9 mostra alguns detalhes sobre a célula não comercial fabricada para nosso laboratório (NuPE – Núcleo de Pesquisa em Eletroanalítica).



**Figura 9.** Célula BIA para SPE e demais componentes.

(A) célula BIA montada com SPE, (B) célula BIA sem a tampa (vista superior do SPE na célula BIA), (C) zoom da ponta da micropipeta posicionada para injeção no SPE; (D) sistema eletroquímico portátil completo: (a) célula BIA,  $v = 100$  mL; (b) micro motor para agitação; (c) micropipeta eletrônica; (d) computador portátil; (e) mini-potenciostato portátil.

*Fonte: Tormin, et al.; 2014 [95].*

As soluções (padrões e amostras) foram injetadas na célula BIA usando uma micropipeta eletrônica motorizada (Eppendorf Multipette<sup>®</sup>) alimentada por bateria (Figura 9c), com uma distância constante ( $\sim 2$  mm) entre o SPEs e a ponteira da micropipeta (Combitips<sup>®</sup> Multipette<sup>®</sup>). A ponteira utilizada em forma de seringa, possui um volume máximo de 200  $\mu$ L e permite injeções com volumes reprodutíveis de 1 a 200  $\mu$ L, com 10 diferentes velocidades de injeção (de 4,8 a 53,2  $\mu$ L  $s^{-1}$ ).

Para a determinação de Pb nos combustíveis de aviação, usou-se um banho ultrassônico marca Ultra Cleaner, modelo 1640A, com capacidade de 3,8 L, 40 kHz de frequência e 120 W de potência (São Paulo-SP) e frascos de polietileno com volume interno de 15 mL para realizar as digestões assistidas por ultrassom. As amostras calcinadas (à 520  $^{\circ}$ C

$\pm 10$ ) foram tratadas em forno mufla, marca Quimis, modelo Q318M. Um espectrômetro de absorção atômica com chama, da marca Varian, modelo SpectrAA 220 FS, e a respectiva lâmpada de cátodo oco foi utilizado para a determinação do chumbo nas amostras de gasolina de aviação tratadas por ultrassom e calcinação afim de comparar com os resultados com as medidas eletroanalíticas.

Para estudos comparativos do antioxidante 2,6-DTBF nas amostras de QAV, utilizou-se um cromatógrafo em fase gasosa da marca Shimadzu, modelo GC-2014, equipado com uma coluna capilar (HP5) composta por 5% de difenilo e 95% de dimetilpolisiloxano, com 30 m de comprimento x 0,32 mm de diâmetro e 0,25 mm de espessura do filme. Empregou-se também um cromatógrafo em fase líquida de alta eficiência da marca Shimadzu, modelo LC-10VP equipado com detector UV/Vis (SPD-10AV), coluna LC (100 Lichrospher C18, 250 x 4,6 mm, 5  $\mu$ m), forno de coluna (CTO-20A), desgaseificador (DGU-20A5), auto-amostrador e bomba (LC-10AD VP), para a análise comparativa do antioxidante em amostras de biodiesel.

### 3.3. MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas na presença de oxigênio dissolvido e a temperatura ambiente.

#### 3.3.1. Análise em célula convencional

As experiências iniciais para a determinação em célula convencional (sistema em batelada) dos metais Cu, Pb e Hg em bioetanol foram realizadas em soluções hidroetanólicas com a adição de HCl como eletrólito suporte afim de avaliar os 2 diferentes tipos de SPGEs. Subsequentemente, a percentagem de etanol e a concentração de HCl na mistura foram variados, de modo a obter o melhor sinal. A composição do eletrólito otimizada consistiu em uma solução hidroetanólica 25% (v/v) contendo 0,05 mol L<sup>-1</sup> de HCl. As amostras de bioetanol combustível foram analisadas depois de uma diluição de 4 vezes em solução aquosa de 0,2 mol L<sup>-1</sup> de HCl de modo a resultar na mesma composição do eletrólito otimizado (considerando-se que as amostras de bioetanol combustível encontram-se perto de 100% v/v de etanol). A SWASV foi usada para determinação simultânea de chumbo, cobre e mercúrio

em bioetanol combustível. O método de adição padrão foi utilizado para a quantificação dos metais. Em todas as análises realizadas foi necessário realizar uma etapa de condicionamento (limpeza) aplicando um potencial de 0,7 V por um tempo de 60 s, a fim de estabelecer novamente a linha de base do eletrodo (resposta similar ao branco analítico) para uma nova medida voltamétrica.

### **3.3.2. Análise por Voltametria de Redissolução Anódica por Onda Quadrada associada à análise por Injeção em Batelada (BIA-SWASV)**

A BIA-SWASV foi empregada para determinação de Pb nos digeridos das amostras de combustíveis de aviação. Alíquotas de 200  $\mu\text{L}$  dos digeridos (obtidos por digestão assistida por ultrassom ou calcinação) foram diluídas por um fator de 10 vezes em água desionizada e depois injetadas pela micropipeta no sistema BIA durante a etapa de deposição (velocidade de injeção =  $4,8 \mu\text{L s}^{-1}$ ). Os métodos de adição de padrão e de curva de calibração externa foram comparados para a determinação de chumbo em todas as amostras. A solução do eletrólito ( $\sim 100 \text{ mL}$ ) foi substituída após 60 injeções (de amostra ou padrões) afim de não afetar o sinal de redissolução do metal. Os métodos de adição padrão e curva de calibração foram utilizados para a quantificação dos metais.

### **3.3.3. Análise por BIA-Amperométrico**

Soluções padrão do antioxidante 2,6-DTBF usadas para construção das curvas analíticas de calibração foram preparadas em solução 99% (v/v) de etanol contendo  $\text{HClO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (concentração otimizada do eletrólito suporte). As amostras de QAV e biodiesel foram analisadas depois de uma diluição de 10 a 20 vezes no eletrólito antes da injeção pela micropipeta eletrônica. O mesmo eletrólito foi adicionado à célula BIA (volume  $\sim 100 \text{ mL}$ ). A solução do eletrólito foi substituída após 240 injeções. O método da curva de calibração externa foi utilizado para a quantificação de 2,6-DTBF em todas as amostras.

### 3.4. PROCEDIMENTOS DE PREPARO DE AMOSTRA

Na determinação dos metais Pb, Cu e Hg em bioetanol e do antioxidante 2,6-DTBF em QAV e biodiesel, as amostras foram diluídas no eletrólito otimizado antes da análise. Já nas determinações de chumbo em combustíveis de aviação (gasolina, querosene e bioquerosene) utilizaram-se dois procedimentos de digestão das amostras, a calcinação em forno mufla e a digestão ácida assistida em ultrassom (método alternativo). Os dois procedimentos estão descritos a seguir.

#### 3.4.1. Digestão assistida por ultrassom

Uma mistura oxidante composta por HCl 37% (m/m) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% (m/v) na proporção 1:1 (v/v) foi utilizada para tratar as amostras de combustível e biocombustível de aviação com base em protocolos anteriormente desenvolvidos para óleos lubrificantes [53, 96] e biodiesel [20]. Alíquotas de 100 µL (cerca de 74 mg de querosene, 63 mg de gasolina e 81 mg de bioquerosene) das amostras do combustível de aviação foram tratados com 2,0 mL da mistura oxidante, seguido por sonicação durante 30 minutos no banho de ultrassom. O procedimento permitiu o tratamento de dezoito frascos simultaneamente no banho. Os digeridos obtidos foram avolumados quantitativamente, no próprio frasco de digestão, para 10 mL com água desionizada.

#### 3.4.2. Calcinação

Este procedimento (utilizado para a determinação de Cd e Zn por potenciometria de redissolução em óleos de oliva) foi adaptado da literatura [97]. Massas da amostra de aproximadamente 10,0 g foram pesadas em cadinhos de platina e posteriormente aquecidos em uma chapa elétrica com aumento gradual da temperatura até que a amostra fosse completamente evaporada. O material foi, em seguida, lentamente incinerado em forno mufla com elevação da temperatura para  $520 \pm 10$  °C, a qual foi mantida até o desaparecimento de qualquer vestígio da matriz (~ 4 horas). Depois disso, o cadinho foi arrefecido à temperatura ambiente (~30 min) em dessecador. Adicionaram-se algumas gotas de HNO<sub>3</sub> concentrado e o

cadinho foi novamente levado para a mufla e mantido à mesma temperatura ( $520 \pm 10^\circ \text{C}$ ) durante 1 h. Após esse tempo, o cadinho foi então arrefecido novamente até à temperatura ambiente e lavado com  $\text{HCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , e a solução transferida quantitativamente para um balão volumétrico de 10 mL.

### **3.4.3. Fortificação das amostras**

Além dos métodos comparativos, a avaliação das exatidões dos métodos propostos foram verificadas através de ensaios adição e recuperação.

Na determinação de Pb, Cu e Hg em bioetanol combustível as amostras foram fortificadas (dopadas) com soluções aquosas (acidificadas com  $\text{HNO}_3$  1% v/v) preparadas a partir da diluição adequada das soluções padrões comerciais dos metais  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ .

Na quantificação de Pb em combustíveis de aviação as amostras foram dopadas por diluição adequada de uma solução  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  do metal preparada a partir do sal acetato de chumbo em n-propanol. O n-propanol foi escolhido pelo fato de solubilizar bem o sal orgânico e possuir boa miscibilidade com as matrizes das amostras.

Na determinação do 2,6-DTBF as amostras de QAV e biodiesel foram fortificadas por diluição adequada a partir de uma solução do antioxidante preparada no dia, por dissolução de uma certa massa do padrão em etanol P.A.

## **3.5. MÉTODOS COMPARATIVOS**

Os métodos comparativos utilizados foram a espectrometria de absorção atômica com chama para a determinação de chumbo na gasolina de aviação e as técnicas de CG e HPLC, para determinação do antioxidante 2,6-DTBF, em querosene de aviação e biodiesel, respectivamente.

### **3.5.1. Espectrometria de Absorção Atômica com Chama**

A espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) foi utilizada como método comparativo a determinação de Pb na gasolina de aviação. Os parâmetros instrumentais para a



determinação de Pb por FAAS foram: comprimento de onda de 228,8 nm, largura da fenda de 0,5 nm, corrente da lâmpada igual a 3 mA, altura de observação de 7 mm, taxa de fluxo de ar 10 L min<sup>-1</sup>, taxa de fluxo de acetileno 2 L min<sup>-1</sup>, tempo de leitura de 1 s e curva de calibração na faixa de 100 a 400 µg L<sup>-1</sup>. Os digeridos das amostras foram diluídos na proporção adequada antes da injeção no espectrômetro.

### **3.5.2. Cromatografia Gasosa**

A análise comparativa por CG seguiu método adaptado da literatura [98] para determinação do antioxidante 2,6-DTBF em amostras de QAV. O volume de injeção foi de 1 µL (split 1:100), com a temperatura do injetor à 250 °C e o forno com o seguinte programa de temperatura: 45 °C durante 1 min; 10 °C min<sup>-1</sup> até 260 °C; 260 °C durante 1 min; 40 °C min<sup>-1</sup> até 280 °C e 280 °C durante 2 min. O detector de ionização por chama foi mantido à 290 °C. A separação ocorreu com uma taxa de fluxo de gás transportador (He) a 1,23 mL min<sup>-1</sup>. A curva de calibração obtida ficou na faixa de 25 a 1000 mg L<sup>-1</sup>. As amostras foram diluídas por um fator de 4 vezes em acetato de etila pouco antes das injeções.

### **3.5.3. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência**

A análise por HPLC, adaptada da literatura [99], foi empregada como método comparativo na determinação do antioxidante 2,6-DTBF em amostras de biodiesel. A fase móvel consistiu em 75:25 (v/v) metanol:água com 1% (v/v) de HClO<sub>4</sub> na fase aquosa, taxa de fluxo de 1,0 mL min<sup>-1</sup> e volume injeção de 20 µL, com comprimento de onda do detector fixado em 275 nm. A curva analítica de calibração foi obtida no intervalo de 1,25 a 25,0 mg L<sup>-1</sup>. As amostras foram diluídas na fase móvel imediatamente antes das injeções (fator de diluição de 20 a 30 vezes).

# CAPÍTULO IV

# RESULTADOS E

# DISCUSSÃO

#### 4.1. DETERMINAÇÃO DE Pb, Cu e Hg EM BIOETANOL COMBUSTÍVEL



**Figura 10.** Ilustração gráfica do trabalho desenvolvido para determinação voltamétrica direta dos metais Pb, Cu e Hg em bioetanol combustível utilizando SPGE-BT.

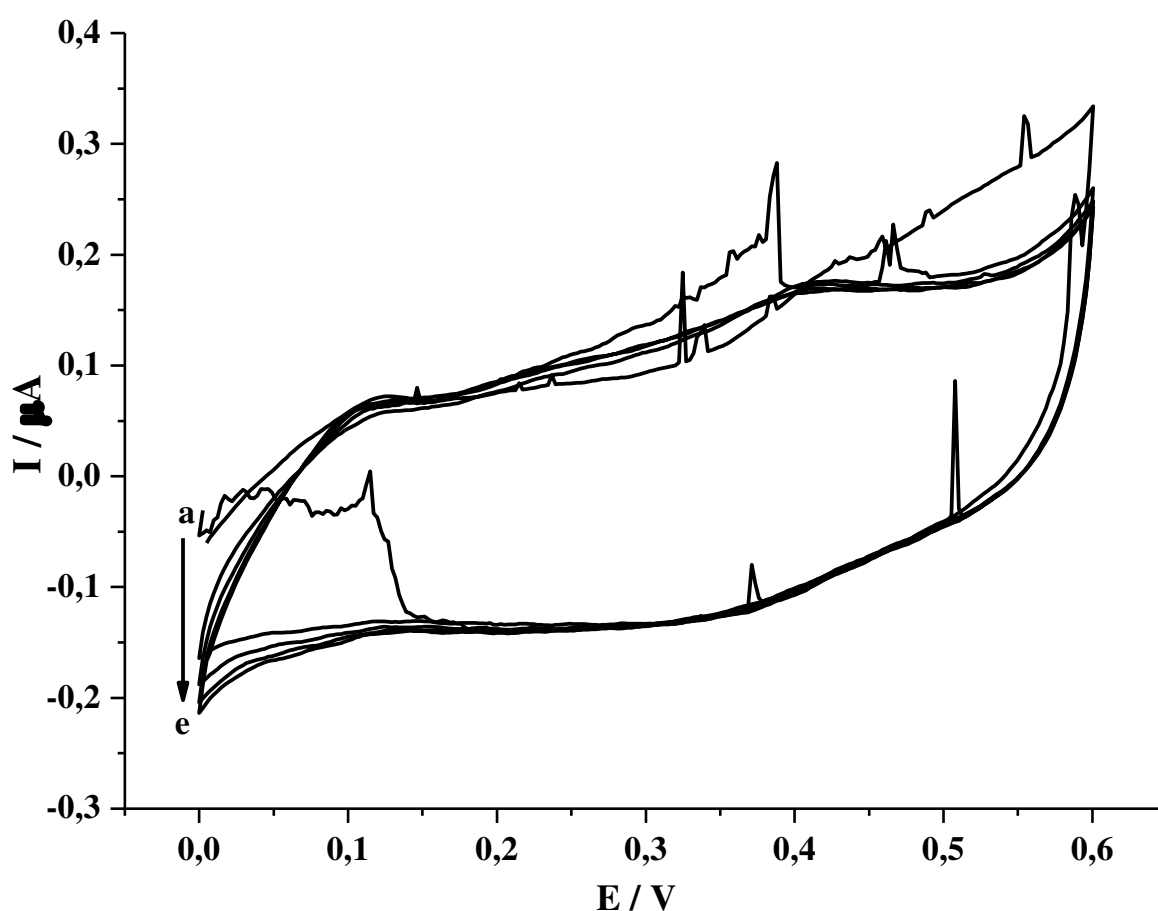
O uso de SPEs tem sido recentemente relatado na literatura para determinação de metais em nível de traços em diferentes amostras. Usando a técnica de DPASV e um SPCE modificado com monocamadas automontadas de nanopartículas de ouro (AuNPs) foi possível determinar Al em amostras de água de torneira e chás [100]. Um SPCE recoberto com filme de Bi formado *in-situ* foi usado na quantificação simultânea Cd, Pb e Cu empregando DPASV [101], Ni foi determinado por AdSV empregando dimetilglioxima e SPCE também recoberto com filme de Bi, no entanto formado *ex-situ* [102], e para o Hg empregou-se SWASV associada a um SPCE modificado com ouro [103], todos aplicados a análise de amostras de águas subterrâneas. O Hg também foi determinado por SWASV, em água de rio empregando um SPCE modificado com nanocompósito constituído de nanopartículas de ouro e carbono “black” [104] e em urina usando SPCE modificado com AuNPs [105]. Filme de Sb formado *ex-situ* em diferentes substratos de carbono (convencional, nanotubos e nanofibras) foi avaliados para a determinação simultânea Cd e Pb por DPASV em água de estuário [106]. Um SPCE modificado com 3-amino-5-mercaptop-1,2,4-triazol automontado sobre nanopartículas de prata foi empregado na determinação potenciométrica de La em águas de rio, torneira, subterrânea e de torre de resfriamento [107]. Usando voltametria adsorbtiva foi possível determinar Th em SPE-MWCNT modificado com oxina [108] e SPE-AuNPs

modificado com quitosana foi usado para quantificação de Cr por DPASV [109] ambos em amostras de efluentes. A DPASV foi aplicada para detecção simultânea de Cd e Pb em solos empregando SPCE modificado com Nafion e filme de Bi [110] e Zn foi determinado em água mineral e material calcinado utilizando um SPCE modificado com óxido de Bi [111]. A técnica de LSASV associada SPCE-AuNPs foi usada na determinação de Cr [112] e Pb [113] em amostras de água da torneira e do mar. Chumbo foi também determinado em amostra de molho de soja empregando DPASV e SPCE modificado com grafeno [114]. Mesmo sendo incomum a determinação de elementos com Al, La e Th por técnicas eletroquímicas, foi possível a determinação desses elementos empregando eletrodos modificados para tais fins. No entanto, são escassas as aplicações de SPE que envolvem a análise em solventes orgânicos miscíveis em água, tais como álcoois de cadeia curta [115]. Tal fato foi o principal motivador para o desenvolvimento de um método em que se pudesse determinar metais em bioetanol combustível sem a necessidade de preparo da amostra [29].

#### 4.1.1. Otimização do método

Os primeiros estudos foram realizados usando uma solução etanol-água (a qual denominaremos de hidroetanólica) na proporção 50% v/v em HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, a fim de investigar qual o SPGE mais adequado para a determinação dos três metais (Pb, Cu, e Hg) em amostras de bioetanol combustível. O eletrólito suporte a ser utilizado depende da natureza do substrato empregado como eletrodo, bem como do analito a ser investigado. A escolha do HCl como eletrólito de suporte foi baseado em trabalhos anteriores, os quais já demonstraram que o uso desse ácido gera um acréscimo do sinal de corrente na determinação dos metais Pb, Cu [29] e Hg [116], em eletrodos de ouro, devido à presença dos íons cloreto que formam complexos com esses metais no eletrólito aquoso e também em soluções hidroetanólicas [29, 117]. Conforme relatado por Richter (2004), não se tem uma explicação definitiva para justificar a melhora do sinal analítico para esses metais em eletrodos de ouro na presença de íons cloreto. Porém, provavelmente estes têm um papel importante junto aos processos de deposição e/ou redissolução dos metais. O eletrólito contendo cloreto, inicialmente, não seria favorável devido à complexação com ouro, o que favoreceria sua oxidação em potenciais menos positivos que os alcançados em presença de outros eletrólitos (ex.: sulfato e nitrato).

No entanto, a presença de íons cloreto se mostrou de grande importância na etapa de pré-tratamento por favorecer o processo de limpeza [118]. Eletrodos impressos de ouro fabricados com alta e baixa temperatura de cura da tinta, SPGE-AT e SPGE-BT, respectivamente, foram investigados sob as mesmas condições de eletrólito e procedimento de pré-tratamento (ativação). Em ambos os SPGEs foi necessário a ativação do eletrodo no eletrólito HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> tal como descrito na parte experimental (item 3.2) a fim de reduzir o ruído da corrente de fundo e produzir picos de redissolução voltamétricos mais nítidos para os metais. A Figura 11 mostra os voltamogramas cíclicos registrados para ativação de um SPGE-BT. Conforme observado, os primeiros voltamogramas cíclicos de ambos os SPGEs em HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> apresentaram respostas ruidosas e, ao longo dos novos ciclos, a resposta da corrente foi tornando-se menos ruidosa.



**Figura 11.** Voltamogramas cíclicos para ativação do SPGE-BT em HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

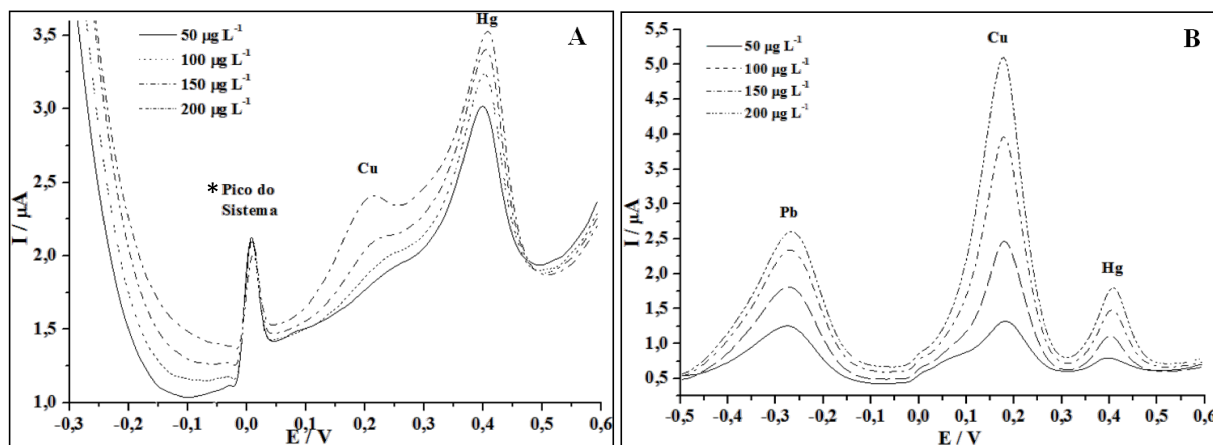
Velocidade de varredura = 50 mV s<sup>-1</sup>. Ordem de varredura de a → e.

O uso de SPGEs com camada isolante resistente a solvente orgânico foi essencial para a realização de determinações voltamétricas em soluções hidroetanólicas. Após a otimização da solução hidroetanólica em 25% (v/v), contendo HCl, foram realizadas em média 15 análises consecutivas com um mesmo SPGE. Considerando que cada medida levou aproximadamente 5,7 min, o tempo de vida de cada SPGEs foi de 85 min.

Eletrodos impressos comuns (sem camada isolante resistente a solvente orgânico, da mesma empresa) foram testados em meio hidroetanólico (25% v/v) e não foram obtidos resultados satisfatórios devido à dissolução contínua da camada isolante.

A utilização de eletrodos de trabalho de ouro em análise de redissolução tem certa limitação devido ao baixo sobrepotencial para os íons  $H^+$ , ou seja, a geração de hidrogênio gasoso ( $H_2$ ) na superfície do ouro ocorre em potenciais menos negativos, quando comparados com a superfície de mercúrio ou bismuto e, isto geralmente limita a deposição de alguns metais. Porém, já foi demonstrado que se pode estender à região catódica útil aumentando o pH do meio, para assim diminuir o efeito de sobretensão do hidrogênio em eletrodo de ouro [66].

A janela de potencial para os SPGE-AT e BT foi então investigada em solução hidroetanólica 25% v/v contendo  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de HCl. Os SPGE-AT forneceram uma estreita janela na região de potencial negativo, limitando-se até -0,3 V (Figura 12A). Tal fato pode ser relacionado com a maior atividade eletroquímica da superfície de ouro do SPGE-AT para a redução de hidrogênio, em comparação ao SPGE-BT. Essa janela de potencial limitada do SPGE-AT não permitiu a determinação sensível de Pb (potencial de deposição de -0,5 V) e houve perda de sensibilidade para o cobre (potencial de deposição em 0,0 V) quando comparado com SPGE-BT. No entanto, o SPGE-AT apresentou resultados promissores para a determinação de Hg (potencial de deposição em +0,3 V) em soluções hidroetanólicas. Por outro lado, o SPGE-BT apresentou uma janela mais ampla na região de potencial negativo, indo até -0,5 V (Figura 12B), o que permitiu a detecção simultânea de Pb, Cu e Hg em baixas concentrações. Portanto, este tipo de SPGE de baixa temperatura de cura foi selecionado para prosseguirmos os estudos.



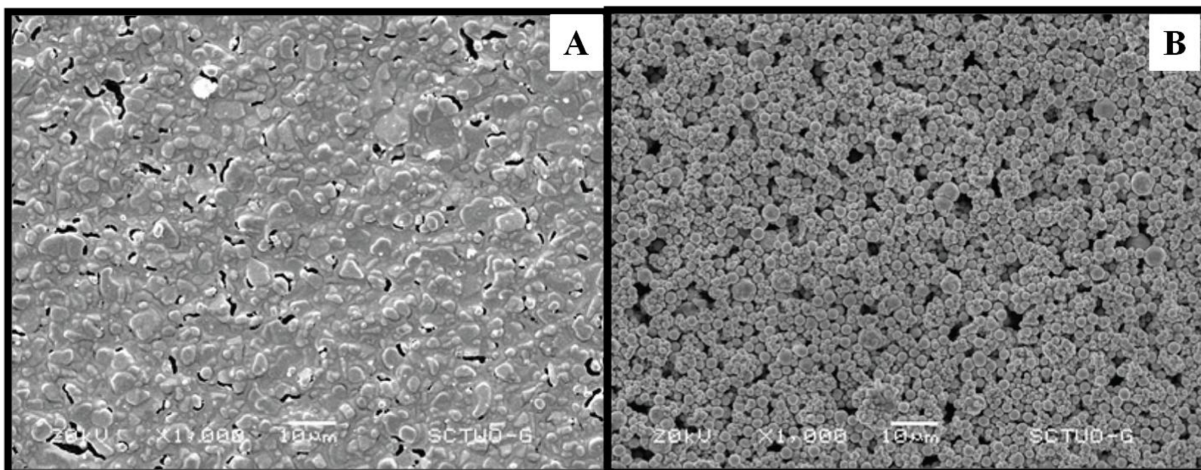
**Figura 12.** Registros de SWASV para os metais nas janelas de potencial (A) SPGE-AT e (B) SPGE-BT.

Condições:  $t_{\text{deposição}}$ : 60 s,  $E_{\text{condicionamento}}$ : +0,6 V por 60 s, velocidade de agitação de 1500 rpm; degrau de potencial 4 mV; amplitude 28 mV; frequência 15 Hz,  $E_{\text{dep}}$ : (A) -0,5V e (B) -0,3 V.

*\*Mais informações sobre o pico do sistema ver anexo I.*

A área eletroquímica ativa de ambos os SPGEs foi calculada usando a equação Randles-Sevcik para um processo eletroquímico reversível (ferricianeto/ferrocianeto) controlado por difusão das espécies ao eletrodo. As áreas eletroquímicas ativas médias ( $n = 3$ ) para o SPGE-BT e SPGE-AT foram de 0,084 e 0,067  $\text{cm}^2$ , respectivamente, sendo a área geométrica do eletrodo de trabalho de 0,126  $\text{cm}^2$ . Portanto, as áreas eletroativas do SPGE-BT e SPGE-AT correspondem a 67 e 53% da superfície geométrica, respectivamente. O fato da área eletroativa ser menor que área geométrica indica que há um bloqueio parcial da área do eletrodo de trabalho em ambos os SPGEs que pode ser atribuído à contaminação com resíduo de composto orgânico da tinta isolante ou devido ao próprio aglutinante utilizado. A maior área eletroquímica verificada para o SPGE-BT corrobora com o seu valor de rugosidade mais elevado 2,10  $\mu\text{m}$  quando comparado com o SPGE-AT que possui 0,70  $\mu\text{m}$ . A Figura 13 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfícies dos eletrodos SPGE-AT (A) e BT (B). É possível notar que há uma notória diferença entre elas em relação a homeidade e formato das partículas na superfície do eletrodo de trabalho.





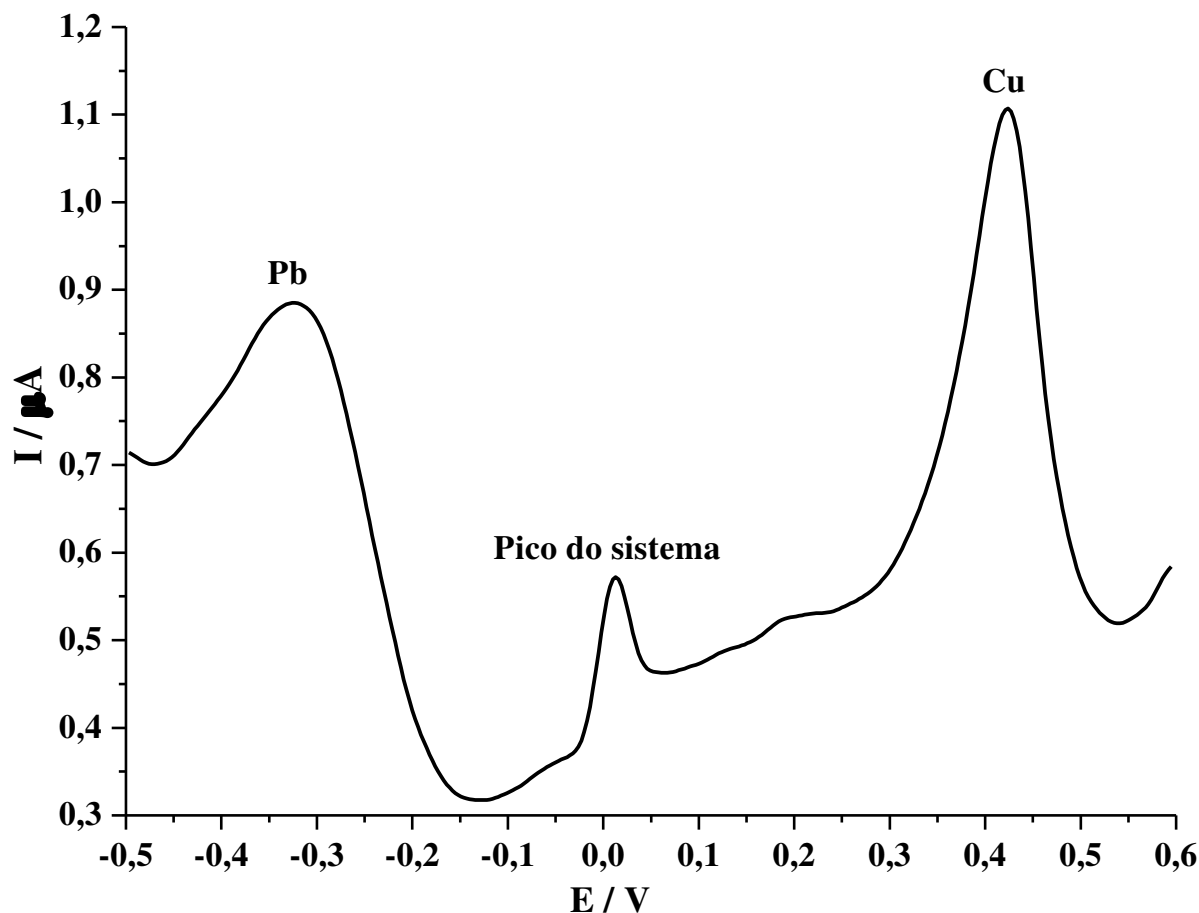
**Figura 13.** Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para os SPGE (A) AT e (B) BT.

Fonte: [http://www.dropsens.com/pdfs\\_productos/new\\_brochures/gold\\_electrodes.pdf](http://www.dropsens.com/pdfs_productos/new_brochures/gold_electrodes.pdf)

A composição do eletrólito suporte (concentração de etanol e HCl na solução hidroetanólica) foi investigada. O eletrólito tem ampla função em processos de eletrodo (não considerando ultramicroeletrodos) e, a princípio, deve apresentar como propriedades, alta solubilidade, alto grau de ionização, estabilidade química e eletroquímica. Com relação às suas aplicações, verifica-se que são bastante amplas: mantém os coeficientes de atividade praticamente constantes, o número de transporte da espécie eletroativa praticamente igual a zero, diminui a espessura da dupla camada elétrica, mantém a viscosidade, o coeficiente de difusão e o número médio de ligantes (no caso de ser o ânion um complexante) constantes, além de incrementar a condutividade em meios de solventes polares, tanto orgânicos quanto inorgânicos. A sua presença, por exemplo, modifica as propriedades das soluções e das interfaces eletródicas, causando efeitos na termodinâmica e na cinética tanto de processos de transferência de carga quanto de adsorção na superfície do eletrodo [119].

Para a concentração de HCl, quatro valores foram estudados (0,025, 0,05, 0,075 e 0,10 mol L<sup>-1</sup>) e três razões volumétricas para o etanol foram avaliadas (25, 50 e 75% v/v), resultando em doze combinações experimentais. Os resultados indicaram que, abaixo de 75% (v/v) de etanol, o pico de redissolução do Cu foi deslocado para a região positiva de potencial em cerca de 0,2 V quando comparado com a solução hidroetanólica contendo 25% (v/v). (Figura 14). O pico de redissolução do Cu em aproximadamente 0,4 V em solução contendo 75% v/v de etanol, já foi observado em trabalhos anteriores [117] mesmo utilizando eletrodo de referência convencional (Ag/AgCl).





**Figura 14.** Registro de SWASV para os metais na proporção de 75% v/v de etanol em HCl 0,05 mol L<sup>-1</sup> empregando SPGE-BT.

Condições:  $t_{\text{deposição}}$ : 60 s,  $E_{\text{condicionamento}}$ : +0,7 V por 60 s, velocidade de agitação de 1500 rpm; degrau de potencial 4 mV; amplitude 28 mV; frequência 15 Hz, solução contendo 50  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Pb, Cu e Hg.

Já para o Hg, na composição de 75% (v/v), nenhum pico de redissolução foi verificado após a adição da solução do metal dentro da janela estudada (Figura 14). Isso evidencia que o pico de redissolução do Hg também se desloca para potenciais mais positivos (de 0,4 V a 25% para 0,5 V a 50% v/v na solução hidroetanólica) de tal maneira que o metal se redissolve em potenciais fora da janela de potencial estudada. Com base neste resultado, a composição de 75% (v/v) da solução hidroetanólica foi descartada. O deslocamento do potencial de redissolução dos íons Cu na superfície de ouro em solução hidroetanólica já foi relatado anteriormente [29, 117]. Para esse metal, teores mais elevados de etanol na solução hidroetanólica produzem mudanças mais intensas no potencial de redissolução do pico para regiões mais positivas [29]. Além disso, o elevado conteúdo de etanol (50 e 75% v/v) no

eletrólito afetou a resposta analítica dos três metais, sendo as melhores respostas obtidas em solução hidroetanólica 25% (v/v).

É difícil a interpretação para deslocamentos de pico, pois, vários processos como variação da cinética na superfície do eletrodo, protonação/desprotonação (influenciado pelo pH do meio), complexação, variação da constante dielétrica, dentre outros. No entanto, o potencial do SPGE é governado pelo eletrodo de pseudo-referência. Logo, vale lembrar que esses eletrodos não fornecem um potencial constante, ou seja, o potencial de referência é desconhecido, e é dependente da composição da solução de amostra [120]. Portanto, tais deslocamentos podem ter ocorrido pelo fato de o eletrodo de referência utilizado ser um pseudo-referência em contato direto com a amostra, assim, à composição da amostra (variação do percentual de etanol), pode influenciar o potencial do pseudo-referência, gerando os deslocamentos de picos observados [14].

Concentrações de HCl mais elevadas (0,075 e 0,10 mol L<sup>-1</sup>) também foram um ponto crítico. O cloreto em altas concentrações afetou a faixa linear para a determinação de chumbo, fato este que já foi relatado anteriormente e pode estar relacionado com a antecipação do potencial de oxidação do ouro na etapa de condicionamento (limpeza) [118]. Já na composição de 0,025 mol L<sup>-1</sup> verificou-se uma menor sensibilidade quando comparada com a solução contendo 0,050 mol L<sup>-1</sup>. Portanto, verificou-se que a composição do eletrólito que resultou em uma maior sensibilidade e numa maior faixa linear de resposta para os três metais a serem determinados foi a solução hidroetanólica com 25% (v/v) de etanol contendo uma concentração final de 0,05 mol L<sup>-1</sup> de HCl.

Em seguida foram avaliados os parâmetros da SWV: frequência, amplitude e degrau de potencial. Estes parâmetros controlam a forma em que irá ocorrer o processo faradaico na superfície do eletrodo, e tais mudanças são notadas nas características do sinal analítico obtido principalmente em relação a sensibilidade e a resolução [121].

Para isso, usou-se um experimento de otimização multifatorial empregando um planejamento experimental 2<sup>3</sup> com ponto central, ou seja, três variáveis com dois níveis de estudo cada (mínimo e máximo). O uso do planejamento fatorial permite executar experimentos de forma mais rápida e com confiabilidade [122]. As variáveis, também chamadas de fatores, são geralmente estudadas em dois diferentes níveis, sendo um maior (nível máximo = +1) e um menor (nível mínimo = -1). O planejamento é então executado para

todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores entre as variáveis, sendo que cada combinação é um ensaio experimental. Os pontos centrais (nível = 0) são necessários para estimar o erro experimental e avaliar a autenticidade dos ensaios. Após a execução dos ensaios, a resposta (intensidade de corrente) junto com a matriz de planejamento é tratada e obtêm-se os efeitos, os quais são classificados em principais e de interação. Os efeitos principais revelam se a variável estudada é significativa ou não dentro do intervalo estudado e, se o valor do efeito for positivo então a medida que se aumenta o incremento da variável melhor será a resposta obtida e vice-versa. Já os efeitos de interação indicam se a variação do nível de uma variável interfere na outra. Quando há este tipo de efeito não é possível analisar os efeitos principais de cada variável separadamente [122, 123]. Efeitos de interação positivos são ditos efeitos sinérgicos, já efeitos de interação negativos são ditos efeitos antagônicos. Para facilitar a interpretação desses efeitos é conveniente a utilização de software como o STATISTICA 7.0<sup>®</sup>, utilizado nesse trabalho.

As variáveis estudadas foram frequência, degrau de potencial e amplitude de potencial, nos respectivos níveis mínimo e máximo de 10 e 20 Hz, 2 e 6 mV e 18 e 38 mV, mantendo a concentração dos três metais em 100 µg L<sup>-1</sup>. Os níveis definidos para as variáveis em questão foram escolhidos com base em condições já otimizadas e selecionadas em trabalhos anteriores [90-93]. Para a construção da matriz de planejamento dos experimentos (Tabela 2) foi necessário a conversão dos valores de máximo e mínimo de cada variável para os níveis de +1 e -1. Isto é dito escalonamento, o qual é realizado através das equações de escalonamento que possuem a seguinte fórmula geral [122, 123]:

$$X' = \frac{X_i - \bar{X}}{\Delta X / 2}$$

Onde:  $X'$  = é o valor escalonado da variável

$X_i$  = é o valor real da variável

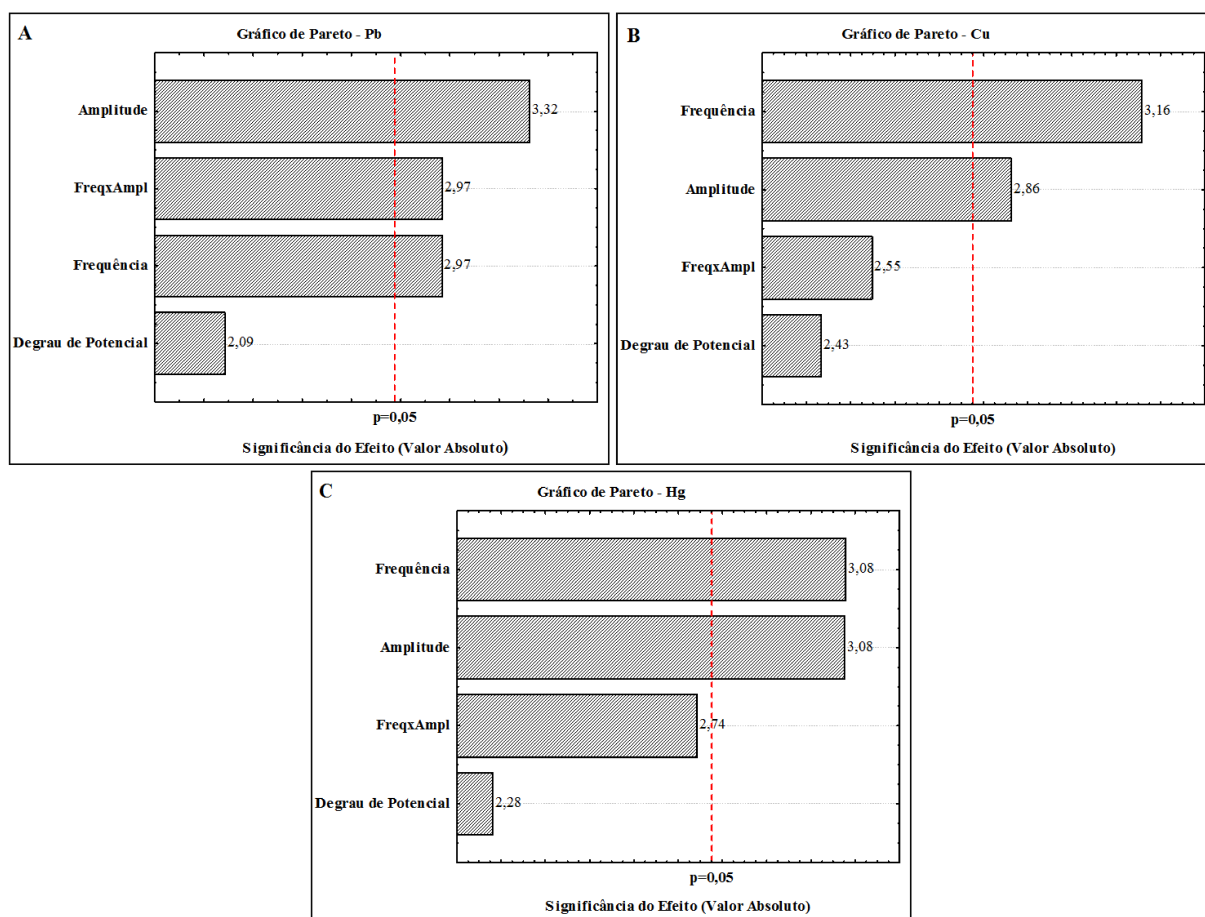
$\bar{X}$  = é a média dos valores reais de máximo e mínimo da variável

$\Delta X$  = é a diferença dos valores reais de máximo e mínimo da variável

**Tabela 2.** Fatores e níveis utilizados nos experimentos de planejamento fatorial  $2^3$  para otimizar as variáveis da voltametria de onda quadrada: frequência, degrau de potencial e amplitude.

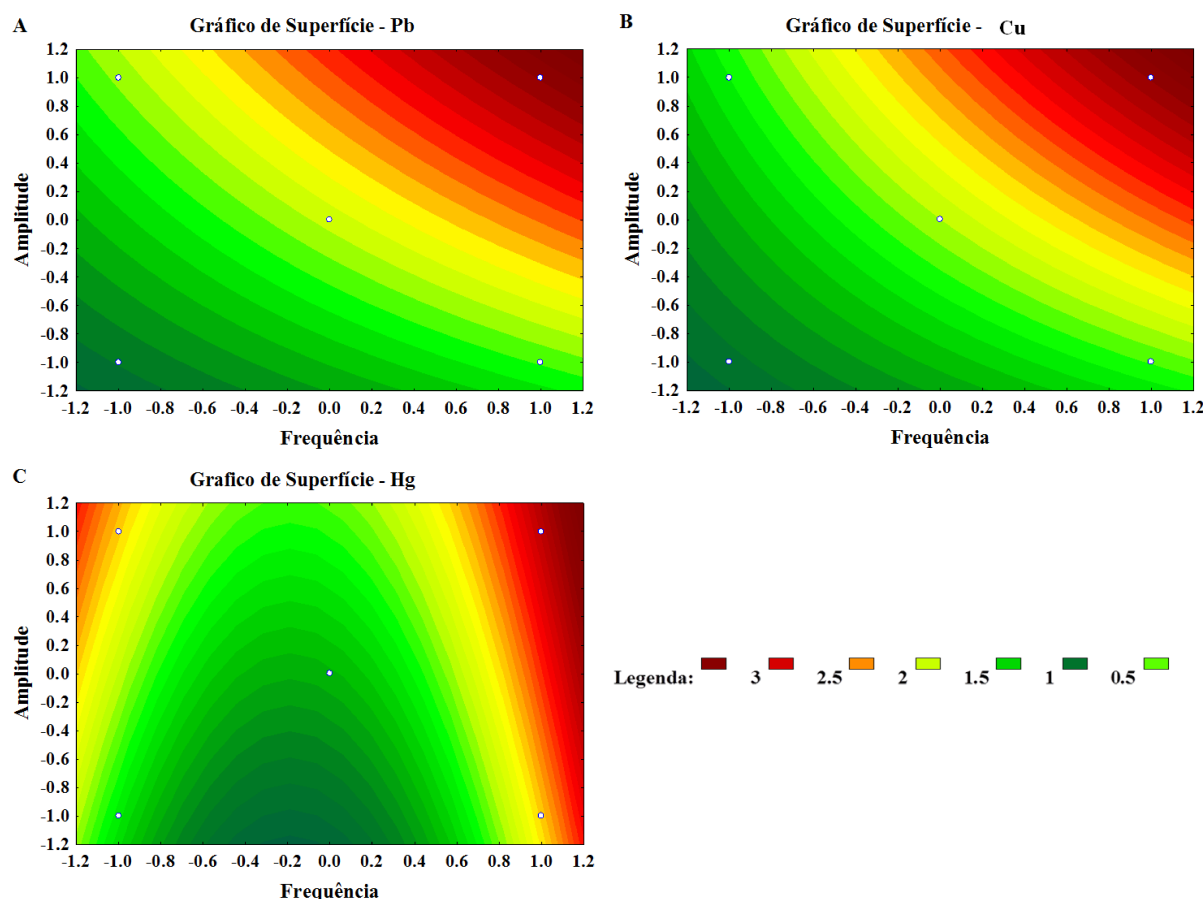
Experimento	Valor escalonado			Valor real		
				Frequência (Hz)	Degrau de Potencial (mv)	Amplitude (mV)
A	-1	-1	-1	10	2	18
B	+1	-1	-1	20	2	18
C	-1	+1	-1	10	6	18
D	+1	+1	-1	20	6	18
E	-1	-1	+1	10	2	38
F	+1	-1	+1	20	2	38
G	-1	+1	+1	10	6	38
H	+1	+1	+1	20	6	38
I	0	0	0	15	4	28
J	0	0	0	15	4	28
L	0	0	0	15	4	28

De posse dos dados experimentais (valores de corrente de cada variável em função dos níveis de escalonamento) foram gerados os gráficos de Pareto (Figura 15), onde observa-se que houve, para o chumbo, um efeito de interação sinérgico entre as variáveis frequência e amplitude e que as variáveis frequência e amplitude apresentaram valores de efeito principal significativos ( $p > 5\%$ ). Concluiu-se também que nas condições estudadas o degrau de potencial (*step*) não teve influência significativa, dentro do intervalo de confiança de 95%, na corrente de redissolução para os três metais avaliados ( $p < 5\%$ ). Isto pode ter ocorrido pela estreita faixa estudada para essa variável. Portanto, o degrau de potencial foi mantido constante a 4 mV e construí-se gráficos de curvas de nível da superfície de resposta (Figura 16) usando os mesmos dados do experimento anterior (valores de corrente e os níveis escalonados de máximo e mínimo das variáveis frequência e amplitude) para os três metais, os quais permitem uma melhor interpretação visual dos resultados quando comparado com o Gráfico de Pareto.



**Figura 15.** Gráficos de Pareto para as variáveis, frequência, amplitude e degrau de potencial: (A) chumbo, (B) cobre e (C) mercúrio.

Condições: solução hidroetanólica 25% (v/v) com  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ , com  $t_{\text{deposição}}$ : 60 s,  $E_{\text{condicionamento}}$ : +0,7 V por 60 s, velocidade de agitação de 1500 rpm.

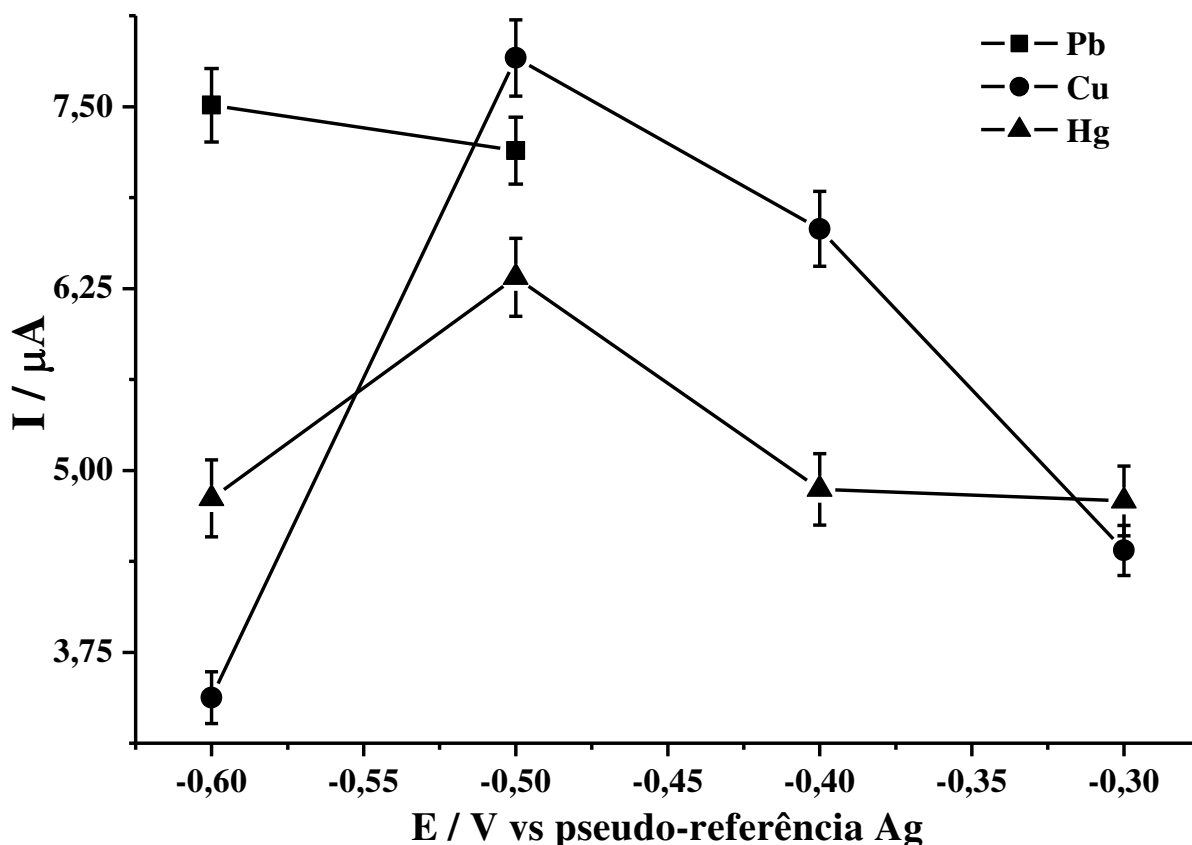


**Figura 16.** Curvas de nível das superfícies de resposta para as variáveis, amplitude e frequência: (A) chumbo, (B) cobre e (C) mercúrio.

Condições: solução hidroetanólica 25% (v/v) com  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ , com  $t_{\text{deposição}}$ : 60 s,  $E_{\text{condicionamento}}$ : +0,7 V por 60 s, velocidade de agitação de 1500 rpm.

Pela análise dos gráficos de curvas de nível da superfície de resposta, e relacionando com a legenda, verifica-se que os maiores valores de corrente para os três metais foram obtidos quando se usou uma frequência de 20 Hz e uma amplitude de 38 mV que são valores correspondentes aos níveis de máximo de ambas as variáveis (o que corrobora a interação sinérgica entre elas para o Pb). Como esses valores são extremos do planejamento, um experimento de ascessão ao máximo foi realizado, que é basicamente um estudo traçado de forma perpendicular as linhas de contorno da superfície de resposta partindo do ponto central do planejamento fatorial em direção à região de melhores respostas (30 Hz e 48 mV). No entanto, neste estudo nenhuma melhora foi obtida e então as condições de 20 Hz e 38 mV foram usadas nos experimentos seguintes.

O próximo parâmetro que foi estudado foi o potencial de deposição. A Figura 17 apresenta a resposta analítica obtida para avaliação desse parâmetro. Os estudos foram conduzidos utilizando um intervalo de potencial deposição entre -0,3 e -0,6 V.

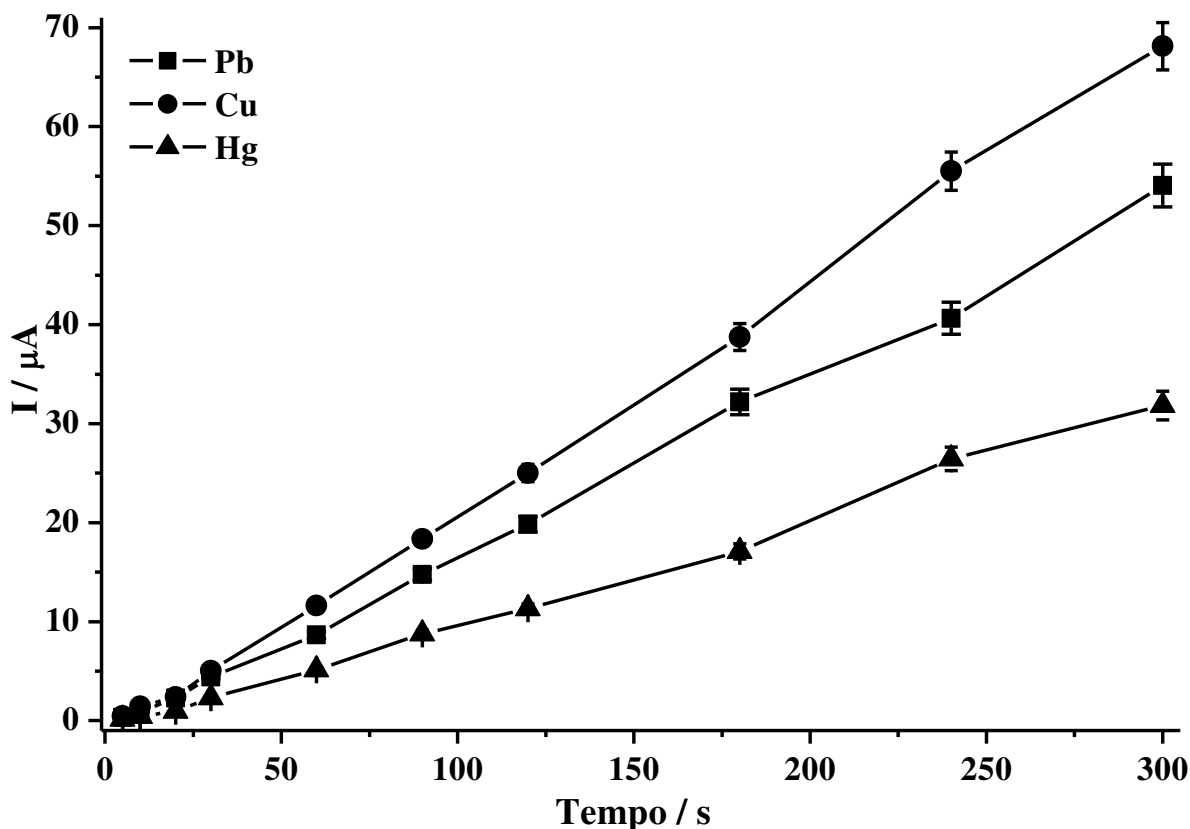


**Figura 17.** Efeito do sinal analítico em função do potencial de deposição para determinação de Pb, Cu e Hg empregando SPGE-BT e SWASV.

Condições: em solução hidroetanólica 25% (v/v) com 0,05 mol L<sup>-1</sup> de HCl contendo 50 μg L<sup>-1</sup> de Pb, Cu e Hg, com  $t_{\text{deposição}}$ : 60 s. Outras condições:  $E_{\text{condicionamento}}$ : +0,7 V por 60 s, velocidade de agitação de 1500 rpm; degrau de potencial 4 mV; amplitude 38 mV; frequência 20 Hz.

Os sinais de corrente para Cu e Hg diminuíram substancialmente em potenciais mais negativos provavelmente devido à evolução do gás hidrogênio. Nenhuma resposta foi verificada para o Pb em potenciais mais positivos que -0,5 V, possivelmente por tais potenciais não possuírem energia suficiente para realizar a deposição dos íons Pb na superfície do eletrodo de ouro sob as condições avaliadas. As melhores respostas analíticas considerando uma análise simultânea dos três metais foram obtidas no potencial de deposição de -0,5 V.

Para o tempo de deposição, os estudos foram realizados na faixa de 5 a 300 s (Figura 18). Um comportamento praticamente linear foi observado para os três metais ao longo do intervalo avaliado. Portanto, é possível afirmar que até o tempo de 300 s não houve saturação da superfície do eletrodo na concentração estudada ( $50 \mu\text{g L}^{-1}$ ) para os três metais.



**Figura 18.** Efeito do sinal analítico em função do tempo de deposição para determinação de Pb, Cu e Hg empregando SPGE-BT e SWASV.

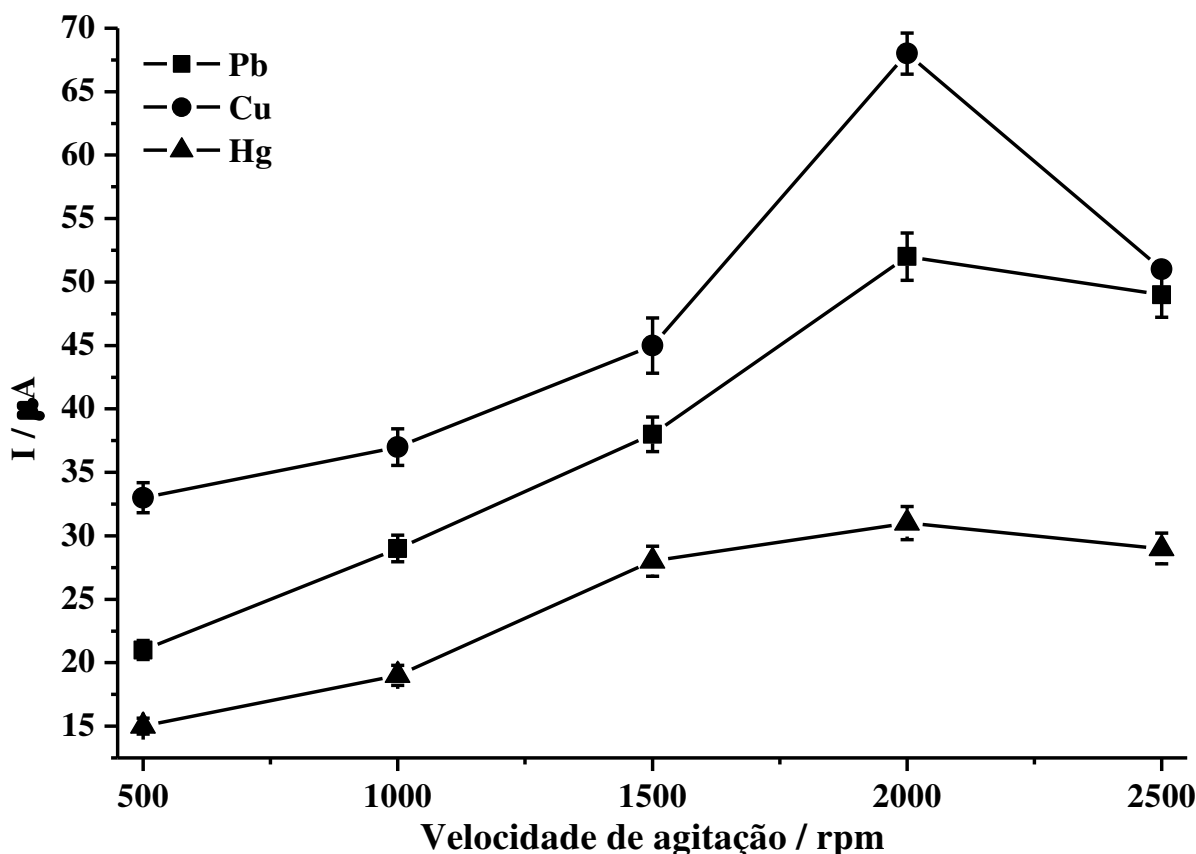
Condições: solução hidroetanólica 25% (v/v) com  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  de HCl contendo  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  de Pb, Cu e Hg, com  $E_{\text{deposição}}: -0,5 \text{ V}$ ,  $E_{\text{condicionamento}}: 0,7 \text{ V}$  por 60 s, velocidade de agitação: 1500 rpm; degrau de potencial 4 mV; amplitude 38 mV; frequência 20 Hz.

Para análises adicionais, preferiu-se selecionar um tempo de deposição de 240 s, a fim de se obter uma boa correlação entre o tempo de deposição e sensibilidade sem diminuir muito a frequência analítica do método proposto, que pode ser estimada em 12 medidas  $\text{hora}^{-1}$  nessas condições.

A etapa de pré-concentração é realizada com a solução sob agitação para que aumente o transporte de massa do analito (no caso Pb, Cu e Hg) da solução para o eletrodo de trabalho,



facilitando a interação do analito com a superfície do eletrodo, o que consequentemente maximiza a quantidade de material depositado (pré-concentrado). Essa maior quantidade de material depositado é devido a redução da espessura da camada de difusão obtida pelo aumento da velocidade de agitação (transporte dos íons por convecção) [124]. A agitação foi realizada através de um agitador magnético, e avaliada no intervalo de 500 e 2500 rpm. Os sinais de corrente de redissolução aumentaram de 500 até 2000 rpm, havendo um decréscimo para o valor de 2500 rpm, provavelmente devido a uma maior turbulência gerada pela agitação mais elevada. O valor de agitação zero (0 rpm) não foi avaliado visto que haveria grande perda de sensibilidade nessas condições. Assim, valor de 2000 rpm foi selecionado para outras medições com base na maior resposta analítica para os três metais (Figura 19).



**Figura 19.** Efeito do sinal analítico em função da velocidade de agitação para determinação de Pb, Cu e Hg empregando SPGE-BT e SWASV.

Condições: solução hidroetanólica 25% (v/v) com  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  de HCl contendo  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  de Pb, Cu e Hg, com  $E_{\text{deposição}}: -0,5 \text{ V}$  e  $t_{\text{deposição}}: 240 \text{ s}$ .  $E_{\text{condicionamento}}: 0,7 \text{ V}$  por 60 s, degrau de potencial 4 mV; amplitude 38 mV; frequência 20 Hz.

A Tabela 3 resume as variáveis otimizadas e as respectivas faixas estudadas para a determinação dos metais Pb, Cu e Hg em SPGE-BT, empregando SWASV em sistema de batelada convencional.

**Tabela 3.** Otimização dos parâmetros de SWASV para a determinação de Pb, Cu e Hg usando SPGE-BT.

Parâmetros	Intervalo Estudado	Valor Otimizado
Percentual de Etanol (v/v)	25 a 75%	25%
Concentração de HCl	0,025 a 0,10 mol L <sup>-1</sup>	0,05 mol L <sup>-1</sup>
Frequência	10 a 30 Hz	20 Hz
E <sub>degrau</sub>	2 a 6 mV	4 mV
E <sub>amplitude</sub>	18 a 48 mV	38 mV
E <sub>dep</sub>	-0,3 a -0,6 V	-0,5 V
t <sub>dep</sub>	5 a 300 s	240 s
Velocidade de Agitação	500 a 2500 rpm	2000 rpm

#### 4.1.2. Figuras de mérito

A faixa linear estudada para o método proposto variou de 5 a 300 µg L<sup>-1</sup> com as respectivas curvas de calibração:

$$I (\mu\text{A}) = 0,89 [\text{Pb}^{2+} \mu\text{g L}^{-1}] + 0,020$$

$$I (\mu\text{A}) = 0,94 [\text{Cu}^{2+} \mu\text{g L}^{-1}] + 0,070$$

$$I (\mu\text{A}) = 0,78 [\text{Hg}^{2+} \mu\text{g L}^{-1}] + 0,010$$

Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) foram calculados como 3xDP/S e 10xDP/S, respectivamente, [125], em que DP é o desvio padrão do branco (n = 7) e S a inclinação (*slope*), ou seja, a sensibilidade da curva analítica de calibração. O LOD e o LOQ foram calculados considerando-se a diluição de 4 vezes (v/v) da amostra, uma vez que o eletrólito foi otimizado em 25% (v/v) de solução hidroetanólica, ou seja, 1 parte da amostra para 3 partes do eletrólito. O estudo de repetibilidade (expresso em desvio padrão relativo -

DPR) foi conduzido sob as condições otimizadas para a determinação dos três metais na concentração de  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  por SWASV.

A Tabela 4 resume os parâmetros analíticos do método incluindo a faixa linear do método proposto nas condições otimizadas.

**Tabela 4.** Parâmetros analíticos para a determinação de Pb, Cu e Hg por SPGE-BT e SWASV em solução hidroetanólica 25% (v/v) contendo  $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ .

Parâmetros Analíticos	Metal		
	<i>Pb</i>	<i>Cu</i>	<i>Hg</i>
Sensibilidade ( $\mu\text{A}/\mu\text{g L}^{-1}$ )	0,89	0,94	0,78
LOD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	1,2	1,1	1,4
LOQ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	4,0	3,7	4,7
FL ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	5 – 300	5 – 300	5 – 300
R	0,996	0,999	0,998
Repetibilidade (n=10) / % D.P.R	7,1	7,0	5,8

*LOD = limite de detecção, LOQ = limite de quantificação, FL = faixa linear, R = coeficiente de regressão linear, D.P.R = Desvio padrão relativo.*

#### 4.1.3. Aplicação do método na análise de amostras reais

Após a obtenção dos parâmetros de análise, o método foi aplicado para a determinação dos metais Pb, Cu e Hg em três amostras diferentes de bioetanol combustível. As amostras estavam límpidas, incolores e livres de impurezas (solvente orgânico e/ou material sólido visível macroscopicamente), como estabelecido pela agência reguladora brasileira [10]. A análise dos metais revelou que as concentrações de Pb, Cu e Hg estavam abaixo dos respectivos valores de LOD. Assim, a exatidão do método proposto foi avaliada através de ensaios de recuperação para amostras fortificadas na faixa de concentração próximo ao esperado para o metal de maior interesse (Cu) [125].

A Tabela 5 apresenta os valores de recuperação para a análise, pelo método proposto, das três amostras fortificadas de bioetanol combustível com dois níveis de concentração ( $50$  e  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ) para Pb e Hg e  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  para o Cu.

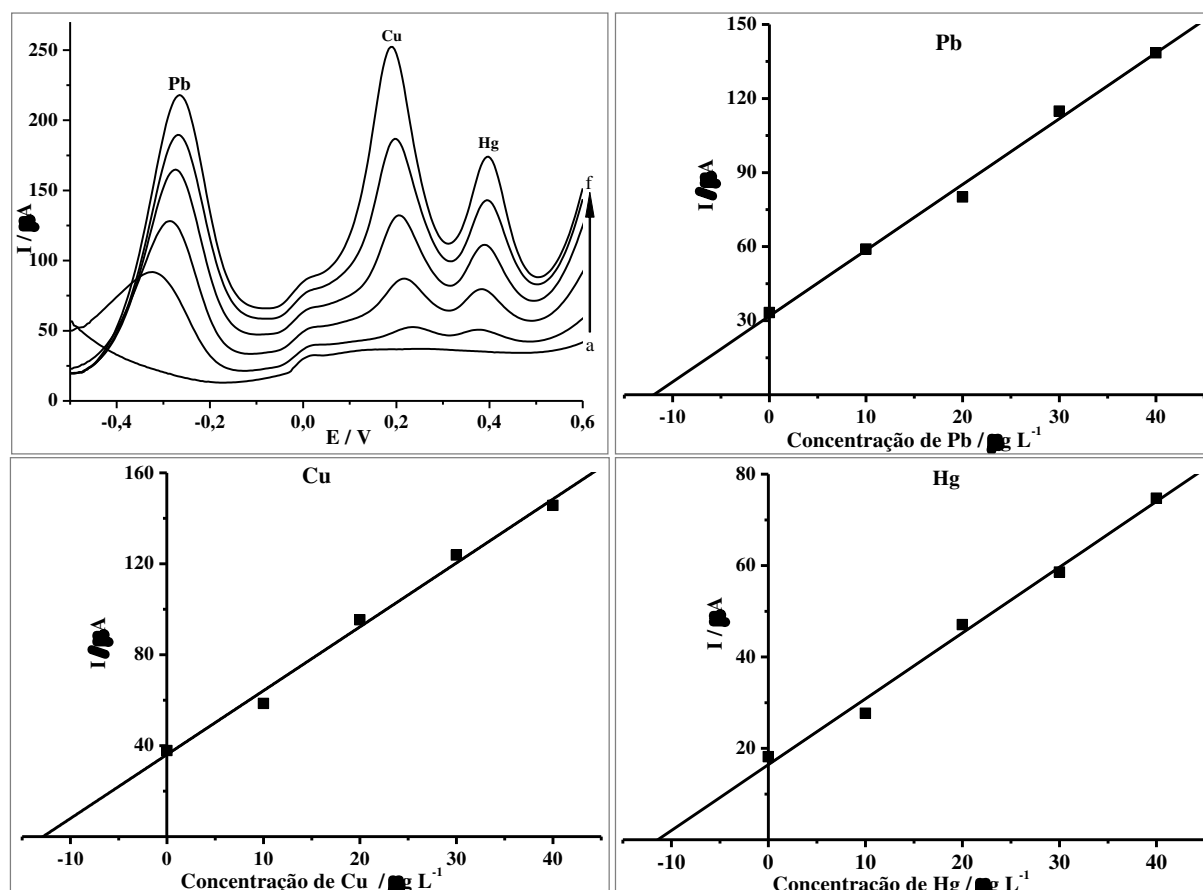
**Tabela 5.** Valores de recuperação para o chumbo, cobre e mercúrio para três amostras comerciais de bioetanol combustível fortificadas.

Amostra	Concentração dos metais (n = 3)								
	<i>Pb</i>			<i>Cu</i>			<i>Hg</i>		
	Adic. ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Enc. ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Rec. (%)	Adic. ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Enc. ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Rec. (%)	Adic. ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Enc. ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Rec. (%)
1	50	51 $\pm$ 5	102	50	52 $\pm$ 2	104	50	52 $\pm$ 2	104
2	50	48 $\pm$ 2	96	50	52 $\pm$ 3	104	50	50 $\pm$ 2	100
3	100	102 $\pm$ 5	102	50	50 $\pm$ 2	100	100	98 $\pm$ 3	98

*Adic* = Adicionado, *Enc* = Encontrado, *Rec* = Recuperado.

Os resultados são expressos como a média de três determinações independentes (n = 3) para cada uma das três amostras, com os seus respectivos desvios, no nível de confiança de 95%. As amostras 1 e 2 foram fortificadas com todos os metais em concentrações perto do limite máximo estabelecido pela ANP (cobre máximo 0,07 mg kg<sup>-1</sup>, que corresponde a 55,5  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) [10]. A amostra 3 foi fortificada com uma maior concentração de Pb e Hg, afim de verificar se uma concentração mais alta desses metais não interferiria na determinação de Cu. Todas as amostras apresentaram resultados de recuperação aceitáveis (80 a 110%) [126].

Os voltamogramas e as curvas de adição padrão com coeficientes de correlação de 0,997; 0,996 e 0,995 para Pb, Cu e Hg, respectivamente, apresentados na Figura 20, correspondem a uma análise típica de uma amostra fortificada de bioetanol combustível após diluição de 4 vezes em HCl 0,2 mol L<sup>-1</sup>, a fim de chegar em uma solução hidroetanólica 25% (v/v) contendo 0,05 mol L<sup>-1</sup> de HCl. O primeiro voltamograma refere-se à amostra e os demais às 4 adições consecutivas de 10  $\mu\text{g L}^{-1}$  de cada metal. As condições experimentais estão descritas na Tabela 3.



**Figura 20.** Registros de SWASV para determinação de Pb, Cu e Hg em bioetanol combustível empregando SPGE-BT.

(a) branco, (b) amostra fortificada e adições de soluções padrão dos metais em (c) 10,0; (d) 20,0; (e) 30,0; e (f) 40,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  e as respectivas curvas de adição padrão.

A Tabela 6 apresenta uma comparação entre as características analíticas do método proposto para a determinação dos metais com outros métodos de análise na literatura que também empregaram análise eletroquímica de redissolução para determinação de metais em amostras de bioetanol combustível. Alguns dos trabalhos apresentam valores de LOD menores do que os obtidos pelo método proposto. Estes valores de LOD foram obtidos usando tempos deposição equivalente [27] e 3 vezes maiores [29]. A aplicação de tempos de deposição mais curtos (por exemplo, 60 s) pode ser considerada para aumentar a frequência analítica se valores de LOD mais elevados forem aceitáveis, visto, por exemplo, que o limite máximo para o cobre (55,5  $\mu\text{g L}^{-1}$ , considerando a norma ANP) está quase 14 vezes acima do LOD do método utilizando 240 s de deposição.

**Tabela 6.** Comparação das características analíticas do método proposto com os estudos da literatura que empregam análise redissolução eletroquímica para a determinação de metais em etanol combustível.

Eletrodo	Analito	Técnica	LOD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	$t_{\text{dep}}$ (min)	Ref.
EIGPU-MO	Zn, Pb, Cu e Hg	DPASV	1,8/13,0/1,9/9,2	5	[22]
SiAt-SPCPE	Cu	DPASV	1,97	20	[26]
Microeletrodo de Au	Cu	LSASV	0,14	5	[27]
BTPSA	Cu	DPASV	2,53	20	[28]
Eletrodo de Au (macro)	Cu/Pb	SWASV	0,12/0,24	15	[29]
Filme de Hg	Zn/Cu/Pb/Cd	DPASV	0,53/0,55/3,31/1,09	10	[30]
SPGE	Pb/Cu/Hg	SWASV	1,2/1,1/1,3	4	Essa Tese

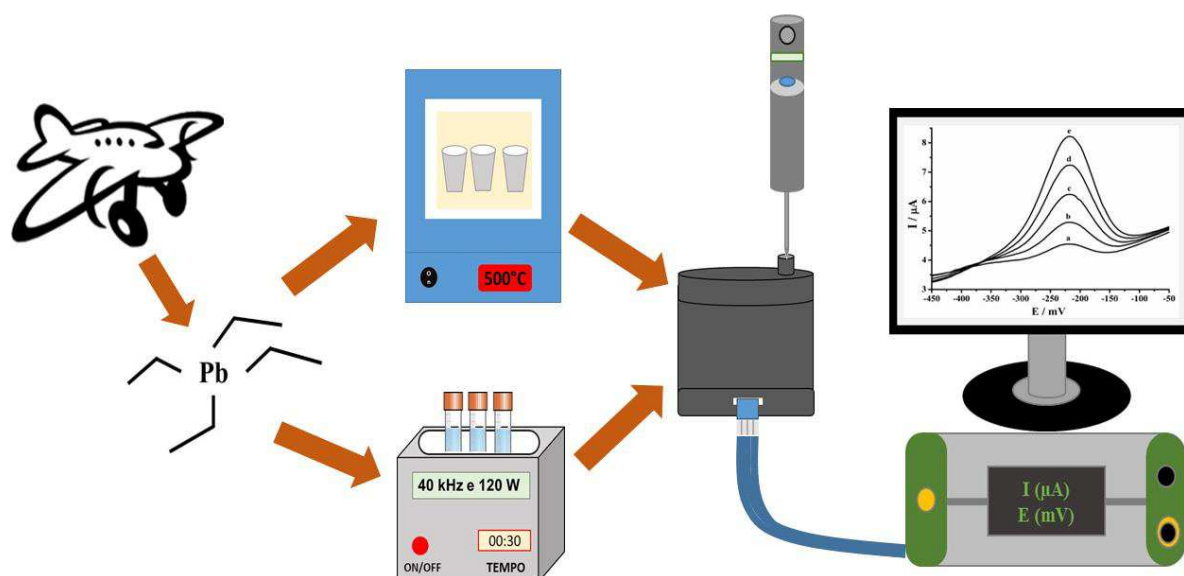
EIGPU-MO = eletrodo impresso de grafite modificado com 2-benzotiazol-2-tiol organofuncionalizado com sílica SBA-15, SiAt-SPCPE: eletrodo de pasta de carbono modificado com 2-aminotiazol sílica gel; BTPSA: eletrodo composto de grafite-poliuretana e sílica organofuncionalizada modificada com benzotiazol-2-tiol; DPASV: voltametria de redissolução anódica por pulso diferencial; LSASV: voltametria de redissolução anódica por varredura linear.

Por outro lado, tempos de deposição mais longos podem ser explorados se a detecção e determinação de concentrações mais baixas forem necessárias. No entanto, os valores de LOD obtidos pelo método proposto são suficientes para determinar Cu, Pb, Hg nos níveis de concentração tipicamente encontrados em amostras de bioetanol [26-30]. Assim, a SWASV empregando SPGEs com camada isolante resistente a certo percentual de etanol atende às exigências das normas americana, brasileira e européia para a determinação de Cu, e pode ser estendido para a determinação de Pb e Hg na mesma corrida analítica.

Este foi o primeiro trabalho a utilizar eletrodos descartáveis para análise de metais em etanol combustível (considerando a data da publicação do artigo referente a esta parte da tese), portanto, uma contribuição relevante para a análise de combustível *in loco*. Abordagens

semelhantes podem ser propostas para a determinação de outros metais como Fe, Mn, Sn, e Zn, que são metais presentes em ligas e passíveis de determinação eletroquímica, e até mesmo contaminantes orgânicos utilizando diferentes eletrólitos e os eletrodos de trabalho [1,3,30].

## 4.2. DETERMINAÇÃO DE Pb EM COMBUSTÍVEIS DE AVIAÇÃO



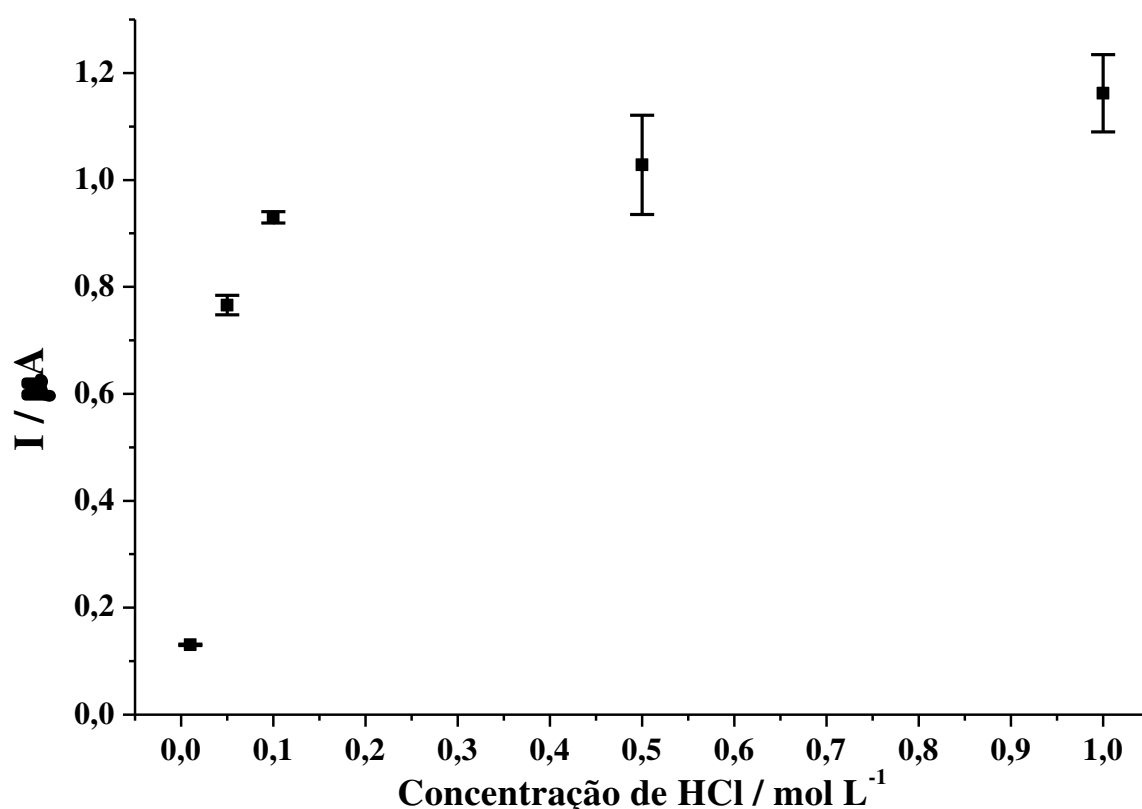
**Figura 21.** Ilustração gráfica do trabalho desenvolvido para determinação voltamétrica de Pb em combustíveis de aviação utilizando SPGE-BT após preparo das amostras.

Um método no qual não é necessário realizar o preparo da amostra (conforme o apresentado na seção 4.1.) traz vantagens como: maior rapidez na execução e menor fonte de erros durante a manipulação da amostra. No entanto, em alguns casos, tal condição não é possível e o pré-tratamento da amostra é então requerido. A dificuldade de não se realizar um método de análise direta no trabalho da seção que apresenta-se a seguir, deve-se a maior insolubilidade da matriz em um meio aquoso, diferentemente do bioetanol, o qual possui total miscibilidade neste tipo eletrólito. Assim, o uso de procedimentos de preparo de amostra que apresentem vantagens como rapidez, segurança e minimização de perdas do analito é de grande valia [20]. Dessa forma, nesse trabalho foram empregados dois tipos de tratamentos de amostra, a calcinação e a digestão assistida por ultrassom, com o intuito de avaliá-los para a determinação de chumbo em combustíveis de aviação utilizando técnica eletroanalítica e eletrodos impressos.

### 4.2.1. Otimização do método



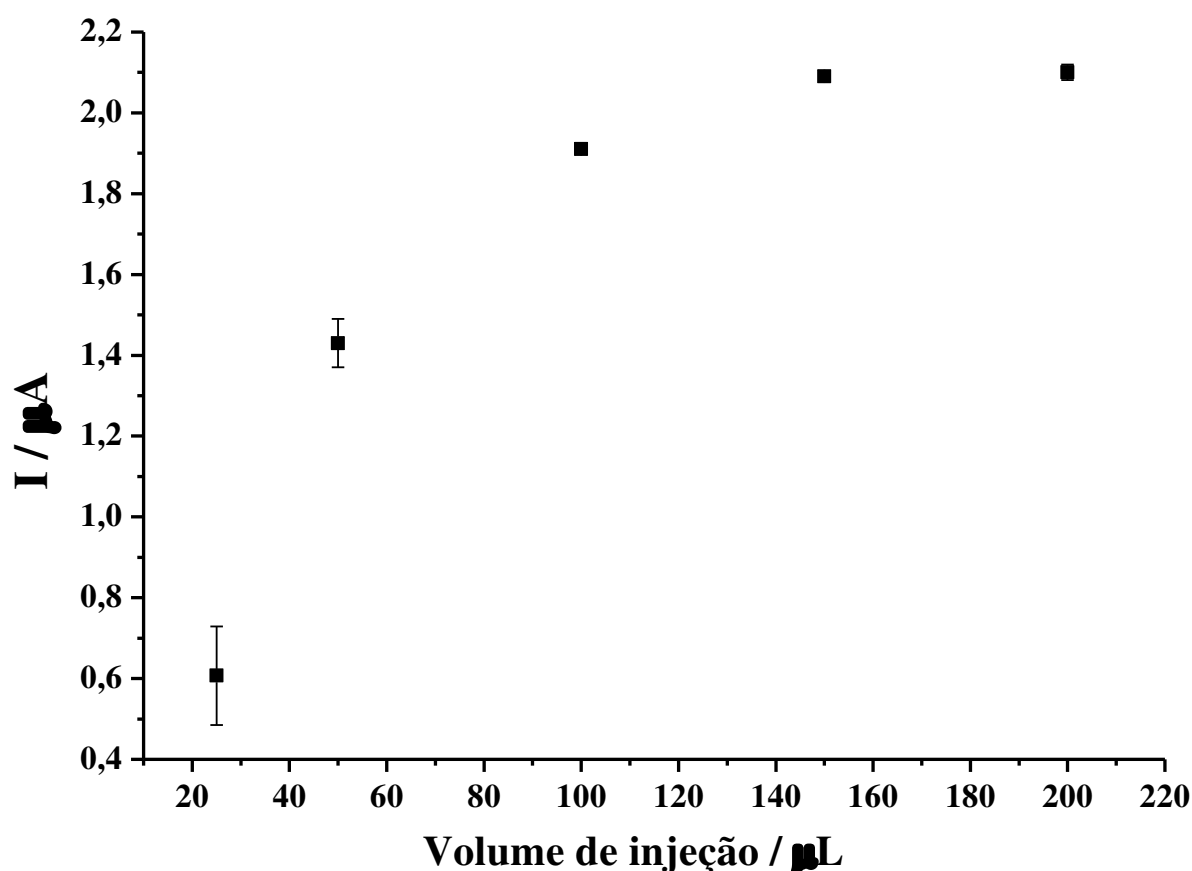
Pelo fato do SPGE-BT apresentar um desempenho superior ao SPGE-AT, conforme apresentado no estudo da determinação de cobre, chumbo e mercúrio em bioetanol combustível, ele foi selecionado para a determinação de Pb em combustíveis de aviação. No entanto, os SPGE-BT utilizados nesse trabalho não possuíam a camada isolante resistente a solventes orgânicos. Os SPGE-BT foram então empregados para a determinação de Pb em combustíveis de aviação após preparo adequado da amostra. A utilização de HCl como eletrólito aumenta ao sinal de corrente de redissolução dos íons Pb em eletrodos de ouro conforme já relatado na seção 4.1. e na literatura [29, 52, 53, 117, 118]. Assim, o HCl foi usado como eletrólito suporte para preenchimento da célula BIA. Cinco diferentes concentrações desse eletrólito foram avaliadas, 0,01, 0,05, 0,1, 0,5, e 1,0 mol L<sup>-1</sup>. A Figura 22 apresenta a variação do sinal de Pb alterando a concentração de HCl na célula BIA.



**Figura 22.** Efeito do sinal analítico em função da concentração do eletrólito para determinação de Pb empregando SPGE-BT e BIA-SWASV.

Condições: [Pb<sup>2+</sup>] = 100 μg L<sup>-1</sup>; E<sub>dep</sub> = -0,55 V; t<sub>dep</sub> = 60 s; frequência = 30 Hz, degrau de potencial = 4 mV, amplitude = 40 mV; volume de injeção = 50 μL; velocidade de injeção = 4,8 μL s<sup>-1</sup>.

O volume de injeção foi estudado variando-o de 25 a 200  $\mu\text{L}$ , como mostrado na Figura 23.



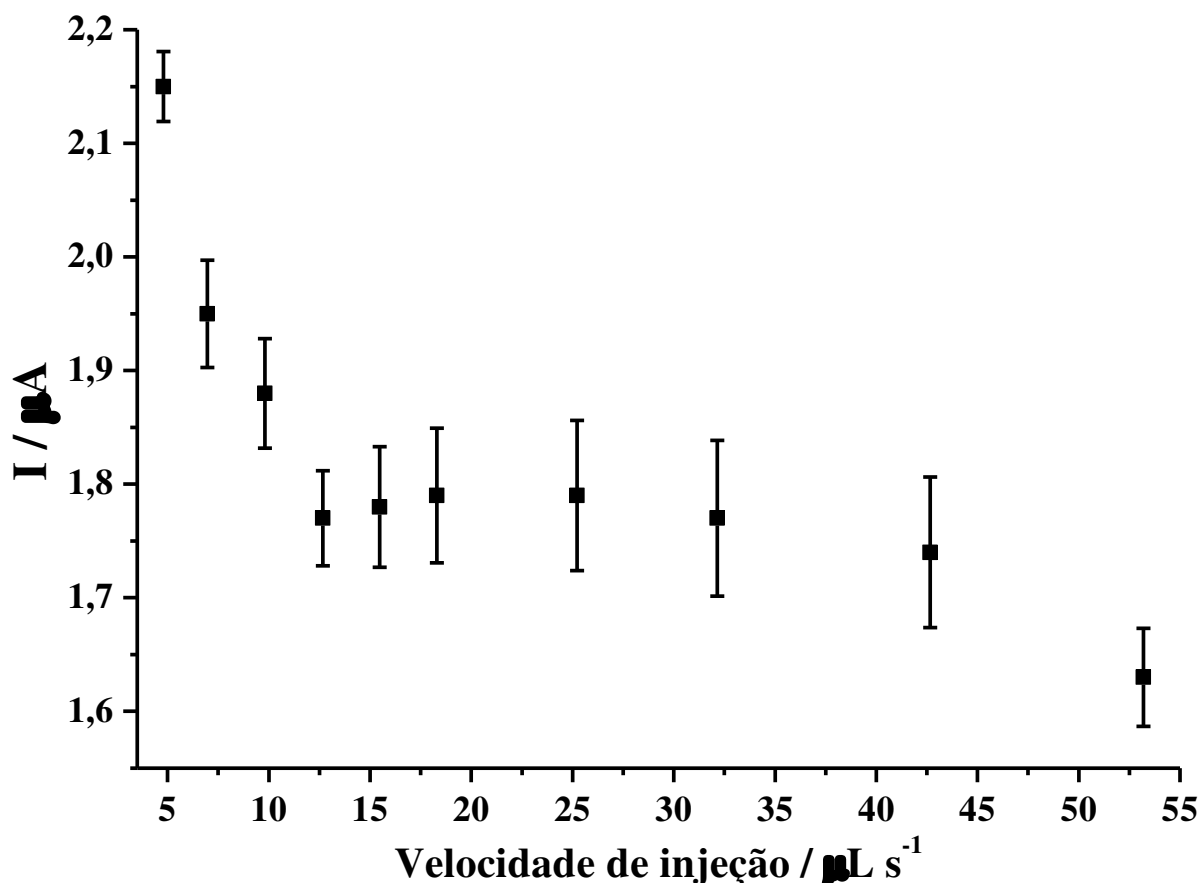
**Figura 23.** Efeito do sinal analítico em função do volume de injeção para a determinação de Pb empregando SPGE-BT e BIA-SWASV.

Condições:  $[\text{Pb}^{2+}] = 100 \mu\text{g L}^{-1}$ ;  $E_{\text{dep}} = -0,55 \text{ V}$ ;  $t_{\text{dep}} = 60 \text{ s}$ ; frequência = 30 Hz, degrau de potencial = 4 mV, amplitude = 40 mV; velocidade de injeção =  $4,8 \mu\text{L s}^{-1}$ ; e  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de HCl.

Obteve-se um aumento do sinal com comportamento parabólico na faixa estudada. Para volumes de injeção inferiores a 100  $\mu\text{L}$  houve maior variação e um menor sinal analítico. Nos volumes acima de 100  $\mu\text{L}$ , o sistema atinge o patamar de corrente ( $I_{\text{máx}}$ ) que corresponde à corrente limite observada em sistemas hidrodinâmicos. Ainda observa-se que os volumes de 100 a 200  $\mu\text{L}$  resultaram em sinais de corrente equivalentes e com baixo desvio padrão, que está associado ao aumento no número de pontos de corrente adquiridos no  $I_{\text{máx}}$ . O valor de 200  $\mu\text{L}$  de injeção foi então escolhido para análises posteriores, pois, um maior volume de injeção pode proporcionar uma maior pré-concentração de íons pós-injeção, sendo que,

mesmo após o término da injeção os íons continuam a se depositar no eletrodo por difusão [21, 62, 66].

A velocidade de injeção da micropipeta foi variada de 4,8 a 53,2  $\mu\text{L s}^{-1}$  (velocidades mínima e máxima da micropipeta, respectivamente) como mostrado na Figura 24.



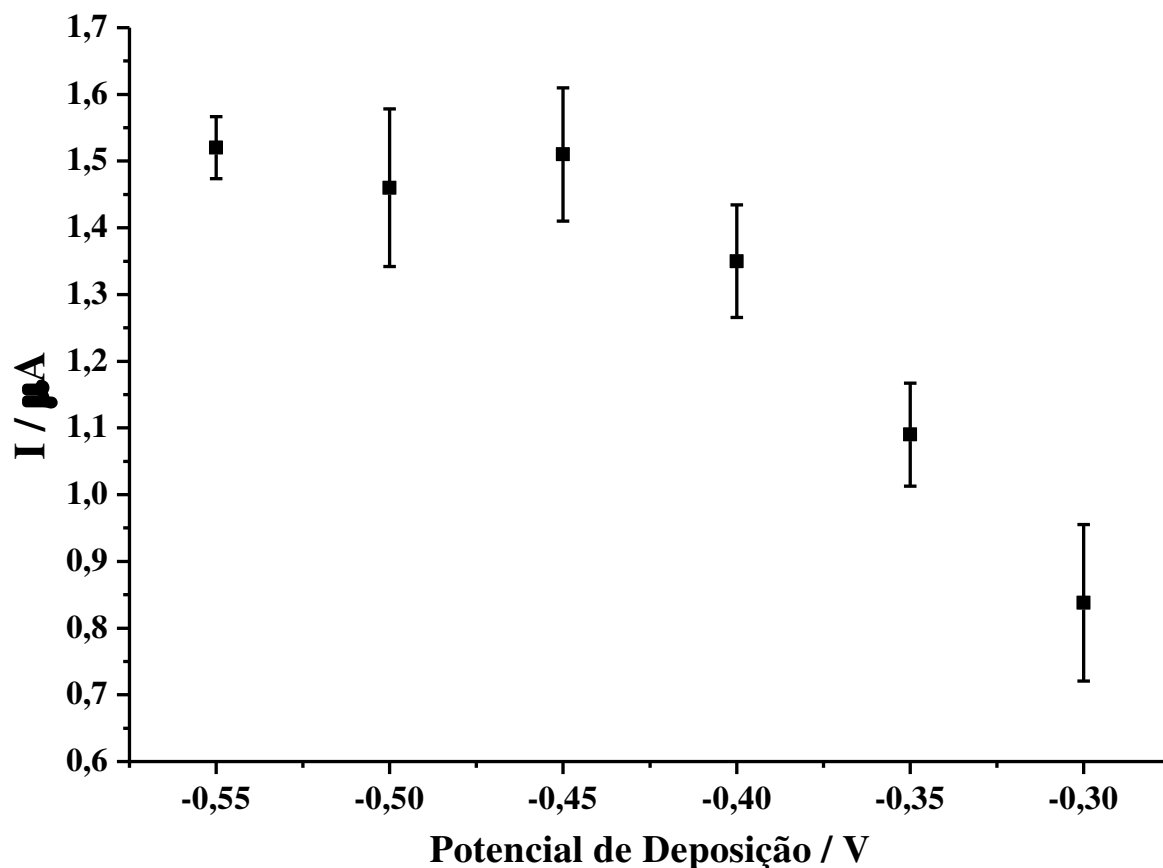
**Figura 24.** Efeito do sinal analítico em função da velocidade de injeção para a determinação de Pb empregando SPGE-BT e BIA-SWASV.

Condições:  $[\text{Pb}^{2+}] = 100 \mu\text{g L}^{-1}$ ;  $E_{\text{dep}} = -0,55 \text{ V}$ ;  $t_{\text{dep}} = 60 \text{ s}$ ; frequência = 30 Hz, degrau de potencial = 4 mV, amplitude = 40 mV; volume de injeção = 200  $\mu\text{L}$  e 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  de HCl.

No intervalo de 13 a 53,2  $\mu\text{L s}^{-1}$  as respostas de corrente apresentaram valores aproximados com aumento dos desvios para velocidades maiores de injeção. Este resultado pode ser atribuído ao baixo tempo de contato do analito com a superfície do eletrodo (tempo total de injeção menor que 4 s para a maior velocidade) durante etapa de deposição. A maior corrente e menor desvio foram obtidos na velocidade de injeção mais baixa (4,8  $\mu\text{L s}^{-1}$ )

devido ao aumento do tempo de contato dos íons Pb na superfície do eletrodo de trabalho durante a deposição do metal (tempo total de injeção de 41,7 s).

O potencial de deposição foi estudado na faixa de -0,3 a -0,55 V (Figura 25). As maiores respostas analíticas foram obtidas entre -0,45 e -0,55 V. Como o potencial de -0,55 V forneceu menores valores de DPR, ele foi selecionado para demais medições.

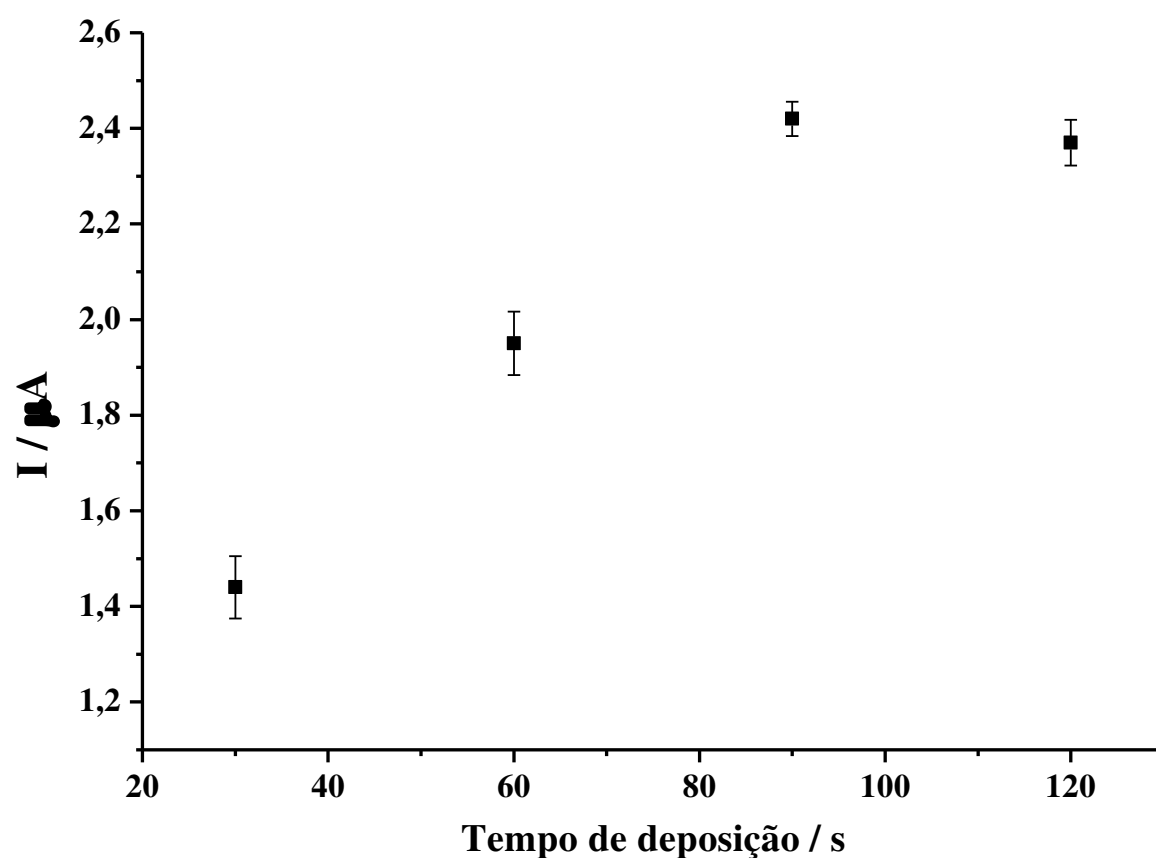


**Figura 25.** Efeito do sinal analítico em função do potencial de deposição para a determinação de Pb empregando SPGE-BT e BIA-SWASV.

Condições:  $[\text{Pb}^{2+}] = 100 \mu\text{g L}^{-1}$ ;  $t_{\text{dep}} = 60 \text{ s}$ ; frequência = 30 Hz, degrau de potencial = 4 mV, amplitude = 40 mV; volume de injeção = 200  $\mu\text{L}$ , velocidade de injeção = 4,8  $\mu\text{L s}^{-1}$  e 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  de HCl.

Como já mencionado na seção 4.1., na aplicação de potenciais mais negativos ocorre a geração de gás hidrogênio na superfície do eletrodo, levando a irreprodutibilidade e diminuição do sinal analítico. Por isso, potenciais mais negativos que -0,55 V não foram investigados.

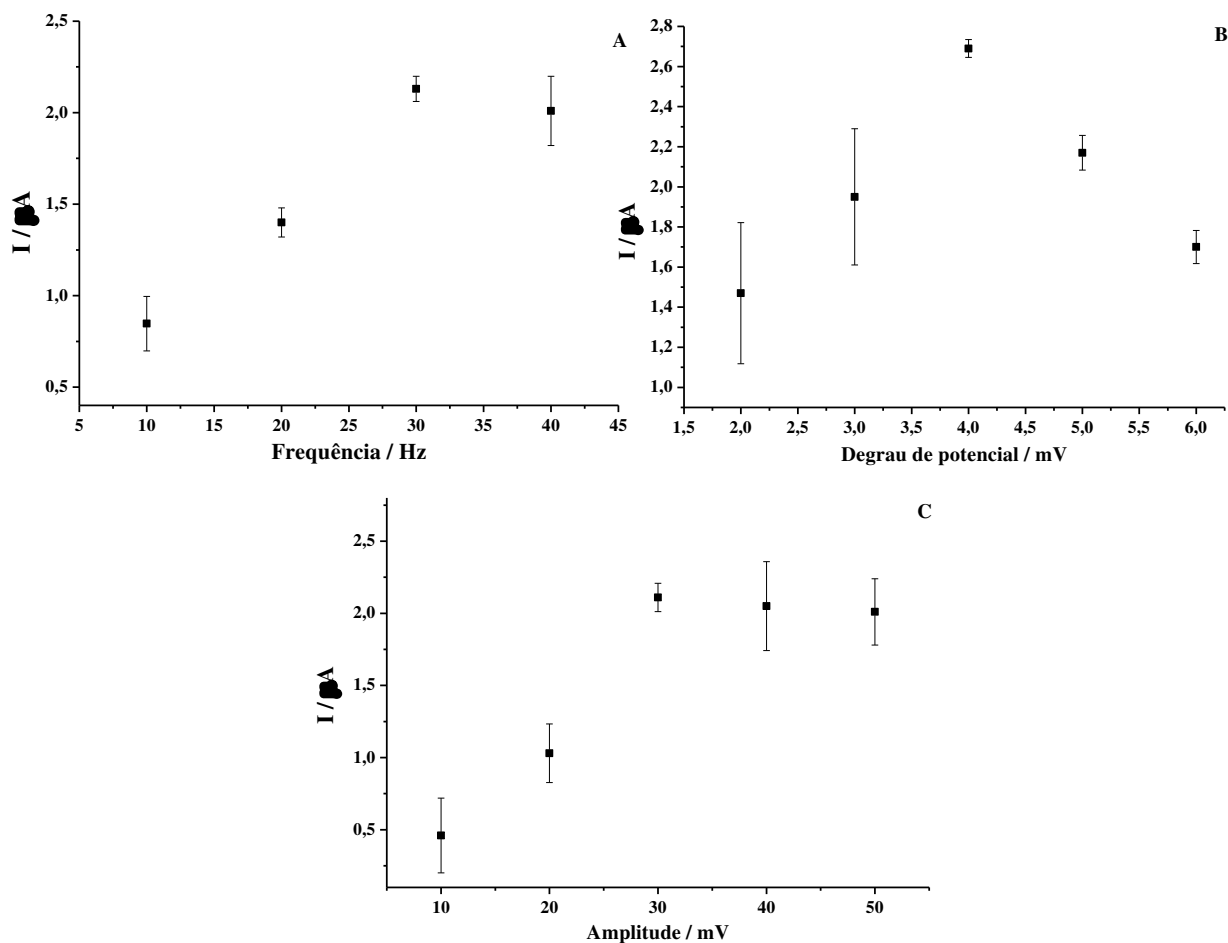
Em seguida, o tempo de deposição foi avaliado variando-o no intervalo de 30 a 120 s (Figura 26). A resposta analítica aumentou de 30 a 90 s de deposição e depois deste tempo, não foi obtido nenhum aumento significativo na corrente. Por este motivo, o tempo de deposição de 90 s foi selecionado para posteriores medições. É importante salientar que a deposição de Pb na superfície do SPGE-BT ainda ocorreu após o término da injeção pela micropipeta (tempo de injeção = 42 s), pois o sinal de redissolução do analito continuou a aumentar até 90 s. Isso ocorre pelo fato dos íons Pb ficarem próximos ao SPGE e por mecanismos de difusão continuam a se depositar na superfície do eletrodo de trabalho por um determinado tempo, como já relatado em estudos anteriores que empregam o sistema BIA e análise voltamétrica [60, 62, 127].



**Figura 26.** Efeito do sinal analítico em função do tempo de deposição para a determinação de Pb empregando SPGE-BT e BIA-SWASV.

Condições:  $[\text{Pb}^{2+}] = 100 \mu\text{g L}^{-1}$ ;  $E_{\text{dep}} = -0,55 \text{ V}$ ; frequência = 30 Hz, degrau de potencial = 4 mV, amplitude = 40 mV; volume de injeção = 200  $\mu\text{L}$ , velocidade de injeção =  $4,8 \mu\text{L s}^{-1}$  e  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de HCl.

Para avaliação dos parâmetros de SWV também usaram-se experimentos univariados. As variáveis frequência, degrau de potencial e amplitude na faixa de 10-40 Hz, 2-8 mV e 10-50 mV, respectivamente, foram avaliadas com base em condições selecionadas em trabalhos anteriores [89-92]. Os valores que resultaram nas melhores respostas analíticas (maior corrente e menor desvio) para os íons Pb foram frequência 30 Hz, degrau de potencial 4 mV e amplitude 30 mV (Figura 27).



**Figura 27.** Efeito do sinal analítico em função dos parâmetros de SWV para a determinação de Pb empregando SPGE-BT e BIA-SWASV: (A) frequência, (B) degrau de potencial e (C) amplitude.

Condições:  $[Pb^{2+}] = 100 \mu g L^{-1}$ ;  $E_{dep} = -0,55 V$ ;  $t_{dep} = 90 s$ , volume de injeção =  $200 \mu L$ , velocidade de injeção =  $4,8 \mu L s^{-1}$  e  $0,1 mol L^{-1}$  de HCl. Em (A) degrau de potencial = 4 mV e amplitude = 40 mV, (B) frequência = 30 Hz e amplitude = 40 mV, (C) frequência = 30 Hz e degrau de potencial = 4 mV.

A Tabela 7 resume as variáveis otimizadas e as respectivas faixas estudadas para a determinação de chumbo em combustíveis de aviação (gasolina, querosene e bioquerosene) utilizando SPGE-BT e BIA-SWASV.

**Tabela 7.** Otimização dos parâmetros BIA-SWASV para a determinação de Pb empregando SPGE-BT.

Parâmetro	Intervalo Estudado	Valor Otimizado
Volume de Injeção ( $\mu\text{L}$ )	25 a 200	200
Velocidade de Injeção ( $\mu\text{L s}^{-1}$ )	4,8 a 53,2	4,8
Concentração de HCl ( $\text{mol L}^{-1}$ )	0,05 a 1,0	0,1
Frequência (Hz)	10 a 40	30
$E_{\text{degrau}}$ (mV)	2 a 6	4
$E_{\text{amplitude}}$ (mV)	10 a 50	30
$E_{\text{dep}}$ (V) vs pseudo-referência Ag	-0,3 a -0,55	-0,55
$t_{\text{dep}}$ (s)	30 a 120	90

#### 4.2.2. Figuras de mérito

A faixa linear de resposta do método proposto nas condições otimizadas foi de 10 a  $750 \mu\text{g L}^{-1}$  com as seguintes equações das curvas analíticas de calibração para a determinação de Pb pela técnica de SWASV após a digestão, utilizando padrões diluídos no eletrólito, na ausência da amostra:

$$I (\mu\text{A}) = 0,029 [\text{Pb}^{2+} \mu\text{g L}^{-1}] + 0,155 \quad (R = 0,995) \rightarrow \text{Ultrassom}$$

$$I (\mu\text{A}) = 0,026 [\text{Pb}^{2+} \mu\text{g L}^{-1}] + 0,197 \quad (R = 0,994) \rightarrow \text{Calcinação}$$

Os digeridos foram simulados utilizando as mesmas concentrações do HCl ou HCl/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com base em cada um dos métodos de preparação da amostra, calcinação ou digestão em ultrassom, respectivamente. Pelos valores da inclinação da curva de calibração, verifica-se que os reagentes em si não interferem significativamente na sensibilidade do método. As equações das curvas de calibração foram então utilizadas para a análise de amostras de combustível de aviação, depois de empregado cada um dos métodos de preparo. A esse tipo de determinação definimos como calibração externa, a qual foi comparada com o método de adição padrão.

Os valores de LOD e LOQ para Pb foram estabelecidos experimentalmente como 5 e 10  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. O valor de 5  $\mu\text{g L}^{-1}$  foi definido por ser o menor valor detectável, mas não quantificável devido às grandes variações de corrente geradas nessa concentração. Já valor de corrente para 10  $\mu\text{g L}^{-1}$  não sofre variações significativas de corrente, assim essa concentração foi definida como o LOQ. Considerando-se diluições aproximadas de 10 vezes para a calcinação e 1000 vezes para o método assistido por ultrassom (conforme os procedimentos descritos nas seções 3.4.1. e 3.4.2.), os respectivos valores de LOD e LOQ foram 0,05 e 0,10  $\text{mg L}^{-1}$  (aproximadamente 6 e 12  $\text{ng g}^{-1}$ ) para amostras tratadas por calcinação e 5,0 e 10,0  $\text{mg L}^{-1}$  (aproximadamente 6 e 12  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) para amostras digeridas no ultrassom. O estudo de repetibilidade foi conduzido sob as condições otimizadas para a determinação de Pb por BIA-SWASV, matendo-se constante a concentração do metal em 50  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Para nove medidas consecutivas ( $n = 9$ ) obteve-se um valor de DPR igual a 6,0%.

A Tabela 8 resume as características analíticas do método incluindo a faixa linear nas condições otimizadas.

**Tabela 8.** Parâmetros analíticos para a determinação de Pb empregando SPGE-BT e BIA-SWASV em HCl 0,1  $\text{mol L}^{-1}$ .

Parâmetros Analíticos	Valor	
	Ultrassom	Calcinação
Sensibilidade ( $\mu\text{A}/\mu\text{g L}^{-1}$ )	0,029	0,026
*LOD ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0,05	5,0
*LOQ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0,10	1,0
FL ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	10 – 750	10 – 750
R	0,995	0,994
Repetibilidade ( $n = 9$ ) / % DPR	6,0	6,0

*LOD = limite de detecção, LOQ = limite de quantificação, FL = faixa linear, R = coeficiente de regressão linear, D.P.R = Desvio padrão relativo.*

*\* Os LOD e LOQ foram calculados levando em conta as respectivas diluições dos protocolos de preparo de amostra.*

#### 4.2.3. Aplicação do método na análise de amostras reais



Após a otimização dos parâmetros analíticos e cálculo das figuras de mérito, o método proposto foi aplicado para a determinação do chumbo em seis amostras de combustível de aviação (quatro de querosene, uma de gasolina e uma de bioquerosene). As amostras foram tratadas por calcinação e ultrassom e os digeridos foram analisados pelo proposto método de BIA-SWASV utilizando o método da adição de padrão e curva de calibração (calibração externa) para avaliar a possível interferência de matriz da amostra (presença de carbono residual nos digeridos mesmo após os procedimentos de digestão).

A Tabela 9 resume os resultados, todos expressos como a média de 3 determinações independentes, para cada uma das seis amostras, com os seus respectivos desvios ao nível de confiança de 95%.

**Tabela 9.** Concentrações de chumbo encontradas nos combustíveis de aviação (1-4: querosene, 5: gasolina e 6: bioquerosene) após a digestão assistida por ultrassom (US) e calcinação (CA), utilizando o método de adição padrão e a curva de calibração.

Am.	PPA	Pb adicionado $\mu\text{g g}^{-1}$	Método de Adição Padrão			Curva de Calibração Externa		
			<i>Pb</i> ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )		<i>Recup.</i> (%)	<i>Pb</i> ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )		<i>Recup.</i> (%)
			<i>Amostra</i>	<i>Encon.</i>		<i>Amostra</i>	<i>Encon.</i>	
1	US	14,0	<LOD	14,4±1,2	103±8	<LOD	14,2±1,8	101±13
2		14,0	<LOD	13,3±0,8	97±6	<LOD	14,5±1,7	103±12
3		15,0	<LOD	15,5±1,5	103±10	<LOD	15,0±1,8	100±15
4		15,1	<LOD	17,0±0,9	113±6	<LOD	14,9±1,2	99±8
5	CA	10,0	34,4±1,5	43,1±1,2	97±3	32,8±4,3	43,2±2,0	101±6
6		15,3	<LOD	15,6±0,7	101±5	<LOD	15,1±1,1	99±7
1		0,15	<LOD	0,15±0,01	104±9	<LOD	0,15±0,02	99±11
2		0,14	<LOD	0,14±0,02	106±12	<LOD	0,14±0,02	106±13
3	CA	1,40	0,96±0,13	2,30±0,14	98±3	1,1±0,14	2,48±0,14	100±6
4		0,14	<LOD	0,14±0,01	101±10	<LOD	0,14±0,02	102±12
5		12,0	33,2±2,1	46,4±1,5	103±4	36,3±3,9	49,2±4,5	102±8
6		0,15	<LOD	0,15±0,01	97±2	<LOD	0,17±0,01	114±6

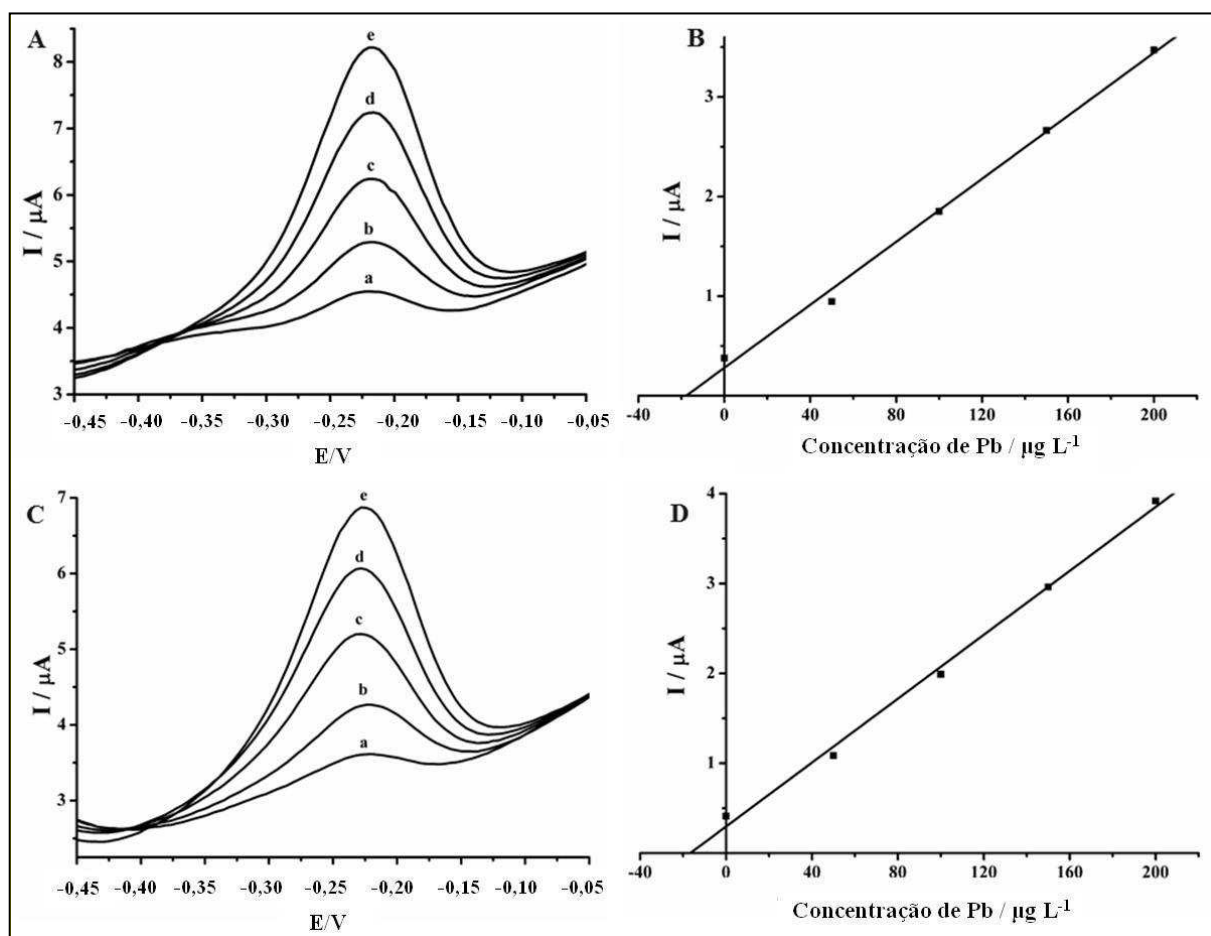
*Am* = Amostras, *PPA* = procedimento de preparo da amostra, *Recup* = Recuperação, *Encon* = Encontrado.

Testes de recuperação foram realizados para avaliar cada procedimento de preparação da amostra. Tais experimentos foram realizados fortificando as amostras (matriz orgânica) com solução alcoólica de Pb 1000 mg L<sup>-1</sup> preparada a partir de acetato de chumbo em n-propanol (ver seção 3.4.3).

Observa-se que a gasolina de aviação apresentou uma quantidade significativa de chumbo, por esse metal ser usado como aditivo antidetonante no combustível. A concentração máxima de Pb (antidetonante) em gasolina de aviação, estipulado em norma varia de acordo com a sua classe (80, 91, 100, 100LL, e 100VLL) de 0,14 a 1,12 g L<sup>-1</sup>, cerca de 102 a 818 µg g<sup>-1</sup> [128]. Tais concentrações podem ser detectadas pelo método proposto, por ambos os procedimentos de preparo de amostra, considerando os valores obtidos de LOD e o intervalo linear. O teor de chumbo na amostra 5 também foi analisado por FAAS e ficou de acordo com os valores obtidos pelo método BIA-SWASV (teste-t de *student* →  $t_{\text{calculado}} < t_{\text{tabelado}}$ ) em ambos os procedimentos de preparo de amostra,  $38 \pm 2 \mu\text{g g}^{-1}$  para calcinação e  $35 \pm 3 \mu\text{g g}^{-1}$  para a digestão assistida por ultrassom. As amostras de 1 a 4 (querosene de aviação) apresentaram concentrações de Pb abaixo do limite de detecção do método, com exceção da amostra 3 tratada por calcinação, na qual foi quantificada uma pequena concentração do metal. Mesmo que o querosene de aviação não seja aditivado com antidetonantes a base de chumbo, o combustível pode conter traços de metais devido à própria característica do petróleo ou por contaminação durante sua produção e/ou armazenamento [1]. Para o bioquerosene já era esperado a ausência de chumbo, por ter sido produzido em laboratório. A amostra de gasolina de aviação apresentou um valor quantificável para o Pb abaixo do esperado para o teor do metal em gasolinas de aviação. Os desvios padrão foram sempre menores quando os digeridos foram analisados pelo método de adição padrão em comparação com a curva de calibração externa.

Para ambos os procedimentos de preparo de amostra os valores de DPR não foram superiores a 15%, o que pode ser considerado como aceitável para análises a este nível de concentração. Ainda é possível dizer que o preparo de amostra por ultrassom foi tão efetivo na digestão da matriz quanto a calcinação visto que comparando o método de adição padrão com a curva de calibração externa verifica-se que em ambos não houve influência da matriz na determinação de Pb nos combustíveis de aviação [125].

Os voltamogramas apresentados na Figura 28 correspondem a uma análise típica de uma amostra de gasolina de aviação



**Figura 28.** Registros de SWASV para determinação de Pb em gasolina de aviação empregando SPGE-BT.

(a) amostra digerida (diluída 10 vezes) e após adição de soluções-padrão de (b) 50, (c) 100, (d), 150, (e) 200  $\mu g L^{-1}$  de Pb para (A) calcinação e (C) ultrassom assistido. Respectivas curvas de adição de padrão para (B) calcinação ( $R = 0,9948$ ) e (D) ultrassom assistido ( $R = 0,9942$ ). Condições experimentais: Tabela 7.

Mesmo havendo perda de sensibilidade em relação a análise voltamétrica em batelada convencional, o uso do sistema BIA traz a grande vantagem de aumentar a vida útil do eletrodo [21]. Com um único SPGE-BT pode-se realizar até 120 determinações analíticas antes da sua substituição, nas amostras tratadas por calcinação, enquanto este número é reduzido para metade (60 medições) quando as amostras foram tratadas por ultrassom. A redução do tempo de vida do SPGE nesse último tratamento é provavelmente devido à presença de  $H_2O_2$

residual no eletrólito, que acelera a degradação tanto da superfície do eletrodo de trabalho, quanto do pseudo-referência de prata. O  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual pode ser eliminado deixando os frascos abertos em banho-maria por um determinado tempo [20, 53]. No entanto, isso acarretará num aumento do tempo de preparo das amostras.

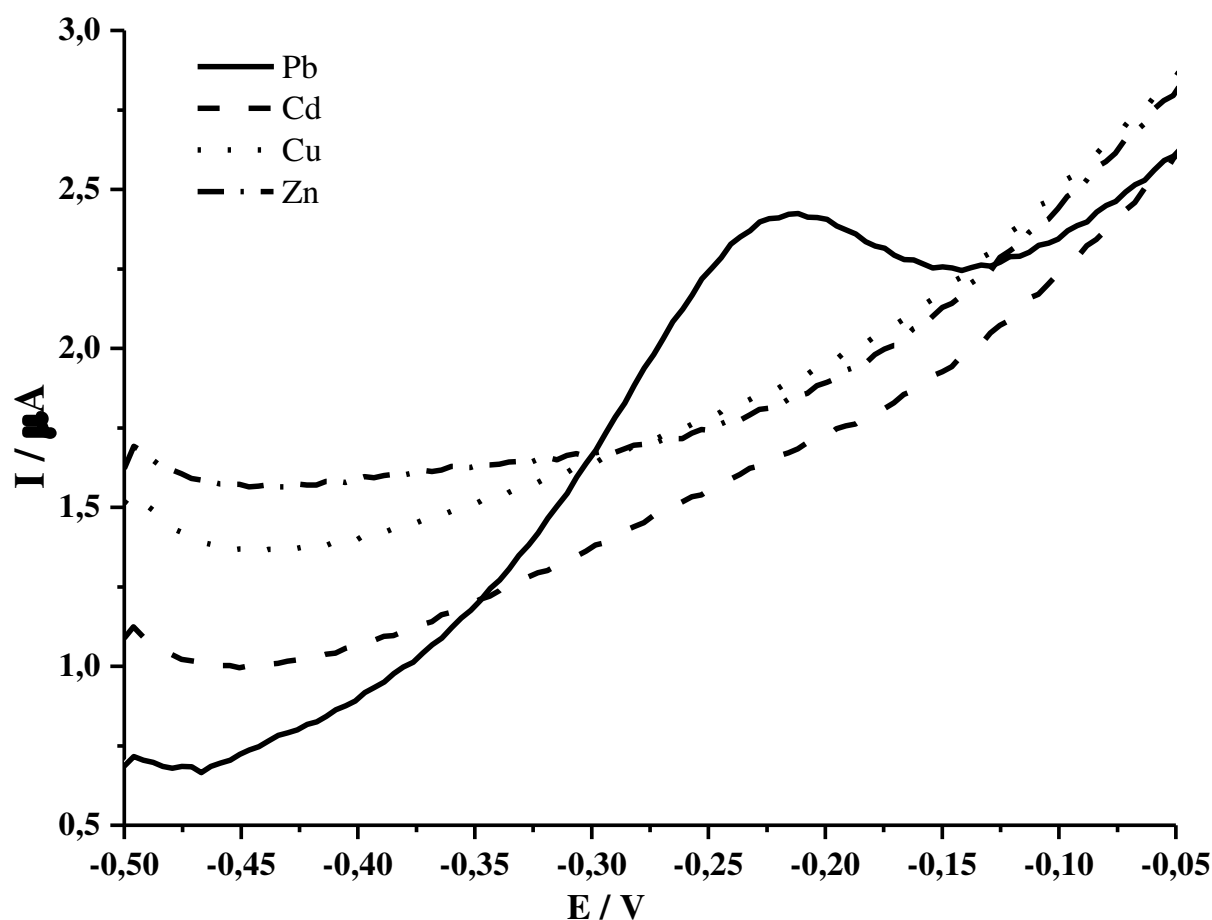
Um estudo de interferência foi realizado utilizando uma proporção de 1:1 do interferente/Pb. As espécies escolhidas como interferêntes são metais que podem se depositar na superfície do eletrodo de ouro junto com os íons Pb [62, 129,130]. As interferências de Cd(II), Cu(II) e Zn(II)<sup>3</sup> foram estudadas separadamente pela adição de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  de cada espécie metálica na presença de Pb, na mesma concentração. A resposta para o Pb foi comparada antes e depois da adição de cada metal interferente. A Tabela 10 apresenta os valores de recuperação para este estudo de interferência em que a recuperação de 100% corresponde a uma resposta analítica para os íons Pb sem a presença das espécies interferentes.

**Tabela 10.** Efeito da interferência de Cd, Cu e Zn (1:1) sobre a recuperação de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  Pb.

Espécies Interferêntes	Recuperação (%)
Cd(II)	79±6
Cu(II)	93±4
Zn(II)	96±4

Na concentração de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ , os íons Cd, Cu e Zn não apresentaram qualquer pico de redissolução sob as condições otimizadas para a determinação de Pb (Figura 29). No entanto, de acordo com os resultados da Tabela 10, uma redução significativa no pico de redissolução do Pb foi verificada na presença de Cd, não sendo significativa essa redução na presença de Cu e Zn. A interferência de Cd na determinação de Pb em superfície de ouro já foi relatada em estudo anterior [129].

<sup>3</sup>Para a deposição do metal Zn na superfície de eletrodo de ouro é necessário a aplicação de um potencial mais negativo (aproximadamente -1,0V) do que o aplicado para o Pb (-0,55 V). No entanto, pode em alguns casos se depositar na superfície de ouro [62] e portanto, foi avaliado.



**Figura 29.** Registros de SWASV para o analito (Pb) nas condições otimizadas e das espécies interferentes estudadas: Cd, Cu e Zn.

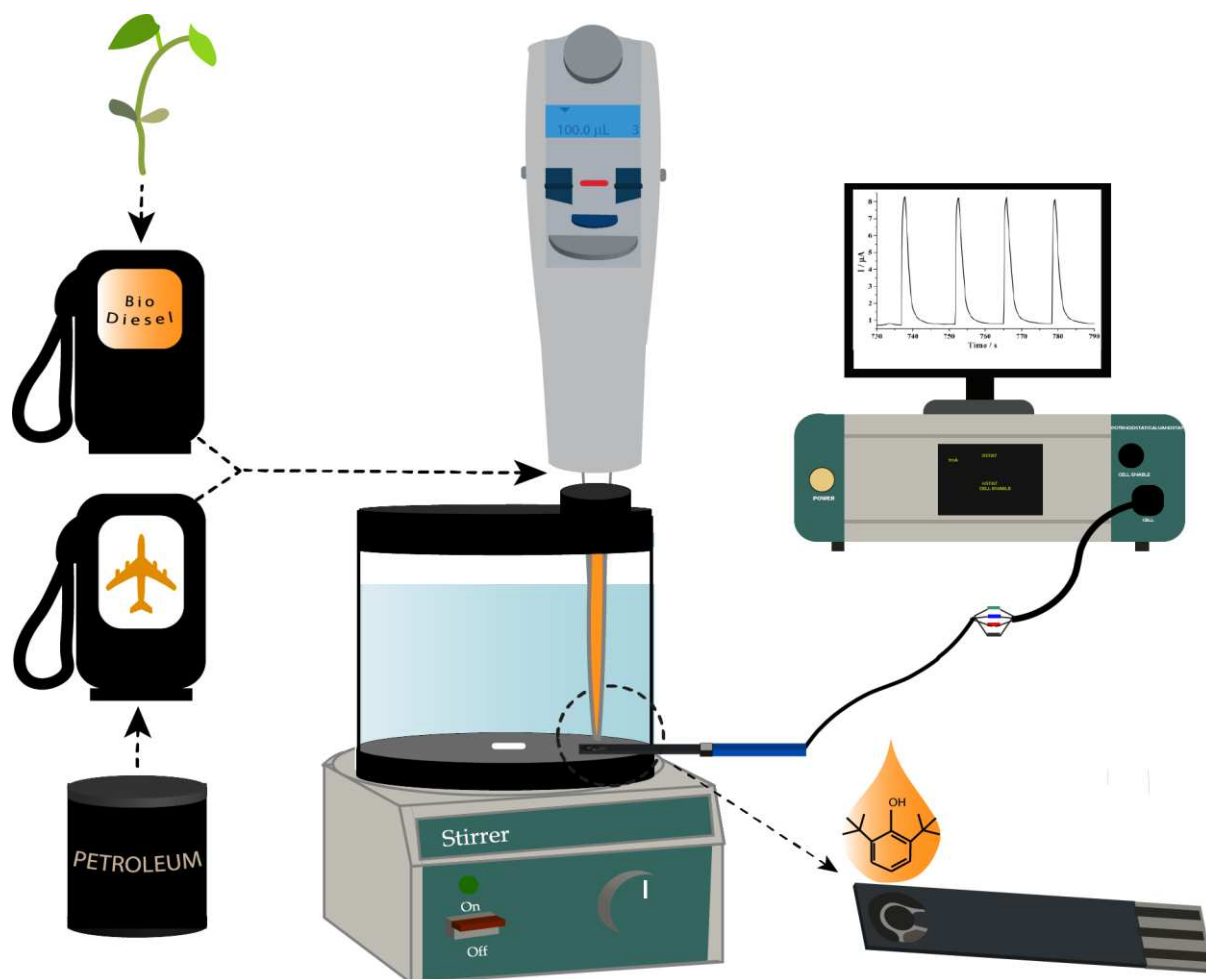
Concentrações dos metais  $100 \mu g L^{-1}$ , demais condições experimentais: Tabela 7.

Tal interferência é devido à uma possível concorrência no processo de eletrodeposição dos dois metais, o Cd na superfície do SPGE interfere na eficiência da eletrodeposição dos íons Pb [62, 129, 130], causando uma diminuição do sinal analítico. O Cd não apresentou sinal na região de oxidação do Pb, e não houve deslocamento de pico do Pb, não havendo portanto a formação de espécie intermetálica. Assim, o método de adição de padrão minimizaria esta interferência. Outra forma de se eliminar a interferência de Cd na determinação de Pb em eletrodos de ouro, é o uso de orto-fenantrolina, conforme já relatado por Richter, 2003 [118].

A determinação de Pb em combustíveis de aviação pode ser realizada por ambos os métodos de preparo de amostra. A calcinação traz vantagens de menor LOD, no entanto com

um analista bem treinado, leva-se no mínimo 5 horas para finalizar o processo de tratamento da amostra. Além disso, as diversas etapas como carbonização, calcinação, lavagem do cadinho e transferência para o balão, são grandes fontes de erro por perda do analito. É importante salientar que a calcinação a temperatura de  $520 \pm 10$  °C não acarreta perdas do analito, visto que este protocolo de preparo de amostra, com temperatura variando entre 500 e 550 °C, já foi empregado para a determinação de Pb e outros metais em tintas [131] e óleo lubrificante [132] por técnicas de absorção. Por outro lado, a digestão assistida por ultrassom resultou em maiores LOD, devido a maior diluição que é realizada nesse processo de tratamento, no entanto, é um método de simples execução, rápido (de 35 a 40 minutos), com riscos mínimos de perda do analito no tratamento da amostra (uso de frascos fechados e diluição no próprio frasco) e, portanto, pode ser considerado um procedimento promissor para a digestão rápida e confiável de amostras. Mesmo com uma menor sensibilidade em relação do sistema BIA-SWAV e relação a batelada convencional, o método desenvolvido pode ser aplicado para análise de chumbo nas amostras de combustíveis de aviação dentro do estabelecido pelas normas.

#### 4.3. DETERMINAÇÃO DE 2,6-DTBF EM QAV E BIODIESEL



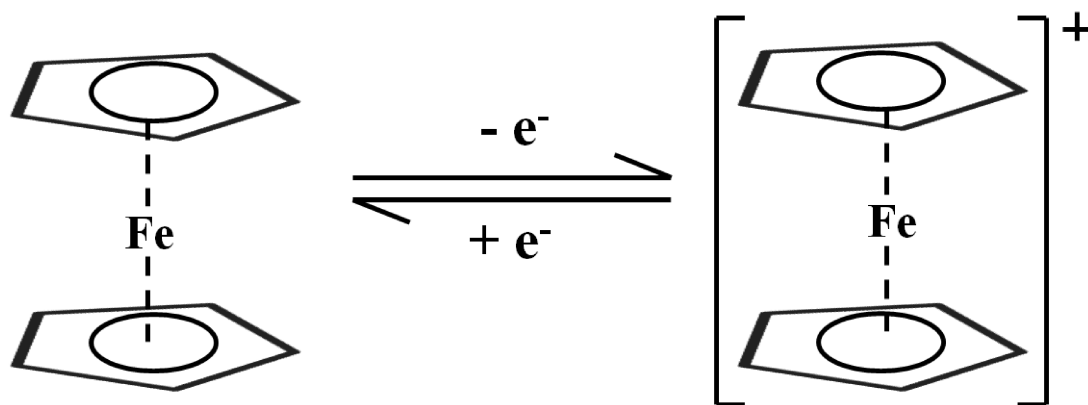
**Figura 30.** Ilustração gráfica do trabalho desenvolvido para determinação amperométrica do antioxidante 2,6-DTBF em QAV e biodiesel, após simples diluição das matrizes, utilizando SPGphE.

Nas seções anteriores (4.1.e 4.2.), foi mostrado um método para a determinação de metais (Pb, Cu e Hg) pela simples diluição da amostra de bioetanol em solução aquosa contendo o eletrólito e outro para a determinação de Pb em matriz orgânica (combustíveis de aviação) após procedimentos de digestão. Assim, um método capaz de realizar a determinação direta (sem preparo da amostra) de um analito em uma matriz com características mais apolares é difícil, porém desejável. Será apresentada a seguir uma metodologia para a análise direta do antioxidante 2,6-DTBF em amostras de QAV e biodiesel.

#### 4.3.1. Otimização do método

Nesta seção foi realizada a detecção amperométrica do antioxidante 2,6-DTBF empregando eletrodos impressos de grafite - SPGphE (do inglês - *Screen Printed Graphited Electrode*) em associação com o sistema BIA. Após uma busca bibliográfica em bancos de dados disponíveis, não foram encontrados trabalhos com a utilização de eletrodo impresso para análises em meio com alto teor de solvente orgânico. Em uma demanda para o controle de qualidade de combustível, sensores com essa característica se tornam vantajosos, especialmente quando é necessário realizá-la no local.

Como o objetivo deste trabalho foi demonstrar a potencial aplicação de SPGphE resistentes ao meio orgânico, a atividade eletroquímica destes sensores foi primeiramente investigada para a detecção eletroquímica do ferroceno e para o analito (2,6-DTBF) em meio orgânico. O par ferroceno/ferrocênio possui um comportamento eletroquímico característico bem conhecido em uma variedade de eletrodos e por isso, é utilizado como padrão quando se quer medir um analito alvo em meio orgânico [133], assim como o par ferricianeto/ferrocianeto é utilizado para meio aquoso. A Figura 31 ilustra o processo de oxidação do ferroceno para formar o cátion ferrocênio em um processo redox reversível.

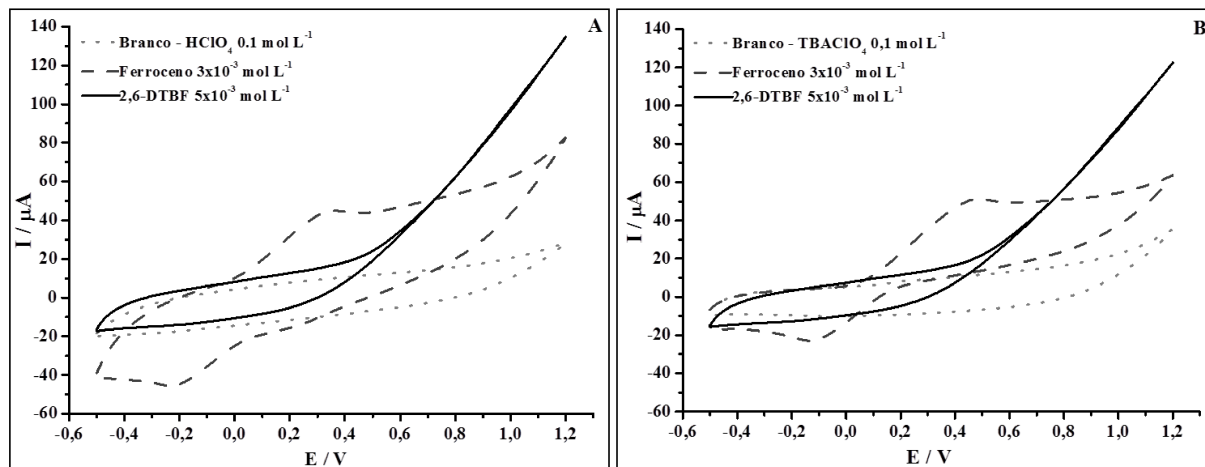


**Figura 31.** Processo redox reversível do par ferroceno/ferrocênio.

Fonte: o autor, adaptado de Neghmouche [133].



A Figura 32 apresenta voltamogramas cíclicos em meio de 99% (v/v) etanol contendo  $3 \text{ mmol L}^{-1}$  ferroceno e  $5 \text{ mmol L}^{-1}$  de 2,6-DTBF e como eletrólito (A)  $\text{HClO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e (B) perclorato de *terc*-butil amônio ( $\text{TBAClO}_4$ )  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .



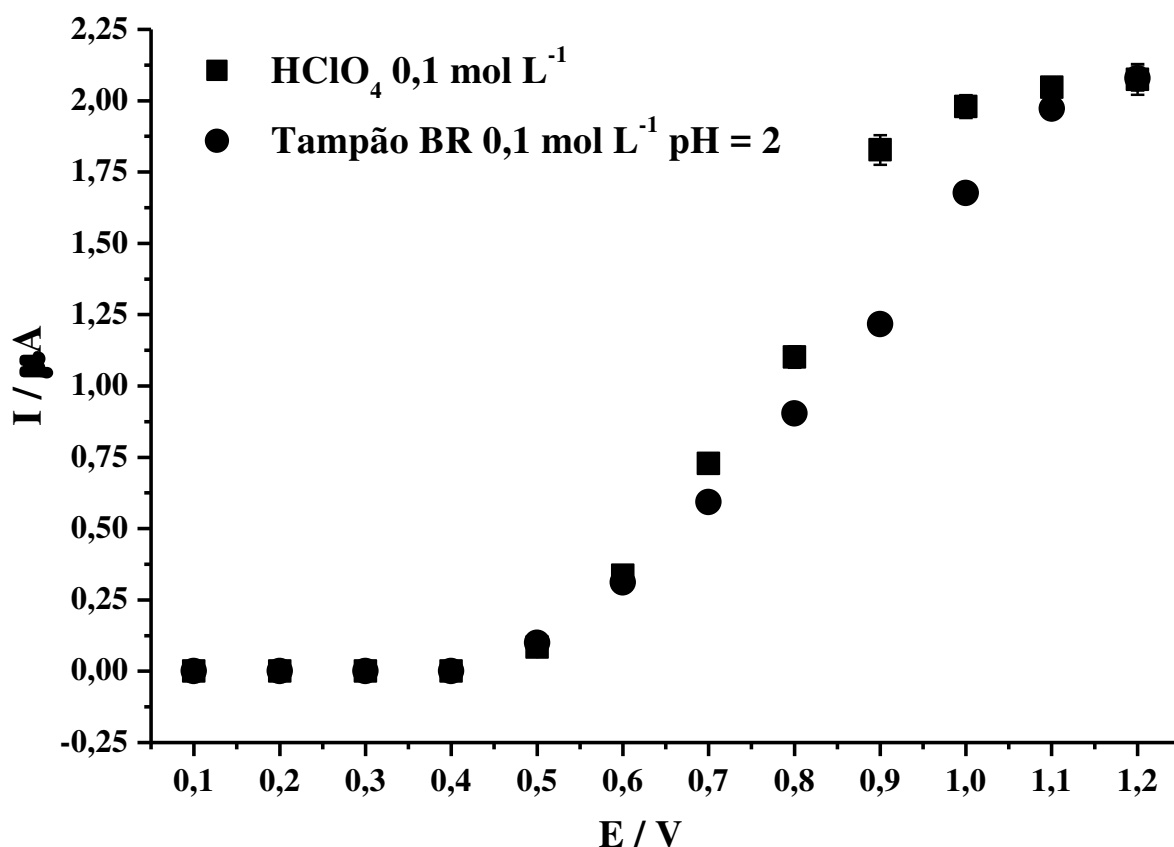
**Figura 32.** Voltamogramas cíclicos em  $\text{HClO}_4$  com 98,9% (v/v) de etanol (A) e  $\text{TBAClO}_4$  com 99,7% (v/v) de etanol (B), ambos  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Velocidade de varredura =  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

A oxidação eletroquímica do ferroceno é um processo eletroquímico reversível (Figura 31) e o valor de  $\Delta E$  padrão ( $E_{\text{poxi}} - E_{\text{pred}}$ ) é normalmente esperado próximo de  $59 \text{ mV}$  (considerando a transferência de um elétron para a oxidação eletroquímica do ferrocênio). No entanto, os valores de  $\Delta E$  encontrados foram de  $500$  e  $400 \text{ mV}$  em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{HClO}_4$  e  $\text{TBAClO}_4$ , respectivamente, como mostrado na Figura 32. Os valores de  $\Delta E$  experimental maiores que o  $\Delta E$  padrão indicam que a cinética de transferência do elétron no eletrodo de trabalho do SPGphE não é tão rápida como em eletrodo de carbono vítreo, por exemplo. Na maioria das vezes, reações redox apresentam cinética de transferência de elétrons lenta em um substrato por ocorrer acima do seu valor termodinâmico. Tal fato foi comprovado realizando voltametria cíclica (ver anexo II) em meio aquoso utilizando como sonda ferrocianeto de potássio  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  (eletrólito  $\text{KCl}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ), onde se obteve um valor  $\Delta E$  experimental de  $225 \text{ mV}$ , sendo que o valor de  $\Delta E$  teórico em um eletrodo carbono vítreo para essa sonda é de  $59 \text{ mV}$ , e experimentalmente pode chegar até  $100 \text{ mV}$ . No artigo de apresentação dos eletrodos [94], foi avaliado o comportamento destes em meio aquoso usando as sondas ferrocianeto/ferricianeto de potássio e cloreto de hexaminutênio (III/II) e os valores de  $\Delta E$

observados nos dois processos foram próximos a 200 mV (scan rate = 55 mV), bastante superior ao valor de referência para a transferência de 1 elétron (59 mV), que era o caso para ambos os processos [94]. Outro fato que contribui para essa diferença, entre o  $\Delta E$  padrão e o  $\Delta E$  experimental, é a maior resistência da solução do eletrólito, por conter um alto teor de solvente orgânico, mesmo que par ferroceno/ferrocênio seja pouco influenciado pelo tipo do solvente [133]. Por outro lado, as experiências com ferroceno e o analito em meio etanólico demonstram que os SPGphEs podem ser aplicados com sucesso para medidas eletroquímicas em meio não aquoso (ou com quantidades vestigiais de água). A oxidação eletroquímica do 2,6-DTBF começa a ocorrer de forma irreversível com oxidação a partir de +0,5 V em ambos os eletrólitos com valores semelhantes de corrente de pico (Figura 31). O uso do  $\text{HClO}_4$  como eletrólito em relação ao  $\text{TBAClO}_4$  foi preferido devido ao seu menor custo e maior facilidade de preparo. A escolha do etanol para as medições iniciais e análise dos (bio)combustíveis foi devido à sua menor toxicidade em relação ao metanol e outros solventes orgânicos normalmente utilizados para medições eletroquímicas em meios não aquosos [33, 36, 40, 81, 84].

Em seguida, um voltamograma hidrodinâmico (sem agitação) do 2,6-DTBF foi obtido e representado graficamente como o valor médio de corrente obtido após injeções em triplicata do analito usando amperometria a potencial constante associada ao sistema de injeção em batelada (BIA-AMP) (Figura 33). Os valores de potencial foram avaliados na faixa de +0,1 a +1,2 V usando  $\text{HClO}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  e também tampão BR 0,2 mol  $\text{L}^{-1}$ , pH = 2, ambos contendo 50% (v/v) de etanol. Tais eletrólitos foram estudados por serem tradicionalmente usados para a determinação de antioxidantes [32, 33, 37, 38]. A composição inicial de 50% v/v de etanol também foi baseada em trabalhos anteriores os quais demonstraram esta composição como ótima para a determinação de antioxidante em biodiesel, utilizando eletrodo de carbono vítreo [37, 38].

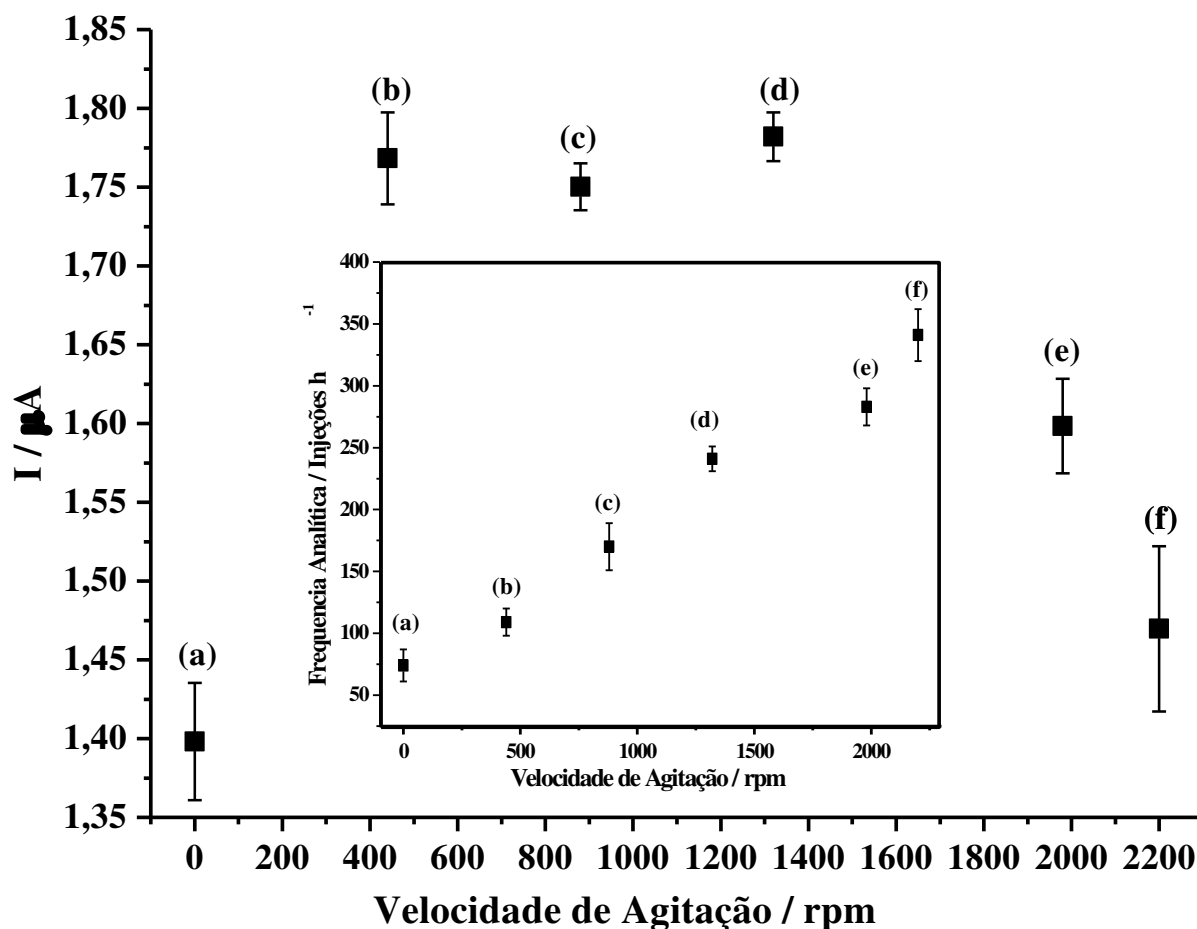


**Figura 33.** Efeito do sinal analítico em função do eletrólito e do potencial de oxidação para determinação de 2,6-DTBF utilizando SPGphE e BIA-AMP.

Condições: [2,6-DTBF] =  $1 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>, velocidade de injeção = 53,2 μL de s<sup>-1</sup>, volume de injeção 50 μL, eletrólito com 50% (v/v) de etanol.

A melhor resposta analítica, considerando o valor de corrente mais elevado e o menor desvio padrão, foi obtida com o HClO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> especialmente na região de potencial acima +0,9 V. O potencial de +1,1 V foi então selecionado para outras experiências amperométricas.

Depois de selecionar o eletrólito e o potencial de oxidação, a velocidade de agitação, o volume de injeção e a velocidade de injeção foram estudados, todos utilizando injeções em quadruplicata do analito. A velocidade de agitação da solução do eletrólito no interior da célula BIA durante as medidas amperométricas foi estudada no intervalo entre 0 e 2200 rpm, em incrementos de 440 rpm (Figura 34).



**Figura 34.** Efeito do sinal analítico em função da velocidade de agitação para determinação 2,6-DTBF empregando SPGphE e BIA-AMP.

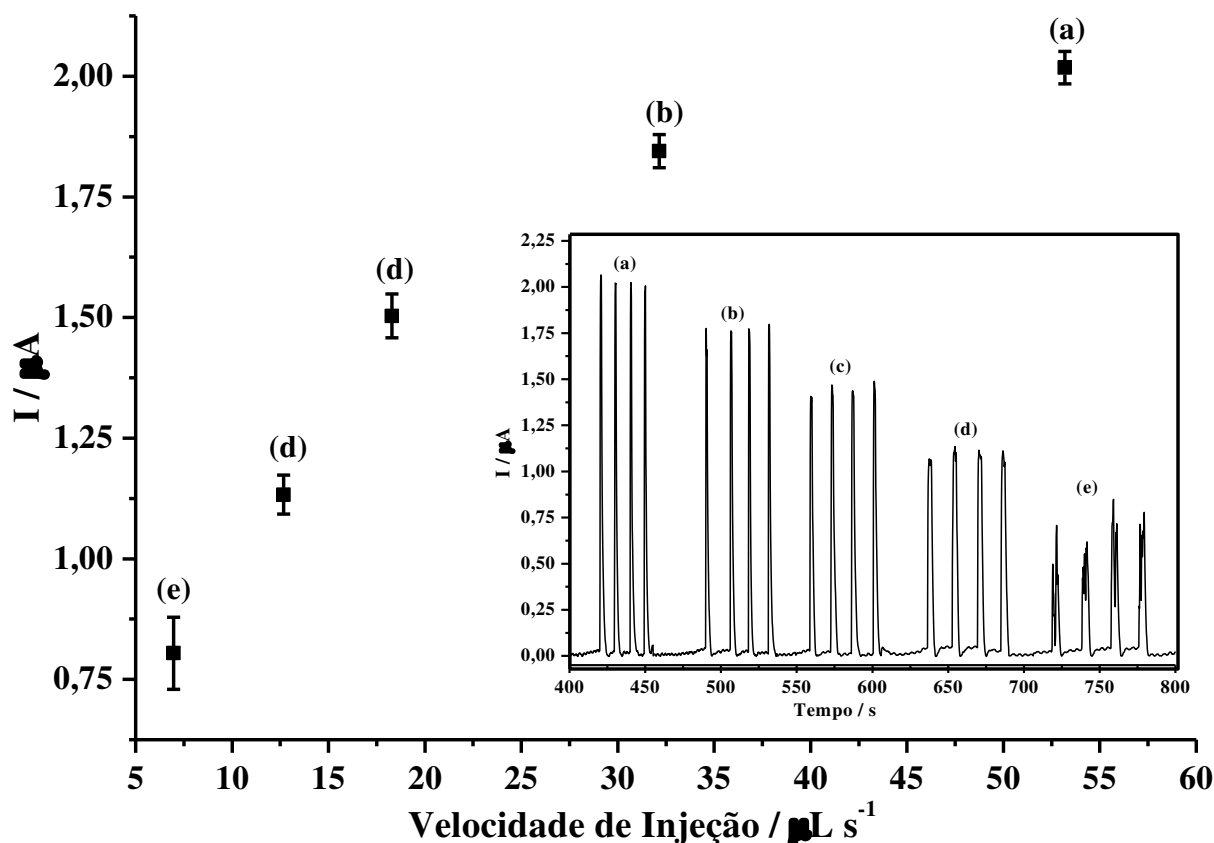
a) 0, b) 440, c) 880, d) 1320, e) 1760 e f) 2200 rpm.

Condições:  $[2,6\text{-DTBF}] = 1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $E_{\text{ox}} = +1,1 \text{ V}$ ; velocidade de injeção =  $53,2 \mu\text{L de s}^{-1}$ , volume de injeção =  $50 \mu\text{L}$  e  $\text{HClO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  a 50% (v/v) de etanol.

A agitação foi utilizada afim de aumentar a frequência analítica, pois o tempo de volta a linha base (tempo de limpeza) de cada pico pode diminuir uma vez que o volume de amostra após a injeção é rapidamente disperso no interior da solução de eletrólito, como demonstrado em trabalhos anteriores [70, 134]. Os melhores resultados, com base nas respostas de corrente, frequência analítica (resposta mais rápida) e menor desvio padrão, foram obtidos usando 1320 rpm (ponto “d” da Figura 34), especialmente quando comparado com injeções sem agitação.

A velocidade de injeção foi estudada no intervalo de  $7,0$  a  $53,2 \mu\text{L s}^{-1}$  (a velocidade mínima da micropipeta não foi estudada devido à distorção dos picos obtidos nessa condição sendo selecionado o valor de  $53,2 \mu\text{L s}^{-1}$  (ponto “a” da Figura 35) por fornecer correntes

maiores e desvio padrão menor, o que é explicado pela menor dispersão e aumento da taxa de transferência de massa do analito na superfície do eletrodo, promovendo um aumento proporcional da corrente [56].

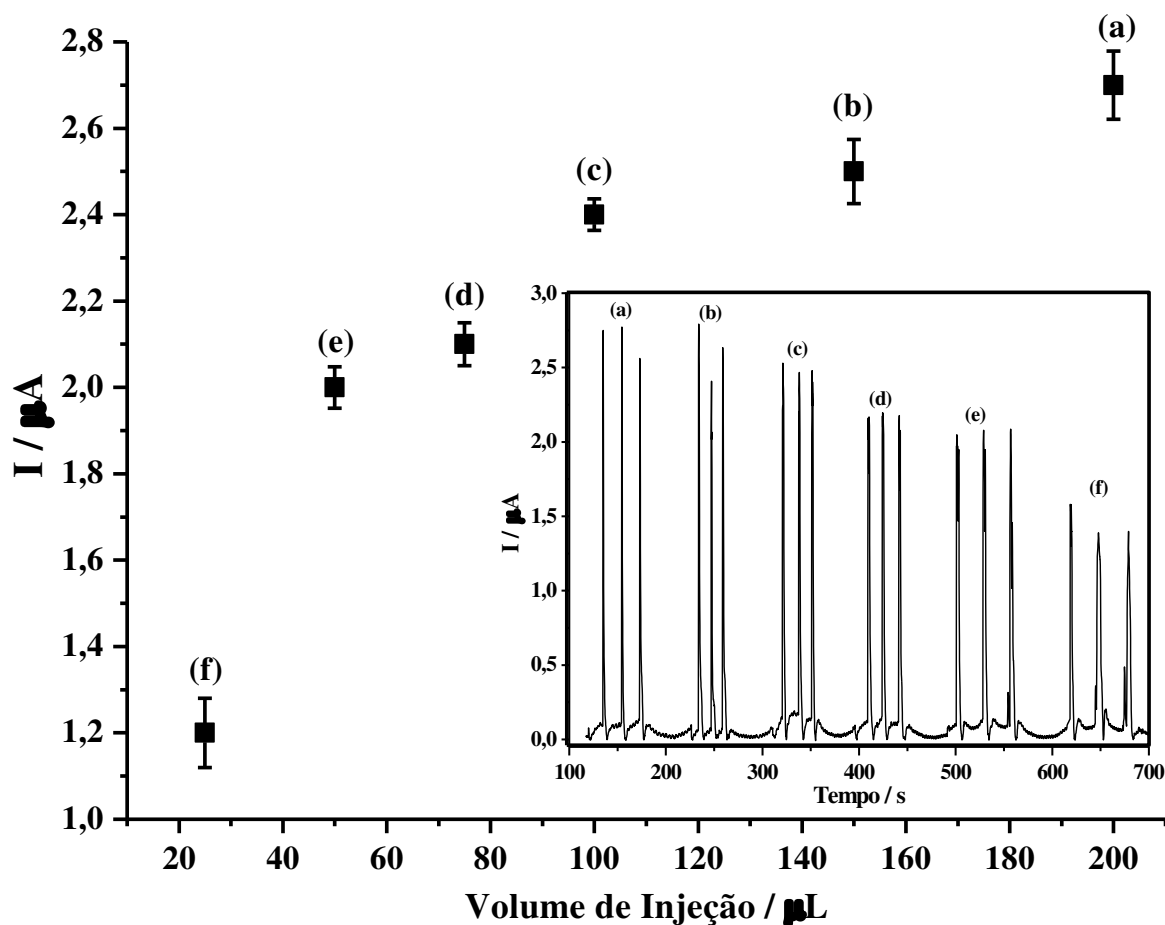


**Figura 35.** Efeito do sinal analítico em função da velocidade de injeção para determinação 2,6-DTBF empregando SPGphE e BIA-AMP.

a) 53,2 b) 32,2, c) 18,3, d) 12,7 e e) 7,0  $\mu\text{L s}^{-1}$ .

Condições: [2,6-DTBF] =  $1 \times 10^{-5}$  mol  $\text{L}^{-1}$ ,  $E_{\text{ox}} = +1,1$  V; velocidade de agitação = 1320 rpm, volume de injeção = 50  $\mu\text{L}$  e  $\text{HClO}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  a 50% (v/v) de etanol.

O volume injetado foi variado de 25 a 200  $\mu\text{L}$ , sendo o volume de 200  $\mu\text{L}$  o valor máximo da ponteira utilizada na micropipeta. A corrente aumentou até injeções com volume de 100  $\mu\text{L}$  (ponto “c” da Figura 36), não sendo verificado nenhum aumento significativo na corrente para os volumes de 150 e 200  $\mu\text{L}$ .



**Figura 36.** Efeito do sinal analítico em função do volume de injeção para determinação 2,6-DTBF empregando SPGphE e BIA-AMP.

a) 200, b) 150, c) 100, d) 75, e) 50 e f) 25  $\mu\text{L}$ .

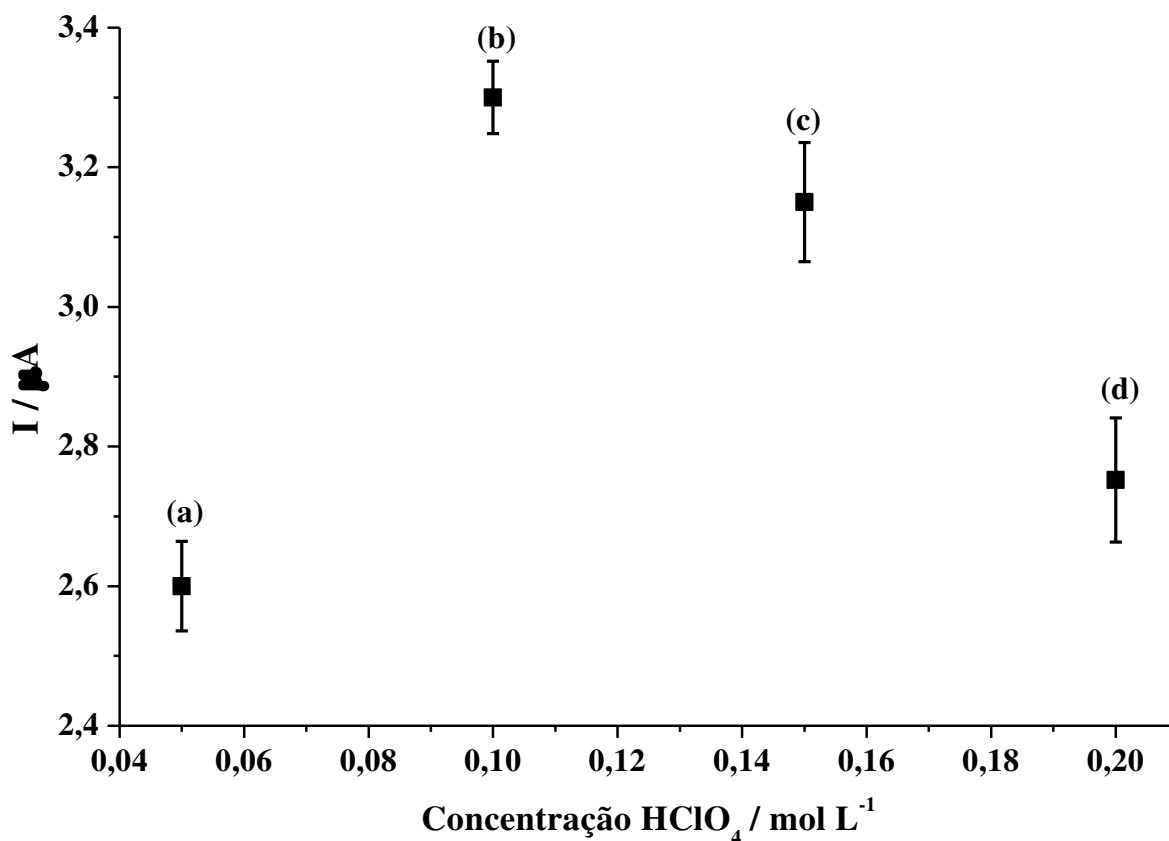
Condições:  $[2,6\text{-DTBF}] = 1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $E_{\text{ox}} = +1,1 \text{ V}$ ; velocidade de agitação = 1320 rpm, velocidade de injeção =  $53,2 \text{ } \mu\text{L de s}^{-1}$  e  $\text{HClO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  a 50% (v/v) de etanol.

A injeção de 100  $\mu\text{L}$  ainda resultou em um valor de desvio padrão um menor quando comparada com 150 e 200  $\mu\text{L}$ , sendo, portanto, selecionado para posteriores medições.

A injeção de volumes mais baixos gera uma rápida dispersão do analito, entre ponta da micropipeta e a superfície do eletrodo, resultando em grandes desvios e picos amperométricos distorcidos. Este perfil de maior corrente em função de um maior volume de injeção em sistemas de BIA já foi mostrado em trabalhos anteriores, e está provavelmente relacionado com a maior quantidade de analito que chega a superfície do eletrodo para ser oxidado, no entanto havendo um limite máximo de oxidação (platô) [69-73, 134, 135]. Esse platô de

corrente no BIA é similar ao que ocorre no FIA e se deve a diminuição da dispersão plug de amostra em consequência do maior volume injetado, limitando a quantidade de espécies que chegam à superfície eletrodo para serem oxidadas [136].

O sistema BIA foi originalmente desenvolvido para se realizar a injeção do analito na superfície do eletrodo de trabalho na ausência de eletrólito suporte (uso de um detector cromatográfico) [137]. No entanto, trabalhos já mostraram a necessidade de sua utilização neste sistema para minimizar a queda ohmica e assim, aumentar o sinal de corrente no processo faradaico do analito [138, 119]. Portanto, a concentração do eletrólito a  $\text{HClO}_4$  foi estudada no intervalo entre 0,05 e 0,20  $\text{mol L}^{-1}$  (Figura 37). Correntes ligeiramente mais elevadas e desvios padrões menores foram obtidos para a concentração de 0,10  $\text{mol L}^{-1}$  (ponto “b” da Figura 37)  $\text{HClO}_4$ , a qual foi selecionada para as próximas medições.

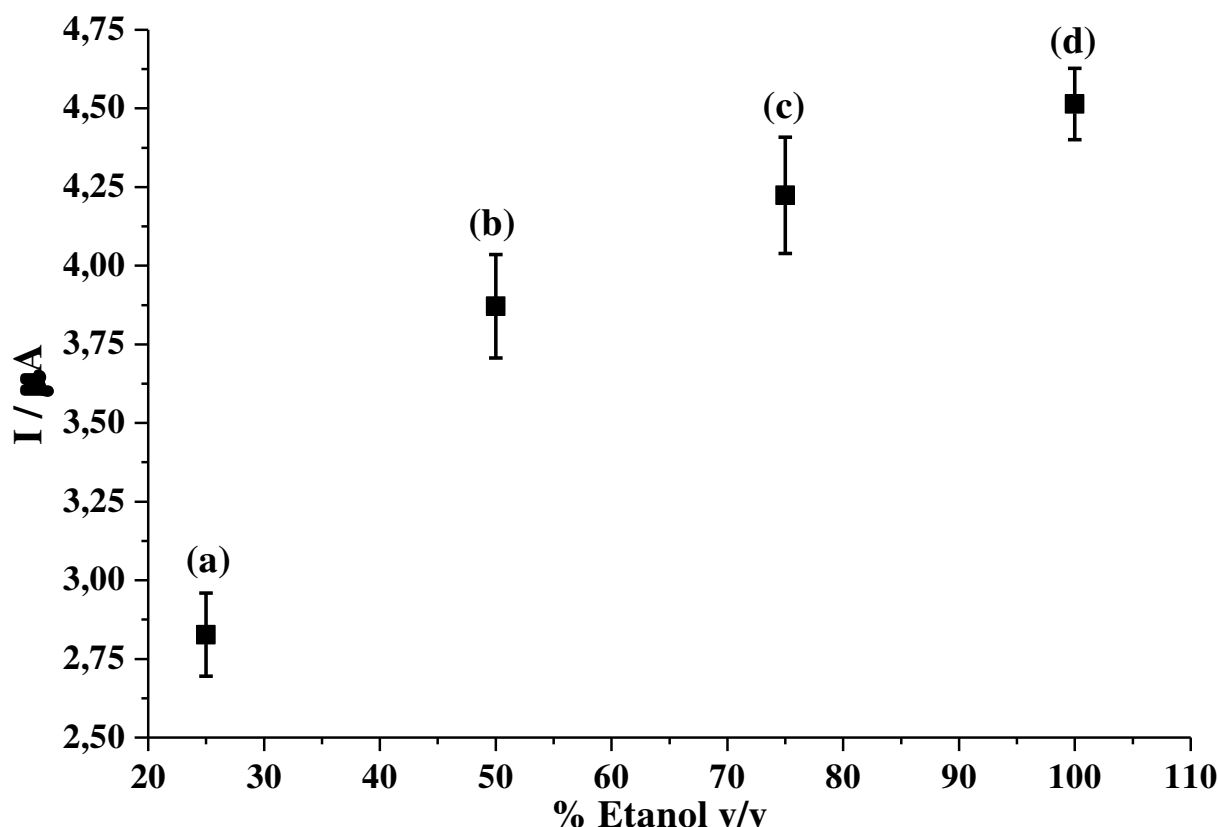


**Figura 37.** Efeito do sinal analítico em função da concentração do eletrólito para determinação 2,6-DTBF empregando SPGphE e BIA-AMP.

a) 0,05, b) 0,10, c) 0,15 e d) 0,20  $\text{mol L}^{-1}$ .

Condições:  $[2,6\text{-DTBF}] = 1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $E_{\text{ox}} = +1,1 \text{ V}$ ; velocidade de agitação = 1320 rpm, velocidade de injeção = 53,2  $\mu\text{L de s}^{-1}$ , volume de injeção 100  $\mu\text{L}$ , eletrólito com 50% (v/v) de etanol.

Em seguida, o teor de etanol no eletrólito foi avaliado especialmente devido ao objetivo principal deste trabalho, que é a análise de amostras de querosene de aviação e biodiesel, sendo misturas de hidrocarbonetos e ésteres de ácidos graxos, respectivamente. Ambas as amostras são insolúveis em eletrólitos predominantemente aquosos, assim como o antioxidante 2,6-DTBF. Estudos anteriores já demonstraram a necessidade de solventes orgânicos combinados com eletrólitos aquosos, para obter o sinal analítico em análises diretas de combustíveis [34, 38, 117]. Todos os estudos anteriores foram realizados em solução hidroetanólica 50% v/v. O teor de etanol foi então estudado nas proporções de 25, 50, 75, e 99% (v/v), mantendo-se constante a concentração de  $\text{HClO}_4$  em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  no eletrólito (Figura 38). A percentagem de etanol, que resultou em respostas de corrente mais elevadas para o padrão do analito foi a de 99% (v/v) (ponto “d” da Figura 38).



**Figura 38.** Efeito do sinal analítico em função do percentual de etanol no eletrólito para determinação 2,6-DTBF utilizando SPGphE e BIA-AMP.

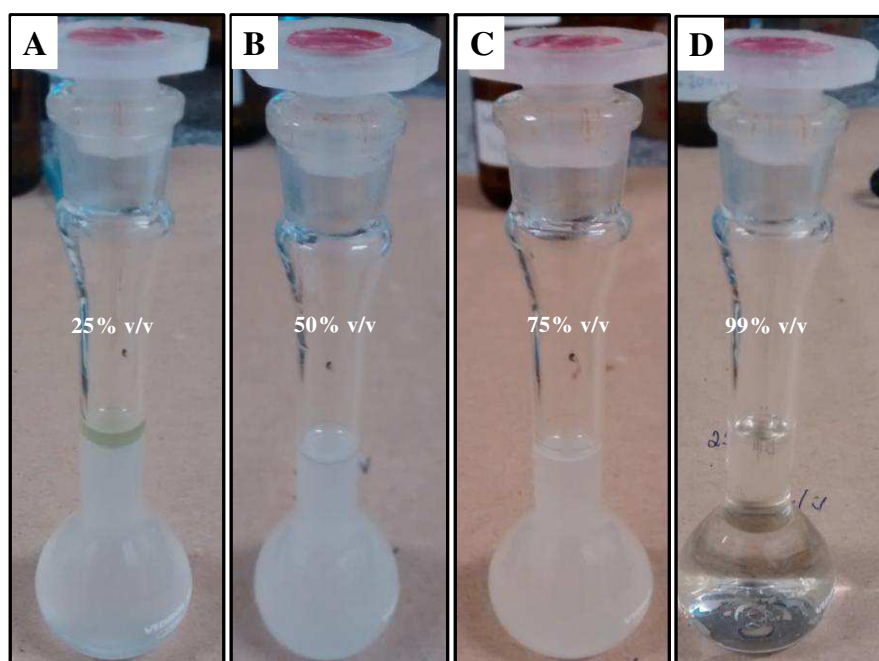
a) 25, b) 50, c) 75 e d) 99 % v/v de etanol.

Condições:  $[2,6\text{-DTBF}] = 1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $E_{\text{ox}} = +1,1 \text{ V}$ ; velocidade de agitação = 1320 rpm, velocidade de injeção =  $53,2 \text{ } \mu\text{L de s}^{-1}$ , volume de injeção  $100 \text{ } \mu\text{L}$  e  $\text{HClO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .



Estudos anteriores mostraram resultados opostos utilizando SPE, no qual o maior teor de etanol (solvente de baixa constante dielétrica) no eletrólito gerou correntes mais baixas para a determinação de analitos inorgânicos e orgânicos [22, 29, 81]. Este resultado pode indicar que a eletroatividade do sensor SPGphE é aumentada pelo efeito do etanol no eletrólito. A influência de diferentes solventes orgânicos na resposta do SPGphEs necessita de uma investigação adicional. Blanco, *et. al.*, demonstrou que o uso da DMF pôde aumentar a área superficial de eletrodos de grafite em até 57 vezes. Tal fato foi atribuído ao surgimento de fendas na superfície do eletrodo, as quais expuseram mais as ligações de carbono, aumentando assim a área superficial do sensor [139].

Posteriormente foi realizado um teste de miscibilidade (o qual foi tratado como solubilidade) da amostra, e o eletrólito contendo um elevado teor de etanol, também mostrou uma melhor solubilização da amostra, claramente visualizados por a solução límpida em 99% (v/v) de etanol (Figura 39). Assim, além de um maior sinal analítico o meio contendo 99% (v/v) de etanol, permite uma ótima solubilidade da matriz orgânica sem a necessidade de grandes diluições, o que é relevante para um menor limite de detecção.



**Figura 39.** Solubilização da amostra de QAV no eletrólito com os respectivos percentuais de etanol:

a) 25, b) 50, c) 75 e d) 99% v/v.

Volumes: 1,0 mL da amostra + 9,0 mL do eletrólito.

É importante ressaltar que o SPGphE resistente a etanol 99% (v/v) mostra-se promissor para a análise de combustíveis e biocombustíveis devido às características aqui mencionadas, especialmente se associados ao BIA, compondo um conjunto portátil que pode ser empregado para análises em campo.

A Tabela 11 resume as condições estudadas e os valores otimizados para a determinação amperométrica do antioxidante 2,6-DTBF empregando BIA e SPGphE resistente ao meio orgânico.

**Tabela 11.** Otimização dos parâmetros de BIA e eletrólito para a determinação amperométrica de 2,6-DTBF usando SPGphE.

Parâmetros	Estudado	Otimizado
Eletrólito (50 % v/v etanol)	HClO <sub>4</sub> e tampão BR pH=2	HClO <sub>4</sub>
E <sub>oxidação</sub> (V) vs pseudo-referência Ag/AgCl	+0,1 a +1,2	+1,1
Velocidade de agitação (rpm)	0 a 2200	1320
Velocidade de injeção (μL s <sup>-1</sup> )	6,7 a 53,2	53,2
Volume de injeção (μL)	25 a 200	100
Concentração de HClO <sub>4</sub> (mol L <sup>-1</sup> )	0,05 a 0,20	0,10
Etanol (% v/v)	25 a 99	99

#### 4.3.2. Figuras de mérito

A fim de se aplicar o método proposto para a determinação do antioxidante em amostras reais seguindo as condições otimizadas, uma curva analítica de calibração foi obtida no intervalo de 1,25 a 25,0 mg L<sup>-1</sup> de 2,6-DTBF, com a seguinte equação:  $I (\mu A) = 0,147 [2,6-DTBF] - 0,140$ . Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) encontrados foram 290 e 870 μg L<sup>-1</sup>, calculado como  $3 \times DP/S$  e  $10 \times DP/S$ , respectivamente [125], em que DP é o desvio padrão do branco (n = 10) e S o a inclinação da curva analítica de calibração (sensibilidade). Em seguida, foi realizado um estudo de repetibilidade. Quinze injeções na concentração de 20,0 mg L<sup>-1</sup> de 2,6-DTBF foram realizadas e obteve-se um DPR igual a 2,5%. A precisão inter-dia foi também calculada para uma concentração de 8,3 mg L<sup>-1</sup> do

antioxidante e um DPR de 2,9% foi encontrado para medições realizadas em quatro diferentes dias.

O tempo de resposta médio foi de 8,2 s, o que resulta num frequência analítica teórica de cerca de 440 injeções  $\text{h}^{-1}$ . No entanto, considerando o tempo de recarga da solução da ponteira da micropipeta entre as injeções, obtém-se uma frequência analítica de aproximadamente 240 injeções  $\text{h}^{-1}$ , valor que pode ser considerado elevado quando comparado com trabalhos anteriores usando métodos de fluxo acoplados à detecção amperométrica [56, 67, 70-72] e especialmente com análises por GC ou HPLC realizadas no método comparativo.

A Tabela 12 resume as características analíticas do método incluindo a faixa linear nas condições otimizadas.

**Tabela 12.** Parâmetros analíticos para a determinação de 2,6-DTBF por SPGphE e BIA-AMP em  $\text{HClO}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  contendo 99% (v/v) de etanol.

Parâmetros Analíticos	Valor
Sensibilidade ( $\mu\text{A}/\mu\text{g L}^{-1}$ )	0,147
LOD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	290
LOQ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	870
FL ( $\text{mg L}^{-1}$ )	1,25 – 25,0
R	0,995
Repetibilidade (n=10) / % DPR	2,5
Precisão Inter-dia (n=4) / % DPR	2,9

*LOD = limite de detecção, LOQ = limite de quantificação, FL = faixa linear, R = coeficiente de regressão linear, D.P.R = Desvio padrão relativo.*

#### 4.3.3. Aplicação do método na análise de amostras reais

Após a obtenção das características analíticas, o método proposto foi aplicado para a determinação de 2,6-DTBF em três amostras de QAV e duas amostras de biodiesel. A

exatidão do método proposto foi avaliada por testes de recuperação de amostras de combustíveis e biocombustíveis fortificadas com o antioxidante. As Tabelas 13 e 14 apresentam as concentrações de 2,6-DTBF encontrado nas amostras de QAV e biodiesel, respectivamente, e valores de recuperação para as mesmas amostras contendo concentrações conhecidas do antioxidante. As amostras de 1 a 3 são QAV e as amostras 4 e 5 são biodiesel. Além disso, os valores de concentração de 2,6-DTBF nas amostras de QAV e biodiesel foram comparados com aos valores obtidos pelas técnicas comumente utilizadas (métodos padrão) para a determinação do antioxidante em cada tipo de combustível, GC e HPLC, respectivamente.

**Tabela 13.** Concentração de 2,6-DTBF em amostras de QAV puras e fortificadas analisadas pelo método proposto e por GC, com os respectivos valores de recuperação e teste-t.

Amostra	BIA (mg L <sup>-1</sup> )			% Recuperação	GC (mg L <sup>-1</sup> ) Amostra fortificadas*	Teste-t <sup>#</sup>
	Encontrado	Adicionado	Recuperado			
1	56±2	100	127±13	81±8	123±4	0,3
2	41±3	310	330±12	94±4	336±10	0,4
3	33±3	205	211±10	89±5	223±7	1,2

\*A análise de GC nas amostras não fortificadas apresentaram resultados abaixo do LOD (25,00 mg L<sup>-1</sup>) do método. <sup>#</sup>t<sub>crítico</sub> = 2,35.

**Tabela 14.** Concentração de 2,6-DTBF em amostras de biodiesel puras e fortificadas analisadas pelo método proposto e por HPLC, com os respectivos valores de recuperação e teste-t.

Amostra	BIA (mg L <sup>-1</sup> )			% Recuperação	HPLC (mg L <sup>-1</sup> ) Amostras fortificadas*	Teste-t <sup>#</sup>
	Encontrado	Adicionado	Recuperado			
4	< LOD	504	462±10	95±2	430±30	1,2
5	< LOD	296	285±12	96±4	289±2	0,4

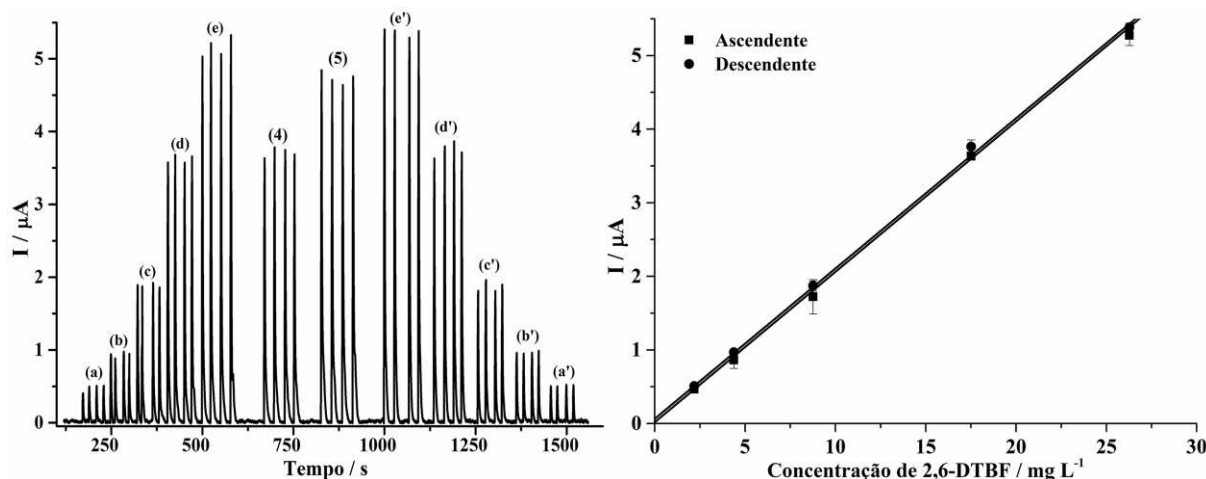
\* A análise de HPLC de amostras não fortificadas apresentaram resultados abaixo do LOD (15,00 mg L<sup>-1</sup>) do método. <sup>#</sup>t<sub>crítico</sub> = 2,35

A concentração de 2,6-DTBF não pôde ser quantificada pelos métodos de GC e HPLC empregados, conforme pode ser verificado nas Tabelas 13 e 14. As análises comparativas foram então aplicadas para a determinação do antioxidante em amostras fortificadas utilizadas nos ensaios de recuperação.

Verifica-se nas Tabelas 13 e 14, que todas as amostras apresentaram resultados aceitáveis de recuperação. Os valores de exatidão foram estatisticamente aceitáveis para a análise de todas as amostras (teste-t) em comparação com as análises por GC e HPLC.

De acordo com a norma ASTM D910-11, o antioxidante 2,6-DTBP pode ser adicionado ao combustível de aviação numa concentração total que não exceda  $24 \text{ mg L}^{-1}$  no combustível [128]. A concentração de 2,6-DTBF encontrados nas amostras de QAV (entre 33 e  $56 \text{ mg L}^{-1}$ ) excedeu este limite superior, assim como os valores encontrados em trabalhos anteriores da literatura [4, 48]. A presença de outros antioxidantes fenólicos no QAV que são submetidos a oxidação eletroquímica na mesma região de potencial poderia causar interferência e contribuir para a obtenção de uma concentração mais elevada de 2,6-DTBF (falso positivo). No entanto, as análises das amostras por GC revelaram que não havia nenhum outro antioxidante fenólico nas amostras. Assim, os valores encontrados para o antioxidante correspondem ao 2,6-DTBF.

A resposta amperométrica obtida para análise das amostras de biodieseis fortificadas é apresentada na Figura 40. O método da curva de calibração externa foi aplicado para a quantificação de 2,6-DTBF nas amostras de combustível e biocombustível, como ilustrado na Figura 40. Ambas as curvas de calibração (crescente e decrescente) obtidas apresentaram valores semelhantes de sensibilidade (0,203 e 0,204), o que indica a ausência de contaminação do eletrodo (efeito de memória) durante a medida amperométrica. Os resultados mostraram que o método pode ser aplicado para o monitoramento da concentração do 2,6-DTBF em amostras reais de QAV e biodiesel, após simples diluição da matriz no eletrólito, evitando processos longos e onerosos de preparo de amostras. Considerando-se uma frequência analítica de 240 injeções  $\text{hora}^{-1}$ , o SPGphE acoplado ao sistema BIA pode ser usado de forma contínua, sem substituição, por 1 h. Após esse tempo, a solução de eletrólito no interior da célula BIA que contém a amostra e soluções-padrão adicionadas (aprox. 24 mL em 80 mL de eletrólito) precisa de ser substituída devido a capacidade volumétrica da célula.



**Figura 40.** Amperograma para determinação de 2,6-DTBF em biodiesel empregando SPGphE.

(a-e: 2,5-25 mg L<sup>-1</sup>, concentrações crescentes), as amostras (4 e 5), após diluição de 20x no eletrólito, e as soluções padrão de 2,6-DTBF (e'-a' concentrações decrescentes). Curvas de calibração para determinação de 2,6-DTBF em amostras de biodiesel, ascendente (■ R = 0,9972) e descendente (● R = 0,9953). Condições experimentais na Tabela 11.

O mesmo SPphGE pode ser mantido na célula para novas medições usando a nova solução de eletrólito, devido ao elevado grau de compatibilidade destes SPGphEs em um meio com 99 % (v/v) de etanol. Essa resistência a solventes orgânicos pode estar relacionada com a interação entre o substrato e as tintas. Um trabalho anterior descreveu a fabricação de dispositivos microfluídicos pela deposição térmica de um toner (composto principalmente por pó de carbono e óxido de ferro) de camada fina sobre substrato de poliéster (espessura semelhante ao usado neste trabalho) mostrando que tais dispositivos eram compatíveis com metanol e acetonitrila (mesmo após 48 h de exposição) [140]. Novas investigações são necessárias para compreender a alta resistência destes sensores impressos em poliéster a etanol no caso do trabalho aqui apresentado e a outros solventes orgânicos como já mostrado para a DMF [139].

# CAPÍTULO V

# CONCLUSÕES E

# PERSPECTIVAS

O trabalho como um todo mostra o sucesso da aplicação de SPGEs e SPGphEs para a determinação de contaminantes (metais) e aditivos (antioxidante) em combustíveis de origem fóssil (gasolina e querosene de aviação) e renovável (bioetanol, biodiesel e bioquerosene). Foi possível realizar as análises por simples diluição das amostras nos eletrólitos, ou após procedimentos rápidos de preparo de amostra (ultrassom – 30 minutos). Tais fatos oferecem possibilidades para o desenvolvimento de analisadores portáteis capazes de realizar o controle de qualidade de combustíveis e biocombustíveis automotivos em unidades de produção, distribuição e até mesmo em postos de abastecimento. A composição das tintas utilizadas para imprimir os eletrodos determina a seletividade e a sensibilidade [74]. Podemos ainda dizer que tais tintas e até o próprio substrato conferem ao eletrodo a capacidade de resistência a determinados meios. No nosso caso, o eletrodo impresso de grafite em substrato de poliéster foi altamente resistente ao meio contendo 99% (v/v) de etanol. A técnica de BIA também se mostrou versátil e pode ser aplicada tanto na determinação de metais utilizando voltametria de redissolução, quanto na determinação do antioxidante pela técnica de amperometria. Quando associada ao SWASV, mostrou vantagens como baixo consumo de amostra e aumento da vida útil do eletrodo. Em muito dos casos, foi possível notar que mesmo não havendo envenenamento no eletrodo de trabalho, o sinal da linha base era alterado impedindo a continuação da análise eletroquímica no SPGE. Isso ocorria pelo fato do pseudo-referência de prata sofrer oxidação e o potencial não poder ser mais controlado de forma devida.

Na etapa da determinação de Pb, Cu e Hg em bioetanol foi demonstrado a primeira aplicação de eletrodos impressos descartáveis para determinação de metais em bioetanol combustível. A determinação de chumbo, cobre e mercúrio por SWASV foi obtida utilizando um potenciostato portátil e SPGE, comercialmente disponíveis, resistentes a um meio com certo percentual de solvente orgânico (25 % v/v de etanol). Os metais, quantificados em bioetanol após uma simples diluição das amostras em eletrólito aquoso ácido (HCl 0,2 mol L<sup>-1</sup>), compondo um meio de análise hidroetanólico com concentração final de HCl 0,05 mol L<sup>-1</sup>, apresentaram picos bem resolvidos nos potenciais de 0,3, 0,2 e 0,4 V (vs pseudo-referência de Ag) para os metais Pb, Cu e Hg, respectivamente. Na parte de validação, o método proposto apresentou boa exatidão, precisão (confirmado por testes de recuperação) e sensibilidade (LOD ~ 1 µg L<sup>-1</sup>) com uma frequência analítica de 12 injeções h<sup>-1</sup>.



Na segunda seção do trabalho foi demonstrado um método analítico para a determinação Pb em amostras de combustível de aviação utilizando SPGEs descartáveis adaptados em uma célula BIA. A digestão assistida por ultrassom forneceu uma decomposição rápida das amostras, usando um banho ultrassônico simples onde se pode tratar até 18 amostras de uma só vez à temperatura ambiente e pressão atmosférica. Já a calcinação forneceu limites de detecção mais baixos, podendo tratar até 9 amostras simultaneamente, embora em um tempo de preparo mínimo de 5 horas. No entanto, o valor de LOD obtido por BIA-SWASV para determinação Pb após digestão assistida por ultrassom está na faixa de concentração estabelecida pelas agências reguladoras. Os valores de recuperação (94-114% para calcinação e 97-113% para a digestão assistida por ultrassom) demonstraram boa exatidão em ambos os protocolos de preparo de amostra. Além disso, os resultados para a concentração de Pb na amostra de gasolina de aviação, tratadas por ambos os procedimentos, foram estatisticamente semelhantes aos obtidos usando FAAS. Portanto, o uso da digestão por ultrassom assistido (utilizando um banho de ultrassom simples), combinada com SPGEs adaptados para a célula BIA oferece uma possibilidade muito interessante para as determinações de rotina de Pb em combustíveis de aviação.

Nesta terceira etapa do trabalho demonstramos pela primeira vez a aplicação de SPGphEs resistentes a solventes orgânicos, para a análise de combustível e biocombustível, em eletrólito contendo 99% (v/v) de etanol, o qual é compatível com estas amostras. A associação de SPGphE com BIA para determinação 2,6-DTBF resultou num método analítico preciso, exato (confirmado por testes de recuperação e análise cromatográfica), sensível e rápido (240 injeções  $\text{h}^{-1}$ ). As amostras foram analisadas após uma simples diluição no eletrólito otimizado ( $\text{HClO}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  em 99% v/v de etanol). Os valores de coeficiente angular das curvas de calibração ascendente e descendente mostraram que não houve qualquer processo de contaminação ou envenenamento do eletrodo ou efeito de memória.

Por fim, pode-se dizer que para escolha dos eletrodos impressos em uma aplicação analítica deve-se levar em conta o material do eletrodo de trabalho, quando se foca no analito e a interação substrato/tinta, quando se pensa no meio de análise, levando em conta as características da amostra para a escolha do eletrólito.

Os eletrodos impressos já foram, estão sendo e continuarão a ser objetivo de diversos trabalhos. Muito pode-se fazer em relação a esses sensores, quando a processos de

modificação e design em substratos diferentes. No entanto, uma parte ainda pouco explorada para os SPEs é em relação a sua resistência a determinados meios de análise. Assim, a avaliação de novos eletrodos resistentes à meio de análises não convencionais, com alto percentual de solventes orgânicos, por exemplo, é um campo que ainda pode e deve ser explorado, principalmente quando se pensa em análises direta (sem ou com mínimo de preparo de amostra) de matrizes complexas (geralmente matrizes orgânicas) como é o caso combustíveis e biocombustíveis.

Para compreender tal resistência, técnicas de análise de superfície, como microscopia de varredura eletrônica, difração de raio-x, dentre outras, podem ser usadas afim de avaliar o que ocorre antes e depois na superfície do eletrodo quando submetido a uma análise eletroquímica em uma meio não aquoso e com isso tentar elucidar melhor a interação substrato/tinta.

Outros pontos que podem ser explorados são a análise pela adição de uma gota na superfície do eletrodo, reduzindo assim, significativamente a quantidade de reagentes utilizados. E, o uso da sonda ultrassônica como uma outra forma alternativa de preparo de amostras, possivelmente mais eficaz na digestão da matriz orgânica que o banho de ultrassom.

Todos os métodos mostrados nessa tese são possíveis de serem usados fora do laboratório em análises de campo. Mesmo demonstrado apenas no primeiro trabalho, todos os equipamentos usados como potenciostatos, notebooks, micropipetas eletrônicas e banho de ultrassom estão disponíveis comercialmente e são portáteis.

# REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 
- [1] SANTOS, A. L.; TAKEUCHI, R. M.; MUÑOZ, R. A. A.; ANGNES, L.; STRADIOTTO, N. R. Electrochemical Determination of Inorganic Contaminants in Automotive Fuels. *Electroanalysis*, 24, 1681-1691, 2012.
- [2] LEITE, R. C.C.; LEAL, M. R. L. V. O biocombustível no Brasil. *Novos Estudos - CEBRAP*, 78, 15-21, 2007
- [3] SANTOS, A. L.; TAKEUCHI, R. M.; MUÑOZ, R. A. A.; ANGNES, L.; STRADIOTTO, N. R. Electrochemical Determination of Organic Compounds in Automotive Fuels. *Electroanalysis*, 26, 233-242, 2014.
- [4] BERNABEI, M.; BOCCHINFUSO, G.; CARROZZO P.; DE ANGELIS, C. Determination of phenolic antioxidants in aviation jet fuel. *Journal of Chromatography A*, 871, 235-241, 2000.
- [5] LI, Q.; QIU, T.; HONGXIA, H.; HONG, Z.; ZHOU, H.; WANG, T.; ZHANG, Y.; LI, X.; HUANG, G.; CHENG, J. Rapid and on-site analysis of illegal drugs on the nano-microscale using a deep ultraviolet-visible reflected optical fiber sensor. *Analyst*, 137, 1596-1603, 2012.
- [6] BARTON, J.; GARCÍA, M. B. G.; SANTOS, D. H.; FANJUL-BOLADO, P.; RIBOTTI, A.; MCCAUL, M.; DIAMOND, D.; MAGNI, P. Screen-printed electrodes for environmental monitoring of heavy metal ions: a review. *Microchimica Acta*, 183, 503-517, 2016
- [7] COUTO, R. A. S.; LIMA, J. L. F. C.; QUINAZ, M. B. Recent developments, characteristics and potential applications of screen-printed electrodes in pharmaceutical and biological analysis. *Talanta*, 146, 801-814, 2016
- [8] SANTOS, A. L.; TAKEUCHI, R. M.; FENGA, P.; STRADIOTTO, N. R. Electrochemical Methods in Analysis of Biofuels. In: *Applications and Experiences of Quality Control*, 1ª ed., Ed. O. Ivanov, Intech, Rijeka, 2011, 451p.
- [9] RODRIGUES, J. A. R. Do engenho à biorrefinaria. A usina de açúcar como empreendimento industrial para a geração de produtos bioquímicos e biocombustíveis, *Química Nova*, 34, 1242-1254, 2011.
- [10] <http://www.anp.gov.br/>. Acesso em 06 de Junho de 2016.
- [11] SARIN, A.; ARORA, R.; SINGH, N. P.; SHARMA, M.; MALHOTRA, R. K. Influence of metal contaminants on oxidation stability of Jatropha biodiesel. *Energy*, 34, 2009, 1271-1275.
- [12] FERNANDES, D. M.; MONTES, R. H. O.; ALMEIDA, E. S.; NASCIMENTO, A. N.; OLIVEIRA, P. V.; RICHTER, E. M.; MUÑOZ, R. A. A. Storage stability and corrosive character of stabilised biodiesel exposed to carbon and galvanised steels. *Fuel*, 107, 609-614, 2013.
-

- 
- [13] ALMEIDA, E. S.; PORTELA, F. M.; SOUSA, R. M. F.; DANIEL, D.; TERRONES, M. G. H.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Behaviour of the antioxidant tert-butylhydroquinone on the storage stability and corrosive character of biodiesel. *Fuel*, 90, 3480-84, 2011.
- [14] TAKEUCHI, R. M. *Desenvolvimento de Eletrodos de Pasta de Carbono Modificada com 2-Aminotiazol Sílica Gel para a Determinação de Metais em Etanol Combustível*. Tese de Doutorado - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" Instituto de Química – Araraquara, 163p., 2007.
- [15] KRUGER, L.; TUCHSCHEERER, F.; MANDEL, M.; MULLER, S.; LIEBSCH, S. Corrosion behaviour of aluminium alloys in ethanol fuels. *Journal of Materials Science*, 47, 2798-2806, 2012.
- [16] DE OLIVEIRA, M. F.; SACZK, A. A.; OKUMURA, L. L.; STRADIOTTO, N. R. Analytical methods employed at quality control of fuel ethanol. *Energy Fuels*, 23, 4852-4859, 2009.
- [17] NETO, J. A. G.; ZARA, L. F.; ROCHA, J. C.; SANTOS, A.; DAKUZAKU, C. S.; NOBREGA, J. A. Determination of mercury in agroindustrial samples by flow-injection cold vapor atomic absorption spectrometry using ion exchange and reductive elution. *Talanta*, 51, 587-594, 2000.
- [18] LIMA, A. F.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Alternative analytical method for metal determination in inorganic fertilizers based on ultrasound-assisted extraction. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 22, 1519-1524, 2011.
- [19] ALMEIDA, I. L. S.; COELHO, N. M. M. Direct Determination of Inorganic Mercury in Ethanol Fuel by Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry. *Energy Fuels*, 26, 6003–6007, 2012.
- [20] FREITAS, H. C.; ALMEIDA, E. S.; TORMIN, T. F.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Ultrasound-assisted digestion of biodiesel samples for determination of metals by stripping voltammetry. *Analytical Methods*, 7, 7170-7176, 2015.
- [21] TORMIN, T. F.; OLIVEIRA, G. K. F.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Voltammetric Determination of Pb, Cu and Hg in Biodiesel Using Gold Screen-printed Electrode: Comparison of Batch-injection Analysis with Conventional Electrochemical Systems. *Electroanalysis*, 27, 1-8, 2015.
- [22] SACIOTO, T. R.; CERVINI, P.; CAVALHEIRO, E. T. G. Simultaneous Voltammetric Determination of Zn(II), Pb(II), Cu(II), and Hg(II) in Ethanol Fuel Using an Organofunctionalized Modified Graphite-Polyurethane Composite Disposable Screen-Printed Device. *Electroanalysis*, 26, 2664-2676, 2014.
- [23] LACERDA, L. D.; MALM, O. Contaminação por mercúrio em ecossistemas aquáticos: uma análise das áreas críticas. *Estudos Avançados*, 22, 173-190, 2008.
-

- [24] FIORENTINO, J. C.; ENZWEILER, J.; ANGÉLICA, R. S. Geochemistry of Mercury Along a Soil Profile Compared to Other Elements and to the Parental Rock: Evidence of External Input. *Water, Air, & Soil Pollution*, 221, 63-75, 2011.
- [25] ALMEIDA, I. L. S.; OLIVEIRA, M. D. R.; SILVA, J. B. B.; COELHO, N. M. M. Suitable extraction of soils and sediments for mercury species and determination combined with the cold vapor generation atomic absorption spectrometry technique. *Microchemical Journal*, 124, 326–330, 2016.
- [26] TAKEUCHI, R. M.; SANTOS, A. L.; PADILHA, P. M.; STRADIOTTO, N. R. Copper determination in ethanol fuel by differential pulse anodic stripping voltammetry at a solid paraffin-based carbon paste electrode modified with 2-aminothiazole organofunctionalized silica. *Talanta*, 71, 771–777, 2007.
- [27] TAKEUCHI, R. M.; SANTOS, A. L.; MEDEIROS, M. J.; STRADIOTTO, N. R. Copper determination in ethanol fuel samples by anodic stripping voltammetry at a gold microelectrode. *Mikrochimica Acta*, 164, 101–106, 2009.
- [28] CESARINO, I.; MARINO, G.; CAVALHEIRO, E. T. G. A novel graphite polyurethane composite electrode modified with thiol-organofunctionalized silica for the determination of copper ions in ethanol fuel, *Fuel*, 89, 1883–1888, 2010.
- [29] MUNOZ, R. A. A.; ANGNES, L. Simultaneous determination of copper and lead in ethanol fuel by anodic stripping voltammetry. *Microchemical Journal*, 77, 157-162, 2004.
- [30] OLIVEIRA, M. F.; SACZK, A. A.; OKUMURA, L. L.; FERNANDES, A. P.; MORAES, M.; STRADIOTTO, N. R. Simultaneous determination of zinc, copper, lead and cadmium in fuel ethanol by anodic stripping voltammetry using a glass carbon-mercury-film electrode. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 380, 135–140, 2004.
- [31] FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja: taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. *Química Nova*, 28, 19-23, 2005.
- [32] DE ARAUJO, T. A.; BARBOSA, A. M. J.; VIANA, L. H.; FERREIRA, V. S. Voltammetric determination of tert-butylhydroquinone in biodiesel using a carbon paste electrode in the presence of surfactant. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 79, 409-414, 2010.
- [33] DE ARAUJO, T. A.; BARBOSA, A. M. J.; VIANA, L. H.; FERREIRA, V. S. Electroanalytical determination of TBHQ, a synthetic antioxidant, in soybean biodiesel samples. *Fuel*, 90, 707–712, 2011.
- [34] TORMIN, T. F.; GIMENES, D. T.; SILVA, L. G.; RUGGIERO, R.; RICHTER, E. M.; FERREIRA, V. S.; MUNOZ, R. A. A. Direct amperometric determination of tert-butylhydroquinone in biodiesel. *Talanta*, 82, 1599-1603, 2010.

- 
- [35] GOULART, L.; A.; TEIXEIRA, A. R. L.; RAMALHO, D. A.; TEREZO, A. J.; CASTILHO, M. Development of an analytical method for the determination of tert-butylhydroquinone in soybean biodiesel. *Fuel*, 115, 126–131, 2014.
- [36] CHYLKOVA, J.; TOMASKOVA, M.; SELESOVSKA, R.; JEHLICKA, J. Voltammetric Determination of BHT Antioxidant at Gold Electrode in Biodiesel. *Electroanalysis*, 24, 1374-1379, 2012.
- [37] TORMIN, T. F.; GIMENES, D. T.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Fast and direct determination of butylated hydroxyanisole in biodiesel by batch injection analysis with amperometric detection. *Talanta*, 85, 1274–1278, 2011.
- [38] TORMIN, T. F.; CUNHA, R. R.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Fast simultaneous determination of BHA and TBHQ antioxidants in biodiesel by batch injection analysis using pulsed-amperometric detection. *Talanta*, 99, 527-531, 2012.
- [39] MINADEO, R. *Petróleo, a maior indústria do mundo*. Rio de Janeiro: Thex Editora, 2002, 436p.
- [40] MIGUEL, E. M.; DA CUNHA, A. L. M. C.; PACHECO, W. F.; FARIAS, P. A. M.; AUCÉLIO, R. Q. Bismuth Film Anodic Stripping Voltammetry for the Determination of Lead in Kerosene: A Metrological Study. *Electroanalysis*, 22, 1505-1510, 2010.
- [41] SILVA, I. A.; CAMPOS, R. C.; CURTIUS, A. J. Determination of Lead and Copper in Kerosene by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry: Stabilization of Metals in Organic Media by a Three-component Solution. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 8, 749-754, 1993.
- [42] AUCÉLIO, R. Q.; CURTIUS, A. J. Evaluation of electrothermal atomic absorption spectrometry for trace determination of Sb, As and Se in gasoline and kerosene using microemulsion sample introduction and two approaches for chemical modification. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17, 242-247, 2002.
- [43] TAYLOR, D. B.; SYNOVEC, R. E. Chromatographic determination of copper speciation in jet fuel. *Talanta*, 40, 495-501, 1993.
- [44] TAYLOR, D. B.; SYNOVEC, R. E. Liquid chromatographic determination of copper speciation in jet fuel resulting from dissolved copper. *Journal of Chromatography A*, 659, 133-141, 1994.
- [45] SHIN, H. S.; AHN, H. S.; JUNG, D. G. Determination of Phenolic Antioxidants in Spilled Aviation Fuels by Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Chromatographia*, 58, 495-499, 2003.
- [46] BARTLA P.; SCHAAFF, A. Direct Determination of Antioxidants in Aviation Turbine Fuels by Gas Chromatography/Mass Spectrometry. *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie*, 310, 250-251, 1982.
-

- 
- [47] PEARSON, C. D. Determination of phenolic antioxidants in JP-5 jet fuels by gas chromatography-mass selective detection. *Journal of Chromatography*, 449, 440-447, 1988.
- [48] HAYES, G. E.; HILLMAN, D. E. Determination of 2,6-di-terf.-butyl-4-methylphenol in aviation turbine fuel by liquid chromatography with electrochemical detection. *Journal Chromatography*, 322, 376-379, 1985.
- [49] CUNNINGHAM, A. F.; HILLMAN, D. E. Direct determination of 2,4-dimethyl-6-tert-butylphenol in aviation turbine fuel by high-performance liquid chromatography. *Journal Chromatography A*, 148, 528-531, 1978.
- [50] SHI, Y. G.; SU, B.; GONG, H. F.; XUE, Y. Use Differential Pulse Voltammetry for Determining the 2,6-ditertbutyl-4-methylphenol in jet fuels. *Advanced Materials Research*, 716, 455-456, 2012.
- [51] PESAKOVA J.; SOLAR, M. Spectrophotometric determination of antioxidant BHT (2,6-diter.butyl-4-methyl-phenol) in aircraft fuel. *Chemické Listy*, 90, 392-394, 1996.
- [52] MUNOZ, R. A. A.; SILVA, C. S.; CORREIA, P. R. M.; OLIVEIRA, P. V.; ANGNES, L. Potentiometric Stripping Analysis for Simultaneous Determination of Copper and Lead in Lubricating Oils After Total Digestion in a Focused Microwave-Assisted Oven. *Mikrochimica Acta*, 149, 199-204, 2005.
- [53] MUNOZ, R. A. A.; OLIVEIRA, P. V.; ANGNES, L. Combination of ultrasonic extraction and stripping analysis: An effective and reliable way for the determination of Cu and Pb in lubricating oils. *Talanta*, 68, 850-856, 2006.
- [54] MUNOZ, R. A. A.; CORREIA, P. R. M.; NASCIMENTO, A. N.; SILVA, C. S.; OLIVEIRA, P. V.; ANGNES, L. Electroanalysis of crude oil and petroleum-based fuel for trace metals: evaluation of different microwave-assisted sample decompositions and stripping techniques. *Energy Fuels*, 21, 295-302, 2007.
- [55] WANG, J.; TAHA, Z. Batch injection analysis. *Analytical Chemistry*, 63, 1053-1056, 1991.
- [56] QUINTINO, M. S. M.; ANGNES, L. Batch injection analysis: An almost unexplored powerful tool. *Electroanalysis*, 16, 513-523, 2004.
- [57] PEREIRA, P. F.; MARRA, M. C.; MUNOZ, R. A. A.; RICHTER, E. M. Fast batch injection analysis system for on-site determination of ethanol in gasohol and fuel ethanol. *Talanta*, 90, 99-102, 2012.
- [58] GIMENES, D. T.; CUNHA, R. R.; RIBEIRO, M. M. A. C.; PEREIRA, P. F.; MUÑOZ, R. A. A.; RICHTER, E. M. Two new electrochemical methods for fast and simultaneous determination of codeine and diclofenac. *Talanta*, 116, 1026-1032, 2013.
-



- [59] PEREIRA, P. F.; MARRA, M. C.; LIMA, A. B.; DOS SANTOS, W. T. P.; MUNOZ, R. A. A.; RICHTER, E. M. Fast and simultaneous determination of nimesulide and paracetamol by batch injection analysis with amperometric detection on bare boron-doped diamond electrode. *Diamond and Related Materials*, 39, 41-46, 2013.
- [60] WANG, J.; CHEN, L.; ANGNES, L.; TIAN, B. Computerized pipettes with programmable dispensation. *Analytica Chimica Acta*, 267, 171-177, 1992.
- [61] BRETT, C. M. A.; FUNGARO, D. A. Modified electrode voltammetric sensors for trace metals. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 11, 198-303, 2000.
- [62] TORMIN, T. F.; NARCISO, L. C. D.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Batch-injection stripping voltammetry of zinc at a gold electrode: application for fuel bioethanol analysis. *Electrochimica Acta*, 164, 90-96, 2015.
- [63] ADRAOUI, I.; RHAZI, M. E.; AMINE, A. Fibrinogen-coated bismuth film electrodes for voltammetric analysis of lead and cadmium using the batch injection analysis. *Analytical Letters*, 40, 349-367, 2007.
- [64] DE DONATO, A.; GUTZ, I. G. R. Fast mapping of gunshot residues by batch injection analysis with anodic stripping voltammetry of lead at the hanging mercury drop electrode. *Electroanalysis*, 17, 105-112, 2005.
- [65] ECONOMOU, A.; VOULGAROPOULOS, A. Stripping voltammetry of trace metals at bismuth-film electrodes by batch injection analysis. *Electroanalysis*, 22, 1468-1475, 2010.
- [66] TORMIN, T. F.; NARCISO, L. C. D.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Batch-injection stripping voltammetry of metals in fuel bioethanol. *Fuel*, 117, 952-956, 2014.
- [67] PACHECO, D. B.; VALÉRIO, J.; ANGNES, L.; PEDROTTI, J. J. Fast batch injection analysis of  $H_2O_2$  using an array of Pt-modified gold microelectrodes obtained from split electronic chips. *Analytica Chimica Acta*, 696, 53-58, 2011.
- [68] CUNHA, R. R.; TORMIN, T. F.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Determinação rápida de hidroquinona usando análise por injeção em batelada (BIA) com detecção amperométrica. *Química Nova*, 36, 663-668, 2013.
- [69] SILVA, R. A. G.; SILVA, L. A. J.; MUNOZ, R. A. A.; RICHTER, E. M.; OLIVEIRA, A. C. Fast and direct determination of mancozeb through batch injection analysis with amperometric detection on boron-doped diamond electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 733, 85-90, 2014.
- [70] GIMENES, D. T.; MARRA, M. C.; DE FREITAS, J. M.; MUÑOZ, R. A. A. RICHTER, E. M.; Simultaneous determination of captopril and hydrochlorothiazide on boron-doped diamond electrode by batch injection analysis with multiple pulse amperometric detection. *Sensors and Actuators B*, 212, 411-418, 2015.

- 
- [71] STEFANO, J. S.; DE LIMA, A. P.; MONTES, R. H. O.; RICHTER, E. M.; MUÑOZ, R. A. A. Fast determination of naproxen in pharmaceutical formulations by batch injection analysis with pulsed amperometric detection. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23, 1834-1838, 2012.
- [72] OLIVEIRA, G. K. F.; TORMIN, T. F.; SOUSA, R. M. F.; DE OLIVEIRA, A.; DE MORAIS, S. A. L.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Batch-injection analysis with amperometric detection of the DPPH radical for evaluation of antioxidant capacity. *Food Chemistry*, 192, 691-697, 2016.
- [73] SILVA, R. A. B.; MONTES, R. H. O.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Rapid and selective determination of hydrogen peroxide residues in milk by batch injection analysis with amperometric detection. *Food Chemistry*, 133, 200-204, 2012.
- [74] RENEDO, O. D.; ALONSO-LOMILLO, M. A.; MARTÍNEZ, M. J. A. Recent developments in the field of screen-printed electrodes and their related applications. *Talanta*, 73 202-219, 2007.
- [75] LI, M.; LI, Y.-T.; LI, D.-W.; LONG, Y.-T. Recent developments and applications of screen-printed electrodes in environmental assays-A review. *Analytica Chimica Acta*, 734, 31-44, 2012.
- [76] HART, J. P.; WRING, S. A. Recent developments in the design and application of screen-printed electrochemical sensors for biomedical, environmental and industrial analyses. *Trends Analytical Chemistry*, 76, 89-103, 1997.
- [77] NASCIMENTO, V. B.; ANGNES, L. Eletrodos fabricados por "silk-screen". *Química Nova*, 21, 614-629, 1998.
- [78] HONEYCHURCH, K. C.; HART, J. P. Screen-printed electrochemical sensors for monitoring metal pollutants. *Trends Analytical Chemistry*, 22, 456-469, 2003.
- [79] ALBAREDA-SIRVENT, M.; MERKOC, A.; ALEGRET, S. Configurations used in the design of screen-printed enzymatic biosensors-A review. *Sensor Actuators B*, 69, 153-163, 2000.
- [80] ALONSO-LOMILLO, M. A.; RENEDO, O. D.; MARTÍNEZ, M. J. A. Screen-printed biosensors in microbiology-A review. *Talanta*, 82, 1629-1636, 2010.
- [81] CARAMIT, R. P.; ANDRADE, A. G. F.; SOUZA, J. B. G.; ARAUJO, T. A.; VIANA, L. H.; TRINDADE, M. A. G.; FERREIRA, V. S. A new voltammetric method for the simultaneous determination of the antioxidants TBHQ and BHA in biodiesel using multi-walled carbon nanotube screen-printed electrode. *Fuel*, 105, 306-313, 2013.
- [82] ARAUJO, A. S. A.; CARAMIT, R. P.; OLIVEIRA, L. C. S.; FERREIRA, V. S. Electroanalytical method for determining pyrogallol in biodiesel in the presence of a surfactant. *Electroanalysis*, 27, 1152-1158, 2015.
-

- 
- [83] CHEN, W.-C.; LI, P.-Y.; CHOU, C.-H.; CHANG, J.-L.; ZEN, J.-M. A nonenzymatic approach for selective and sensitive determination of glycerol in biodiesel based on a PtRu-modified screen-printed edge band ultramicroelectrode. *Electrochimica Acta*, 153, 295-299, 2015.
- [84] TRINDADE, M. A. G.; ZANONI, M. V. B. Voltammetric sensing of the fuel dye marker Solvent Blue 14 by screen-printed electrodes. *Sensor Actuators B*, 138, 257-263, 2009.
- [85] TRINDADE, M. A. G.; BILIBIO, U.; ZANONI, M. V. B. Enhancement of voltammetric determination of quinizarine based on the adsorption at surfactant-adsorbed-layer in disposable electrodes. *Fuel*, 136, 201-207, 2014.
- [86] NOMNGONGOL, P. N.; NGILA, J. C. Hollow fiber solid phase microextraction coupled to square wave anodic stripping voltammetry for selective pre-concentration and determination of trace levels of mercury in liquid fuel samples. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 12, 2141-2147, 2015.
- [87] LLAMAS, A.; GARCÍA-MARTÍNEZ, M. J.; AL-LAL, A. M.; CANOIRA, L.; LAPUERTA, M. Biokerosene from coconut and palm kernel oils: Production and properties of their blends with fossil querosene. *Fuel*, 102, 483-490, 2012.
- [88] JANCHIV, A.; OH, Y.; CHOI, S. High quality biodiesel production from pork lard by high solvent additive, *ScienceAsia*, 38, 95-101, 2012.
- [89] SILVA, L. N.; CARDOSO, C. C.; PASA, V. M. D. Synthesis and characterization of esters from different alcohols using Macauba almond oil to substitute diesel oil and jet fuel. *Fuel*, 166, 453-460, 2016.
- [90] RUEDA-HOLGADO, F.; BERNALTE, E.; PALOMO-MARIN, M. R.; CALVO-BLAZQUEZ, L.; CERECEDA-BALIC, F.; PINILL-GIL, E. Miniaturized voltammetric stripping on screen printed gold electrodes for field determination of copper in atmospheric deposition. *Talanta*, 101, 435-439, 2012.
- [91] BERNALTE, E.; SANCHEZ, C. M.; GIL, E. P. Gold nanoparticles-modified screen-printed carbon electrodes for anodic stripping voltammetric determination of mercury in ambient water samples. *Sensors Actuators B*, 161, 669-674, 2012.
- [92] BERNALTE, E.; SANCHEZ, C. M.; GIL, E. P. Determination of mercury in ambient water samples by anodic stripping voltammetry on screen-printed gold electrodes. *Analytica Chimica Acta*, 689, 60-64, 2011.
- [93] LASCHI, S.; PALCHETTI, I.; MASCINI, M. Gold-based screen-printed sensor for detection of trace lead. *Sensors Actuators B*, 114, 460-465, 2006.
- [94] FOSTER, C. W.; METTERS, J. P.; KAMPOURIS, D. K.; BANKS, C. E. Ultraflexible Screen-Printed Graphitic Electroanalytical Sensing Platforms. *Electroanalysis*, 26, 262-274, 2014.
-

- [95] TORMIN, T. F.; CUNHA, R. R.; DA SILVA, R. A. B.; MUNOZ, R. A. A.; RICHTER, E. N. Combination of screen-printed electrodes and batch injection analysis: A simple, robust, high-throughput, and portable electrochemical system. *Sensors and Actuators B*, 202, 93–98, 2014.
- [96] FERREIRA, H. B. P.; BARBEIRA, P. J. S. Voltammetric determination of zinc in lubricating oils. *Energy Fuels*, 23, 3048–3053, 2009.
- [97] LO COCO, F.; CECCON, L.; CIRAIOLO, L.; NOVELLI, V. Determination of cadmium(II) and zinc(II) in olive oils by derivative potentiometric stripping analysis. *Food Control*, 14, 55, 2003.
- [98] LOEGEL, T. N.; MORRIS, R. E.; MYERS, K. M.; KATILIE, C. J. Analysis of phenolic antioxidants in navy mobility fuels by gas chromatography-mass spectrometry. *Energy Fuels*, 28, 6267–6274, 2014.
- [99] ZHANG, J.; LIU, W.-W.; QIAO, J.-Q.; LIAN, H.-Z. Determination of 2,6-di-tert-butylphenol in Irganox 1425. *Research on Chemical Intermediates*, 39, 2035–2041, 2013.
- [100] SEE, W. P.; HENG, L. Y.; NATHAN, S. Highly sensitive aluminium(III) ion sensor based on a self-assembled monolayer on a gold nanoparticles screen-printed carbon electrode. *Analytical Sciences*, 31, 997–1003, 2015.
- [101] SOSA, V.; BARCELÓ, C.; SERRANO, N.; ARIÑO, C.; DÍAZ-CRUZ, J. M.; ESTEBAN, M. Antimony film screen-printed carbon electrode for stripping analysis of Cd(II), Pb(II), and Cu(II) in natural samples. *Analytica Chimica Acta*, 855, 34–40, 2015.
- [102] BARCELÝ, C.; SERRANO, N.; ARIÇO, C.; DIAZ-CRUZ, J. M.; ESTEBAN, M. Ex-situ Antimony Screen-printed Carbon Electrode for Voltammetric Determination of Ni(II)-ions in Wastewater. *Electroanalysis*, 28, 640–644, 2016.
- [103] SOMÉ, I. T.; SAKIRA, A. K.; MERTENS, D. Determination of groundwater mercury (II) content using a disposable gold modified screen printed carbon electrode. *Talanta*, 152, 335–340, 2016.
- [104] CINTI, S.; SANTELLA, F.; MOSCONE, D.; ARDUINI, F. Hg<sup>2+</sup> detection using a disposable and miniaturized screen-printed electrode modified with nanocomposite carbon black and gold nanoparticles. *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 8192–8199, 2016.
- [105] FERNANDEZ, E.; VIDAL, L.; COSTA-GARCÍA, A.; CANALS, A. Mercury determination in urine samples by gold nanostructured screen-printed carbon electrodes after vortex-assisted ionic liquid dispersive liquid-liquid microextraction. *Analytica Chimica Acta*, 915, 49–55, 2016.

- [106] PEREZ-RÁFOLS, C.; SERRANO, N.; DÍAZ-CRUZ, J. M.; ARIÑO, C.; ESTEBAN, M. New approaches to antimony film screen-printed electrodes using carbon-based nanomaterials substrates. *Analytica Chimica Acta*, 916, 17-23, 2016.
- [107] ALIA, T. A.; MOHAMED, G. G. Potentiometric determination of La(III) in polluted water samples using modified screen-printed electrode by self-assembled mercaptocompound on silver nanoparticles. *Sensors and Actuators B*, 216, 542–550, 2015.
- [108] SOLTANIA, N.; HADDADIA, H.; ASGARIB, M.; RAJABZADEH, N. Adsorptive stripping voltammetric detection of thorium on the multi-walled carbon nanotube modified screen printed electrode. *Sensors and Actuators B*, 220, 1212–1216, 2015.
- [109] WU, S.; SEKAR, N. C.; TAN, S. N.; XIE, H.; NG, S. H. Determination of chromium(III) by differential pulse stripping voltammetry at a chitosan–gold nanocomposite modified screen printed electrode. *Analytical Methods*, 8, 962-967, 2016.
- [110] WANG, Z.; SUN, X.; LI, C.; HE, X.; LIU, G. On-site detection of heavy metals in agriculture land by a disposable sensor based virtual instrument. *Computers and Electronics in Agriculture*, 123, 176–183, 2016.
- [111] KRÓLICKA, A.; BOBROWSKI, A. Employing a magnetic field to amplify zinc signal obtained at bismuth film screen-printed electrodes generated using dual bismuth precursor. *Electrochimica Acta*, 187, 224–233, 2016.
- [112] TUKUR, S. A.; YUSOF, N. A.; HAJIAN, R. Linear sweep anodic stripping voltammetry: Determination of Chromium (VI) using synthesized gold nanoparticles modified screen-printed electrode. *Journal of Chemical Sciences*, 127, 1075–1081, 2015.
- [113] TUKUR, S. A.; YUSOF, N. A.; HAJIAN, R. Gold Nanoparticles-Modified Screen-Printed Electrode for Determination of Pb(II) Ion Using Linear Sweep Anodic Stripping Voltammetry. *IEEE Sensors Journal*, 15, 5, 2780-2784, 2015.
- [114] TENG, Y.; CHEN, T.; XU, F.; ZHAO, W.; LIU, W. Screen-printed Carbon Electrode Modified with Commercial Multilayer Graphene for Lead Detection in Soybean Sauces by Differential Pulse Stripping Voltammetry. *International Journal of Electrochemical Science*, 11, 1907 – 1917, 2016.
- [115] KROGER, S.; TURNER, A. P. F. Solvent-resistant carbon electrodes screen printed onto plastic for use in biosensors. *Analytica Chimica Acta*, 347, 9-18, 1997.
- [116] MUNOZ, R. A. A.; FELIX, F. S.; AUGELLI, M. A.; PAVESI, T.; Angnes, L. Fast ultrasound-assisted treatment of urine samples for chronopotentiometric stripping determination of mercury at gold film electrodes. *Analytica Chimica Acta*, 571, 93-98, 2006.
- [117] ALMEIDA, E. S.; MONTEIRO, M. A. N. A.; MONTES, R. H. O.; MOSQUETTA, R.; COELHO, N. M. M.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Direct Determination of Copper in Biodiesel Using Stripping Analysis. *Electroanalysis*, 22, 1846 – 1850, 2010.

- [118] RICHTER, E. M.; *Desenvolvimento de novos sensores a partir de CD-Rs para análise voltamétrica e de métodos de eletroforese capilar para monitoramento de íons em águas*. Tese de Doutorado – Universidade de São Paulo, Instituto de Química – São Paulo, 143p., 2003.
- [119] AGOSTINHO, S. M. L.; VILLAMIL, R. F. V.; AGOSTINHO NETO, A.; ARANHA, H.. O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo. *Química Nova*, 27, 813-817, 2004.
- [120] BOT, A. W. *Practical Problems in Voltammetry 3: Reference Electrodes for Voltammetry*. In: *Current Separations*, 14, 65-68, 1995.
- [121] SOUZA, D.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos. *Química Nova*, 26, 81-89, 2003.
- [122] NETO, B.B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. Como fazer experimentos. Editora Unicamp, 2001.
- [123] EIRAS, S. P.; CUELBAS, C. J.; ANDRADE, J. C. Um estudo comparativo sobre a eficiência de estratégias quimiométricas de otimização. *Química Nova*, 17, 216-219, 1994.
- [124] NOBRE, A. L. R.; MAZO, L. H. Análise potenciométrica de redissolução com ultramicroeletrodos – fundamentos e aplicações na determinação de metais traços. *Química Nova*, 20, 412-419, 1997.
- [125] RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*, 27, 771-780, 2004.
- [126] BRITO, N. M. *Resíduos de pesticidas organoclorados (OC) e organofosforados (OF) em matriz de coco: metodologia e aplicação*. Dissertação de Mestrado - Química Analítica - Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2001
- [127] WANG, J.; LU, J. M.; CHEN, L. Batch injection stripping voltammetry of trace-metals. *Analytica Chimica Acta*, 259, 123, 1992.
- [128] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. *Standard Specification for Aviation Gasolines*, D 910-11, 2011.
- [129] ALVES, G. M. S.; MAGALHÃES, J. M. C. S.; TAULER, R.; SOARES, H. M. V. M. Simultaneous anodic stripping voltammetric determination of Pb and Cd, using a vibrating gold microwire electrode, assisted by chemometric techniques. *Electroanalysis*, 25, 1895-1906, 2013.

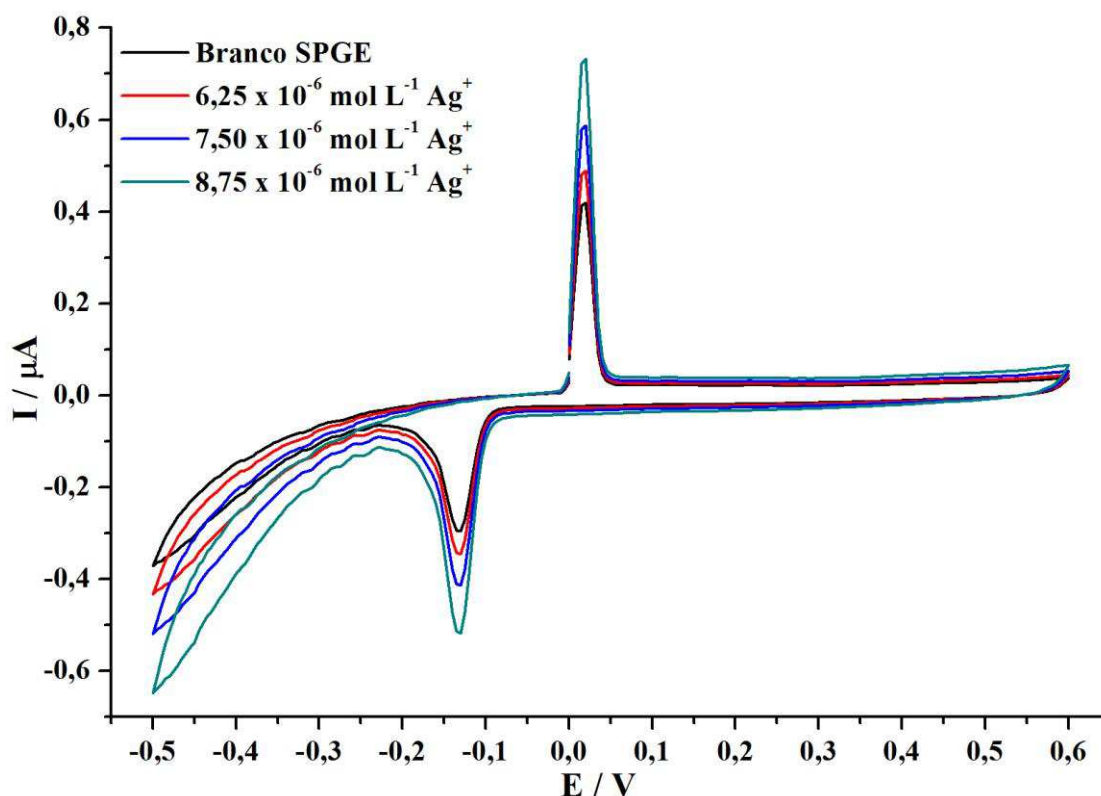


- 
- [130] LIMA, F. F.; TORMIN, T. F.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Stripping voltammetric determination of manganese in bioethanol. *Microchemical Journal*, 116, 178-182, 2014.
- [131] BENTLIN, F. R. S.; POZEBON, D.; DEPOI, F. S. Estudo comparativo de métodos de preparo de amostras de tinta para a determinação de metais e metalóides por técnicas de espectrometria atômica. *Química Nova*, 32, 4, 884-890, 2009.
- [132] SILVEIRA, E. L. C.; COELHO, R. C.; NETO, J. M. M.; MOURA, C. V. R.; MOURA, E. M. determinação de metais em óleos lubrificantes, provenientes de motores de ônibus urbano, utilizando a FAAS. *Química Nova*, 33, 9, 1863-1867, 2010.
- [133] NEGHMOUCHE, N. S.; LANEZ, T. Electrochemical properties of ferrocene in aqueous and organic mediums at glassy carbon electrode. *Recent Trends Physical Chemistry: International Journal*, 1, 1-3, 2013.
- [134] PEREIRA, P. F.; MARRA, M. C.; MUNOZ, R. A. A.; RICHTER, E. M. Fast batch injection analysis system for on-site determination of ethanol in gasohol and fuel ethanol. *Talanta*, 90, 99-102, 2012.
- [135] MONTES, R. H. O.; MARRA, M. C.; RODRIGUES, M. M.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Fast determination of ciprofloxacin by batch injection analysis with amperometric detection and capillary electrophoresis with capacitively coupled contactless conductivity detection. *Electroanalysis*, 26, 432-438, 2014.
- [136] ROCHA, F. R. P.; NÓBREGA, J. A.; FATIBELLO-FILHO, O. Flow analysis strategies to greener analytical chemistry. *Green Chemistry*, 3, 216-220, 2001
- [137] BRETT, C.M.A.; BRETT, A.M.O.; MITOSERIU, L. C. Amperometric batch injection-analysis – theoretical aspects of current transients and comparison with wall-jet electrodes in continuous-flow. *Electroanalysis*, 7, 225-229, 1995.
- [138] GUNASINGHAM, H.; TAY, B. T.; ANG, K. P. Amperometric detection in normal phase high performance liquid-chromatography with a large volume wall jet cell and Ag/Ag<sup>+</sup> reference system. *Analytical Chemistry*, 56, 2422-2426, 1984.
- [139] BLANCO, E.; FOSTER, C. W.; CUMBA, L. R.; CARMO, D. R.; BANKS, C. E. Can solvent induced surface modifications applied to screen-printed platforms enhance their electroanalytical performance. *Analyst* 141, 2783-2790, 2016.
- [140] DO LAGO, C. L.; DA SILVA, H. D. T.; NEVES, C. A.; BRITO-NETO, J. G. A. A Dry Process for Production of Microfluidic Devices Based on the Lamination of Laser-Printed Polyester Films. *Analytical Chemistry*, 75, 3853-3858, 2003.
-

## ANEXO I

## ESTUDOS DE IDENTIFICAÇÃO DO PICO DO SISTEMA.

No voltamograma da Figura 12-A, é observado um pico na região de 0,0 V no eletrodo de o qual não é atribuído a nenhum dos metais adicionados (Pb, Cu ou Hg). Esse mesmo pico também aparece de forma sutil (semelhante a uma onda) na Figura 20. Assim, foram realizados estudos adicionais para identificarmos do que se tratava. Dentre as investigações realizadas, quando se adicionou sal de prata (em eletrólito de HCl) utilizando a técnica de voltametria cíclica, foi possível notar o aumento do sinal na região de 0,0 V durante a varredura anódica (processo de oxidação) e um sinal de redução no potencial de -0,15 V durante a varredura catódica (Figura 41). Assim, atribuímos o surgimento de pico desconhecido durante a análise dos metais a alguma contaminação de prata no eletrodo de trabalho do SPGE.

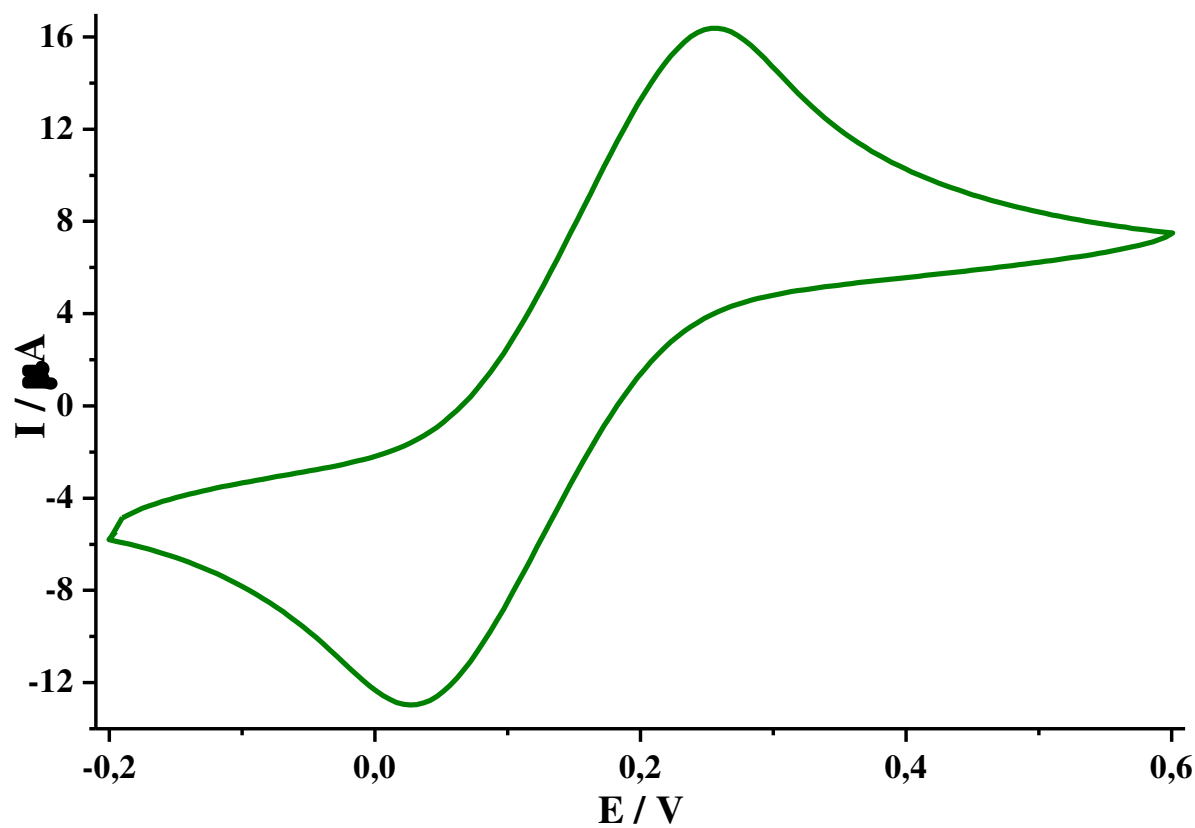


**Figura 41.** Processo de oxi-redução da prata na superfície do SPGE-BT.



## ANEXO II

## VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DO FERROCIANETO DE POTÁSSIO EM SPGphE



**Figura 42.** Voltamograma cíclico da sonda ferrocianeto de potássio  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em SPGphE utilizando como eletrólito KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

*Velocidade de varredura =  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .*