

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



AFONSO FILIPE JOÃO

SENSORES ELETROQUÍMICOS E DISPOSITIVO ANALÍTICO COMBINADO A
SMARTPHONE FABRICADOS POR IMPRESSÃO 3D PARA O CONTROLE DE
QUALIDADE DE COMBUSTÍVEIS

UBERLÂNDIA

2021

AFONSO FILIPE JOÃO

SENSORES ELETROQUÍMICOS E DISPOSITIVO ANALÍTICO COMBINADO A
SMARTPHONE FABRICADOS POR IMPRESSÃO 3D PARA O CONTROLE DE
QUALIDADE DE COMBUSTÍVEIS

Tese de Doutorado defendida no Programa de Pós-Graduação em Química, no Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia como requisito final para obtenção do título de Doutor em Química.

Área de Concentração: Química

Linha de Pesquisa: Eletroquímica Aplicada

Orientador: Prof. Doutor Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz

UBERLÂNDIA

2021

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

J62 2021	<p>João, Afonso Filipe, 1979- Sensores Eletroquímicos e Dispositivo Analítico Combinado a Smartphone Fabricados por Impressão 3D para o Controle de Qualidade de Combustíveis [recurso eletrônico] / Afonso Filipe João. - 2021.</p> <p>Orientador: Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Química. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.te.2021.334 Inclui bibliografia. Inclui ilustrações.</p> <p>1. Química. I. Muñoz, Rodrigo Alejandro Abarza ,1980-, (Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Pós- graduação em Química. III. Título.</p>
-------------	---

CDU: 54

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
 Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química
 Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 5I - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
 Telefone: (34) 3239-4385 - www.cpgquimica.iq.ufu.br - cpgquimica@ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Tese de Doutorado Acadêmico, 115, PPGQUI				
Data:	Dois de julho de dois mil e vinte e um	Hora de início:	08:30	Hora de encerramento:	13:25
Matrícula do Discente:	11813QMI002				
Nome do Discente:	Afonso Filipe João				
Título do Trabalho:	Sensores eletroquímicos e dispositivo analítico combinado a smartphone fabricados por impressão 3D para o controle de qualidade de combustíveis				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Eletroquímica Aplicada				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Desenvolvimento e fabricação de dispositivos eletroquímicos usando a impressão 3D				

Reuniu-se por meio de webconferência, Plataforma Google Meet, link meet.google.com/bte-aoaf-wrj, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta: Professores Doutores: Sidnei Gonçalves Silva, da Universidade Federal de Uberlândia; Wallans Torres Pio dos Santos, da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri; Iranaldo Santos da Silva, da Universidade Federal do Maranhão; Rafael Machado Dornellas, da Universidade Federal Fluminense e Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz, orientador do(candidato).

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Documento assinado eletronicamente por **Rodrigo Alejandro Abarza Munoz, Professor(a) do Magistério Superior**, em 02/07/2021, às 13:23, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento



no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Sidnei Gonçalves da Silva, Professor(a) do Magistério Superior**, em 02/07/2021, às 13:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Iranaldo Santos da Silva, Usuário Externo**, em 02/07/2021, às 13:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Wallans Torres Pio dos Santos, Usuário Externo**, em 02/07/2021, às 13:27, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rafael Machado Dornellas, Usuário Externo**, em 05/07/2021, às 15:14, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2809324** e o código CRC **F35D37BD**.

DEDICATÓRIA

Dedico aos meus pais, Elisa Jacopo e Filipe João (†), à minha esposa Elina Langa João, aos meus filhos Eldino Afonso João e Amelina Afonso João. Aos meus irmãos José Filipe João e Ana Macrina Jonasse João, Pita Filipe João e Rainha Barros, Marta Filipe João e Manecas Maurício Nhanice e Maria Filipe João por estarem sempre presentes ao longo da evolução da minha carreira acadêmica e por me apoiarem sempre que necessário ao longo do percurso. Dedico também a todos filhos dos meus irmãos: Elisa da Paixão José Filipe João, Nilton José Filipe João, Filipe Pita João, Maria Filipe João (Zinha), Nelson da Marta Filipe João, Afonso dos Reis, Quina dos Reis, Maique e Beyoncé. Minhas sobrinhas, Zenalda Pedro Langa e Ornélia Pedro Langa e Olácio Pedro Langa e Alberto Luís Joaquim por preservarem o amor e confiança embora distante de alguns. Aos professores, Rodrigo Muñoz e Eduardo Richter, pelos ensinamentos, orientação, porto seguro no momento da insegurança, compreensão e paciência.

AGRADECIMENTOS

O meu agradecimento vai primeiramente para as agências de fomento *The World Academy Of Sciences* (TWAS) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Brasil (CNPQ), pelo apoio financeiro. Vai para Universidade Federal de Uberlândia, instituto de Química através do meu Orientador Prof. Doutor Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz, pela forma sábia e inteligente que conduziu os meus estudos e pela sua presença social. Ao Prof. Doutor Eduardo Richter ao Doutor André Luís Squissato pelo apoio científico. Agradeço também com particular destaque ao Prof. Doutor Waldomiro Borges Neto, por contribuir não apenas no meu crescimento acadêmico, mas por se envolver nos convívios sociais com todos os estudantes Africanos, particularmente de Moçambique, Angola e Guiné Bissau, sem exceção nem distinção. À minha turma do NUPE, Rafael Cardoso, Sílvia Rocha, Diego Pessoa, Jéssica, Raquel, Thiago, Jian, Michele, Aliceana, David, Pablo, Tiago Matias, Nélio Gravata, Waleska e Marina que me deram coragem de continuar porto às incertezas, o meu muito obrigado. À minha esposa Elina Ernesto Langa João e filhos Eldino e Amelina, Kanimambo, por me ajudarem a alcançar este Marco (Ebeneizer). Aos meus conterrâneos e amigos, Baltazar e esposa, Ivo e esposa, Ademar e esposa, Reginaldo e esposa, e namorada, Domingos João (Pastor), Manhiça e esposa, Moisés, a todos que participaram e contribuíram de alguma maneira para a realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

EPÍGRAFE

“¹⁸Abrirei rios em lugares altos e fontes, no meio de vales; tornarei o deserto em tanques de água e a terra seca, em mananciais. ¹⁹Plantarei no deserto o cedro, e a árvore de sita, e a murta, e a oliveira; conjuntamente porei no ermo a faia, o olmeiro e o álamo, ²⁰para que todos vejam e saibam, e considerem, e juntamente entendam que a mão do Senhor fez isso, e o Santo de Israel o criou.”

(Isaías 41)

RESUMO

O desenvolvimento de métodos analíticos, sensíveis e acessíveis, exequíveis em locais desprovidos de alta tecnologia, que forneçam resultados equiparados aos obtidos pelos métodos convencionais de análise é o propósito fundamental da realização deste trabalho. Portanto, foi usado um celular smartphone dispondo do aplicativo *color grab* previamente instalado, fornecedor de uma interface do modelo RGB de cor, para leitura das amostras de etanol combustível na determinação de Fe (III). Para este propósito, uma câmara auxiliar (câmara escura) foi construída usando a impressão 3D em Estireno-butadieno-acrilonitrilo (ABS), com o objetivo de garantir uma iluminação constante no momento de aquisição da imagem fornecida pelo *flash* do celular. A correlação entre a concentração do Fe (III) e a intensidade de cor foi obtida depois da transformação dos componentes RGB em modelo de escala cinza (*grayscale model*). Seus resultados foram comparados aos obtidos por espectrofotometria e não tiveram diferenças estatisticamente significativas, com resposta linear de 0,5 até 10 mg L⁻¹ (R² = 0,998) e limite de detecção de 0,1 mg L⁻¹. Em seguida, foram desenvolvidos eletrodos de trabalho usando a impressora 3D (eletrodo planar de trabalho) e usando uma caneta 3D (eletrodo cilíndrico de trabalho), ambos produzidos com filamento polimérico contendo negro de fumo e ácido polilático (CB/PLA), do inglês, *Carbon Black/Polylactic acid*. Os eletrodos foram submetidos ao tratamento eletroquímico de superfície, o que conferiu grande aumento de resposta analítica, e usados para determinação de metais em etanol combustível, após simples diluição das amostras em eletrólito suporte (0,1 mol L⁻¹ HCl). Por último, um sensor eletroquímico foi produzido usando caneta 3D (eletrodo cilíndrico) e filamentos de grafeno e ácido polilático (G/PLA) para o monitoramento do antioxidante tert-butilhidroquinona (TBHQ) em biodiesel e em bioquerosene. O tratamento eletroquímico da superfície do eletrodo impresso facilitou a oxidação eletroquímica do TBHQ em +0,1 V em eletrólito tampão Britton–Robinson (BR) 0,12 mol L⁻¹ (pH= 4,05) com surfactante sulfato dodecil de sódio (SDS) para formação da emulsão com biodiesel ou bioquerosene. O sensor voltamétrico proposto apresentou uma larga faixa linear (até 0,3-400 μmol L⁻¹, r > 0,99). O limite de detecção (LD) foi estimado a 0,1 μmol L⁻¹ e o limite de quantificação (LQ) de 0,3 μmol L⁻¹. Os cátions Fe³⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺ e Cr²⁺ não apresentaram interferência no sinal do TBHQ em biodiesel e bioquerosene. Todos os eletrodos produzidos por impressão 3D (impressora ou caneta 3D) apresentaram alta precisão (Inter-eleto, n=3, DPR < 5%). Todos os métodos propostos nesta tese com auxílio da impressão 3D são portáteis e podem ser aplicados em campo no controle de qualidade de combustíveis.

Palavras-chave: impressão 3D; biocombustíveis; antioxidantes; metais; colorimetria; SWASV.

ABSTRACT

The analytical development of sensitive and accessible methods, feasible in places without high technology, which provide equivalent results to those obtained using conventional methods of analysis is the fundamental purpose of carrying out this work. Firstly, a smartphone was used with the previously installed color grab application that had an RGB color model interface, to read samples of fuel ethanol in determination of iron (III). For this purpose, an auxiliary camera “dark chamber” was built using 3D printing in Styrene-butadiene-acrylonitrile (ABS), to guarantee constant lighting when acquiring the image provided by the cell phone flash. The correlation between the concentration of Fe (III) and the color intensity was obtained after the transformation of the RGB components into a gray scale model (grayscale model). Its results were compared to those obtained by spectrophotometry and the results had no statistically significant differences, with a linear response of 0.5 and 10 mg L⁻¹ ($R^2 = 0.998$) and limit of detection 0.1 mg L⁻¹. Then, electrochemical electrodes were developed using a 3D printer (planar working electrode) and using a 3D pen (cylindrical working electrode), both manufactured with polymeric filament containing carbon black and polylactic acid (CB / PLA). After the CB / PLA electrodes were subjected to the electrochemical surface treatment, which gave a great increase in the response of the analytes, the electrodes were used to determine metals in fuel ethanol, after simple dilution of the samples in support electrolyte (0.1 mol L⁻¹ HCl). Finally, an electrochemical sensor was manufactured using a 3D pen (cylindrical electrode) and filaments of graphene and polylactic acid (G / PLA) for monitoring the antioxidant tert-butylhydroquinone (TBHQ) in biodiesel and biokerosene. The electrochemical treatment of the printed electrode surface facilitated the electrochemical oxidation of TBHQ in Britton – Robinson buffer electrolyte (BR) 0.12 mol L⁻¹ (pH = 4.05) with the sodium dodecyl sulfate surfactant to form the emulsion with biodiesel or biokerosene. The proposed voltammetric sensor had a wide linear range (0.3 - 400 $\mu\text{mol L}^{-1}$, $r > 0.99$). The limit of detection (LOD) was estimated at 0.1 $\mu\text{mol L}^{-1}$ and the limit of quantification (LOQ) was 0.3 $\mu\text{mol L}^{-1}$. The Fe³⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺ and Cr²⁺ cations did not interfere with the TBHQ signal in biodiesel or biokerosene. All electrodes manufactured by 3D printing (3D printer or pen) showed high precision (Inter-electrode, $n = 3$, DPR <5%). All analytical methods proposed in this thesis with the aid of 3D printing are portable and can be applied in field for the quality control of fuels.

Keywords: 3D printing; biofuels; antioxidants; metals; colorimetry; SWASV.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Ciclo de Acessibilidade, Renovação e Sustentabilidade do Biocombustível.	18
Figura 2 - Reação química de esterificação (pré-tratamento).....	19
Figura 3 - Reação química de transesterificação.	20
Figura 4 – Histograma de publicações relacionadas ao smartphone ou mobile phone e colorimetria, feitas deste 2011.....	23
Figura 5 – Histogramas dos trabalhos publicados, relacionados a impressão 3D na área da eletroquímica e dos combustíveis.....	25
Figura 6 - Modelo de cor RGB, representação do cubo de cores primárias.....	30
Figura 7 – Design do sistema analítico para a aquisição de imagens digitais com recurso ao aplicativo, color grab app instalado no smartphone.	33
Figura 8 - Avaliação do efeito do pH no sinal analítico: solução etanólica contendo três mg L ⁻¹ de Fe ³⁺ + 1 mL de 2,0 mol L ⁻¹ KSCN.....	36
Figura 9 - Gráfico de intensidade das componentes R, G e B em função do aumento da concentração do Fe ³⁺	37
Figura 10 - Curva Analítica para a determinação do Fe ³⁺ em combustível bioetanólico usando o aparelho smartphone.....	38
Figura 11 - Processos voltamétricos: Célula esquerda - Processo de voltametria de redissolução anódica (ASV). Célula à direita - representa o processo de voltametria de redissolução catódica (CSV).....	47
Figura 12 – Representação SWV: Forma de potencial de onda, (b) Um ciclo potencial, (c) Voltamograma típico de onda quadrada.	49
Figura 13 - Representação gráfica do conjunto de célula e eletrodo trabalho planar (WE), Eletrodo de Referência (RE) e o contra eletrodo (CE).....	55
Figura 14 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV): Microestrutura de superfície do eletrodo de impressão 3D do CB/PLA (a) antes e (b) depois do tratamento eletroquímico. (c) Registros voltamétricos cíclicos Ferricianeto / Ferrocianeto 1 mM (1:1), antes (linha sólida preta) e depois (linha sólida vermelha) do tratamento eletroquímico com respectivos em linhas tracejadas.	57
Figura 15 - Avaliação do eletrólito e concentração ideal, depois do tratamento eletroquímico. Concentração do HCl em três níveis: (a) 0,01 mol L ⁻¹ HCl (50 µg L ⁻¹ de Cu ²⁺) pH = 2,0; (b)	

0,1 mol L ⁻¹ pH=1,0; (c) 0,2 mol L ⁻¹ pH = 0,7) e (d) eletrólitos diferentes (HCl e HNO ₃) testados nas mesmas condições SWASV e concentrações.....	58
Figura 16 - Avaliação do efeito da variação da amplitude de pulso: (a) Registros de voltamogramas com linha de base corrigida e não corrigida da variação da corrente com o aumento da amplitude de pulso em 50 µg L ⁻¹ de Cu ²⁺ (b) Intensidade de corrente (linha preta) e largura de meia onda (linha azul) em função da amplitude de pulso.	60
Figura 17 - Avaliação do efeito da variação da frequência: (a) Registros de voltamogramas com linha de base corrigida e não corrigida da variação da corrente com o aumento frequência em 50 µg L ⁻¹ de Cu ²⁺ (b) Intensidade de corrente (linha preta) e largura de meia onda (linha azul) em função da frequência.....	61
Figura 18 - (a) Registros de voltamogramas com linha de base corrigida e não corrigida da variação da corrente com o aumento do incremento de potencial em 50 µg L ⁻¹ de Cu ²⁺ (b) Intensidade de corrente (linha azul) e largura de meia onda (linha azul) em função do incremento de potencial.....	62
Figura 19 - (a) Registros de voltamogramas com linha de base corrigida e não corrigida da variação da intensidade da corrente com o aumento do potencial de deposição em 50 µg L ⁻¹ de Cu ²⁺ (b) Intensidade de corrente (linha preta) e largura de meia onda (linha azul) em função do potencial de deposição.....	63
Figura 20 - (a) Registros de voltamogramas com linha de base corrigida e não corrigida da tendência de variação da intensidade da corrente com o aumento do tempo de deposição em 50 µg L ⁻¹ de Cu ²⁺ (b) Intensidade de corrente (linha preta) e largura de meia onda (linha azul) em função do tempo de deposição.....	64
Figura 21 - (a) Registros de voltamogramas com linha de base corrigida e não corrigida da tendência de variação da intensidade da corrente com o aumento da velocidade de agitação em 50 µg L ⁻¹ de Cu ²⁺ (b) Intensidade de corrente (linha preta) e largura de meia onda (linha azul) em função da velocidade de agitação.	64
Figura 22 - (a) Registros de voltamogramas com linha de base corrigida da tendência de variação da intensidade da corrente com o aumento do tempo de condicionamento em 50 µg L ⁻¹ de Cu ²⁺ (b) Intensidade de corrente em função do tempo de condicionamento.	65
Figura 23 - (a) Registros de voltamogramas com linha de base corrigida da tendência de variação da intensidade da corrente com o aumento do potencial de condicionamento em 50 µg L ⁻¹ de Cu ²⁺ (b) Intensidade de corrente em função do potencial de condicionamento.	66

Figura 24 - (a) Voltamogramas de redissolução anódica para 30:70% v/v etanol:água contendo 0,1 mol L ⁻¹ HCl depois das adições de soluções padrão de cobre. (b) Curva analítica respectiva para o cobre (Cu ²⁺) numa faixa de 10 – 300 µg L ⁻¹	68
Figura 25 - (a), (b) e (c) Registros de SWASV para a determinação de cobre em amostras de combustível fortificadas com padrões de referência para resultar nas seguintes concentrações na célula: (d) 10 µg L ⁻¹ , (e) 30 µg L ⁻¹ e (f) 40 µg L ⁻¹ , (b), (d) e (f) respectivas curvas analíticas.	70
Figura 26 - Gráfico de porcentagem de efeitos e suas interações usando o planejamento fatorial fracionário (2 ⁵⁻¹) para a determinação simultânea do Pb ²⁺ e Cu ²⁺ no etanol combustível. O efeito calculado pelas variáveis (V) está apresentado em cada coluna. Onde: PD - potencial de deposição (<i>Ed</i>); TP – tempo de pré-concentração (<i>tp</i>); A – amplitude (<i>Esw</i>), F – frequência (<i>f</i>) e S – incremento de potencial (ΔE_s).....	76
Figura 27 - Metodologia de superfície de resposta em função da desejabilidade global (D) obtido do planejamento Box-Behnken, onde: potencial de deposição versus amplitude (a), potencial de deposição versus frequência (b), e frequência versus amplitude (c) para a determinação simultânea de Pb ²⁺ e Cu ²⁺	79
Figura 28 - (a) Correção da linha de base de registros SWASV de Pb ²⁺ (10 a 200 µg L ⁻¹) e Cu ²⁺ (20 - 400 µg L ⁻¹) (b) com respectivas curvas analíticas obtidas simultaneamente sob condições otimizadas.....	81
Figura 29 - (a), (c) e (e) Registros de SWASV com linha de base corrigida para a determinação do chumbo e cobre em amostras de etanol combustível fortificadas pela solução padrão resultando na célula de 10 mL em concentrações finais de 10 e 20 µg L ⁻¹ (a) , 20 e 40 µg L ⁻¹ (b) , e 40 e 80 µg L ⁻¹ (c) para chumbo e cobre, respectivamente e (d), (e) e (f) respectivas curvas de adição padrão.....	83
Figura 30 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV): Microestrutura de superfície do eletrodo de impressão 3D de G/PLA (a) antes e (b) depois do tratamento eletroquímico. (c) Registros de voltamogramas cíclicos Ferricianeto / Ferrocianeto 1 mM (1:1), antes (linha sólida vermelha) e depois (linha sólida azul) do tratamento eletroquímico com respectivos em linhas tracejadas.	91
Figura 31 - Voltamogramas cíclicos (a) de TBHQ em BR (pH = 4,05) e gráficos de Nyquist de impedância eletroquímica para o eletrodo antes (linha vermelha) e depois (linha azul) do tratamento eletroquímico.....	93

Figura 32 - Espectros FTIR e Raman de eletrodos impressos em 3D antes (linhas azuis) e depois (linhas vermelhas) do tratamento eletroquímico. As bandas marcadas nos espectros Raman são atribuídas ao polímero PLA.....	94
Figura 33 – Estudo da estabilidade do eletrodo G/PLA. (a) 50 voltamogramas cíclicos em Ferricianeto / Ferrocianeto 1 mM (1:1) e (b) intensidade de corrente gerada para cada varredura.	95
Figura 34 - SWV obtido para 40 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de TBHQ em tampão BR 0,12 mol L^{-1} + 1% de eletrólito de etanol e respectivos sinais em branco (linha tracejada) utilizando eletrodo G / PLA na faixa de pH entre 2 e 7 (a-f).....	96
Figura 35 - Relação entre pH, potencial de pico (E_p , símbolos pretos e linha vermelha) e corrente de pico (I) (símbolos azuis) do processo de oxidação eletroquímica TBHQ (símbolos azuis) (g).....	97
Figura 36 - SWVs com linha de base corrigidos obtidos para 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$ TBHQ na presença de 40 $\mu\text{mol L}^{-1}$ dos surfactantes SDS (a), Triton X-100 (b), CTAB (c) em tampão BR 0,12 mol L^{-1} em pH 4,05 sem a aplicação de pulso de potencial (linhas sólidas vermelhas para respostas TBHQ e linhas tracejadas vermelhas para respetivos brancos) e com a aplicação potencial de -0,7 V por 1 s antes da varredura SWV (linhas sólidas azuis para respostas TBHQ e linhas tracejadas azuis para o branco).....	98
Figura 37 - (a) SWVs (varreduras corrigidas de linha de base estão inseridas) para 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$ TBHQ em tampão BR (pH 4,05) na presença de 40 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de SDS em função do tempo do potencial aplicado (fixado em -0,7 V); (b) Intensidade de corrente (linha preta) e largura de meia onda (linha azul) em função do tempo aplicado. Condições SWV: Amplitude (E_{sw}) = 30 mV; frequência (f) = 20 Hz; potencial de passo (ΔE_s) = 10 mV;	99
Figura 38 - (a) SWVs (varreduras corrigidas de linha de base são inseridas) para 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de TBHQ em tampão BR (pH 4,05) na presença de 40 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de SDS em função do potencial aplicado (tempo fixado em 1 s). (b) Intensidade de corrente (linha preta) e largura de meia onda (linha azul) em função do potencial aplicado. Condições SWV: Amplitude (E_{sw}) = 30 mV; frequência (f) = 20 Hz; potencial de passo (ΔE_s) = 10 mV.	100
Figura 39 - Estudo da velocidade de varredura: (a) Voltamogramas cíclicos obtidos para a oxidação de 1,0 mmol L^{-1} de TBHQ e 40,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ SDS em solução tampão BR 0,12 mol L^{-1} (pH = 4,05) no eletrodo G / PLA em diferentes velocidades de varredura (0,02 a 0,1 V s^{-1}) e gráficos de resposta de corrente em função de: (b) velocidade de varredura, (c) raiz quadrada da velocidade de varredura e (d) log I vs. log v	101

Figura 40 - (a) Registros de voltamogramas com linha de base corrigida e não corrigida da variação da corrente com o aumento do potencial de amplitude (b) Intensidade de corrente (linha preta) e largura de meia onda (linha azul) em função do potencial de amplitude (E_{sw}) em função da corrente de pico de SWV para $20 \mu\text{mol L}^{-1}$ de TBHQ em solução tampão BR $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 4,05$). Potencial aplicado de $-0,7 \text{ V}$ por 1 s ; Condições de SWV: incremento de potencial (ΔE_s): 10 mV ; frequência (f): 20 s^{-1}	102
Figura 41 - (a) Registros de voltamogramas com linha de base corrigida e não corrigida da variação da corrente com o incremento de potencial (ΔE_s) para $20 \mu\text{mol L}^{-1}$ TBHQ em solução tampão BR $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 4,05$). (b) Intensidade de corrente (linha preta) e largura de meia onda (linha azul) em função do Potencial aplicado de $-0,7 \text{ V}$ por 1 s ; Condições SWV: Amplitude: 80 mV ; frequência (f): 20 s^{-1}	102
Figura 42 - (a) Registros de voltamogramas com linha de base corrigida e não corrigida da variação da corrente com o <i>aumento da</i> frequência (f). (b) Intensidade de corrente (linha preta) e largura de meia onda (linha azul) em função do aumento da frequência. Condições: Potencial aplicado de $-0,7 \text{ V}$ por 1 s ; Amplitude: 80 mV ; Condições SWV: Amplitude: 80 mV ; incremento de potencial: 4 mV	103
Figura 43 - (a) Resposta SWV para concentrações crescentes de TBHQ ($0,3 - 450 \mu\text{mol L}^{-1}$) em $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ tampão BR ($\text{pH} = 4,05$) e (b) respectiva curva de calibração. Experimento realizado sob condições otimizadas.	104
Figura 44 - SWV com linha de base corrigido obtido para $40 \mu\text{mol L}^{-1}$ de TBHQ e uma mistura contendo a mesma concentração de TBHQ e $40 \mu\text{g L}^{-1}$ de (a) Fe^{3+} ; (b) Mn^{2+} , (c) Pb^{2+} , (d) Cr^{2+} , (e) Cu^{2+} , nas condições otimizadas.	106
Figura 45 - Registros de SWV para determinação de TBHQ em amostras de biodiesel de soja ((a), (b) e (c)) e bioquerosene de coco ((d), (e) e (f)) fortificadas com uma solução padrão resultando na concentrações finais na célula de 10 (a) e (d), 40 (b) e (e) e 100 (c) e (f) $\mu\text{mol L}^{-1}$, seguidas por três adições de soluções padrão. As respectivas curvas de adição padrão lado a lado em seu voltamograma. As primeiras varreduras mostram os espaços em branco (eletrólito suporte + SDS); 2ª varredura: amostras fortificadas; 3ª, 4ª e 5ª varreduras: adição das soluções padrão do TBHQ (os valores podem ser visualizados nas respectivas curvas).	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores de recuperação para análise de duas amostras de etanol combustível fortificadas por concentrações conhecidas (1,0; 2,0 e 6,0 mg L ⁻¹) de Fe ³⁺	39
Tabela 2 - Método comparativo para a determinação do ferro em amostras de etanol.	40
Tabela 3 - Resumo da otimização dos parâmetros SWASV para a determinação do Cu ²⁺ em amostras de etanol combustível.	67
Tabela 4 - Características analíticas para o método de determinação de Cu ²⁺ usando a eletrodos de impressão 3D.	69
Tabela 5 - Valores das recuperações para análise de duas amostras de etanol combustível fortificadas com quantidades conhecidas de Cu ²⁺ em três níveis.	71
Tabela 6 - Comparação entre o método proposto e outros métodos eletroanalíticos relatados na literatura científica para determinação de Cu ²⁺ em ethanol combustível.	72
Tabela 7 - Experimentos do planejamento fatorial fracionário (2 ⁵⁻¹) e respostas obtidas de 50 µg L ⁻¹ of Pb ²⁺ mais 50 µg L ⁻¹ of Cu ²⁺ (em única solução) para a determinação simultânea. ..	75
Tabela 8 - Respostas dos experimentos do planejamento Box-Behnken e resposta obtidas de 50 µg L ⁻¹ de Pb ²⁺ e 50 µg L ⁻¹ de Cu ²⁺ para a determinação simultânea.	78
Tabela 9 - Resumo da otimização dos parâmetros da SWASV para a determinação simultânea do chumbo e cobre para o eletrodo de trabalho cilíndrico de impressão a caneta 3D, CB/PLA.	80
Tabela 10 - Características analíticas do procedimento proposto para a determinação simultânea de chumbo e cobre em amostras de etanol combustível, usando o eletrodo impresso em 3D, CB/PLA por voltametria de redissolução anódica de onda quadrada (SWASV).	82
Tabela 11 - Valores de recuperação para a análise de amostras de etanol combustível fortificadas por conhecidas quantidades de chumbo e cobre.	84
Tabela 12 - Variação da intensidade da corrente da resposta voltamétrica da figura 30 de cobre e chumbo na presença de espécies metálicas interferentes em concentrações de 25, 50 e 100 µg L ⁻¹ . Valores positivos indicam aumento do sinal e valores negativos indicam uma diminuição.	85
Tabela 13 - Método comparativo: visão geral da literatura para detecção eletroanalítica de chumbo e cobre em etanol combustível por várias técnicas eletroquímicas.	86
Tabela 14 - Faixa estudada e valores ótimos selecionados para a determinação do TBHQ usando SWV.	103

Tabela 15 - Parâmetros analíticos obtidos do método proposto para determinação de TBHQ.	105
Tabela 16 - Variação da intensidade de corrente em resposta voltamétrica da figura 40 para 40 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de TBHQ na presença de espécies interferentes metálicos em concentrações de 40 $\mu\text{g L}^{-1}$ cada. Os valores positivos indicam um aumento do sinal e os valores negativos indicam uma diminuição.	107
Tabela 17 - Resultados obtidos em experimentos de recuperação com amostras de biodiesel enriquecidas com TBHQ (n = 3). Valores de concentrações correspondente a quantidade de TBHQ na célula.	109
Tabela 18 – Visão geral da literatura científica sobre a determinação do TBHQ em Biodiesel.	109

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AdSV	do inglês, <i>Adsorptive Stripping Voltammetry</i> (Voltametria de Redissolução Adsorptiva)
AGL	Ácidos Graxos Livres
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível
ASTM	do inglês, <i>American Society for Testing and Materials</i> (Sociedade Americana de Testes e Materiais)
ASV	do inglês, <i>Anodic Stripping Voltammetry</i> (Voltametria de Redissolução Anódica)
BBD	do inglês, <i>Box-Behnken design</i> (Planejamento de Box-Behnken)
CB/PLA	do inglês, <i>carbon Black/ Polylactic acid</i> (negro de fumo/ ácido poli láctico)
BR	Solução tampão Britton–Robinson
CIE	do inglês, <i>Internacional Commission on Illumination</i> (Comissão Internacional de Iluminação)
CSV	do inglês, <i>Cathodic Stripping Voltammetry</i> (Voltametria de Redissolução Catódica)
CMY(K)	do inglês, <i>Cyan, Magenta, Yellow and Black</i> (Ciana, Magenta, amarela e preta)
CE	Contra Eletrodo
CRT	do inglês, <i>Catodic Ray Tube</i> (Tubo do Raio Catódico)
di	Desejabilidade individual
DPR	Desvio Padrão Relativo
<i>E</i>	Potencial
CEN	do inglês, <i>European Committee for Standardization</i> (Comitê Europeu de Normalização)
RE	Eletrodo de referência
WE	Eletrodo de trabalho
FT-IR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
FL	Faixa Linear
GFAAS	do inglês, <i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i> (Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite)
G-PLA	do inglês, <i>graphene / Polylactic acid</i> (grafeno / ácido poli láctico)
HSI	do inglês, <i>Hue, Saturation and Intensity</i> (Brilho, Saturação e Intensidade)

HSV	do inglês, <i>Hue, Saturation and Value</i> (Brilho, Saturação e
HSL	do inglês, <i>Hue, Saturation and Luminance</i> (Brilho, Saturação e Luminância)
IPCC	do inglês, <i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i> (Painel intergovernamental sobre mudanças climáticas)
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MQFA	Média Quadrada de falta de ajuste
MQEP	Média Quadrada do Erro Puro
NUPE	Núcleo de Pesquisa em Eletroanalítica
OD	do inglês, <i>Overall Desirability</i> (Desejabilidade Global)
ROD	do inglês, <i>Relative Optical Density</i> (Densidade Relativa Ótica)
OMS	Organização Mundial de Saúde
RGB	do inglês, <i>Red, Green and Blue</i> (Vermelho, Verde e Azul)
RSD	do inglês, <i>Relative Standard Deviation</i> (Desvio Padrão Relativo)
R ²	Coefficiente de Correlação Linear
S	Coefficiente Angular (inclinação) da curva analítica
SD	Standard Deviation
SDS	Sulfato dodecyl de sódio
SEM	do inglês, <i>Scanning Electron Microscopy</i> (Microscopia de varredura eletrônica)
SPE	do inglês, <i>Screen-Printed Electrode</i> (Eletrodo Impresso)
SPGE	do inglês, <i>Screen-printed Gold Electrodes</i> (Eletrodos Impressos de Ouro)
SPGrE	do inglês, <i>Screen-printed Graphite Electrodes</i> (Eletrodo Impresso de Grafite)
SWASV	do inglês, <i>Square-Wave Anodic Stripping Voltammetry</i> (Voltametria de Redissolução Anódica por Onda Quadrada).
SWV	do inglês, <i>Square Wave Voltammetry</i> (Voltametria de Onda Quadrada).
TBHQ	do inglês, <i>Tertbutylhydroquinone</i> (t-butil hidroquinona).

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO GERAL	16
1.1 Apresentação do trabalho	16
1.2 Contextualização	16
1.3 Biocombustíveis	17
<i>1.3.1 Biodiesel.....</i>	<i>18</i>
<i>1.3.2 Etanol combustível.....</i>	<i>20</i>
<i>1.3.3 Bioquerosene.....</i>	<i>21</i>
1.4 Smartphone e Colorimetria: uma estratégia portátil e de baixo custo	22
1.5 Impressão 3D para a fabricação de sensores eletroquímicos.....	23
2 OBJETIVOS.....	26
2.1 Objetivo geral	26
2.2 Objetivos específicos	26
3 MÉTODO COLORIMÉTRICO - DETERMINAÇÃO DE FERRO EM ETANOL COMBUSTÍVEL	27
3.1 Introdução.....	27
<i>3.1.1 Imagem digital e o modelo de cores</i>	<i>28</i>
<i>3.1.2 Modelo de cores RGB</i>	<i>29</i>
<i>3.1.3 Conversão do canal de cores RGB à escala cinza.....</i>	<i>31</i>
3.2 Materiais e Métodos.....	32
3.3 Preparação de soluções.....	33
3.4 Determinação de Fe³⁺ em etanol combustível usando o smartphone.....	34
3.5 Resultados e Discussão.....	35
<i>3.5.1 Otimização e características analíticas na determinação de ferro por imagens digitais</i>	<i>35</i>
<i>3.5.2 Aplicação do método de imagens digitais para determinação de Fe³⁺ em amostras de etanol combustível.....</i>	<i>38</i>
<i>3.5.3 Interferências</i>	<i>39</i>
<i>3.5.4 Comparação do método de imagens digitais para a determinação do ferro com outros métodos em diferentes amostras.....</i>	<i>40</i>
3.6 Conclusão.....	41
4 MÉTODOS ELETROANALÍTICOS - DETERMINAÇÃO DE COBRE EM ETANOL COMBUSTÍVEL	42
4.1 Introdução.....	42
4.2 Métodos eletroanalíticos	42
<i>4.2.1 Técnica de voltametria.....</i>	<i>44</i>
<i>4.2.2 Voltametria de redissolução</i>	<i>44</i>
<i>4.2.3 Voltametria de redissolução anódica de onda quadrada</i>	<i>47</i>

4.2.4 Sensores (eletrodos) eletroquímicos	50
4.2.5 Processo de produção de sensores eletroquímicos.....	51
4.3 Materiais e Métodos.....	52
4.4 Reagentes e soluções.....	53
4.5 Amostragem.....	53
4.5.1 Medições em célula eletroquímica e eletrodo produzidos por impressão 3D.....	53
4.6 Determinação eletroquímica de Cu (II) em etanol combustível	55
4.7 Resultados e Discussão.....	55
4.7.1 Tratamento químico/eletroquímico e caracterização da superfície dos eletrodos.....	55
4.7.2 Caracterização morfológica microestrutural dos eletrodos 3D.....	56
4.7.3 Avaliação do teor de etanol e a composição do eletrólito suporte.....	57
4.7.4 Otimização Univariada da Voltametria de Redissolução Anódica de Onda Quadrada (SWASV) na determinação do cobre por eletrodo planar CB/PLA.	59
4.7.5 Otimização da amplitude de pulso (E_{sw}).....	59
4.7.6 Otimização da frequência (f)	60
4.7.7 Otimização do incremento de potencial (ΔE_s).....	61
4.7.8 Otimização do potencial de deposição (E_d)	62
4.7.9 Tempo de deposição (Pré - Concentração)	63
4.7.10 Otimização da velocidade de agitação.....	64
4.7.11 Otimização do tempo de condicionamento	65
4.7.12 Otimização do potencial de condicionamento	66
4.7.13 Características Analíticas da determinação do cobre	67
4.7.14 Aplicação do eletrodo CB/PLA de impressão 3D na determinação elementar do Cu^{2+} em etanol combustível por SWASV.....	69
4.7.15 Comparação com outros sensores eletroquímicos aplicados para determinação de cobre em etanol combustível	71
4.8 Conclusão.....	73
5 MÉTODO ELETROANALÍTICO - DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE COBRE E CHUMBO EM ETANOL COMBUSTÍVEL.....	74
5.1 Materiais e métodos	74
5.2 Otimização multivariada dos parâmetros da Voltametria de Redissolução Anódica de Onda Quadrada (SWASV) para a determinação simultânea do cobre e chumbo.....	74
5.2.1 Planejamento Fracionário para a determinação Simultânea do cobre e chumbo.....	75
5.2.2 Planejamento Box-Behnken para a determinação Simultânea do cobre e chumbo	77
5.2.3 Características analíticas na determinação simultânea do cobre e chumbo	80
5.2.4 Aplicação do eletrodo de trabalho cilíndrico CB/PLA de impressão 3D na Determinação simultânea do Cu^{2+} e Pb^{2+} em etanol combustível por SWASV	81
5.2.5 Recuperações nas determinações simultâneas de metais	83
5.2.6 Interferências na determinação simultânea de metais.....	84
5.2.7 Comparação com outros sensores reportados em literatura.....	85
5.3 Conclusão	87

6 MÉTODO ELETROANALÍTICO - DETERMINAÇÃO DO ANTIOXIDANTE TBHQ EM BIODIESEL E BIOQUEROSENE	88
6.1 Introdução.....	88
6.2 Antioxidantes em biocombustíveis	88
6.3 Procedimento experimental	89
6.3.1 <i>Instrumentação.....</i>	89
6.3.2 <i>Reagentes e soluções.....</i>	89
6.3.3 <i>Fabricação e ativação eletroquímica do Eletrodo G/PLA</i>	90
6.3.4 <i>Preparação de amostra de biodiesel (ou bioquerosene)</i>	91
6.4 Resultados e discussão	91
6.4.1 <i>Tratamento e desempenho do eletrodo impresso em 3D G / PLA.....</i>	91
6.4.2 <i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....</i>	92
6.4.3 <i>Espectroscopia de Infravermelho e de Raman para o eletrodo G / PLA</i>	93
6.4.4 <i>Influência do pH.....</i>	95
6.4.5 <i>Influência do surfactante.....</i>	97
6.4.6 <i>Otimização de parâmetros SWV para determinação de TBHQ em Biodiesel.....</i>	101
6.4.7 <i>Estudo de interferentes.....</i>	105
6.4.8 <i>Aplicação em Amostras reais.....</i>	107
6.4.9 <i>Comparação com sensores convencionais reportados em literatura.....</i>	109
6.5 Conclusão.....	110
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS.....	111
7.1 Considerações finais.....	111
7.2 Perspectivas	112
8 ATIVIDADES REALIZADAS DURANTE O DOUTORADO.....	113
8.1 Publicação de artigos em revistas científicas	113
8.2 Trabalhos publicados em anais de eventos (completo).....	114
REFERÊNCIAS	116

1 INTRODUÇÃO GERAL

1.1 Apresentação do trabalho

Este trabalho foi realizado com o objetivo de providenciar métodos analíticos alternativos, acessíveis e de custo relativamente baixo para o controle de qualidade de combustíveis. Possui IX capítulos distribuídos da seguinte maneira: No capítulo I (o presente) faz-se a apresentação desta tese e buscamos a contextualização. No capítulo II estão os objetivos. No capítulo III aborda-se o método Colorimétrico, neste capítulo o celular smartphone é reportado como instrumento acessível para o método na determinação do ferro em etanol combustível. Por outro lado, nos capítulos IV, V e VI (Métodos eletroanalíticos), os eletrodos de impressão 3D de negro de fumo e grafeno com ácido polilático (CB/PLA e G/PLA), foram classificados como alternativos, acessíveis e de custo relativamente baixo. Neste contexto, foram desenvolvidos e aplicados como sensores eletroquímicos na determinação de cobre (eletrodo planar) (Cap. IV) e determinação simultânea de cobre e chumbo (Cap. V), ambos em etanol combustível, e na determinação do antioxidante Tert-butilhidroquinona (TBHQ) em biodiesel e bioquerosene (Cap. VI).

A técnica de voltametria de redissolução anódica de onda quadrada (*SWASV*) foi realizada para todas as determinações reportadas nesta tese. A determinação de cobre elementar foi realizada, sob condições otimizadas univariadamente usando o eletrodo planar CB/PLA e a determinação simultânea foi realizada utilizando - se o eletrodo cilíndrico de CB/PLA de impressão por caneta 3D, sob condições otimizadas em planejamentos multivariados (Fracionário e Box-Benckhen com Metodologia de superfície de resposta). A determinação univariada do antioxidante TBHQ em biodiesel e em bioquerosene foi realizada na presença do surfactante SDS, após ser avaliado e apurado dentre o Triton X 100 e o CTAB, com recurso à utilização do eletrodo cilíndrico G/PLA de impressão 3D por caneta. O capítulo VII foi aberto para as considerações finais e perspectivas e no capítulo VIII são apresentadas algumas atividades científicas e publicações realizadas/obtidas durante o processo de doutorado. O capítulo IX foi reservado às referências bibliográficas que auxiliaram a prossecução e efetivação desta tese.

1.2 Contextualização

Numerosas crises de petróleo decorrentes entre as décadas 70-80 (DE OLIVEIRA et al., 2004), resultaram em uma contínua instabilidade, imprevisibilidade e volatilidade dos preços dos combustíveis por barril no mercado internacional (LUÍS et al., 2018). Aliada à conseqüente

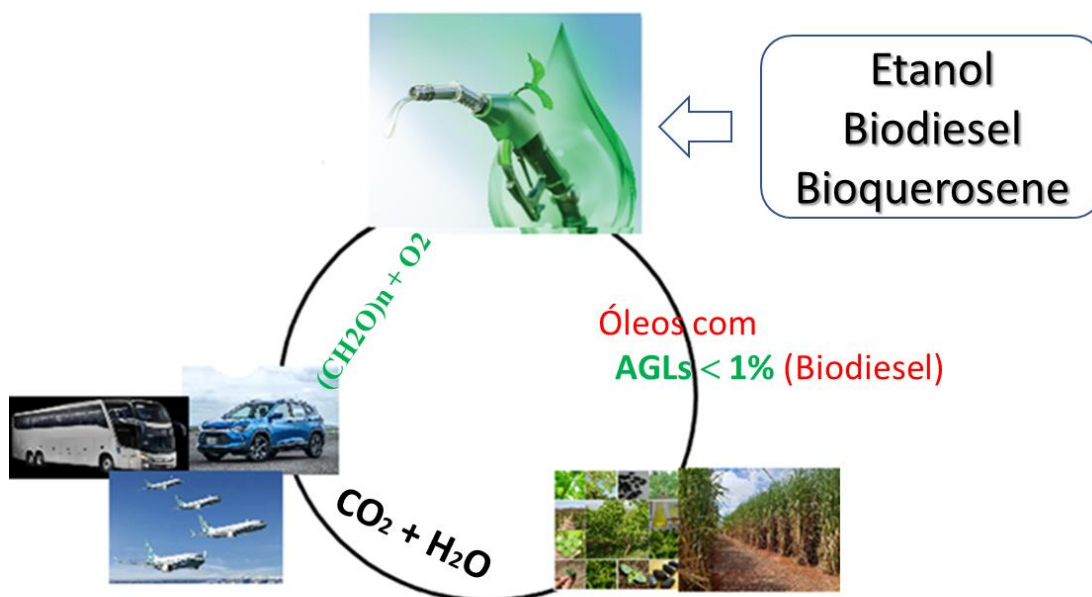
divulgação do relatório do IPCC (do inglês, *Intergovernmental Panel on Climate Change*), sobre a crise ambiental global, impactos, adaptação e vulnerabilidade (IPCC, 2008), vários países foram forçados pelas circunstâncias a buscarem alternativas para superação da então crise do petróleo, foi quando, Moçambique e outros países Africanos assinaram acordos de cooperação com países emergentes e desenvolvidos, para deles obter o suporte técnico e tecnológico no âmbito de produção de biocombustíveis, este fato ficou confirmado pela cooperação Brasil - Moçambique em 2007 e cooperação Brasil - África (BAMBO, 2014). Portanto, com base em critérios de sustentabilidade da matéria-prima e seu potencial na geração de renda, custo de produção e benefício, Moçambique concentra-se em quatro tipos de culturas, a cana de açúcar e o sorgo (Mapira) para a produção do etanol combustível, a jatropha (pinhão manso) e o coco para a produção de Biodiesel (VAN EIJCK; BATIDZIRAI; FAAIJ, 2014). Moçambique é um País de grande potencialidade para produção de matéria prima para a fabricação de biocombustíveis, pois as condições agroecológicas, localização geográfica e disponibilidade de terra e água são favoráveis. Através do lançamento da Estratégia Nacional dos Biocombustíveis (ENB), Moçambique previu a promoção dos biocombustíveis através da criação de uma plataforma adequada baseada na promoção e utilização de recursos agro energéticos (CUVILAS; JIRJIS; LUCAS, 2010; MUDOMBI et al., 2018; SCHUT et al., 2014; VANG RASMUSSEN; RASMUSSEN; BECH BRUUN, 2012).

1.3 Biocombustíveis

Nas últimas décadas, as pesquisas sobre sustentabilidade têm sido continuamente crescentes em número com uma ampla variedade de interesses, meio ambiente, economia e sociedade. Os biocombustíveis são favoráveis a natureza e alternativos aos combustíveis de origem fóssil, podendo ser considerados como substituintes importantes da energia do futuro, desde que sejam acessíveis, sustentáveis e renováveis, contribuindo para a redução de emissão de poluentes ao ambiente (CORTEZ et al., 2014; JESWANI; CHILVERS; AZAPAGIC, 2020). Portanto, (HAZELL e PACHAURI, 2006) justificam esta renovação e sustentabilidade do biocombustível pela capacidade de captura do carbono do ar através da biomassa da planta, a conversão da biomassa em biocombustível (Fig. 1) e subsequente retorno através da combustão, do carbono para o ar, criando assim um ciclo. Contudo, embora contribuam menos na poluição do ambiente, do que os combustíveis do petróleo, os biocombustíveis podem conter contaminantes de compostos orgânicos e espécies inorgânicas, como os metais, que resultam do

processo de produção, transporte e armazenamento (DE OLIVEIRA et al., 2004; SQUISSATO et al., 2018a; WILKSON et al., 2018).

Figura 1- Ciclo de Acessibilidade, Renovação e Sustentabilidade do Biocombustível.



Fonte: Próprio Autor.

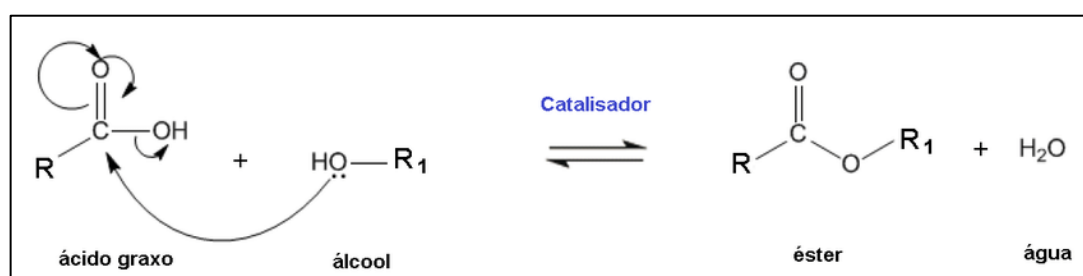
1.3.1 Biodiesel

O biodiesel é um combustível renovável definido como uma mistura de ésteres alquílicos de cadeia longa derivados da reação dos triglicerídeos de óleos ou gorduras vegetais comestíveis e não comestíveis, sendo usado como substituto parcial ou total do diesel de petróleo (ALVES; DUTRA-PEREIRA; BICUDO, 2019; SQUISSATO et al., 2018a). A reação de transesterificação alcalina é o método mais convencional para a sua produção devido à facilidade de implementação. Os triglicerídeos de óleos e gorduras são transesterificados usando álcoois de cadeia curta, como metanol e etanol, na presença de catalisadores alcalinos, como metóxidos e etóxidos de sódio e potássio, resultando em uma mistura de alquil ésteres (biodiesel) e glicerol como subproduto que é separado do produto por decantação (CORACH et al., 2019; GARCÍA-MARTÍN et al., 2019; TOMIĆ et al., 2019).

Os óleos vegetais brutos (não refinados) são uma mistura complexa que contém principalmente triglicerídeos e ácidos graxos livres (AGL). A transesterificação alcalina é sensível à acidez do óleo, pois a reação do AGL com o catalisador básico produz a formação de sabões e

água por saponificação. A presença de sabão resulta em perda de rendimento do biodiesel, inibindo a separação dos produtos da reação (biodiesel e glicerol) e aumenta os resíduos de purificação do biocombustível. Matérias-primas com teores de AGL acima de 1% por peso devem passar por um chamado pré-tratamento de esterificação (Fig. 2) (ATADASHI et al., 2012; DAS et al., 2017; EZE; PHAN; HARVEY, 2018; FONSECA et al., 2019; MUEANMAS et al., 2019; PATEL et al., 2017).

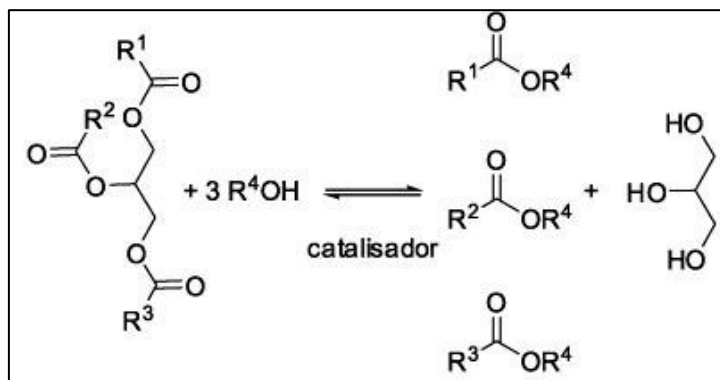
Figura 2 - Reação química de esterificação (pré-tratamento).



Fonte: (CÁRDENAS, 2013)

O pré-tratamento é realizado na presença de um catalisador ácido, geralmente H₂SO₄, e álcool em excesso (metanol ou etanol) para reduzir a acidez por meio da conversão de AGL em ésteres alquílicos e conseqüentemente tornar a matéria-prima adequada para a produção de biodiesel. Após a redução da acidez, o óleo torna-se adequado para transesterificação alcalina (Fig. 3), que é responsável pela conversão do óleo após esterificação em ésteres metílicos ou etílicos. Este procedimento de duas reações sequenciais é denominado de “duas etapas” na literatura, sendo comprovadamente eficiente para a produção de biodiesel a partir de óleos com alto teor de AGL, como o óleo de *Jatropha* (*Jatropha curcas* L.) e da *Mafura* (*Trichilia emética*), comumente utilizado na produção de biodiesel no continente africano (ATADASHI et al., 2012; ESCORSIM et al., 2019; JOÃO et al., 2020a; MICIC et al., 2016; OLIVEIRA et al., 2017; PISARELLO et al., 2018; YANG et al., 2014).

Figura 3 - Reação química de transesterificação.



Fonte: (MÜLLER DE OLIVEIRA et al., 2013)

O biodiesel obtido a partir do óleo vegetal pode ser utilizado como diesel convencional em motores a diesel, pois suas propriedades são extremamente próximas ao diesel de petróleo. Além disso, a queima de combustíveis à base de óleo vegetal não contribui para a elevação dos níveis atmosféricos de CO₂ porque esse combustível é feito de materiais agrícolas que são produzidos por meio da fixação de carbono fotossintético (AMALIA KARTIKA et al., 2016; GEBREMARIAM; MARCHETTI, 2018; ROMEU-DALMAU et al., 2018).

1.3.2 Etanol combustível

O etanol é um tipo de biocombustível cuja principal matéria-prima para sua produção em Moçambique e no Brasil é a cana de açúcar, nos estados unidos é o milho e na europa a beterraba (SANTOS et al., 2004). Traços de metais no etanol combustível podem existir e são responsáveis pelas reações de polimerização catalítica na mistura do etanol e gasolina (na presença de cobre e ferro) promovendo a formação de gomas e sedimentos, os quais prejudicam seriamente o motor e o desempenho do sistema de injetores (ALMEIDA; RICHTER; MUNOZ, 2014a; SANTOS et al., 2004) como também, atuam como catalisadores no processo de oxidação. Estas espécies metálicas são impurezas que podem ser encontradas no etanol combustível devido ao processo de sua produção, armazenamento e ao processo de transporte (ALMEIDA; SOUZA; TEIXEIRA, 2017; *apud* SQUISSATO et al., 2018d). Outras impurezas metálicas em pequenas concentrações, tais como o níquel, manganês, cobalto, chumbo e zinco podem também catalisar processos oxidativos do combustível (ROCHA et al., 2020; SÁNCHEZ et al., 2015).

Várias técnicas convencionais podem ser usadas para a determinação de metais em etanol combustíveis, como Espectrometria de Absorção Atômica (AAS), Espectrometria de

Emissão Óptica com Plasma Acoplada Indutivamente (ICP OES) Espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (ALMEIDA; SOUZA; TEIXEIRA, 2017; JAIKRAJANG et al., 2018; MIRANDA et al., 2016; OLIVEIRA et al., 2009; ROCHA et al., 2011; SILVA et al., 2020). Estes procedimentos têm desvantagens relacionadas ao alto custo da instrumentação e operação, não permitindo análises no local (MUNOZ; ANGNES, 2004; ROCHA et al., 2017). Neste caso, métodos alternativos colorimétricos e eletroquímicos surgem como alternativos, desde que tenham custos relativamente baixos, fáceis de se operar e que ofereçam sensibilidade e seletividade similar da oferecida pelos espectrofotômetros (TAKEUCHI et al., 2007).

Em eletroanálise, a determinação dos metais em etanol combustível foi realizada por diferentes técnicas de redissolução usando diferentes eletrodos. O uso de eletrodos comerciais ou modificados foi reportado (CARDOSO et al., 2020a; DE OLIVEIRA et al., 2004; MOHAMED; MASOOD; BHOWMIK, 2015; SUN et al., 2020; TORMIN et al., 2015), sendo usualmente caros e não portáteis. Da mesma forma, o processo de modificação dos eletrodos, (DE OLIVEIRA et al., 2004; TORMIN et al., 2014) tem desvantagens por causa do elevado número de fases nos procedimentos de análise, o que faz com que sejam morosos com um campo de análise cansativo e difícil (CESARINO; MARINO; CAVALHEIRO, 2010; NETO et al., 2016; TAKEUCHI et al., 2007). Neste contexto, eletrodos descartáveis e de baixo custo, como os eletrodos impressos, comumente chamados de *screen-printed electrodes (SPEs)* (NASCIMENTO, VALBERES B.; ANGNES, 1998; SQUISSATO et al., 2018b, 2018d; SQUISSATO, 2019) e os eletrodo produzidos por impressão 3D, *3D-printed*, (HE et al., 2016; MOHAMED; MASOOD; BHOWMIK, 2015;) emergem como uma alternativa atrativa para a determinação de metais em etanol combustível.

1.3.3 Bioquerosene

Bioquerosene é definido como combustível de aviação derivado de fontes como biomassa, gás residual, resíduos sólidos, carvão e gás natural (ANP – AGENCIA NACIONAL DO PETROLEO GAS NATURAL E BIOCOMBUSTIVEIS, 2019). A combustão de bioquerosene de aviação reduz as emissões de partículas aromáticas (devido ao baixo conteúdo aromático no combustível), bem como as emissões de óxidos de enxofre (devido ao baixo teor de S no combustível), em comparação com a combustão do derivado do petróleo querosene (BLAKEY; RYE; WILSON, 2011). O bioquerosene pode ser produzido, através de óleos crus, pela destilação e hidrogenação (dessulfuração), por hidrocraqueamento de frações de óleo pesado (por

exemplo, gasóleo a vácuo), pode também ser produzido da matéria-prima renovável através do craqueamento catalítico de triglicerídeos, hidrocraqueamento especial (hidrogenação) ou pela hidrogenação de múltiplas etapas de lignoceluloides (CHUCK; DONNELLY, 2014; ELLER; VARGA; HANCSÓK, 2016; KALLIO et al., 2014; KANDARAMATH HARI; YAAKOB; BINITHA, 2015; MOHAMMAD et al., 2013).

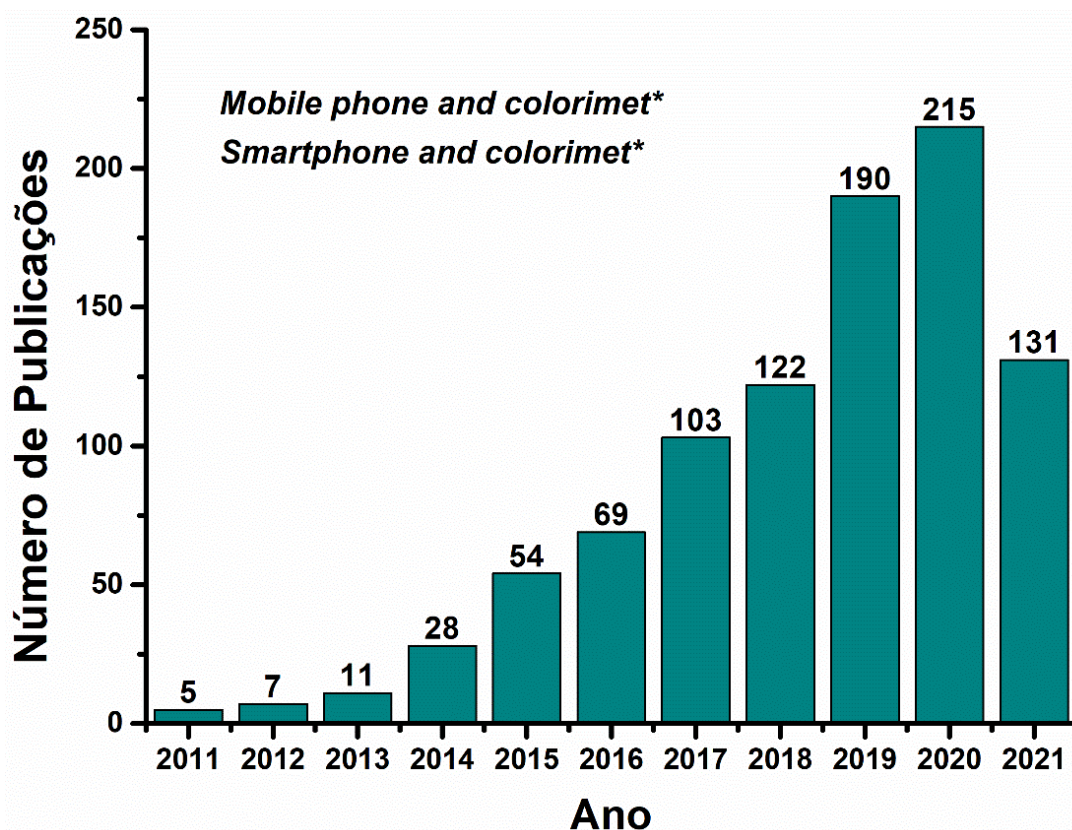
No mercado Internacional o bioquerosene de aviação é definido pela Norma D7566 da *American Society for Testing and Materials International* (ASTM International) que contém as especificações padrões para bicomcombustíveis. No Brasil, a regulamentação fica por conta da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Bicomcombustíveis (ANP) na Lei nº 12.490/2011 e, também na resolução da ANP, nº 63 de 5.12.2014. A qualidade do bioquerosene em termos de estabilidade à oxidação está diretamente associada à presença e concentração de antioxidantes que são adicionados em faixa de concentração de 17 mg L^{-1} - 24 mg L^{-1} depois do processo de fabricação e antes do armazenamento (CHUCK, 2016; DEFENCE, 2011). Para garantir a efetivação do processo de controle de qualidade, o uso de métodos analíticos confiáveis e com uma sensibilidade adequada capazes de quantificar pequenas concentrações torna-se muito importante.

1.4 Smartphone e Colorimetria: uma estratégia portátil e de baixo custo

A metodologia do uso de smartphone para análises químicas colorimétricas é reportada em muitas pesquisas como de baixo custo, portabilidade, rápido e simplicidade (CERRATO-ALVAREZ et al., 2021; LIU et al., 2021; MAN et al., 2021; SHRIVAS et al., 2020). Os dispositivos auxiliares para análises químicas baseadas em smartphones podem ser construídos com personalização do analista, usando a impressora 3D para garantir o cumprimento de cada exigência para uma determinada aplicação. Este recurso tecnológico, o smartphone, é mais acessível e proporciona uma metodologia rápida, não destrutiva. Entre as aplicações reportadas estão: (i) detecção e quantificação de íons Pb^{2+} e Hg^{2+} usando nanopartículas de Ag em meio aquoso (EMMANUEL et al., 2020), (ii) biosensores colorimétrico micro fluídico para detecção em campo de Salmonella em vegetais por smartphone (MAN et al., 2021), (iii) análise indireta de iodo no biodiesel (SOARES; LIMA; ROCHA, 2017), (iv) medição dos níveis de NO_2 no ar do ambiente (CERRATO-ALVAREZ et al., 2021), (v) quantificação de proteínas (DE CAMARGO et al., 2017), (vii) detecção de Fe^{3+} pela integração de um smartphone com respostas colorimétricas de um quimiosensor de hidrogel de poliacrilamida funcionalizado com rodamina (LIU et al., 2021), entre outras, de alto impacto e interesse científico. Pesquisas

recentes, feitas na base de dados *Web Of Science* pela soma de buscas por duas descrições “*smartphone and “colorimet*”* e “*mobile phone” and “colorimet*”* revelaram um elevado número de artigos relacionados com a colorimetria e o *smartphone* or *mobile phone*, divulgados desde 2011. Porém, quando adicionamos o termo “*...and fuel*” nas buscas anteriores apenas encontramos 5 trabalhos (0,53%), dos quais apenas dois trabalhos é que realmente usaram o dispositivo celular para análise dos combustíveis. Do histograma a seguir (Fig. 4), nota-se um crescente interesse em usar o dispositivo celular para análises químicas em amostras diferentes de combustíveis. Portanto, smartphones ganharam interesse como dispositivos analíticos porque estão totalmente disponíveis a um custo razoável e permitem a aquisição, armazenamento e processamento de dados no mesmo dispositivo (DA COSTA et al., 2021).

Figura 4 – Histograma de publicações relacionadas ao *smartphone* ou *mobile phone* e colorimetria, feitas desde 2011.



Fonte: Adaptado de *Web Of Science* (07 de junho 2021).

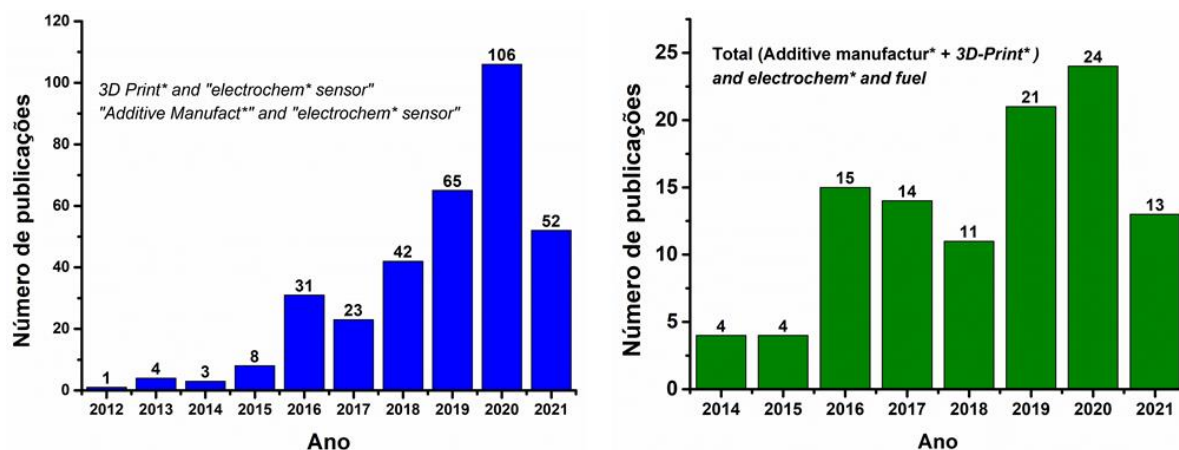
1.5 Impressão 3D para a fabricação de sensores eletroquímicos

A impressão tridimensional (3D), considerada uma tecnologia de manufatura aditiva, tem sido um dos pilares na revolução tecnológica devido aos enormes benefícios trazidos para

diversas áreas, incluindo odontologia, medicina, eletrônica, aeroespacial, engenharia civil e de construção, alimentação e muitos outros (HUANG; LIU; MOKASDAR, 2013). A área de química tem sido bastante impactada pelas impressoras 3D, pois podem fornecer fabricação rápida e de baixo custo de estruturas 3D geometricamente complexas e muitas peças ou objetos para substituir pedaços quebrados de instrumentos em laboratórios de pesquisa e de ensino (SILVER, 2016). Além disso, a impressão 3D pode ser usada para fabricar utensílios de reação versáteis para síntese química (KITSON et al., 2016), bem como eletrodos para baterias recarregáveis (M. ZHANG; P. CHANG AND L. CHENG, 2020). Sensores produzidos por manufatura aditiva (impressão 3D) têm mostrado características promissoras em relação à sustentabilidade, devido à redução de desperdícios, viabilização do uso de biopolímeros no processo de fabricação (por exemplo, ácido polilático, PLA) e produção em larga escala. Há dois filamentos comerciais condutivos bastante difundidos a base de PLA contendo o negro de fumo (CB) ou grafeno (G) em sua composição. Ambos nanomateriais de carbono apresentam um conjunto de propriedades notáveis, incluindo alta área de superfície, alta condutividade térmica e elétrica e baixo custo, sobretudo o CB. Dados recentes mostraram que eletrodos modificados baseados em grafeno e CB apresentam transferência rápida de carga e alta área de superfície eletroativa, comparável aos nanotubos de carbono e grafeno (SILVA et al., 2017).

A eletroquímica tem se beneficiado na produção de sensores por impressão 3D desde 2012 (*Web Of Science*, 08 de Junho 2021), ano em que um grupo de pesquisa chinês fez a fabricação do eletrodo de matriz interdigitada 3D que consistiu em nanopartículas de ouro (Au) e sua aplicação para biosensores (TAKESHI ITO, NOBUYOSHI AOKI, SATORU KANEKO, 2012). Os resultados exibidos a seguir (Fig. 5) (a) mostram a soma de buscas por duas descritores (“3D Print* and electrochem* sensor”) e (“Additive manufact* and electrochem* sensor”), com propósito de obter maior abrangência no campo dos resultados. Em (b) estão ilustrados os resultados do total em duas buscas com descritores diferentes (“3D Print* and electrochem* and fuel”) e (“Additive manufact* and electrochem* fuel”) para se ter noção da contribuição da eletroquímica relacionada à impressão 3D para a área dos combustíveis, já que este é o objeto de nosso estudo. Neste cenário, verificou-se que a penas cerca de 28% da produção através da impressão 3D, na eletroquímica, tem sido para a área dos (bio)combustíveis.

Figura 5 – Histogramas dos trabalhos publicados, relacionados a impressão 3D na área da eletroquímica e dos combustíveis.



Fonte: Adaptado de *Web of Science* (08 de Junho 2021).

O uso de impressora 3D de mesa para fabricar sensores eletroquímicos termoplásticos foi relatado na literatura (CARDOSO et al., 2020b; MANZANARES PALENZUELA; PUMERA, 2018) e o tratamento da superfície dos eletrodos produzidos forneceu uma melhoria notável. O excesso de PLA dificulta o acesso aos sítios condutivos de grafeno ou negro de fumo e assim, reduzem a atividade eletroquímica destes eletrodos. Consequentemente, o tratamento da superfície do eletrodo produzido é necessário e nesta tese selecionamos um procedimento eletroquímico em meio alcalino devido ao fácil acesso do NaOH frente ao DMF que requer a imersão dos eletrodos. O processo de tratamento eletroquímico usando solução de NaOH para degradação de PLA acelerada pelo processo eletroquímico é vantajoso devido ao sua simplicidade e rapidez (CARDOSO et al., 2020a; RICHTER et al., 2019a), enquanto a imersão do eletrodo acetona ou dimetilformamida (DMF), deve ser em torno de 10-30 min (PUMERA; BROWNE; NOVOTNY, 2018).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Desenvolver métodos analíticos para a determinação de metais e antioxidantes em biocombustíveis usando materiais de impressão 3D.

2.2 Objetivos específicos

- Produzir uma plataforma portátil, impressa em 3D, para a determinação do Fe^{3+} em etanol combustível usando o método de detecção por imagem digital fornecida por smartphone;
- Produzir e avaliar o desempenho dos eletrodos produzidos por impressão 3D (FDM) usando filamento de negro de fumo/ácido polilático (*Carbon Black/polylactic acid - CB/PLA*) para determinação de Cu(II) em etanol combustível;
- Produzir e avaliar o desempenho dos eletrodos produzidos usando a caneta 3D e filamento de negro de fumo ou grafeno com ácido polilático para a determinação simultânea de Cu(II) e Pb(II) , e antioxidante TBHQ em biocombustíveis;
- Comparar as características analíticas dos sistemas analíticos desenvolvidos com auxílio da impressão 3D com os métodos analíticos convencionais aplicados em biocombustível.

3 MÉTODO COLORIMÉTRICO - DETERMINAÇÃO DE FERRO EM ETANOL COMBUSTÍVEL

3.1 Introdução

Atualmente, os métodos oficiais para a determinação de espécies metálicas em etanol combustível estão baseados em metodologias espectrofotométricas (SÁNCHEZ et al., 2015). Para a determinação de ferro e cobre, a legislação brasileira exige que seja por Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (*Flame Atomic Absorption Spectrometry* – FAAS), NBR 11331, (ANP, 2015). Contudo, técnicas alternativas têm sido apresentadas, tais como Espectrometria Atômica de Absorção Eletrotérmica (*Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry* – ET AAS) (ALMEIDA; SOUZA; TEIXEIRA, 2017; SAINT; AUCELIO, 2003; SÁNCHEZ et al., 2015), Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Acoplada Indutivamente (*Inductively Coupled Plasma with Optical Emission Spectrometry* – ICP OES), Espectrometria de Massa Hifenada a Plasma Acoplada Indutivamente (*Inductively Coupled Plasma with Mass Spectrometry*, ICP-MS) (SÁNCHEZ; LIENEMANN; TODOLÍ, 2016). Apesar de apresentar um bom desempenho, estas técnicas são de altos custos de instrumentação e não permitem determinações *in loco*. Adicionalmente, existe uma série de inconvenientes para aplicação de técnicas espectrométricas para determinação de combustíveis, como é o caso de problemas de *flashback* (KRUPA et al., 1986), extinção do plasma (DOS SANTOS et al., 2007) ou interferências de transporte. Contudo, determinações colorimétricas simples e rápidas do ferro (III) com tiocianato têm sido usadas por anos para propósitos qualitativos e quantitativos (BERG; MAEDER; CLIFFORD, 2016; NIEDZIELSKI; ZIELINSKA-DAWIDZIAK e KOZAK, 2014), baseadas na formação de complexos de coloração avermelhada de $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ (ADDISON et al., 2005; KAWASIIIMA, 1993).

Smartphones podem ser usados com aplicativos de imagem para realizar testes de rotina sem necessidade de analistas muito treinados como os que são necessários para laboratórios de espectrometria (RODA et al., 2016). A concentração de compostos orgânicos ou inorgânicos pode ser avaliada em amostras pela variação da coloração obtida quando o analito é combinado formando um complexo (metal/ligante) dando uma coloração à solução ou por descoloração da solução. Resultados quantitativos das análises são obtidos pela mudança colorimétrica das amostras capturadas pela câmera do smartphone e diretamente medidos por um aplicativo de análise de imagens. Neste caso, o uso do smartphone para detecções colorimétricas foi realçada como uma ferramenta atrativa para detecção analítica. Análises colorimétricas podem portar

uma cubeta, papel especial ou pratos, com foco e iluminação constante para melhor processamento das imagens digitais (MCCRACKEN e YOON, 2016; MOONRUNGSEE; PENCHAREE; JAKMUNEE, 2015; MUTLU et al., 2017; ZHANG; LIU, 2016).

Colorimetria é uma técnica que detecta um analito por meio de uma cor, resultante da alteração de uma reação específica do analito com um reagente adequado (MARTINS et al., 2020). A cor é a sensação criada em resposta à excitação do sistema visual pela radiação eletromagnética conhecida como luz (PRATT, 2007; TYAGI; TYAGI, 2017). Portanto, é o resultado perceptivo da luz na região visível do espectro, com comprimentos de onda de 400 a 700 nm (STUBBINGS, C. THOMAS; HUTTER, 2000). A cor de um objeto (amostra) depende de uma série de fatores, dentre os quais a iluminação, tamanho da amostra, textura, cores no entorno que podem contaminar a cor da amostra. Por ser um fenômeno subjetivo, a sensação de cor depende também do observador. Nesta tese, a cor foi relacionada com a concentração do analito presente em uma amostra, criando a intensificação da sensação de cor, o seu aumento (da intensidade de cor), sendo lido pelo modelo de cor RGB da interface do *app color Grab* instalado no smartphone. A cor é causada pelas características espectrais de radiações emitidas ou refletidas e a sua percepção envolve muitos processos cognitivos complexos, incluindo a visão, que é um processo extremamente complexo de receber impressões sensoriais (LUPA et al., 2017). Na literatura científica, são distinguidos três componentes de percepção da cor dentre os quais, a percepção nos níveis físico, psicofísico, psicométrico e visual (HURLBERT e LING, 2012).

3.1.1 Imagem digital e o modelo de cores

Um dos campos interessantes que se desenvolveu rapidamente é o processamento digital de imagens, atendido por aplicativos em várias áreas da ciência como nas comunicações, sistemas de rastreamento, televisão, sistema de transporte inteligentes e atualmente emergindo na área de análises químicas e biológicas (CHEN et al., 2019; CHOODUM; SRIPROM; WONGNIRAMAİKUL, 2019; DA COSTA et al., 2016; TÔRRES et al., 2011; IN KURINIKKU GAKKAI et al., 2011). Portanto, podemos definir o modelo de cores ou o modelo digital de representação de cores, como o modo de reconhecer a cor, onde humanos podem visualizá-la através de seus atributos: Matiz (Hue) e brilho. Matiz é comumente definida como o comprimento de onda dominante da radiação espectral de uma cor e a luminância (brilho da cor), representa a intensidade da luz presente na cor descrita (CAPITÁN-VALLVEY et al., 2015).

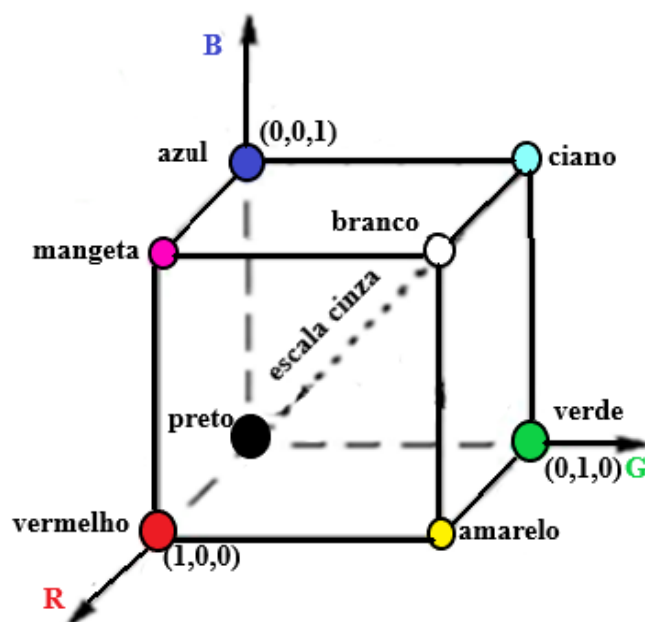
Os modelos de cor são divididos em três categorias (PLATANIOTIS, K.N AND VENETSANOPOULOS, 2000) de acordo com aplicativos de processamento de imagens: (i) Modelo de cores orientados a dispositivos, também chamados modelo de cores dependentes do dispositivo a que se relacionam (RGB, CMY(K)), são afetados pelo sinal do dispositivo e a cor resultante é afetada pelas ferramentas usadas. Exemplos são a TV e o sistema de Vídeo. (ii) Modelo de cores orientados ao usuário, considerados como o caminho do observador na interpretação das informações de cores fornecidos pelo dispositivo, estes modelos permitem ao usuário descrever o que percebe ao apresentar a cor (HSI, HSV, HSL). (iii) Modelos de cor independentes do dispositivo, a cor do modelo não é afetada pelas propriedades do dispositivo, a mesma cor será resultado de um conjunto de parâmetros sem nenhuma consideração do desempenho do dispositivo. Este tipo de modelo de cores é útil em informações de transmissão de rede de modo que os dados visuais percorram diferentes dispositivos de *hardware* (CAPITÁN-VALLVEY et al., 2015).

3.1.2 Modelo de cores RGB

O modelo de cor RGB, é derivado das três cores primárias aditivas (vermelho, verde e azul), do inglês, *Red, Green and Blue*, (LOESDAU; CHABRIER; GABILLON, 2014), na luz do espectro que se combinam como uma cor e podem ser misturadas produzindo novo espectro de cores. Qualquer outro espaço de cores pode ser obtido a partir de uma transformação linear ou não linear de RGB (OGHAZ et al., 2015). Uma cor particular é especificada indicando a quantidade de cada um dos principais componentes presentes. Numericamente qualquer cor é expressa como a quantidade de vermelho, verde e azul presente, por exemplo, vermelho seria (255,0,0), verde será (0,255,0), azul seria (0,0,255) e amarelo seria (255,255,0). A contribuição de cada cor primária varia de 0 a 255 (KAHU; RAUT; BHURCHANDI, 2019; STUBBINGS, C. THOMAS; HUTTER, 2000).

O espaço de cores descrito pode ser representado como um cubo pela normalização dos valores de cor RGB na faixa [0,1] (Fig. 6) (KAHU; RAUT; BHURCHANDI, 2019), com os valores cinza na diagonal principal dos valores de preto (0,0,0) e na esquina oposta os valores de branco (1,1,1) (MAHESWARI; KORAH, 2017). O espaço RGB é formado pela sensação da soma ponderada dos componentes Red (R), Green (G) e Blue (B). Seu espaço complementar CMY é formado pelo *Cyan* ($C = 255 - R$), *Magenta* ($M = 255 - G$) e *Yellow* ($Y = 255 - B$). O espaço RGB é usado para mostrar imagens coloridas na tela do computador, enquanto o espaço CMY é usado em impressoras.

Figura 6 - Modelo de cor RGB, representação do cubo de cores primárias.



Fonte: Adaptado de (PLATANOTIS, K.N e VENETSANOPOULOS, 2000).

O modelo de cor RGB é classificado em dois tipos, de espaço linear RGB (0,1) e de espaço não linear R'G'B' (0 a 255) (KAHU; RAUT; BHURCHANDI, 2019; PLATANOTIS e VENETSANOPOULOS, 2000). O Espaço linear de cor RGB (TEIXIDÓ et al., 2012) não é adequado para análise numérica e é raramente usado para representações de imagens, portanto, é mais usado para aplicações de gráficos de computadores. No espaço de cor RGB não linear, os dados da imagem de entrada capturados pela câmera ou scanner são os valores R'G'B' representados no intervalo de 0 a 255 (STUBBINGS, C. THOMAS; HUTTER, 2000). Estes dados são armazenados para uso em aplicativos de processamento de imagens, JPG, PNG padrão. A conversão de valores lineares para valores não lineares e de não lineares (0 a 255) para valores lineares RGB com a faixa [0,1] é demonstrado pelas equações matemáticas (Eq. 1-6) (PLATANOTIS e VENETSANOPOULOS, 2000).

I. Conversão do linear para não linear:

$$R' = \begin{cases} 4,5R & \text{se } R \leq 0,018 \\ 1,099R^{\frac{1}{\gamma_c}} - 0,099 & \text{De outra forma} \end{cases} \quad (1)$$

$$G' = \begin{cases} 4,5G & \text{Se } R \leq 0,018 \\ 1,099G^{\frac{1}{\gamma_c}} - 0,099 & \text{De outra forma} \end{cases} \quad (2)$$

$$B' = \begin{cases} 4,5B & \text{Se } B \leq 0,018 \\ 1,099B^{\frac{1}{\gamma_c}} - 0,099 & \text{De outra forma} \end{cases} \quad (3)$$

Onde γC é conhecido como *fator gama* da câmera ou do dispositivo de aquisição de imagens usados. O valor de γC comumente é usado em vídeo ou câmeras é igual a $\frac{1}{0,45}$ (aproximadamente 2,22). O segmento linear próximo a baixas intensidades minimiza o efeito do ruído do sensor em scanners práticos e em câmeras. Assim, os valores digitais dos pixels da imagem adquiridos do objeto e armazenados em uma câmera ou scanner são valores R'G'B' geralmente convertidos no intervalo de 0 a 255.

II. Conversão do modelo não linear para linear:

$$R = \begin{cases} \frac{R'}{4,5} & \text{Se } R' \leq 0,018 \\ \left(\frac{R'+0,099}{1,099} \right)^{\gamma D} & \text{De outra forma} \end{cases} \quad (4)$$

$$G = \begin{cases} \frac{G'}{4,5} & \text{Se } G' \leq 0,018 \\ \left(\frac{G'+0,099}{1,099} \right)^{\gamma D} & \text{De outra forma} \end{cases} \quad (5)$$

$$B = \begin{cases} \frac{B'}{4,5} & \text{Se } B' \leq 0,018 \\ \left(\frac{B'+0,099}{1,099} \right)^{\gamma D} & \text{De outra forma} \end{cases} \quad (6)$$

Onde γD parâmetro numérico que descreve a não linearidade da reprodução da intensidade no processamento de imagens, gráficos computacionais, vídeo digital e fotografia, é conhecido como fator gama do dispositivo de exibição ou do tubo de raio catódico (CRT). Dispositivos de exibição normal têm γD de 2,2 a 2,45. Para uma reprodução exata das intensidades, o fator *gama* de exibição deve ser igual ao fator gama de aquisição de imagem ($\gamma C = \gamma D$). Portanto, um CRT com um fator gama de 2,2 deve produzir corretamente as intensidades.

3.1.3 Conversão do canal de cores RGB à escala cinza

A conversão do canal de cores RGB à escala cinza reduz a complexidade de um valor de pixel 3D (R, G, B) a um valor menos complexo, 1D. Portanto, uma imagem digital em nível de cinza, é uma imagem na qual o valor de cada pixel é uma única amostra de um espaço de cores. Imagens desse tipo são tipicamente compostas com tons de cinza, variando entre o preto com a menor intensidade e o branco com a maior intensidade. Imagens em nível de cinza são imagens binárias em preto e branco, que contém apenas duas cores. Em algumas literaturas sobre medições baseadas em smartphones, os valores dos componentes RGB da imagem digitalizada podem estar diretamente relacionados diretamente aos valores analíticos em termos de

intensidade de luz (STUBBINGS, C. THOMAS; HUTTER, 2000). Pela necessidade de reduzir a complexidade dos dados adquiridos durante a análise colorimétrica por smartphone a conversão em escala cinza é uma opção proeminente. A transformação da cor reduz a redundância psico-visual e a correlação da imagem é desejada. Uma estratégia comum é usar os princípios da fotometria ou, mais amplamente, da Colorimetria para calcular os valores da escala cinza no espaço de cores alvo para ter a mesma luminância. Na maioria dos softwares de análise, o valor da escala cinza é uma média ponderada de valores de RGB. Ao considerar a sensibilidade da visão humana a diferentes comprimentos de onda, os coeficientes dos valores RGB são configurados para 0,229; 0,587 e 0,114 separadamente (CHEN et al., 2019). Portanto, para a conversão à escala cinza usa-se a expressão matemática (Eq. 7):

$$L(R) = 0,299R + 0,587G + 0,114B \quad (7)$$

O efeito da fonte de brilho é corrigido usando a relação da densidade relativa ótica (Eq. 10) (*Relative Optical Density – ROD*) (MYERS; CURTIS; CURTIS, 2013):

$$ROD = -\log_{10}\left(\frac{L}{L_0}\right) \quad (8)$$

Onde L ou (R) é o valor final da intensidade da escala cinza e L_0 ou (R_0) é o valor da intensidade da solução do branco capturado pela câmera do smartphone. O sinal de ROD minimiza os erros que resultam de imagens obtidas com moderada variação de brilho causado pela absorção de luz por moléculas cromóforas presentes na solução colorida (CAPITÁN-VALLVEY et al., 2015; PASSARETTI FILHO; DA SILVEIRA PETRUCI; CARDOSO, 2015).

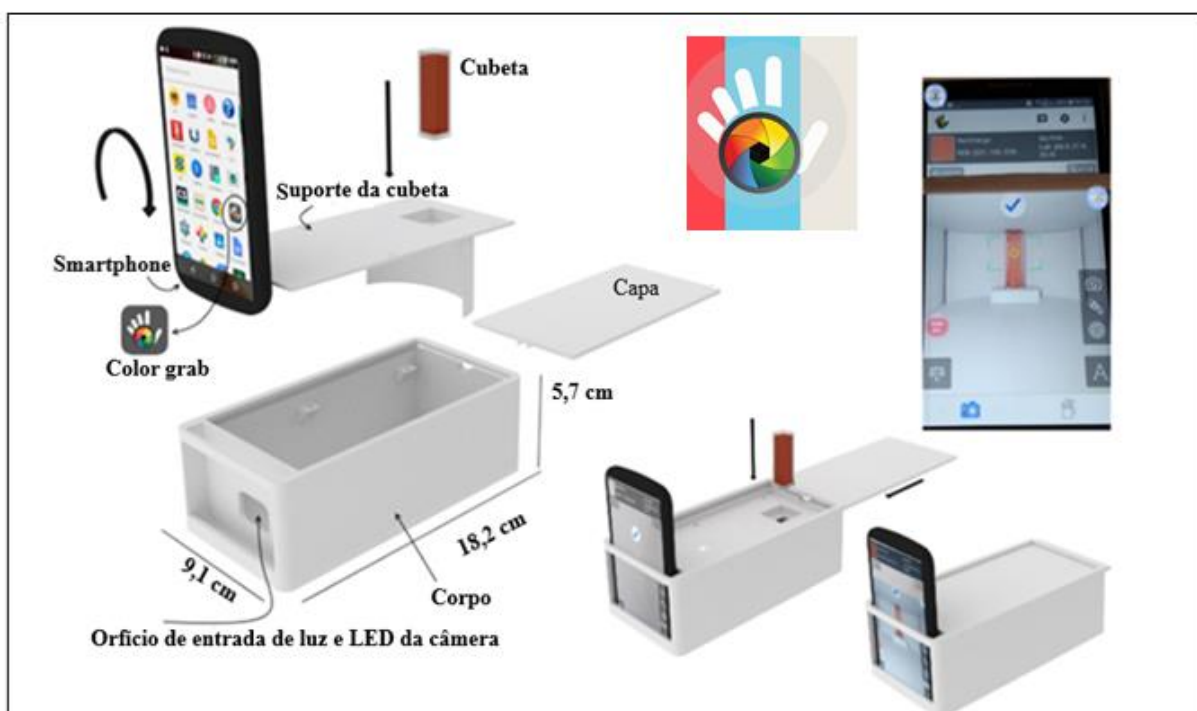
3.2 Materiais e Métodos

Medições colorimétricas por imagem digital foram feitas em câmara de contenção de luz externa fabricada por impressão 3D usando Estireno-butadieno-acrilonitrilo (ABS) (GT Max 3D Core A1 Dual, Brasil) (18,0 x 9,0 x 6,0 cm) com a distância de 15,0 cm de comprimento da câmera à cubeta (Fig. 7), baseando-se no valor médio entre 10 a 20 cm descritos como valores ótimos na literatura (GARCÍA et al., 2011). Um smartphone (Samsung J7, câmera 13 megapixels, 4128x3096 pixels, autofoco, equipado com android 7.0) foi usado para detecção e o controle de iluminação. O arranjo permitia a padronização da quantidade de luz incidente sobre a cubeta contendo a amostra, evitando ruídos provenientes da luz externa.

Medidas de diferentes concentrações de Fe^{3+} contidas em cubeta acrílica de 1 cm de caminho ótico, foram realizadas em câmara construída por impressão 3D e não foi observada a interferência do *flash* da câmera na cubeta. O efeito da luz externa foi avaliado por medições obtidas no escuro com luz artificial (lâmpadas) e com radiações da luz solar. As imagens digitais foram obtidas por uma livre acessibilidade do aplicativo *color Grab* (version 3.6.1, loomatrix ©). Área de captura de imagem, iluminação e distância focal foram mantidos constantes em todos os experimentos.

Um espectrofotômetro (FEMTO – UV – Visible, modelo 800XI) equipado com uma cubeta acrílica de um volume de 2,0 mL e 1,0 cm de caminho ótico foi usado para executar o método padrão para comparação com o método proposto para a determinação do Fe^{3+} em amostras de etanol combustível.

Figura 7 – Design do sistema analítico para a aquisição de imagens digitais com recurso ao aplicativo, *color grab app* instalado no smartphone.



Fonte: Próprio Autor.

3.3 Preparação de soluções

Para a determinação colorimétrica, as soluções padrão de ferro (III) (100 mg L^{-1}) e KSCN ($2,0 \text{ mol L}^{-1}$) foram preparadas separadamente por dissolução completa de seus sais em solução etanólica contendo $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 . A solução do branco foi obtida por adição

de 9 mL de solução etanol (grau analítico) e 1,0 ml da solução etanólica de 2,0 mol L⁻¹ de KSCN. A curva de calibração foi obtida variando as concentrações de íons de Fe³⁺ na solução etanólica (grau analítico) ajustado em pH (aparente) igual a 1 (valor otimizado) de 0,50 a 10 mg L⁻¹, mantendo a concentração do KSCN em 0,20 mol L⁻¹ no volume final. Todas as soluções de calibração foram preparadas diariamente.

3.4 Determinação de Fe³⁺ em etanol combustível usando o smartphone

Na determinação colorimétrica por imagens digitais o pH (aparente) do etanol combustível foi condicionado a 1 (condição otimizada) com HNO₃. Cada amostra de etanol combustível foi fortificada por três diferentes níveis de concentração de Fe³⁺: 1,23; 2,47 e 7,42 mg L⁻¹. Na sequência, 9 mL de cada amostra foram transferidos para o balão volumétrico e misturado com 1 mL de KSCN 2,0 mol L⁻¹ (etanoico). Considerando a diluição, a concentração no volume final de KSCN foi de 0,20 mol L⁻¹. As amostras foram agitadas e transferidas para uma cubeta acrílica para as medições. Depois da aquisição das imagens digitais da solução colorida, a fração da imagem era selecionada para processamento. No procedimento, a imagem obtida era significativamente larga e o tamanho da fração selecionada foi 32 x 32 pixels. A característica de cor desta área de trabalho foi representada pelo modelo RGB, onde os valores de R, G e B descrevem a cor escaneada na área selecionada. Esses valores foram separados em três colunas e os dados de cada coluna (R, G e B) foram transformados em intensidade de escala cinza (*grayscale intensities*) de acordo com a expressão matemática (7). De notar que todas medidas foram feitas em triplicata, o que quer dizer que, o total de leituras em cada ponto da curva de calibração ou amostra era de três, totalizando nove colunas, três colunas contendo valores de R, três colunas G e três colunas B. Deste modo, foi possível calcular os desvios nas curvas de calibração desde o tratamento de transformação de dados para o valor único do modelo de escala cinza. Depois de aplicar o modelo (Eq. 7), as nove colunas R, G e B foram transformados em apenas três colunas da escala cinza. A imagem digital usada para o reconhecimento molecular de um analito é função das interações intermoleculares entre o Fe (III) e KSCN.

O efeito da fonte de brilho foi corrigido usando a relação da densidade relativa ótica (*Relative Optical Density* – ROD) de acordo com a equação (8). O sinal de ROD minimiza os erros que resultam de imagens obtidas com moderada variação de brilho causado pela absorção de luz por moléculas cromóforas presentes na solução colorida (CAPITÁN-VALLVEY et al., 2015; PASSARETTI FILHO; DA SILVEIRA PETRUCI; CARDOSO, 2015). Todos dados RGB foram exportados e processados no programa do Microsoft Excel[®].

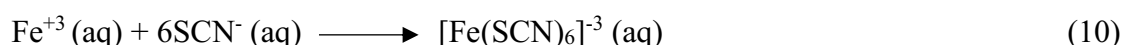
Recentes estudos envolvendo a termodinâmica de formação e de estabilidade cinética de complexos de Fe (III) com tiocianato estabeleceram o comprimento de onda de 458 nm, como condição ótima para a determinação espectrométrica desses complexos (BERG; MAEDER; CLIFFORD, 2017). A concentração final de SCN^- selecionada $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ foi baseado em estudos já publicados em diferentes literaturas nos quais a concentração dos ligantes próximo a $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ apresentaram uma máxima absorvância para a mesma concentração de íons de Fe^{3+} (BERG; MAEDER; CLIFFORD, 2016; MARTINS et al., 2005). Na determinação espectrofotométrica, a curva de calibração foi preparada levando quantidades conhecidas de solução de Fe^{3+} de 0,5 a $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ e subsequente adição de 1,0 mL de $\text{KSCN } 2,0 \text{ mol L}^{-1}$ de padrão preparado em etanol para gerar o complexo.

Estudo de interferentes foi realizado. Foi examinado o efeito do Cu^{2+} na coloração do complexo de Fe^{3+} e tiocianato na relação 1:1 (w/w) $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Depois da adição da solução padrão dos metais e do tiocianato, a solução foi agitada e transferida quantitativamente em uma cubeta acrílica e colocada para leitura pelo smartphone. Similarmente, o teste foi realizado para o Manganês (Mn^{2+}).

3.5 Resultados e Discussão

3.5.1 Otimização e características analíticas na determinação de ferro por imagens digitais

O pH da solução é um dos importantes parâmetros para a formação de complexos entre metais e ligantes, por exemplo, um aumento no valor do pH de uma solução pode ocasionar a formação de hidróxidos de metais pouco solúveis. Neste caso, a constante de formação condicional irá prever a tendência de formação do complexo em um determinado valor de pH. Uma equação de reação genérica do sistema Fe (III)-tiocianato pode ser esquematizada (Eq. 9). A formação dos complexos do sistema ferro(III)-tiocianato em soluções aquosas e a evolução da cor vermelha está relacionada aos complexos $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_4]^-$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_5]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ (OZUTSUMI; KURIHARA; KAWASHIMA, 1993).

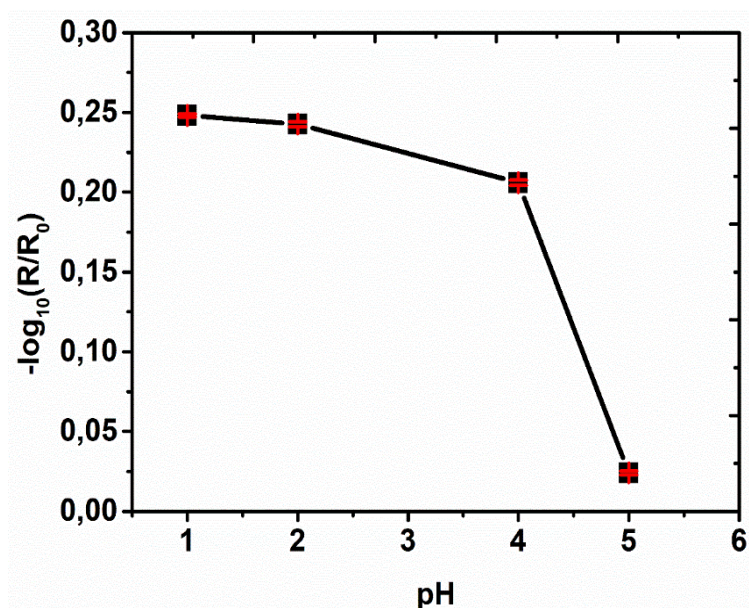


O sistema Fe(III)-SCN já bem conhecido foi reestudado (NAJIB; HAYDER, 2011), a complexação gradual da razão molar entre eles foi cuidadosamente confirmada, para um deslocamento de comprimento de onda de 460 a 480 nm foi observado pelo aumento da

concentração do íon SCN^- e permanece constante a 480 nm, onde a proporção de Fe(III):SCN^- foi de 1:6 (Reação química 10). O sistema Fe(III)-SCN deve ser ácido para evitar a hidrólise do Fe^{3+} (NAJIB; HAYDER, 2011).

Da figura 8, pode-se observar que a formação do complexo em pH (aparente) igual a 1 mostrou uma resposta analítica mais alta, isto é, maior intensidade de cor na faixa de pH estudada. No pH (aparente) = 2 há um ligeiro decaimento na intensidade da cor, portanto, do pH = 4, há percepção visual de solução etanoica estar a descolorir. Este fato é provavelmente devido a hidrólise do Fe^{3+} na solução (JAIKRAJANG et al., 2018). Assim, pH (aparente) = 1 foi a condição usada na acidificação das soluções de calibração e amostras de etanol combustível, garantindo desse modo a formação do complexo $[\text{Fe(SCN)}_6]^{-3}$. O valor otimizado do pH está de acordo com a literatura para a determinação do Fe^{3+} em alimentos pelos métodos colorimétricos (NIEDZIELSKI; ZIELINSKA-DAWIDZIAK; KOZAK, 2014).

Figura 8 - Avaliação do efeito do pH no sinal analítico: solução etanólica contendo três mg L^{-1} de Fe^{3+} + 1 mL de $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ KSCN.

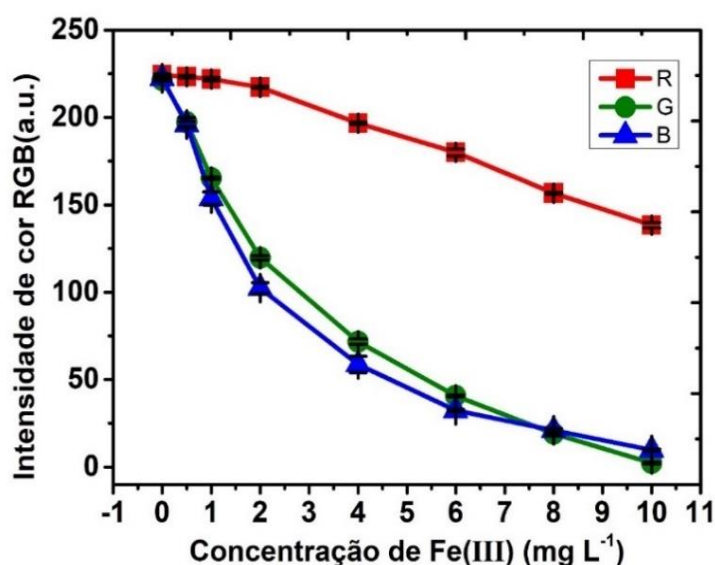


Fonte: Próprio Autor (2019).

Os dados de cada canal do modelo de cor RGB foram obtidos das imagens e registrados em gráfico, de modo que as concentrações de três curvas para cada cor de canal fossem mostradas na figura 9. As curvas do canal verde e azul exibiram uma queda exponencial de intensidade da cor em função ao crescimento da concentração do Fe^{3+} . Para sensação visual da cor vermelha é absorvida entre a azul e a verde, o resultado para a componente R mostra uma ligeira

variação de intensidade de cor em função ao aumento da concentração de Fe^{3+} na solução de calibração. As componentes azul e verde exercem um efeito pronunciado na coloração final da solução de Fe^{3+} . A intensidade da cor vermelha observada na amostra resulta da redução dos valores das componentes azul (B) e verde (G) e não devido a mudanças na componente vermelha (R) (LYRA et al., 2009).

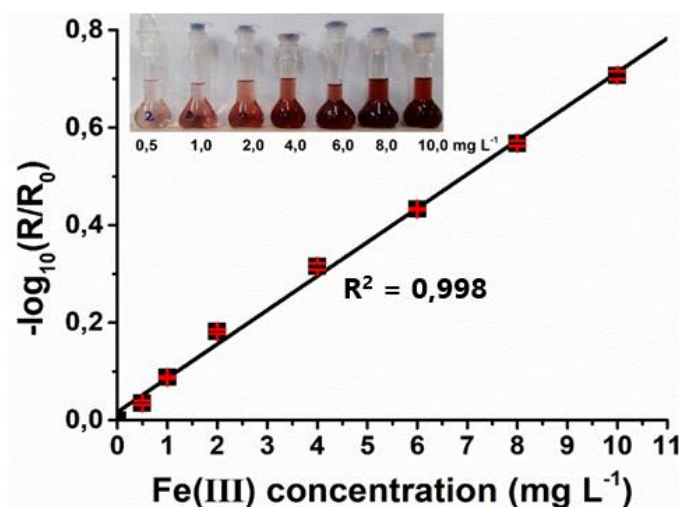
Figura 9 - Gráfico de intensidade das componentes R, G e B em função do aumento da concentração do Fe^{3+}



Fonte: Próprio Autor.

A curva de adição de padrão foi construída para a determinação do Fe^{3+} na amostra (Fig. 10). Cada concentração resultou da solução colorida que foi usada para a obtenção da imagem digital capturada pelo smartphone. As imagens foram transformadas em sinal de escala cinza pela e depois transformadas para ROD.

Figura 10 - Curva Analítica para a determinação do Fe^{3+} em combustível bioetanólico usando o aparelho smartphone.



Fonte: Próprio autor.

A faixa linear para a determinação do Fe^{3+} sob condições otimizadas foi observado em concentrações entre 0,50 e 10 mg L^{-1} , descrito pela equação matemática (11):

$$\text{ROD} = 0,01672 + 0,06967[\text{Fe}^{3+}] \quad (11)$$

3.5.2 Aplicação do método de imagens digitais para determinação de Fe^{3+} em amostras de etanol combustível

O método proposto foi aplicado para determinação de Fe^{3+} em duas amostras de etanol combustível proveniente de dois postos de combustível distintos. As análises revelaram que a concentração de Fe^{3+} nas amostras estiveram abaixo do valor de limite de detecção ($\text{LD} = 0,1 \text{ mg L}^{-1}$) para a metodologia proposta usando o smartphone e para o método espectrofotométrico comparativo. Assim, a exatidão do método foi avaliada pelos testes de recuperação usando amostras fortificadas por três níveis de concentrações cada 1,23; 2,47 e 7,42 mg kg^{-1} (correspondentes a 1,0; 2,0 e 6,0 mg L^{-1} considerando a densidade do etanol combustível). Estes valores foram escolhidos baseados nos limites máximos permitidos pela legislação Brasileira (5,0 mg kg^{-1} ou 4,04 mg L^{-1}). A diluição das amostras foi mínima (9,0 mL de amostra + 1,0 mL da solução de $\text{SCN}^- 2,0 \text{ mol L}^{-1}$).

A tabela 1 apresenta os valores de recuperação de amostras de etanol combustível fortificadas em três níveis de concentração de Fe^{3+} . Os resultados são expressos como médias de 3 determinações independentes com seus desvios. Valores aceitáveis de recuperações foram

obtidos (de 96 a 103%). Adicionalmente, testes de t-student para $n = 3$ com 95% de nível de confiança (t crítico de 2,78), foram calculados para todas amostras e níveis de concentração. Os valores foram estatisticamente concordantes com os obtidos pelo método espectrofotométrico para análise de todas as amostras de acordo com os valores do test-t.

Tabela 1 - Valores de recuperação para análise de duas amostras de etanol combustível fortificadas por concentrações conhecidas (1,0; 2,0 e 6,0 mg L⁻¹) de Fe³⁺.

Amostra	Método de escala cinza (mg L ⁻¹)				UV-Vis (mg L ⁻¹)	t-test 95% t _{crítico} =2,78
		Fortificado	Recuperado	Recuperado, %	Recuperado	
I-a	<LD	1,0	0,98 ± 0,03	98±1	0,98 ± 0,03	1,09
II-a	<LD	2,0	2,02 ± 0,07	101±3	1,97 ± 0,01	2,12
III-a	<LD	6,0	5,91 ± 0,09	98±5	5,95 ± 0,01	1,14
I-b	<LD	1,0	0,96 ± 0,05	96±5	1,0 ± 0,02	1,35
II-b	<LD	2,0	2,06 ± 0,06	103±2	1,97 ± 0,04	2,40
III-b	<LD	6,0	6,04 ± 0,10	101±4	5,84 ± 0,04	2,03

Fonte: Próprio Autor.

3.5.3 Interferências

O estudo de interferentes foi realizado pela avaliação do efeito de complexos de Cu²⁺ e de Mn²⁺, metais comumente encontradas em etanol combustível e que promovem a degradação por catálise de processos oxidativos, acelerando a corrosão do motor ou promovendo a formação de gomas e sedimentos, afetando a longevidade do motor (SÁNCHEZ et al., 2018, 2015). As legislações brasileiras e europeias exigem limites restritos para o conteúdo de cobre em etanol combustível (0,057 e 0,081 mg L⁻¹, respectivamente). Apesar de não haver padrões limites estabelecidos para o Mn²⁺, este contaminante pode estar incorporado através do contato entre o biocombustível com ligas contendo este metal ou através de uso de fertilizantes e pesticidas que contêm manganês que termina sendo absorvido pela plantação de cana de açúcar (LIMA et al., 2014). As relações entre ferro/manganês e ferro/cobre foram estudadas em uma razão 1:1 w/w por forma a identificar possíveis interferências na formação e estabilidade do complexo de ferro durante as leituras das componentes RGB. Erros menores associados aos interferentes foram obtidos em 2,9 e 3,2% para cobre e manganês, respectivamente. Estes resultados mostram que a presença do Mn²⁺ e do Cu²⁺ não interfere significativamente no sinal de

intensidade do Fe^{3+} . e os valores foram consistentes com as amostras de etanol combustível na ausência de Cu^{2+} e Mn^{2+} . Deste modo, pode-se referir que a presença dos metais mencionados, mesmo em altas concentrações, não interferiram na determinação do complexo do íon ferro, tornando-se um método convencional, alternativo e viável para a determinação do ferro, sendo de baixo custo, portátil (*in loco*), seletivo e acurado.

3.5.4 Comparação do método de imagens digitais para a determinação do ferro com outros métodos em diferentes amostras

Recentemente, alguns métodos baseados na aquisição de imagens digitais através de reações colorimétricas foram desenvolvidos para análise de Fe^{3+} em diferentes amostras. A determinação de Fe^{3+} em solos, água dos rios e em alimentos usando o smartphones foi também evidente (CHOODUM; SRIPROM; WONGNIRAMAIAKUL, 2019; MOHAMED; SHALABY, 2019). Doutra lado, métodos espectrométricos para a determinação do ferro em etanol combustível foram sendo usados por anos, como mostra a tabela 2. Embora o método proposto tenha um limite de detecção elevado ($0,1 \text{ mg L}^{-1}$) comparado com determinações espectrofotométrica (Tab. 2), é de grande vantagem pois é uma alternativa portátil, rápida e de custo muito baixo. Adicionalmente, o método proposto tem uma sensibilidade adequada quando comparado com outros métodos.

Tabela 2 - Método comparativo para a determinação do ferro em amostras de etanol.

Método	Faixa Linear (mg L^{-1})	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Rec.(%)	Referência
Smartphone	0,5 - 10	100	87 - 103	Este trabalho
F AAS	0,010-0,060	5	92-101	(TEIXEIRA et al., 2005)
F AAS	0,12-1,40	40	92-95	(PIMENTEL et al., 2006)
HR-CS F AAS ¹	0,25-0,75	20	97-105	(LEITE et al., 2015)
LS – F AAS ²	0,25-0,75	60	97-105	(LEITE et al., 2015)

Fonte: Próprio Autor.

¹ HR – CS F AAS: do inglês, *High Resolution Continuum Source Flame Atomic Absorption Spectrometry*.

² LS-FAAS: do inglês, *Linear-sweep - flame atomic absorption spectrometry*.

3.6 Conclusão

O método desenvolvido para a determinação do Fe^{3+} em etanol combustível apresentou vantagens, tais como a simplicidade, rapidez, portabilidade e baixo custo. Dados dos componentes RGB foram transformados em escala cinza o que permitiu uma correlação direta entre a intensidade da cor e a concentração do complexo. A câmara de proteção de luz que foi construída usando impressão 3D contribuiu para o sucesso das medidas, evitando ruídos provenientes da luz externa. A comparação dos resultados de concentração de Fe^{3+} em etanol usando o método digital de imagens e espectrometria de UV-Vis como referência mostrou diferenças não significantes entre ambos os métodos, de acordo com o teste t-student com 95% de nível de confiança. Assim, este trabalho demonstrou o sucesso do uso de aparelhos como a câmera digital e o smartphone na avaliação das reações colorimétricas.

4 MÉTODOS ELETROANALÍTICOS - DETERMINAÇÃO DE COBRE EM ETANOL COMBUSTÍVEL

4.1 Introdução

A presença de metais ou outros compostos na composição dos biocombustíveis, compromete significativamente o desempenho e a integridade do motor, devido à formação de sais insolúveis, corrosão de peças, formação de gomas, além de acelerar a deterioração no caso dos biocombustíveis (KNOTHE; STEIDLEY, 2018; SQUISSATO et al., 2018a). Estes autores afirmam que os metais em combustível podem catalisar o processo de degradação, providenciando sua ineficiência na combustão e aumentando a emissão de gases prejudiciais na atmosfera. Estudos constataram ainda que traços de metais em biocombustível reduzem sua estabilidade oxidativa, sendo este efeito catalítico do metal, propulsor da degradação do biodiesel. Em outros estudos foi simulado um processo avançado de corrosão para avaliar o efeito dos metais ferro, níquel, manganês, cobalto e cobre na estabilidade do biodiesel, onde se constatou que o cobre é o mais poderoso catalisador nos processos de oxidação (KNOTHE; DUNN, 2003; SARIN et al., 2009, 2010). Por isso, o monitoramento de metais traços em biocombustíveis é de grande importância, a fim de evitar variações indesejáveis nas suas propriedades físico-químicas.

A Sociedade Americana para Testagem dos Materiais (ASTM D4806 e D5798), a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis do Brasil (ANP, 2015) e o Comité Europeu de Normalização (CEN 15376) estabeleceram limites máximos para alguns contaminantes e propriedades físico-químicas, incluindo conteúdo de água, metanol, hidrocarbonetos, cloretos sulfatos, sódio e ferro. Assim, a ANP, estabeleceu um estreito limite para concentração máxima de alguns metais como o ferro em combustível etanol ($5,0 \text{ mg kg}^{-1}$ que corresponde a $6,18 \text{ mg L}^{-1}$), o cobre ($70 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ que corresponde a $86,52 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) (CORTEZ; BONOMI, 2014; ANP, 2011) e ($100 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ que corresponde a $124,07 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) pelas normas americanas e europeias (CORTEZ; BONOMI, 2014; NADKARNI, 2007; RFA, 2018). Embora não esteja estabelecido o limite máximo do chumbo, sua presença deve ser evitada em combustíveis (SEYFERTH, 2003).

4.2 Métodos eletroanalíticos

A busca por métodos eletroanalíticos eficientes, de baixo custo, alta sensibilidade, boa seletividade, estabilidade adequada, acopláveis a sistemas versáteis e portáteis a que os pesquisadores de hoje estão motivados, começa, segundo Bockris e colaboradores (BOCKRIS, JOHN O'M. AND REDDY, 1999), pela descoberta dos fenômenos eletroquímicos em 1791, em

Bolonha, Itália, com Luís Galvani e seus alunos, quando descobriram que os músculos de um sapo sofriam uma contração ou espasmo causado pela corrente elétrica liberada por um gerador eletrostático. Esta descoberta foi posteriormente seguida pelo seu compatriota, Alessandro Volta, que em 1799 provou e inventou a pilha, denominando a eletricidade nela produzida de corrente galvânica. A invenção de Volta despertou muita curiosidade científica e levou outros a conduzirem experimentos semelhantes que acabaram por levar ao desenvolvimento de técnicas eletroanalíticas.

Devido, principalmente, à viabilização da instrumentação eletroquímica alcançada com o avanço tecnológico resultante da evolução da informática, a possibilidade de interfaceamento com equipamentos eletroquímicos para o controle digital da perturbação imposta ao eletrodo de trabalho, assim como da medida do sinal resultante, possibilitou ao desenvolvimento das técnicas voltamétricas, em especial das técnicas de pulso que, na década de 50, começaram a substituir as técnicas polarográficas até então utilizadas (DE SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003). As técnicas de pulso são baseadas na cronoamperometria, ou seja, na medida da corrente elétrica em função do tempo de aplicação de um determinado pulso de potencial. As características da corrente medida estão relacionadas tanto com a largura do pulso quanto com o incremento de potencial que é aplicado no eletrodo para promover o processo faradáico (OSTERYOUNG; OSTERYOUNG, 1985).

Métodos eletroanalíticos estabelecem a interação entre a eletricidade e a química, isto é, a medição da quantidade de eletricidade, como a intensidade de corrente (Amperes), o potencial (Volts) ou a carga (Coulomb) e sua relação com os parâmetros químicos (CHALK; MCEWEN, 2017). Na eletroanálise, as técnicas são baseadas em processos que tem lugar quando dois polos separados, chamados eletrodos, estão em contacto com um eletrólito líquido, que geralmente é a solução da substância a ser analisada, o analito (DAHMEN, 1986; SCHOLZ, 2010). A passagem de corrente elétrica através da célula eletrolítica é um processo de transferência de carga, com origem numa separação de cargas, que pode ocorrer homoganeamente em solução (reação de oxidação-redução) ou heterogeneamente na interface entre duas fases químicas.

Normalmente as técnicas de análise eletroanalítica utilizam uma instrumentação mais simples, se comparadas com as técnicas espectroscópicas e cromatográficas, portanto são de custo e manutenção menos onerosa do que demais analisadores, no entanto, há que ressaltar a necessidade de intervenções frequentes para calibração e limpeza de eletrodos. Essas técnicas eletroanalíticas são capazes de produzir excepcionalmente baixos limites de detecção e uma rica informação de caracterização descrevendo um sistema eletroquímico próprio. A literatura

(LUBERT; KALCHER, 2010; THAPLIYAL et al., 2016; USLU; OZKAN, 2011) relata a eletroanalítica como envolvendo poderosas e versáteis técnicas analíticas que oferecem alta sensibilidade, exatidão e precisão bem como uma larga faixa linear dinâmica com instrumentação relativamente barata.

Os métodos eletroanalíticos são divididos entre métodos interfaciais (estáticos e dinâmicos) e métodos não interfaciais (condutimetria). Um método interfacial estático bem conhecido é a medição potenciométrica do pH. Entre os métodos interfaciais dinâmicos estão a voltametria, amperometria, eletrogravimetria, coulometria a potencial constante e a titulação colorimétrica. As medições eletroanalíticas são realizadas na sua maioria pelo contato direto entre o elemento e a solução do analito, em uma célula eletroquímica que pode ser galvânica (gera potencial elétrico) ou eletrolíticas (polarizadas externamente).

4.2.1 Técnica de voltametria

O termo “voltametria” foi introduzido por Izaak Maurits Kolthoff e Herbert August Laitinen em 1940 (KOLTHOFF, I. M. & LAITINEN, 1940). Eles escreveram: “Apresentamos a palavra voltametria para designar a parte da eletroquímica que lida com a determinação e interpretação de curvas de corrente – tensão”. A voltametria é uma técnica eletroanalítica baseada na medição da corrente de uma célula eletroquímica sob polarização, na qual a velocidade de oxidação ou de redução do analito é limitada pela velocidade de transferência de massa do analito para a superfície do eletrodo. A célula é composta de três eletrodos imersos em uma solução contendo o analito e um eletrólito não reativo chamado eletrólito suporte.

A técnica da voltametria desenvolveu-se a partir da polarografia, um tipo de voltametria que foi desenvolvida pelo químico tchecoslovaco Jaroslav Heyrovsky no início dos anos da década de 1920 (JAROSLAV HEYROVSKY, 1959; LUBERT; KALCHER, 2010). Há diversos tipos de métodos voltamétricos como: a polarografia de pulso normal, polarografia de pulso diferencial, voltametria de varredura linear, voltametria de pulso diferencial e voltametria de redissolução (FARGHALY; ABDEL HAMEED; ABU-NAWWAS, 2014; MARCH; NGUYEN; PIRO, 2015).

4.2.2 Voltametria de redissolução

Os Métodos de voltametria de redissolução possibilitam medições em baixas concentrações de íons metálicos (no nível de ppb ou $\mu\text{g L}^{-1}$) com tempo de análise rápido e baixo custo

de instrumentação (DAI et al., 2004; OSTERYOUNG et al., 1982). A voltametria de redissolução é um método que requer um sistema de três eletrodos e compreende duas etapas, uma de eletrólise em massa (pré-eletrólise), designada pela etapa de pré-concentração ou etapa de deposição dos analitos alvos na superfície do eletrodo de trabalho como amalgamas (em eletrodos de mercúrio), intermetálicos (filmes de bismuto entre outros), óxidos metálicos ou filmes finos (USLU; OZKAN, 2011).

A deposição pode ser feita seja pela deposição eletrolítica (anódica ou catódica) ou pela adsorção (sem eletrólise) (CHATZITHEODOROU; ECONOMOU; VOULGAROPOULOS, 2004; WARD JONES et al., 2007). Esta etapa aumenta a sensibilidade do método e diminui extremamente seus limites de detecção (10^{-10} - 10^{-12} mol L⁻¹). A segunda etapa é a etapa da redissolução, na qual ocorre a dissolução dos analitos depositados da superfície do eletrodo para a solução pela varredura do potencial. A resposta da corrente resultante é proporcional à concentração do analito e é determinada nesta etapa (redissolução).

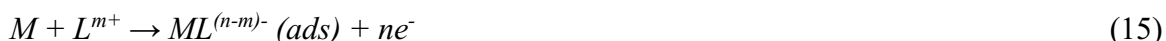
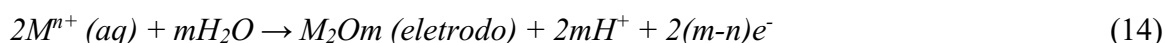
O potencial de varredura pode ser operado usando diferentes formas voltamétricas como onda quadrada (SW), do inglês, *square wave*, pulso diferencial (DP), do inglês, *diferencial pulse*, e varredura linear (LS), do inglês, *linear sweep*. A onda quadrada é mais usada devido a sua alta velocidade e suas correntes resultantes que são altas em relação ao pulso diferencial e a varredura linear. Existem diferentes técnicas de redissolução, a voltametria de redissolução anódica (ASV), do inglês, *Anodic stripping voltammetry*, (LAM et al., 1997), voltametria de redissolução catódica (CSV), do inglês, *cathodic stripping voltammetry*, (ACHTERBERG et al., 2013), voltametria de redissolução Adsorptiva (AdSV), do inglês, *Adsorptive stripping voltammetry*, (LIU et al., 2007), Voltametria Adsorptiva de Redissolução (AdASV) e Voltametria Adsorptiva de Redissolução Catódica (AdASC) (ALEIXO, 2018; KALVODA, 1994; PACHECO et al., 2013).

Estas voltametrias de redissolução diferem entre si na natureza de suas etapas de pré-concentração e redissolução e no caso do AdSV, a etapa de pré-concentração é baseada na adsorção. Na voltametria de redissolução anódica (ASV), é realizada a etapa da pré-concentração catódica seguida pela varredura do potencial em direção aos potenciais mais positivos e as correntes anódicas (oxidação) são determinadas. Enquanto na voltametria de redissolução catódica (CSV) é realizada uma etapa de pré-concentração anódica, seguida pela varredura de potencial em direção aos potenciais mais negativos e as correntes catódicas são determinadas. A etapa de redissolução pode ser de oxidação ou redução dependendo da natureza ou composição do complexo eletroativo (MARCH; NGUYEN; PIRO, 2015; ZENG et al., 2002).

As células eletrolíticas mostradas na figura (11) estão dispostas com os respectivos eletrodos, de trabalho (WE), do inglês, *Work Electrode* de referência (RE), do inglês, *Reference Electrode*, e o contra eletrodo (CE), do inglês, *Counter Electrode ou Auxilliary Electrode*. No dispositivo (célula) que ilustra o processo ASV, o número 1 representa a fase de deposição do analito no eletrodo de trabalho (Esquema de reação química (12)), pela eletrólise, a potencial controlado sob agitação da solução, a um potencial de redução apropriado e, o número 2 representa a etapa de redissolução, *Anodic Stripping*, o potencial do eletrodo de trabalho é varrido de modo que o metal depositado é oxidado (Esquema de reação química (13)) de volta a forma iônica.



Adicionalmente, no dispositivo que representa o CSV, o número 1 representa a etapa de deposição ocorrido por oxidação e o número 2 representando a etapa de redissolução, *Catodic Stripping*, ocorrendo por redução. Da mesma maneira, na voltametria de redissolução catódica e Adsorptiva ocorre também a pré-concentração na primeira etapa (BROWNSON; BANKS, 2016). Nesta voltametria, aplica-se um potencial relativamente positivo ao eletrodo de trabalho na presença do analito, e este irá reagir com o eletrodo, formando um sal insolúvel sobre o material eletródico (Eq. 14 e 15).



A correspondente etapa de redissolução para a reação catódica é representada, genericamente - Esquema de reação química (16)

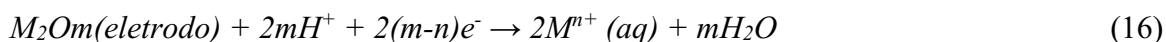
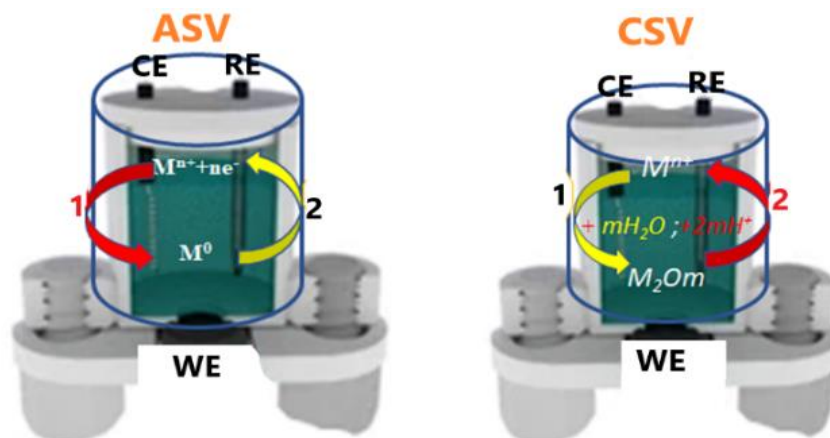


Figura 11 - Processos voltamétricos: Célula esquerda - Processo de voltametria de redissolução anódica (ASV). Célula à direita - representa o processo de voltametria de redissolução catódica (CSV).



Fonte: Próprio autor (2020).

4.2.3 Voltametria de redissolução anódica de onda quadrada

A voltametria de onda quadrada (SWV), do inglês, *Square Wave Voltammetry*, é uma das técnicas voltamétricas de pulso mais rápidas e sensíveis. Os limites de detecção podem ser equivalentes ou melhores aos limites oferecidos pelas técnicas cromatográficas e espectroscópicas. Além disso, a análise dos parâmetros característicos desta técnica também possibilita a avaliação cinética e mecanística do processo eletródico em estudo (DE SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003). A voltametria de onda quadrada foi inventada por Barker em 1952 (BARKER, G. C. & JENKINS, 1957), mas foi pouco utilizada na época devido a dificuldades com o controle eletrônico. Com os avanços na instrumentação, tornou-se uma técnica analítica muito importante (BRETT; AND; BRETT, 1993).

A ASV no qual a etapa de redissolução é executada por varredura de potencial em onda quadrada é reconhecida como voltametria de redissolução anódica de onda quadrada (SWASV), do inglês, *Square Wave Anodic Stripping Voltammetry*, (ANASTASIADOU; SIPAKI; JANNAKOUDAKIS, 2011; MNYIPIKA, SIYAMTHANDA e NOMNGONGO, 2017; MIRCESKI et al., 2013; LOVRIC, 2005), é a técnica mais e amplamente utilizada para análise de íons metálicos traços, bem como compostos orgânicos. Foi largamente usada nos últimos anos no desenvolvimento de sensores e biosensores devido a sua alta seletividade, resultante das reações redox das espécies analíticas de interesse em um potencial específico aplicado, e da sua sensibilidade (CHEN; SHAH, 2013). Os modelos utilizados no estudo de espécies eletroativas utilizando a SWV foram basicamente desenvolvidos por dois grupos de

pesquisas, o grupo de Janet Osteryoung em Nova York, e o grupo de Milivoj Lovric' na antiga Iugoslávia (LOVRIĆ; KOMORSKY-LOVRIĆ; BOND, 1991).

Na prática a técnica de SWASV é efetuada em duas etapas (BORRILL; REILY; MACPHERSON, 2019; BRETT; AND; BRETT, 1993; DE SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003; MARCH; NGUYEN; PIRO, 2015), a eletrodeposição (etapa de pré-concentração), os analitos são acumulados na superfície do eletrodo de trabalho (redução catódica) em forma de amalgama ou fina membrana, o que geralmente é feito sob agitação da solução a um potencial constante por um certo tempo (KOPANICA; NOVOTNY, 1998; MARCH; NGUYEN; PIRO, 2015; PRETTY et al., 1992).

Frequentemente, a eletrodeposição acontece em potenciais mais negativos do que o potencial formal (E^0) do par redox M^{n+}/M^0 , por um período de tempo adequado (de segundos até minutos), sob condições controladas e conhecidas de transferência de massa (BORRILL; REILY; MACPHERSON, 2019).

Na etapa de redissolução (segunda etapa), *Stripping*, a agitação é interrompida e o potencial é escaneado para direção positiva que causa a oxidação das espécies depositadas nos produtos (íons metálicos) que se dissolvem novamente para a solução. A resposta típica em forma de um voltamograma resultante é registrada durante a etapa de remoção (Fig. 12c). A figura em análise (12c) demonstra que a corrente do processo é coletada duas vezes durante cada ciclo, no final dos pulsos para frente (I_1) e reverso (I_2), e a diferença entre eles (ΔI) é registrada em relação ao potencial de varredura. O pico de corrente obtido (I_p) é proporcional à concentração de analitos.

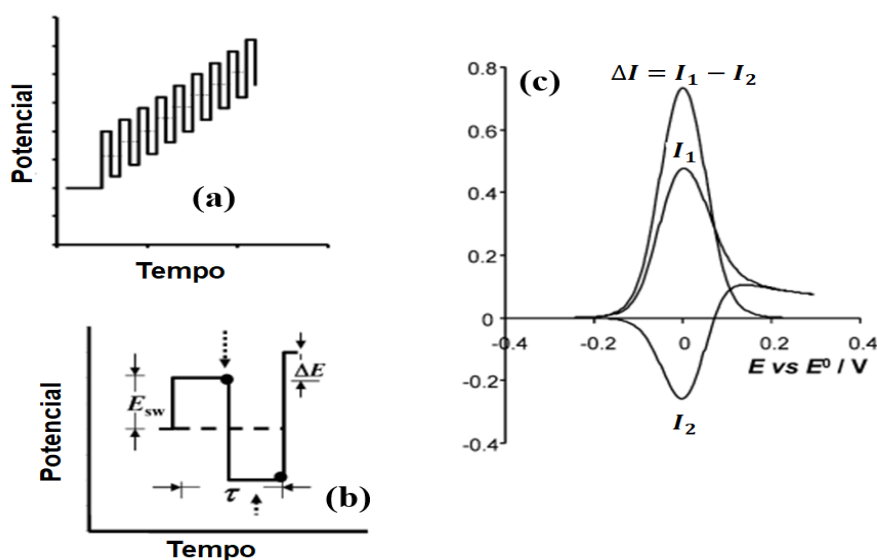
A forma de onda quadrada do potencial varrido durante a etapa de remoção e a forma de aplicação do potencial na voltametria de onda quadrada durante a etapa de deposição são apresentadas na figura 12b. Nesta figura estão mostrados os principais parâmetros, a onda quadrada é caracterizada por uma altura de pulso, ΔE_p , medida em relação ao piso correspondente da escada e uma largura de pulso (FARGHALY; ABDEL HAMEED; ABU-NAWWAS, 2014). Alternativamente, a largura de pulso pode ser expressa em termos de frequência de onda quadrada, $f = \frac{1}{2t_p}$. A escada passa pela ΔE_s no início de cada ciclo. Portanto, a taxa de varredura é dada pela expressão matemática (17).

$$v = \Delta E_s / 2t_p = f \Delta E_s \quad (17)$$

A varredura começa com um potencial inicial, E_i , que pode ser aplicado por um tempo arbitrário para inicializar o sistema conforme desejado. As amostragens de corrente são

coletadas duas vezes por ciclo, conforme ilustrado na figura 12b, no final de cada pulso. Portanto, a amostragem da corrente direta, I_1 , surge no primeiro pulso por ciclo que é a direção da varredura. A amostragem da corrente reversa, I_2 , é obtida no final no segundo pulso, que está na direção oposta. Existem valores de diagnóstico nas correntes direta e reversa, por isso são preservados separadamente. Consequentemente, o resultado de uma única execução SWV são três voltamogramas mostrando a direta, a reversa e a diferença de correntes versus o potencial da escada correspondente.

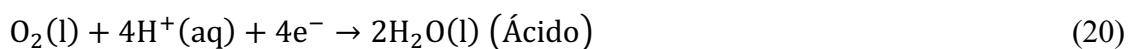
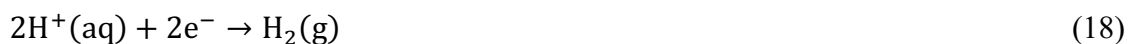
Figura 12 – Representação SWV³: (a) Forma de potencial de onda, (b) Um ciclo potencial, (c) Voltamograma típico de onda quadrada.



Fonte: MIRCESKI et al., 2013.

Para a análise quantitativa é importante que durante a etapa de eletrodeposição, do íon do metal, para um sensor eletroanalítico, a transferência de massa seja reprodutível e alta. Em sistemas baseados em laboratório, os experimentos geralmente são realizados na presença de eletrólito suporte em excesso (AGOSTINHO et al., 2004), ou soluções tamponadas, que atuam para excluir a migração das espécies para o eletrodo e rejeitar problemas decorrentes de alterações locais do pH (Reações químicas: 18-21) dados por BORRILL; REILY; MACPHERSON, 2019.

³A resposta consiste em uma amostra de corrente direta (I_1) que é coletada no momento indicado pelo ponto sólido superior e uma amostra de corrente reversa (I_2), obtida no momento marcado pelo ponto sólido inferior.



Portanto, o uso de excesso de eletrólito suporte não reativo à solução, com concentrações de 50 a 100 vezes maior que a concentração da espécie, impede a formação de um campo elétrico devido ao gradiente de cargas.

Para ilustrar os aprimoramentos obtidos com diferentes sistemas de transporte de massa, foi considerado um macro eletrodo em condições estacionárias controladas por difusão. A corrente de pico para eletrólise de um par redox em condições controladas por difusão planar, é descrita pela equação de Randles-Sevcik (BAI et al., 2012; GROSS; LOCKWOOD; SPENCE, 2017; BARD, ALLEN e FAULKNER, 2000). Esta mesma equação auxilia na determinação da área eletroativa da superfície do eletrodo de trabalho, representada como A na equação de Randles-Sevcik (GONZÁLEZ-MEZA et al., 2019; NGAMCHUEA et al., 2014) (Eq. 22), o coeficiente de difusão como D, taxas de varredura como v, F é a constante de Faraday e C é a concentração de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.

$$I_p = 0,4463nFAC \left(\frac{nFvD}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (22)$$

4.2.4 Sensores (eletrodos) eletroquímicos

Sensores são dispositivos capazes de detectar sinais ou receber estímulos de natureza física ou química. O sistema de sensoriamento é constituído por três partes: sensores, transdutores ou amplificadores e condutores (ZHANG; HOSHINO, 2019). De acordo com o tipo de resposta que é obtida durante as determinações, os sensores podem ser classificados, como, ópticos, eletroquímicos, elétricos, magnéticos e térmicos (BANDODKAR; WANG, 2014; COMPAGNONE et al., 2015; LOWINSOHN et al., 2006).

Várias são as definições encontradas em diversas literaturas, porém todos convergem em salientar que é através dos sensores que obtemos informações do meio em que estão inseridos. Esta definição é relativamente semelhante à trazida por Stradiotto e colaboradores (STRADIOTTO; YAMANAKA; ZANONI, 2003) onde descrevem que são dispositivos que expõem informações contínuas do seu ambiente e um certo tipo de resposta direta, inversa ou logaritmicamente está relacionada à quantidade de uma determinada espécie química. Todos os

sensores químicos consistem em um transdutor, que transforma a resposta em um sinal detectável em um instrumento moderno.

Alguns autores, concordam em afirmar que eletrodos/sensores químicos são dispositivos que detectam e convertem o sinal químico (tais como a concentração, a pressão, atividade das partículas) de um analito alvo em um sinal elétrico para obter qualitativa ou quantitativa informações específicas de um componente químico (analito) (ABDUL et al., 2018; FARIDBOD; GANJALI; HOSSEINI, 2018; KATTA et al., 2016). A extensa faixa de potenciais que os sensores (eletrodos) de carbono podem assumir conjugada à sua maior disponibilidade no mercado, devido ao seu custo relativamente baixo, faz com que, estes eletrodos, sejam amplamente usados em eletroquímica (KANG et al., 2001).

Os eletrodos de carbono podem ser aplicados tanto para determinar quantitativamente a presença de metais e produtos orgânicos em diversas amostras desde às ambientais, alimentares, farmacêuticas e combustíveis. O carbono é explorado em suas diversas formas condutoras, e os eletroquímicos ao perceberem desta capacidade, foram rápidos em explorar as propriedades e possibilidades dessas diferentes formas de se fazer eletrodos (RICE; GALUS; ADAMS, 1983). Portanto, nos últimos anos, as formas mais tradicionais de carbono - grafite, negro de fumo (*carbon black*), carbono vítreo, carbono impresso (*screen-printed carbon*) - foram adicionadas por novas formas de carbono com novas propriedades - nanotubos de carbono, tanto de parede simples quanto de parede múltipla.

Diferentemente da complexidade com que se preparavam os eletrodos de pasta de carbono tradicionais, SPEs e eletrodos de compósitos de carbono (VYTRAS, 2012), hoje, com muita praticidade, em tempo muito mais curto se consegue obter eletrodos de grafite e de negro de fumo através da impressão 3D, que apresentam melhor desempenho, eficiência e boa precisão.

4.2.5 Processo de produção de sensores eletroquímicos

A escolha do material para um sensor eletroquímico depende em grande medida da faixa do potencial do eletrodo em um solvente particular e a qualidade e pureza do material. A faixa de potencial usada é limitada por um ou mais dos seguintes fatores, (i) decomposição do eletrólito suporte, (ii) decomposição do solvente e (iii) dissolução ou formação de camada de substância isolante ou semicondutora na sua superfície (BRETT; AND; BRETT, 1993). Algumas características são importantes no desenvolvimento e comercialização de sensores químicos, como apresentar boa detectabilidade e sensibilidade, ser seletivo diante das espécies de

interesse presentes em uma amostra, ser estável, garantir respostas rápidas, confiáveis e de fácil compreensão, ser de fácil manipulação e ser de baixo custo (SQUISSATO, 2019).

Desde seu começo durante os anos 80, a impressão tridimensional (3D), também chamada de manufatura aditiva (AMBROSI; PUMERA, 2016; HE et al., 2016; LEE et al., 2019), recebeu um nível de atenção sem precedente, na indústria e em pesquisas laboratoriais, portanto, em vários campos, incluindo a medicina, a mecânica, engenharia, construção, electrónica, biologia e química (CASTRO et al., 2019; PARKER et al., 2018; ROHAIZAD et al., 2019; ZHANG; HOSHINO, 2019). A impressão 3D pode ser definida como o processo usado para a fabricação de objetos tridimensionais baseado na deposição controlada de sucessivas camadas do material até a criação da estrutura final (objetos são criados por adição do material camada por camada) (MOHAMED; MASOOD; BHOWMIK, 2015; SUN et al., 2020). Impressoras usando a tecnologia de modulação por deposição fundida foram preferidas devido ao seu baixo custo e acessibilidade com uso de uma interface de incrível inovação, fácil uso e um *software* gráfico amigável (CARDOSO et al., 2019a).

Recentemente, materiais de impressão 3D para aplicações em eletroquímica imergiram. Em geral, estes materiais são filamentos condutivos, ou seja, um material compósito contendo um polímero termoplástico, comumente ácido polilático (*PLA*) ou estireno acrilonitrilo butadieno (ABS), e um agente condutivo (exemplo, grafite). Este filamento é aquecido, fundido e liberado do bico da impressora para a fabricação do sensor eletroquímico (CARDOSO et al., 2020c; HAMZAH et al., 2018; HE et al., 2016; HISHAM et al., 2018; HONEYCHURCH; RYMANSOUB; IRAVANI, 2018; KATSELI; ECONOMOU; KOKKINOS, 2019; MATTIO et al., 2017; PUMERA; BROWNE; NOVOTNY, 2018; SANTOS et al., 2019). Materiais de impressão 3D usando filamentos de materiais carbonáceos, como o *Carbon Black (CB)* com ácido polilático (*PLA*) como polímero suporte, já tem se apresentado para a obtenção de sensores eletroquímicos promissores (BROWNE et al., 2018; CARDOSO et al., 2019a; HISHAM et al., 2018; MATTIO et al., 2017). Estes eletrodos são condutivos e podem ser flexíveis e produzidos em larga escala (HAMZAH et al., 2018).

4.3 Materiais e Métodos

As medições eletroquímicas foram realizadas com um μ - AUTOLAB Potenciostato / galvanostato tipo III (Metrohm Autolab BV, Utrecht, Holanda) com interface em um computador e controlado pelo software NOVA 1.11.0. A microscopia de varredura de elétron (MEV) foi realizada com equipamento Vega 3-Tescan a 20 kV na presença do material impresso CB / PLA. A célula eletroquímica com capacidade de 5 mL foi impressa com um filamento de ABS

comercial (GT Max 3D Core A1 Dual, Brasil). O eletrodo de trabalho foi impresso em 3D usando uma mistura de filamentos de negro de fumo e ácido polilático (CB / PLA) conhecido como proto-pasta adquirida em ProtoPlant Inc. (Vancouver, Canadá). Esses componentes foram produzidos usando a impressora Graber i3 RepRap 3D de código aberto (CARDOSO et al., 2019b). O design das peças impressas em 3D (célula eletroquímica e eletrodos) foram produzidas usando o Simplify 3D software que fazia interface com a impressora. O eletrodo de referência e os eletrodos auxiliares foram um Ag|AgCl|KCl_{sat.} miniaturizado e um fio de platina, respectivamente (PEDROTTI et al., 1996). Todas as medições SWASV mostradas neste trabalho foram realizadas usando o software NOVA 1.11.0.

4.4 Reagentes e soluções

Todos os produtos químicos foram de qualidade analítica (grau analítico) e usados conforme recebidos. Água deionizada de alta pureza (resistência elétrica $\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) foi obtida a partir de um sistema de purificação de água MilliQ (Millipore, Bedford, MA, EUA) e foi usada para preparar todas as soluções aquosas. Ácido clorídrico concentrado (37%, w / v) foi obtido da Vetec (Rio de Janeiro, Brasil), hidróxido de sódio (98% w / w) da Sigma-Aldrich (Steinheim, Alemanha), álcool etílico absoluto (99,8%, v / v) da Synth (Diadema, Brasil) e soluções de estoque de cobre (1000 mg L^{-1}) de Quimlab (Jacareí, Brasil). As amostras de etanol combustível foram adquiridas em postos de gasolina localizados na cidade de Uberlândia, Minas Gerais, Brasil.

4.5 Amostragem

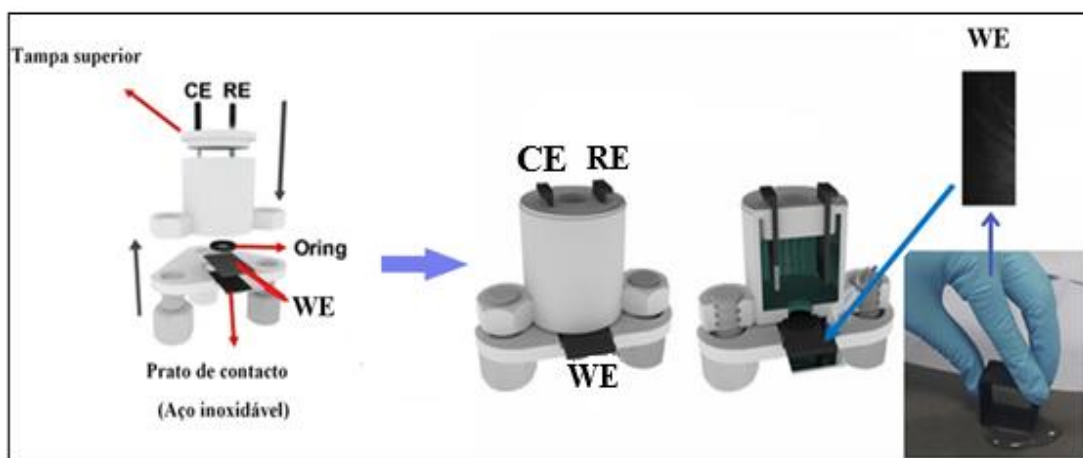
Para a coleta das amostras de etanol combustível foram usados frascos de vidro escuro, fechados com batoque, de um litro de capacidade e o etanol adquirido estava límpido e isento de impurezas visuais, incolor. O pH foi medido no laboratório e esteve na faixa permitida pela legislação brasileira, variando de 6-8 (ANP, 2018). No laboratório as amostras foram armazenadas em lugar arejado, sem incidência direta de luz e suficientemente distante de fontes de calor. As amostras de etanol combustível para a determinação de Cu^{2+} por voltametria de redissolução anódica de onda quadrada foram analisadas depois de 3,3 vezes diluídas no eletrólito suporte 30:70 v v⁻¹ etanol/água e o método de adições padrão foi aplicado para a determinação direta do Cu^{2+} .

4.5.1 Medições em célula eletroquímica e eletrodo produzidos por impressão 3D

Todas as medições foram feitas por voltametria de redissolução anódica de onda quadrada (SWASV) com recurso de células fabricadas por impressão 3D para acomodar o sistema de três eletrodos (Fig. 13), conforme descritos a seguir: (i) Eletrodo de trabalho (WE): eletrodo impresso em 3D de CB/PLA; (ii) Eletrodo de Referência (RE): Ag|AgCl|KCl_(sat.), eletrodo com potencial constante durante o experimento; (iii) Eletrodo auxiliar ou de controle (CE): um fio de platina. Experimentos decorreram em uma temperatura da sala, 25°C, e na presença de oxigênio dissolvido. A célula eletroquímica e o eletrodo de trabalho foram feitos usando a impressora 3D GTMAX (Americana, Brasil). Todos os parâmetros voltamétricos para a determinação de cobre em etanol combustível foram otimizados de forma univariada. O eletrodo CB/PLA planar foi impresso como descrito na literatura (CARDOSO et al., 2019a). O filamento condutivo foi modelado pela extrusora com bico quente a 220°C. Os cubos ocos (4 cm x 4 cm) com espessura de parede de 2,0 mm foram impressos usando o filamento CB/PLA. Antes do uso, os quatro lados do cubo foram cortados com uma tesoura, fornecendo peças retangulares de 4 cm x 1,5 cm e mantendo 2 mm de espessura.

Depois da fabricação, um dos lados do eletrodo planar foi polido manualmente com papel abrasivo (grau 3M 1200) umedecido com água deionizada, para exposição do negro de fumo e homogeneização da superfície. Em seguida, o eletrodo planar impresso em 3D e polido (peça retangular) foi colocado sobre uma placa de metal em aço inoxidável (para contato elétrico) e esse conjunto foi acoplado à base da célula eletroquímica impressa em 3D, semelhante ao mostrado no vídeo “3Dcell” (SILVA et al., 2019), como apresentada na figura (13). Quando os eletrodos planares foram acoplados à célula eletroquímica impressa em 3D, após o tratamento manual foi observado pouco fluxo de elétrons (alta resistência elétrica que resultou em voltamogramas mal definidos). Consequentemente, as superfícies dos eletrodos foram submetidas ao tratamento eletroquímico na presença da solução de NaOH como descrito e previamente apresentado na literatura (RICHTER et al., 2019a; ROCHA et al., 2020; SILVA et al., 2020).

Figura 13 - Representação gráfica do conjunto de célula e eletrodo trabalho planar (WE), Eletrodo de Referência (RE) e o contra eletrodo (CE).



Fonte: Adaptado de (CARDOSO et al., 2019a).

4.6 Determinação eletroquímica de Cu (II) em etanol combustível

As análises foram feitas pelo método de adição de padrão usando a voltametria de redissolução anódica de onda quadrada SWASV. Os parâmetros foram univariadamente otimizados, potencial de deposição (V) entre -0,4 a -0,6, incremento de potencial (mV) de 1 a 10, amplitude de pulso (mV) de 10 a 100, tempo de deposição (s) 60 a 300, frequência (Hz) de 10 a 100 e velocidade de agitação (rpm) de 250 a 2500, e a amostra foi diluída 3,33 vezes em água usando o eletrólito suporte $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl. Foi usado uma célula de impressão 3D de 10 mL para as análises e um eletrodo planar de impressão 3D, descritos na figura 13. Para avaliar possíveis efeitos de matrizes foram feitos estudos de adição e recuperação para as concentrações de $10 \mu\text{g L}^{-1}$, $30 \mu\text{g L}^{-1}$ e $40 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cu^{2+} , adicionadas às amostras de etanol combustível antes da análise. Finalmente, foi feito o estudo comparativo com outros sensores eletroquímicos publicados na literatura científica.

4.7 Resultados e Discussão

4.7.1 Tratamento químico/eletroquímico e caracterização da superfície dos eletrodos

Hoje em dia, eletrodos impressos em 3D usando filamentos contendo materiais carbonáceos já tem sido reportado como promissores sensores eletroquímicos para o controle e monitoramento de qualidade de combustíveis e antioxidantes. Para a utilização dos eletrodos usados nos estudos desta tese foi necessário um prévio tratamento eletroquímico, aplicando sequencialmente os seguintes potenciais em meio de NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$: $+1,4 \text{ V}$ por 200 s e após $-1,0 \text{ V}$ por 200 s, como descrito em publicação anterior (RICHTER et al., 2019b). Esta etapa

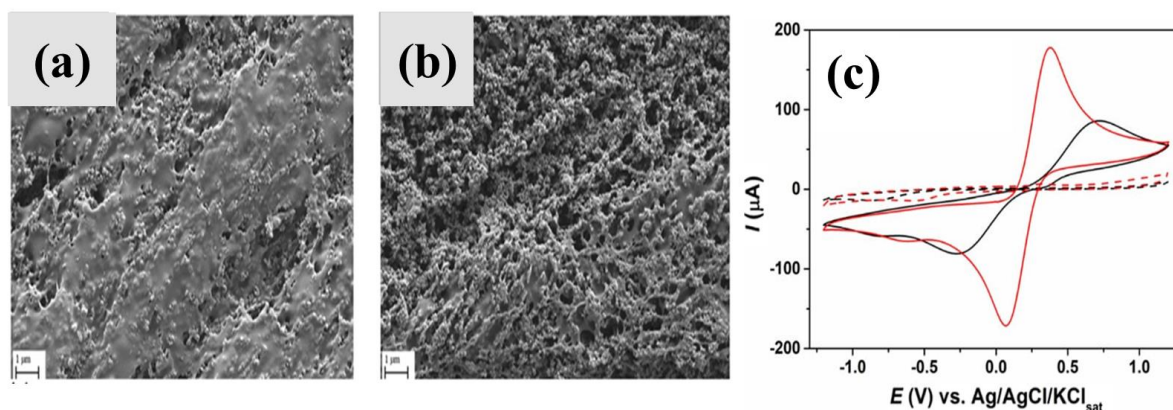
remove o material polimérico não condutor (PLA) da superfície do eletrodo de trabalho para facilitar a transferência de elétrons, melhorando o desempenho dos processos eletroquímicos. Neste trabalho a área do eletrodo de trabalho de impressão 3D foi definida pelo diâmetro interno (0,54cm) da borracha O-ring (área eletroativa de 0,228 cm²). A área da superfície dinâmica da plataforma sensível (A) foi determinado pela voltametria cíclica em solução 1,0 mM Fe(CN)₆³⁻ contendo 0,1 mmol L⁻¹ KCl em diferentes velocidades de varredura (v) usando a equação de Randles-Sevcik (Eq. 24) a T = 298 K e para um processo reversível, a área de superfície do eletrodo não ativado foi de 0,0446 cm² e no eletrodo ativado, a superfície foi de 0218 cm² em um processo difusional. Foi reportado que a ativação de eletrodos de carbono melhora consideravelmente o acesso aos sítios condutivos no eletrodo impresso (ROCHA et al., 2020; WIRTH et al., 2019a).

4.7.2 *Caracterização morfológica microestrutural dos eletrodos 3D*

A morfologia microestrutural foi feita pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV) que é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação e resolução. O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 KV.

A formação da imagem no MEV depende da aquisição dos sinais produzidos do feixe de elétrons e interações de espécimes. Essas interações podem ser divididas em duas categorias principais: interações elásticas chamados de retro espalhamento de elétrons (BSE) e interações inelásticas, elétrons secundários (SE)(ZHOU et al., 2007). Portanto, a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura foi utilizada na caracterização morfológica da microestrutura dos eletrodos de CB/PLA e G/PLA antes e depois do tratamento eletroquímico por NaOH 0,5 mol L⁻¹ e foi observada a presença de trincas e porosidades profundas nos eletrodos após o tratamento. A seguir, são representadas as figuras de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos eletrodos de G/PLA na figura 14 (a) antes e 14 (b) depois para o eletrodo de CB/PLA. Voltamogramas cíclicos para o processo redox do Ferricianeto / Ferrocianeto 1 mM (1:1), para o eletrodo CB/PLA antes e depois do tratamento eletroquímico com os brancos em linhas tracejadas são observados na figura 14 (e). O mesmo comportamento eletroquímico é observado para os eletrodos G/PLA.

Figura 14 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)⁴: Microestrutura de superfície do eletrodo de impressão 3D do **CB/PLA** (a) antes e (b) depois do tratamento eletroquímico. (c) Registros voltamétricos cíclicos⁵ Ferricianeto / Ferrocianeto 1 mM (1:1), antes (linha sólida preta) e depois (linha sólida vermelha) do tratamento eletroquímico com respectivos em linhas tracejadas.



Fonte: Próprio autor (2021).

4.7.3 Avaliação do teor de etanol e a composição do eletrólito suporte

Experimentos seguintes foram realizados para avaliar o teor de etanol na composição do eletrólito suporte (Fig. 15). A necessidade de solventes orgânicos na composição dos eletrólitos para análise de combustíveis foi discutida em trabalhos anteriores (ALMEIDA; RICHTER; MUNOZ, 2014b; SQUISSATO et al., 2018b).

A presença de solventes orgânicos permite a análises depois de uma simples diluição da amostra no eletrólito evitando etapas de preparação de amostra laboriosas e consumo de tempo (SQUISSATO; RICHTER; MUNOZ, 2019; TEIXEIRA et al., 2005). Adicionalmente, a detectabilidade é consideravelmente melhorado devido à redução de etapas anteriores às análises.

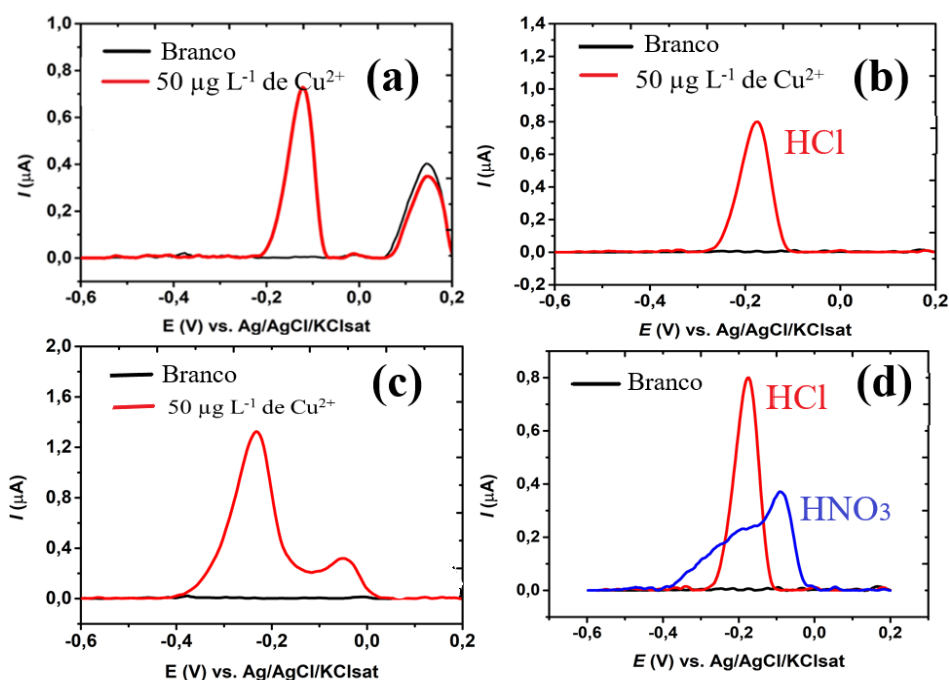
O teor de etanol no eletrólito desde 20 a 50% (v/v) foi avaliado. Teores de etanol maiores do que 50% não foram considerados porque o aumento da fase orgânica diminui a constante dielétrica da solução do eletrólito suporte, e conseqüentemente, gera baixas correntes, reduzindo a sensibilidade na determinação dos analitos em causa. Ainda mais, altas quantidades no teor de etanol podem comprometer a estabilidade do eletrodo e a precisão intermediária das medições ao longo do período de trabalho, isto porque o eletrodo impresso 3D é composto por polímeros que geralmente se dissolvem em solventes orgânicos. Assim, uma prolongada exposição em solventes orgânicos pode causar rachaduras da superfície do eletrodo durante as

⁴ Condições: SEM HV = 20 KV, WD=13,59 mm, DET=SE; SEM IMAGE = 10,0 kx, 5μm de escala.

⁵ Condições: velocidade de varredura: 50 mV s⁻¹; Eletrólito suporte: solução de BR 0,12 mol L⁻¹ (pH = 4,05).

medições provocando vazamentos e prejudicando a repetibilidade do sinal. Este fato foi observado usando eletrólitos com teor etanólico de 40% ou 50% (v/v), assim, não foram selecionados para posteriores experimentos. A proporção contendo 20% (v/v) de etanol foi avaliada e resultados satisfatórios foram obtidos como esperado, contudo, a diluição da amostra nesta composição seria mais alta do que usando 30% (v/v) de teor de etanol no eletrólito suporte escolhido para o desenvolvimento deste método. Foram preparados dois ácidos diferentes (HCl e HNO₃) (Fig. 15d), ambos com a concentração final de 0,1 mol L⁻¹, em 30:70% (v/v) etanol: água.

Figura 15 - Avaliação do eletrólito⁶ e concentração ideal, depois do tratamento eletroquímico. Concentração do HCl em três níveis: (a) 0,01 mol L⁻¹ HCl (50 μg L⁻¹ de Cu²⁺) pH = 2,0; (b) 0,1 mol L⁻¹ pH = 1,0; (c) 0,2 mol L⁻¹ pH = 0,7) e (d) eletrólitos diferentes (HCl e HNO₃) testados nas mesmas condições SWASV e concentrações.



Fonte: Próprio Autor.

Estudos anteriores mostraram que a presença de HCl na composição do eletrólito hidroetanólico aumentava significativamente o sinal da corrente do Cu²⁺ em análises de amostras de biodiesel e etanol (SQUISSATO et al., 2018c; SQUISSATO; RICHTER; MUNOZ, 2019). A concentração do HCl foi estudada em três níveis de concentração 0,01 mol L⁻¹; 0,1 mol L⁻¹; e 0,2 mol L⁻¹ (Fig. 15 (a) ,(b) e (c), respetivamente) e foi definido o melhor pico usando 0,1 e

⁶ Condições SWASV: tempo de deposição 180 s; potencial deposição - 1,1 V; velocidade de agitação 1500 rpm; potencial de condicionamento + 0,6 V; tempo de condicionamento 30 s; potencial de step 1 mV; pulso amplitude 10 mV; frequência 10 Hz.

0,01 mol L⁻¹. O eletrólito composto por 0,2 mol L⁻¹ (Fig. 15c) mostrou picos não resolvidos e amplos além da baixa estabilidade da linha de base. O eletrólito contendo 0,1 mol L⁻¹ HCl (Fig. 15b) foi selecionado para medições posteriores devido ao ganho do sinal analítico do cobre ($I = 77 \mu\text{A}$). A figura 15d compara o efeito do HCl em relação ao HNO₃ na mesma concentração e condições SWASV e confirma-se neste caso uma resposta maior e um sinal bem definido na presença de cloreto, provavelmente devido ao processo de redissolução do cobre depositado na superfície do eletrodo ser facilitado como reportado em outros trabalhos (MUNOZ; ANGNES, 2004). Depois da definição do eletrólito suporte (30:70% v/v etanol: água contendo 0,1 mol L⁻¹ HCl) através do comportamento dos sinais eletroquímicos obtidos para o cobre, foram estudados os parâmetros da voltametria de redissolução anódica de onda quadrada (SWASV), tanto para determinação individual do cobre como para a determinação simultânea de cobre e chumbo.

4.7.4 Otimização Univariada da Voltametria de Redissolução Anódica de Onda Quadrada (SWASV) na determinação do cobre por eletrodo planar CB/PLA.

A voltametria de onda quadrada tem vantagens de obtenção de correntes de pico definidos em alta velocidade de varredura com boa sensibilidade e reduzido ruído de fundo comparado a outras técnicas voltamétrica. A sensibilidade é associada ao pulso aplicado para gerar as correntes diretas e reversas que causam um pico de corrente simétrico relativo a sua posição, largura e características de intensidade para cada sistema avaliado (CODOGNOTO; MACHADO; AVACA, 2002; DE SOUZA et al., 2004).

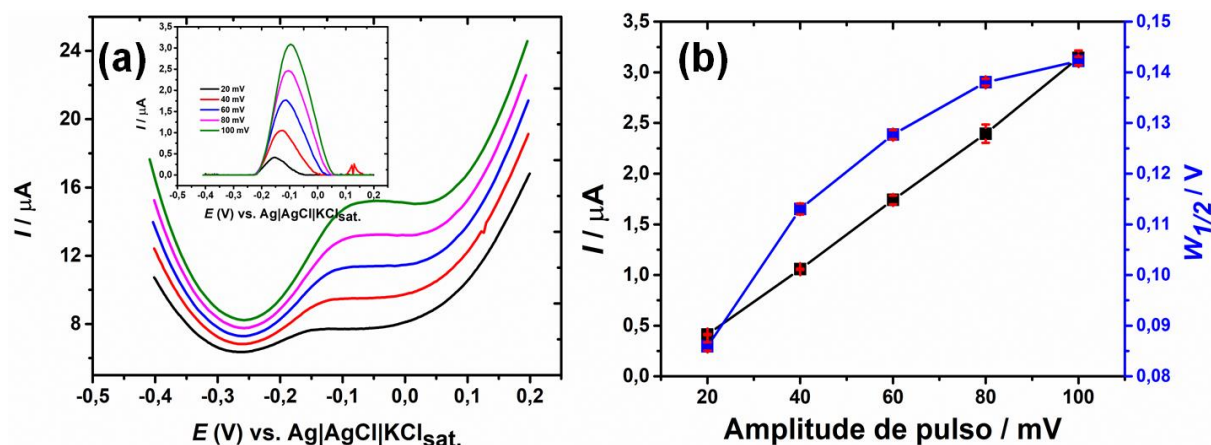
Cálculos teóricos foram realizados por Osteryoung (OSTERYOUNG; OSTERYOUNG, 1985) e Lovric (LOVRIC; KOMORSKY-LOVRIC, 2011) usando simulação de reações reversível, irreversível e quasi-reversível para explicar as medições em voltametria de onda quadrada. Estes cálculos mostraram que as características dos voltamogramas (I_p , E_p e $\Delta E_p/2$) são linearmente dependentes de alguns parâmetros usados em voltametria de onda quadrada, f , E_{sw} e ΔE_s , como no tipo de sistema redox aplicado. Neste caso a otimização da amplitude (E_{sw}), da frequência (f) e do potencial de step (ΔE_s) é fundamental.

4.7.5 Otimização da amplitude de pulso (E_{sw})

A variação da amplitude nos pulsos de potenciais permite a avaliação do tipo de processo redox. Para reações reversíveis com adsorção do produto e reagente, a corrente de pico

aumenta somente em proporções de valores de amplitude menores que 50 mV. A aplicação de altos pulsos de amplitude causa um aumento da largura de meia altura ($\Delta E_{p/2}$) da corrente de pico, influenciando a resposta voltamétrica (MIRCESKI et al., 2013). Em altos valores de amplitude a resolução do pico diminuem ligeiramente (CODOGNOTO; MACHADO; AVACA, 2002). Um aumento na detectabilidade e baixos desvios relativos foram observados na faixa de amplitude de estudo. Neste caso foi escolhido 60 mV de amplitude como ponto ótimo (Fig. 16).

Figura 16 - Avaliação do efeito da variação da amplitude de pulso: (a) Registros de voltamogramas com linha de base corrigida e não corrigida da variação da corrente com o aumento da amplitude de pulso⁷ em $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cu^{2+} (b) Intensidade de corrente (linha preta) e largura de meia onda (linha azul) em função da amplitude de pulso.



Fonte: Próprio Autor.

4.7.6 Otimização da frequência (f)

O comportamento da intensidade de corrente de pico em função da variação da frequência aplicada ao potencial de pulso ($1/\tau$) está relacionado à reversibilidade da reação. Foi observado que para o sistema reversível, o aumento na corrente é proporcional a frequência (Eq. 23), (DE SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003).

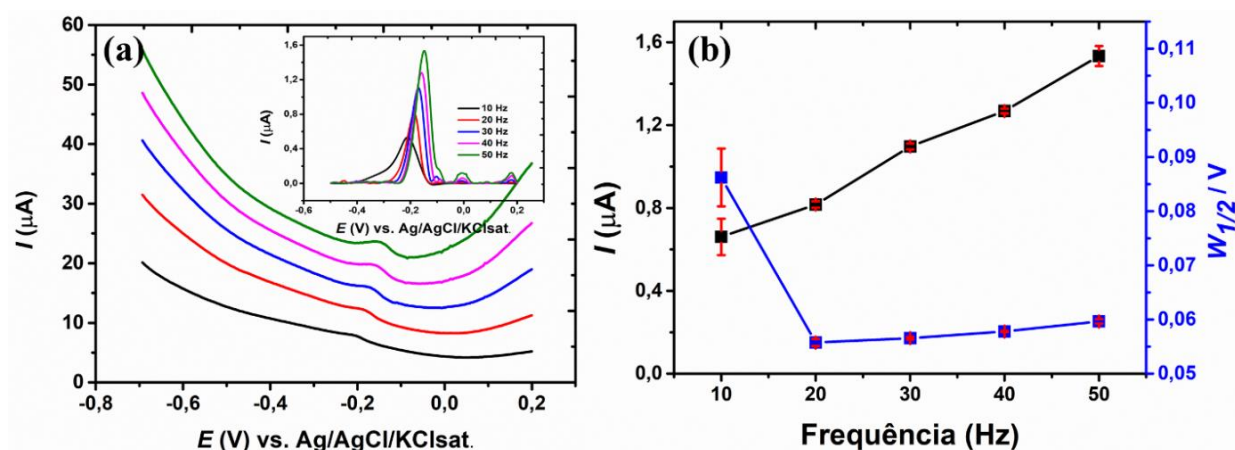
$$I_p = k_r f^{1/2} \quad (23)$$

⁷ Condições SWASV: tempo de deposição 180 s; potencial deposição - 1,1 V, velocidade de agitação 1500 rpm; potencial de condicionamento + 0,6 V; tempo de condicionamento 30 s; potencial de step 1 mV; pulso amplitude 10 mV; frequência 10 Hz.

Onde kr é a constante de velocidade da reação e f é a frequência.

O aumento da frequência nos pulsos do potencial aplicado causa um aumento na resposta da corrente, o que aumenta a sensibilidade da análise. No entanto, esse aumento de frequência ocorre por meio de processos reversíveis e a corrente aumenta exponencialmente (ARANTES et al., 2014). Por isso a otimização deste parâmetro deve ser considerada. Sendo assim, foi estudada na faixa de 10 Hz até 50 Hz (Fig. 17), tendo se verificado um crescente aumento de intensidade da corrente na medida em que aumentava a frequência como teoricamente descrito. Para tal foi selecionada a frequência de 40 Hz como ótima, por apresentar um bom perfil da curva, menor desvio padrão e até porque frequências altas criam uma degeneração na resolução gráfica e alargamento de pico.

Figura 17 - Avaliação do efeito da variação da frequência: **(a)** Registros de voltamogramas com linha de base corrigida e não corrigida da variação da corrente com o aumento frequência⁸ em $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cu^{2+} **(b)** Intensidade de corrente (linha preta) e largura de meia onda (linha azul) em função da frequência.



Fonte: Próprio Autor.

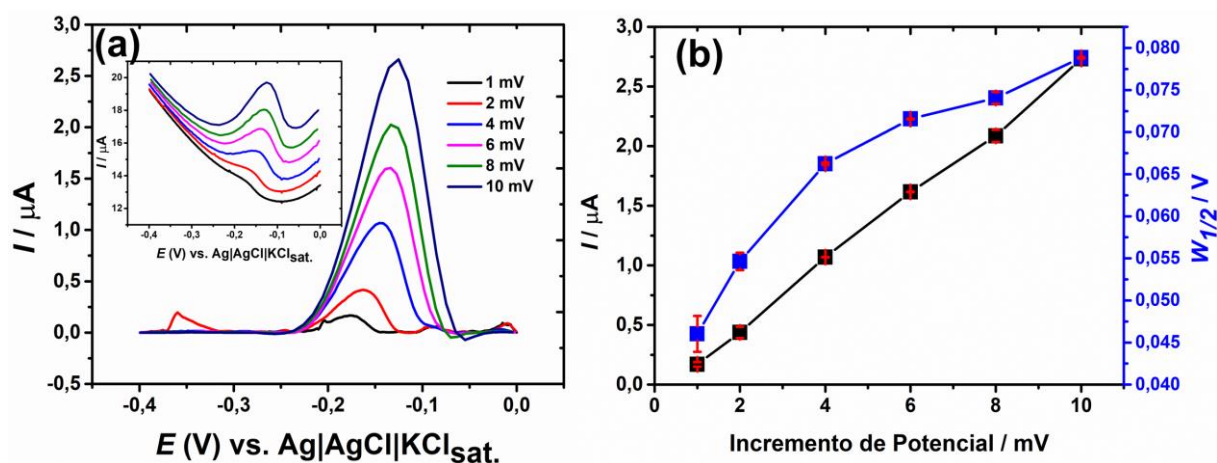
4.7.7 Otimização do incremento de potencial (ΔE_s)

O aumento do incremento de potencial (ΔE_s) também melhora a sensibilidade analítica na voltametria de onda quadrada bem como o aumento da amplitude na faixa de pulsos aplicados. A variação efetiva da velocidade de potencial para a voltametria de onda quadrada é o produto entre a frequência e o incremento da varredura. Portanto, o incremento de potencial

⁸ Condições SWASV: tempo de deposição 180 s; potencial deposição - 1,1 V, velocidade de agitação 1500 rpm; potencial de condicionamento + 0,6 V; tempo de condicionamento 30 s; potencial de step 1 mV; pulso amplitude 60 mV; frequência 10 Hz.

também aumenta o sinal e a sensibilidade desta técnica. Por outro lado, valores elevados de ΔE_s podem promover a ampliação na largura do pico, decrescendo a sua resolução ou por outro, valores altos de ΔE_s levam a um aumento significativo na largura da corrente de pico, resultando em uma diminuição na seletividade e sensibilidade da voltametria de onda quadrada. O potencial de pico muda constantemente para valores mais positivos quando ΔE_s é. Portanto, a corrente de pico tem um incremento contínuo no intervalo de ΔE_s estudado e foi escolhido um valor de 6 mV para determinações analíticas posteriores (Fig. 18).

Figura 18 - (a) Registros de voltamogramas com linha de base corrigida e não corrigida da variação da corrente com o aumento do incremento de potencial⁹ em $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cu^{2+} (b) Intensidade de corrente (linha azul) e largura de meia onda (linha azul) em função do incremento de potencial.



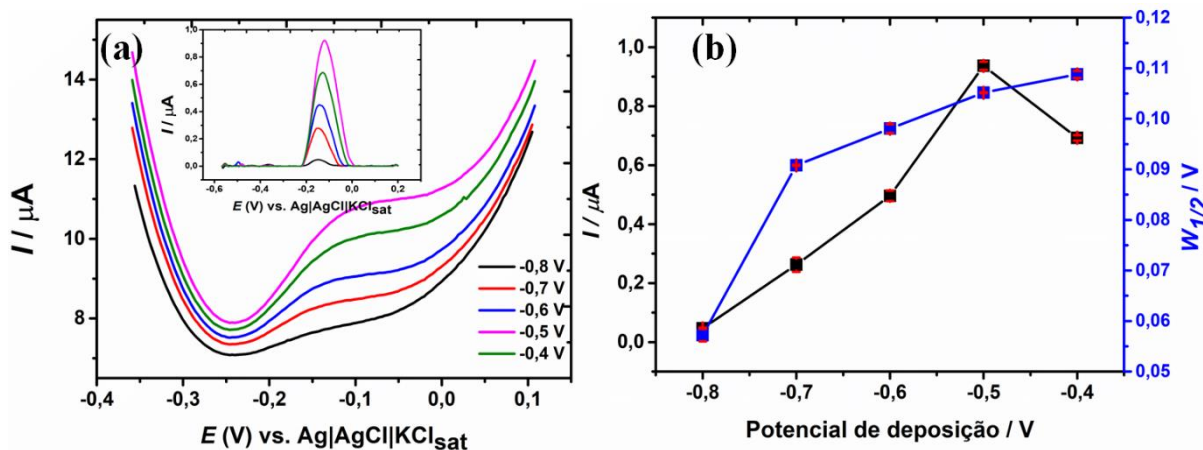
Fonte: Próprio Autor.

4.7.8 Otimização do potencial de deposição (E_d)

O potencial de deposição foi estudado em uma faixa de -0,80 V até -0,4 V (Fig. 19). Da figura (19b), nota-se um aumento da intensidade de corrente no potencial -0,5 V na presença de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cu (II). Nos potenciais mais negativos a corrente caiu. Baseado neste resultado foi selecionado o potencial de deposição ótimo de -0,5 V.

⁹Condições SWASV: eletrólito suporte 30:70% v/v etanol:água contendo 0.1 mol L^{-1} HCl, tempo de deposição 180 s; potencial deposição - 1,1 V, velocidade de agitação 1500 rpm; potencial de condicionamento + 0,6 V; tempo de condicionamento 30 s; amplitude de pulso 60 mV; frequência 40 Hz.

Figura 19 - (a) Registros de voltamogramas com linha de base corrigida e não corrigida da variação da intensidade da corrente com o aumento do potencial de deposição¹⁰ em $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cu^{2+} (b) Intensidade de corrente (linha preta) e largura de meia onda (linha azul) em função do potencial de deposição.



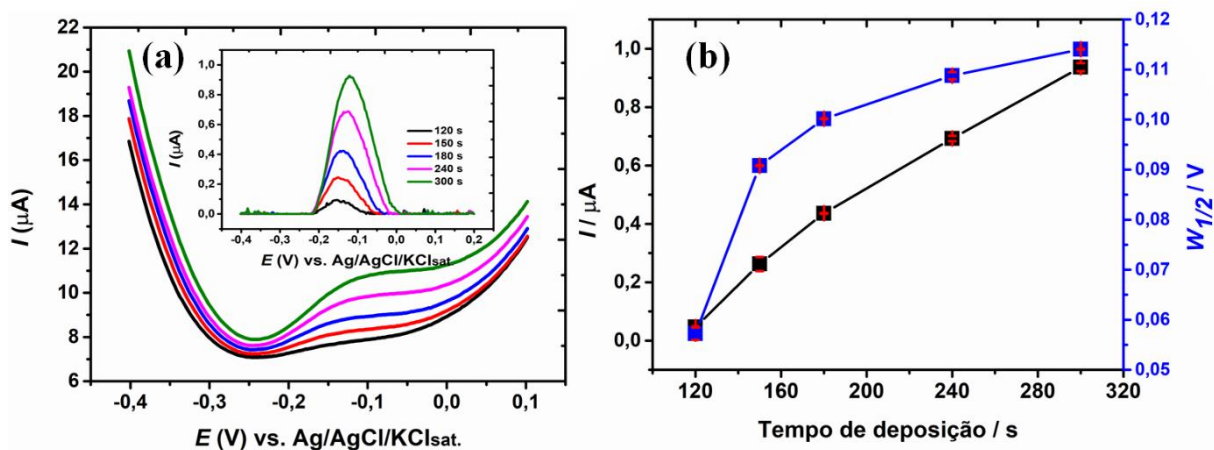
Fonte: Próprio Autor.

4.7.9 Tempo de deposição (Pré - Concentração)

O tempo de deposição é um parâmetro importante, afetando a sensibilidade, a frequência analítica e o limite de detecção do analito em análises de redissolução. O registro dos voltamogramas de redissolução do cobre está ilustrado na figura (20). Os experimentos da variação do tempo de pré-concentração de 120 (s) a 300 (s) em função do potencial mostram que a prolongação do tempo causa o aumento da resposta em altura (intensidade de corrente) enquanto a sua posição se desloca para potenciais mais positivos, significando que a redução é energeticamente favorecida pelo aumento da cobertura da superfície do eletrodo de trabalho, implicando forças repulsivas no filme depositado. Portanto, o tempo exerce um efeito sinérgico sobre o sistema, mostrando um aumento de interação entre o cobre na solução com o eletrodo de trabalho. Contudo, o aumento do tempo cria uma deformação na resolução do perfil da curva. Portanto, deste estudo foi selecionado 180 (s) (—), por apresentar, menor desvio padrão e uma frequência analítica razoável.

¹⁰ Condições SWASV: eletrólito suporte 30:70% v/v etanol:água contendo 0.1 mol L^{-1} HCl, tempo de deposição 180 s; velocidade de agitação 1500 rpm; potencial de condicionamento +0,6 V; tempo de condicionamento 30 s; potencial de step 6 mV; pulso amplitude 60 mV; frequência 40 Hz.

Figura 20 - (a) Registros de voltamogramas com linha de base corrigida e não corrigida da tendência de variação da intensidade da corrente com o aumento do tempo de deposição¹¹ em $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cu^{2+} (b) Intensidade de corrente (linha preta) e largura de meia onda (linha azul) em função do tempo de deposição.



Fonte: Próprio Autor.

4.7.10 Otimização da velocidade de agitação

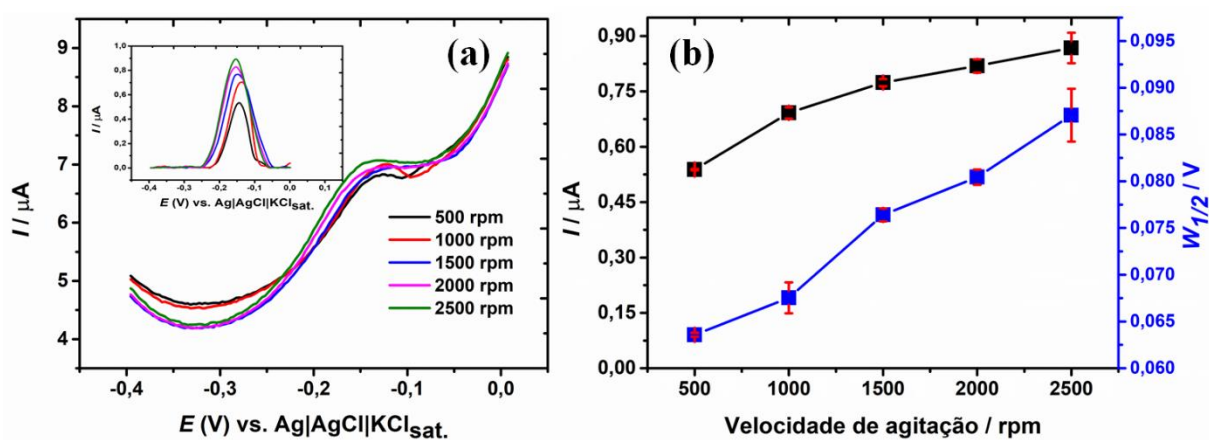
A agitação da solução na determinação voltamétrica é usado para aumentar o transporte de massa do analito em direção à superfície do eletrodo de trabalho durante a etapa de deposição, assim melhorando a detectabilidade do metal (SILVA et al., 2020). Um aumento vigoroso da agitação pode remover fisicamente o analito depositado no eletrodo. A figura 21 apresenta os resultados obtidos para a velocidade de agitação na faixa de 500 rpm para 2500 rpm. Um aumento da intensidade de corrente verifica-se a 1500 rpm com menor desvio padrão das suas replicatas. Para isso, foi escolhido este valor como ideal para estudos subsequentes.

Figura 21 - (a) Registros de voltamogramas com linha de base corrigida e não corrigida da tendência de variação da intensidade da corrente com o aumento da velocidade de agitação¹²

¹¹ Condições SWASV: eletrólito suporte 30:70% v/v etanol:água contendo 0.1 mol L^{-1} HCl, potencial deposição $-0,5 \text{ V}$, velocidade de agitação 1500 rpm; potencial de condicionamento $+0,6 \text{ V}$; tempo de condicionamento 30 s; potencial de step 6 mV; amplitude de pulso 60 mV; frequência 40 Hz.

¹² Condições SWASV: eletrólito suporte 30:70% v/v etanol:água contendo 0.1 mol L^{-1} HCl, tempo de deposição 180 s; potencial deposição $-0,5 \text{ V}$, potencial de condicionamento $+0,6 \text{ V}$; tempo de condicionamento 30 s; potencial de step 6 mV; amplitude de pulso 60 mV; frequência 40 Hz.

em $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cu^{2+} **(b)** Intensidade de corrente (linha preta) e largura de meia onda (linha azul) em função da velocidade de agitação.



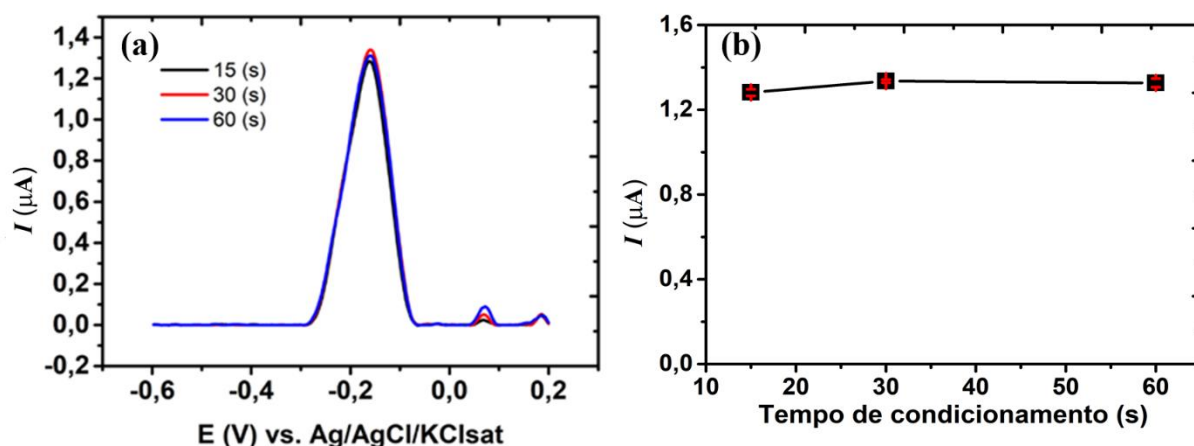
Fonte: Próprio Autor.

4.7.11 Otimização do tempo de condicionamento

A etapa de condicionamento foi avaliada, esta etapa tem grande importância pois o cobre depositado na etapa de pré-concentração pode não se integrar totalmente à solução durante a etapa de remoção (SILVA et al., 2020). Isso pode levar à contaminação da medida anterior para a próxima, causando medições irreprodutíveis. Portanto, foi feito o estudo do tempo de condicionamento de 10 (s) até 60 (s), os resultados obtidos estão mostrados na figura 22. É possível notar que no intervalo em referência houve um relativo aumento de intensidade de corrente aos 30 (s) (não muito significativo) e foi o tempo ótimo estabelecido para posteriores experimentos. Por causa do insignificante aumento da intensidade da corrente, poderia ser escolhido outro tempo de condicionamento no intervalo de estudo e não iria interferir nos resultados da análise.

Figura 22 - **(a)** Registros de voltamogramas com linha de base corrigida da tendência de variação da intensidade da corrente com o aumento do tempo de condicionamento¹³ em $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cu^{2+} **(b)** Intensidade de corrente em função do tempo de condicionamento.

¹³ Condições SWASV: eletrólito suporte 30:70% v/v etanol:água contendo 0.1 mol L^{-1} HCl, tempo de deposição 180 s; potencial deposição $-0,5 \text{ V}$, velocidade de agitação 1500 rpm; potencial de condicionamento $+0,6 \text{ V}$; potencial de step 6 mV ; amplitude de *pulso* 60 mV ; frequência 40 Hz.



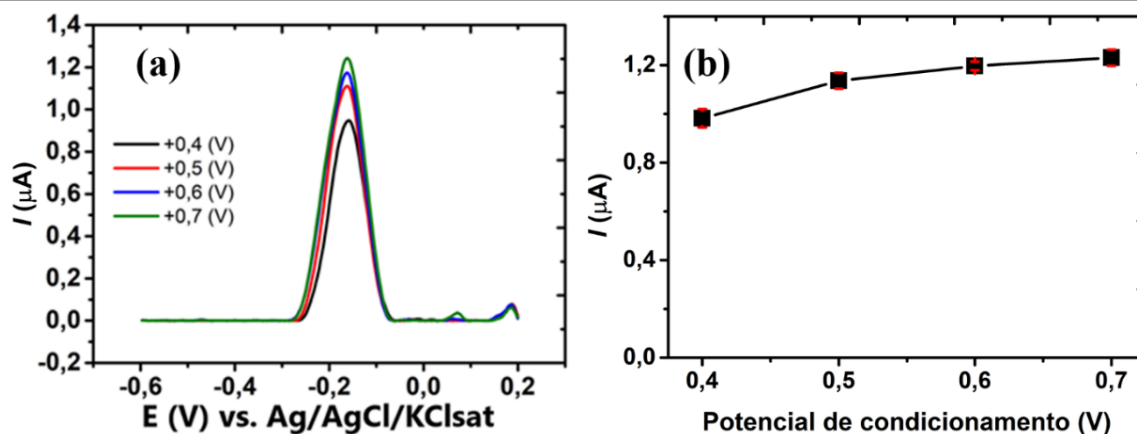
Fonte: Próprio Autor.

4.7.12 Otimização do potencial de condicionamento

O potencial de condicionamento também foi avaliado de modo a auxiliar na remoção de qualquer resíduo do metal que não tenha sido liberado à solução durante a etapa de redissolução anódica. Portanto, foi estudado na faixa de +0,4 (V) até +0,70 V. Conforme pode ser verificado na figura 23, com o aumento do potencial de condicionamento registra-se um ligeiro aumento da intensidade de corrente no intervalo de estudo, porém, a +0,60 V verifica-se um menor desvio padrão denotando uma estabilidade relativamente melhor. Por isso foi tomado este potencial de condicionamento para experimentos posteriores.

Figura 23 - (a) Registros de voltamogramas com linha de base corrigida da tendência de variação da intensidade da corrente com o aumento do potencial de condicionamento¹⁴ em $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cu^{2+} (b) Intensidade de corrente em função do potencial de condicionamento.

¹⁴ Condições SWASV: um eletrólito suporte 30:70% v/v etanol:água contendo 0.1 mol L^{-1} HCl, tempo de deposição 180 s; potencial deposição $-0,5 \text{ V}$, velocidade de agitação 1500 rpm tempo de condicionamento 30 s; potencial de step 6 mV; amplitude de pulso 60 mV; frequência 40 Hz.



Fonte: Próprio Autor.

Tabela 3 - Resumo da otimização dos parâmetros SWASV para a determinação do Cu^{2+} em amostras de etanol combustível.

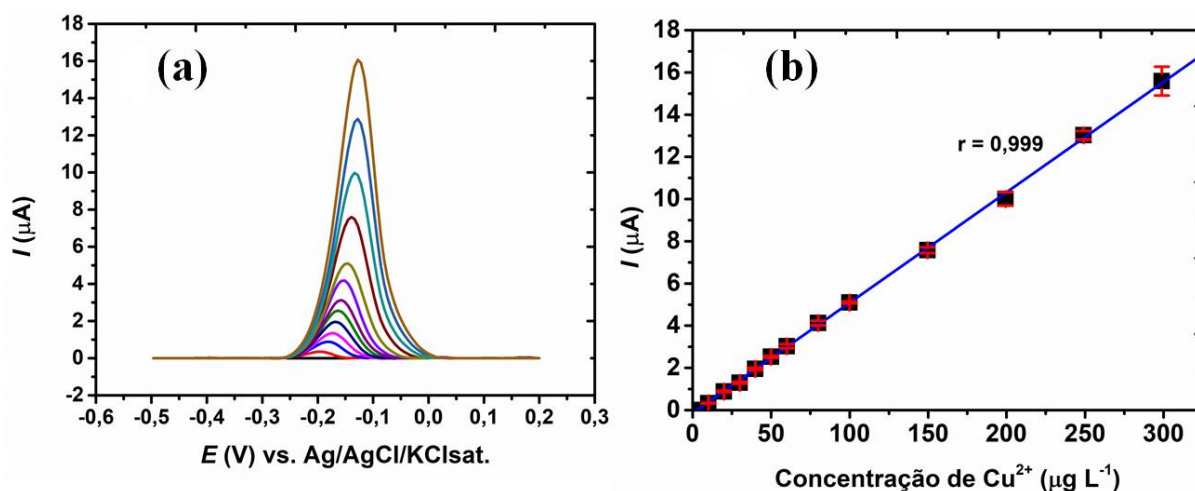
Parâmetros	Faixa estudada	Valor selecionada
Potencial de Deposição (V)	-0,4 a -0,6	-0,5
Tempo de deposição (s)	60 a 300	180
Velocidade de agitação (rpm)	500 a 2500	1500
Potencial de condicionamento (V)	+0,4 a +0,7	+0,6
Tempo de condicionamento (s)	15 a 60	30
Tempo de equilíbrio (s)	15 a 30	15
Incremento de potencial (mV)	1 a 10	6
Amplitude de pulso (mV)	10 a 100	60
Frequência (Hz)	10 a 100	30

Fonte: Próprio Autor.

4.7.13 Características Analíticas da determinação do cobre

A faixa linear (FL) obtida do Cu^{2+} sob condições selecionadas do SWASV e do eletrólito suporte esteve entre 10 a 300 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($R^2=0,999$), conforme a figura 24. O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) foram estimado de acordo as recomendações da IUPAC ($3\cdot\delta/S$ e $10\cdot\delta/S$, respetivamente, no qual δ representa o desvio padrão do branco da amostra e S é a inclinação da curva analítica) e usando 180 s do tempo de deposição (0,097 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 0,323 $\mu\text{g L}^{-1}$, respetivamente). Valores de LD e de LQ foram também estimadas considerando a diluição da amostra de 3,3 vezes (v/v).

Figura 24 - (a) Voltamogramas de redissolução anódica¹⁵ para 30:70% v/v etanol:água contendo 0,1 mol L⁻¹ HCl depois das adições de soluções padrão de cobre. (b) Curva analítica respectiva para o cobre (Cu²⁺) numa faixa de 10 – 300 µg L⁻¹.



Fonte: Próprio Autor.

O estudo da repetibilidade para a determinação do cobre por SWASV foi realizado sob condições otimizadas em três níveis de concentração (20 µg L⁻¹, 80 µg L⁻¹ e 200 µg L⁻¹) tendo sido menor que 7,8%. A precisão intermediária do método proposto, como também da ativação eletroquímica do eletrodo, foi avaliada por estudos de inter – dia (n=3), Intra – dia (n=3), Inter-eletrodo (n=2) e Inter-ativação (n=2).

É importante mencionar que a inter – ativação foi realizada depois do procedimento de polimento manual do eletrodo impresso em 3D e ativação eletroquímica. Este experimento específico foi realizado duas vezes consecutivas (n=2) e valores de desvio padrão relativo (RSD) foram obtidos. A precisão intermediária da superfície do eletrodo 3D foi avaliada por experimentos em diferentes dias em que o mesmo eletrodo era novamente manualmente polido seguido da ativação química/eletroquímica por três dias consecutivos (n=3) obtendo o valor de RSD de 2,7%.

Os valores baixos de RSD mostram que o método proposto apresenta boa estabilidade usando um único eletrodo depois de sucessivos tratamentos eletroquímicos por NaOH ou mesmo depois da troca de eletrodos, o que dá grande confiabilidade do método proposto usando o eletrodo impresso em 3D (baixo custo e descartável). Adicionalmente, estes resultados

¹⁵ Condições SWASV: tempo de deposição 180 s; potencial deposição -0,5 V, velocidade de agitação 1500 rpm; potencial de step 6 mV; amplitude de *pulso* 60 mV; frequência 40 Hz, potencial de condicionamento +0,6 V; tempo de condicionamento 30 s;

mostram a importância de aplicar um potencial de condicionamento antes das medições para evitar o efeito de memorização para medições seguintes contribuindo para a precisão intermediária das medidas. A tabela 4 resume as características analíticas do método proposto sob condições otimizadas.

Tabela 4 - Características analíticas para o método de determinação de Cu^{2+} usando a eletrodos de impressão 3D.

Parâmetro Analítico	Valor (Cu^{2+})
Sensibilidade ($\mu\text{A } \mu\text{g}^{-1} \text{ L}$)	0,0523
Limite de detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,097
Limite de quantificação ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,323
Faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	10 a 300
R^2	0,999
Repetibilidade (n=10 para 20 $\mu\text{g L}^{-1}$)	7,8 %
Repetibilidade (n=10 para 80 $\mu\text{g L}^{-1}$)	2,0 %
Repetibilidade (n=10 para 200 $\mu\text{g L}^{-1}$)	1,8 %
Intra-dia (n = 3)	4,6 %
Inter-eletrodo (n = 2)	5,0%
Inter-ativação (n = 2)	6,4%

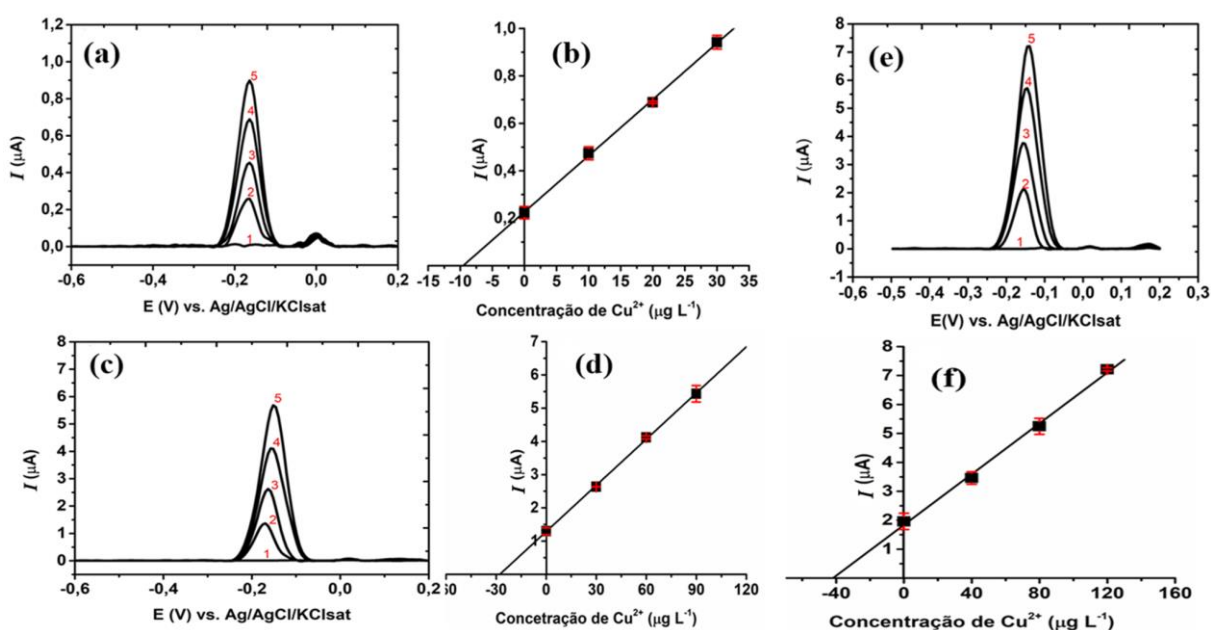
Fonte: Próprio autor (2019).

4.7.14 Aplicação do eletrodo CB/PLA de impressão 3D na determinação elementar do Cu^{2+} em etanol combustível por SWASV

O método proposto foi aplicado para determinar o cobre em amostras usando eletrodo planar CB/PLA impressos em 3D tratados quimicamente ou eletroquimicamente. A preparação das amostras consistiu na diluição direta do etanol combustível no eletrólito suporte. Amostras solubilizadas eram incolores e livres de impurezas. As análises mostraram que a concentração do cobre na amostra estava abaixo do LD do método proposto, mesmo depois de aumentar o tempo de deposição para 240 s ($\text{LD} = 0,07 \mu\text{g L}^{-1}$). Assim, a exatidão do método foi avaliada por teste de adição e recuperação usando amostras fortificadas em três níveis de concentração conhecidos de Cu^{2+} : 10 $\mu\text{g L}^{-1}$, 30 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 40 $\mu\text{g L}^{-1}$. A escolha dos níveis de concentrações das amostras fortificadas foi baseada no limite máximo permitido pelos padrões estabelecidas pela legislação brasileira (70 $\mu\text{g kg}^{-1}$), e norma americana e europeia (100 $\mu\text{g kg}^{-1}$).

A seguir (Fig. 25) são mostradas as respostas do SWASV e respectivas curvas de calibração obtidas na determinação de Cu^{2+} em amostras de etanol combustível diluídas 3,33 vezes em 30:70% etanol:água contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$. A primeira varredura da amostra de etanol combustível, diluída 3,33 vezes no eletrólito mostra que não houve nenhuma resposta para o Cu^{2+} , a segunda varredura para a amostra de etanol combustível fortificada; terceiro a quinta varredura depois da adição de soluções padrão de cobre (Cu^{2+}). (b), (d) e (f) respectivas curvas de adição de padrão com coeficientes de determinação de $R^2 = 0,998$; $R^2 = 0,999$ e $R^2 = 0,998$, respectivamente. A quantificação do cobre foi realizada pelo método de adição de padrão.

Figura 25 - (a), (b) e (c) Registros de SWASV¹⁶ para a determinação de cobre em amostras de combustível fortificadas com padrões de referência para resultar nas seguintes concentrações na célula: (d) $10 \mu\text{g L}^{-1}$, (e) $30 \mu\text{g L}^{-1}$ e (f) $40 \mu\text{g L}^{-1}$, (b), (d) e (f) respectivas curvas analíticas.



Fonte: Próprio Autor.

A tabela 5 mostra os valores das recuperações de cobre obtidos na análise direta do etanol combustível por SWASV usando o eletrodo CB/PLA de impressão 3D tratado. O método desenvolvido provou ser preciso e exato para a determinação do Cu^{2+} em todas as amostras

¹⁶ Condições SWASV: tempo de deposição 180 s; potencial deposição $-0,5 \text{ V}$, velocidade de agitação 1500 rpm; potencial de step 6 mV; amplitude de *pulso* 60 mV; frequência 40 Hz, potencial de condicionamento $+0,6 \text{ V}$; tempo de condicionamento 30 s;

analisadas. De acordo com a mesma tabela, valores aceitáveis de recuperação foram obtidos (95 – 103%).

Tabela 5 - Valores das recuperações para análise de duas amostras de etanol combustível fortificadas com quantidades conhecidas de Cu^{2+} em três níveis.

Amostras	Encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cu^{2+} fortificado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperado (%)
A	< LD	10	$9,7 \pm 1$	97
	< LD	30	$28,6 \pm 4$	95
	< LD	40	$41,0 \pm 1$	103
B	< LD	10	$9,9 \pm 5$	99
	< LD	30	$31,1 \pm 3$	103
	< LD	40	40,0	100

Fonte: Próprio Autor.

Da figura 25, respostas do SWASV e a tabela 5, valores de recuperação, para as amostras avaliadas, o método proposto não mostrou significativa interferência proveniente da matriz do etanol combustível sob condições otimizadas. O pico de redissolução foi observado a $-0,18$ V, semelhante ao sinal obtido em meio aquoso ($-0,12$ V vs. $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{sat.}}$) usando eletrodo de grafeno dopado e ácido polilático (G/PLA) também produzido usando a impressora FDM (CARDOSO et al., 2019a). Comparando com outros trabalhos, o pico de redissolução do Cu^{2+} em amostras de etanol combustível foi observado em $-0,12$ V (vs. $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{sat.}}$) usando eletrodo de filme de mercúrio (ZHAI et al., 2018) e em $-0,12$ V (vs. $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{sat.}}$) usando o eletrodo de diamante/grafite nano plaquetário (TAKEUCHI et al., 2007).

4.7.15 Comparação com outros sensores eletroquímicos aplicados para determinação de cobre em etanol combustível

A tabela 6 apresenta a comparação das características analíticas do eletrodo planar impresso em 3D CB/PLA com outros eletrodos reportados na literatura científica usando a análise de redissolução eletroanalítica para a determinação de Cu^{2+} em etanol combustível. O eletrodo planar proposto aqui no presente trabalho, na determinação de Cu^{2+} em etanol combustível apresentou baixo LD do que muitos estudos usando diferentes eletrodos em técnicas e técnicas eletroquímicas reportadas em literatura. Outra vantagem a ser mencionada é o tempo de deposição aplicado nestes trabalhos ser bastante longo que 180 s. Isto é importante porque permite

análises rápidas e, portanto, mais amostras podem ser analisadas ao longo do curso do dia de trabalho. É também importante salientar que somente a etapa de preparação do eletrodo de impressão tridimensional CB/PLA antes do início das medições foi realizada por uma etapa rápida de ativação eletroquímica. Por outro lado, alguns eletrodos usados em trabalhos anteriores foram preparados seguindo laboriosas e etapas que consomem muito tempo, como a síntese de compósitos (CESARINO; MARINO; CAVALHEIRO, 2010; NETO et al., 2016; TAKEUCHI et al., 2007) ou modificações de superfícies (DE OLIVEIRA et al., 2004; TORMIN et al., 2014). Adicionalmente, o uso de eletrodos modificados de filme de mercúrio, apesar de suas excelentes propriedades em análises eletroquímicas de Metais, caiu em desuso devido a sua toxicidade aos analistas e ao ambiente (ARIÑO et al., 2017).

Tabela 6 - Comparação entre o método proposto e outros métodos eletroanalíticos relatados na literatura científica para determinação de Cu^{2+} em ethanol combustível.

Eletrodo¹⁷	Técnica¹⁸	t_d (s)	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	REF.
CB-PLA	SWAV	180	0,097	10 a 300	Este trabalho
MF-GCE	DPASV	600	1,359	0,5 a 3,2	(DE OLIVEIRA et al., 2004)
Disco de ouro	SWAV	900	0,148	20 a 430	(MUNOZ; ANGNES, 2004)
Microeletrodo de Ouro	LSASV	300	1,728	3,2 a 63,5	(TAKEUCHI et al., 2009)
BTPSA	DPASV	1200	3,064	6,4 a 76,2	(CESARINO; MARINO; CAVALHEIRO, 2010)
MF-GCE	SWAV	90	0,742	12,5 a 200	(TORMIN et al., 2014)
SPGE	SWAV	240	1,237	5 a 300	(ALMEIDA; RICHTER; MUNOZ, 2014b)

Fonte: Próprio Autor.

¹⁷ **MF-GCE**: do inglês, *mercury film on glassy carbon electrode*; ; **BTPSA**: do inglês, *graphite-polyurethane composite electrode modified with 2-benzothiazolethiol organofunctionalized silica*; **SPGE**: do inglês, *screen-printed gold electrode* **GPU/NiSBA-15**: do inglês, *graphite-polyurethane composite electrode modified with the mesoporous silica with hexagonal array of pores called Santa Barbara Amorphous type material (SBA-15) containing nickel*.

¹⁸ **DPASV**: do inglês, *differential pulse anodic-stripping voltammetry*; **SWASV**: do inglês, *square-wave anodic-stripping voltammetry*; **LSASV**: do inglês, *linear sweep anodic-stripping voltammetric*.

4.8 Conclusão

O eletrodo de trabalho obtido pela impressora 3D foi empregado com sucesso em SWASV na determinação de traços de concentração de Cu^{2+} em etanol combustível. O estudo mostrou que o eletrodo planar impresso em 3D, CB/PLA, exibe boa condutividade com uma boa corrente de fundo depois do tratamento químico/eletroquímico da superfície e foi aplicado com sucesso para análise do combustível etanol combustível. Valores de recuperações entre 95 e 103% foram obtidos na determinação do Cu^{2+} . Respostas lineares foram obtidas na faixa entre 10 e 300 $\mu\text{g L}^{-1}$. Foi obtida uma larga faixa linear, alta precisão ($\text{RSD} \leq 7,8\%$ e baixo valor de LD (0,097 $\mu\text{g L}^{-1}$). Este método eletroquímico é uma grande promessa para rastreamento no local (*in loco*) de metais em amostras de etanol combustível, não necessitando de tratamentos adicionais da amostra, para além de permitir a miniaturização do sistema de análise. O sucesso da aplicação dos eletrodos de impressão em 3D CB/PLA para análise de etanol combustível mostra grande promessa da tecnologia de impressão em 3D, permitindo a fabricação destes sensores eletroquímicos em grande escala para análises usando instrumentação portátil, objetivando o controle de qualidade dos biocombustíveis automotivos nos postos de abastecimento de combustíveis.

5 MÉTODO ELETROANALÍTICO - DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE COBRE E CHUMBO EM ETANOL COMBUSTÍVEL

5.1 Materiais e métodos

Na determinação simultânea de Cu^{2+} e Pb^{2+} as amostras de etanol combustível foram diluídas 3,3 vezes (30:70 etanol:água) no eletrólito suporte de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl. As análises foram feitas pelo método de adição de padrão usando o SWASV com parâmetros otimizados. Para avaliar possíveis efeitos de matrizes foram feitos estudos de adição e recuperação para concentrações de cobre (20, 40 and $80 \mu\text{g L}^{-1}$) e de chumbo (10, 20 and $40 \mu\text{g L}^{-1}$) adicionadas ao etanol combustível antes da análise.

A determinação simultânea foi realizada em uma célula eletroquímica de vidro (Becker de 10 mL) usando eletrodo de trabalho de impressão 3D de caneta, designado, eletrodo cilíndrico, com o template construído pela impressora 3D de mesa e filamentos condutivos CB/PLA depositados pela caneta 3D, adquiridas na GTMAX3D Ltda (Americana-SP, Brasil). O eletrólito suporte foi de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em 30:70% v/v etanol: água. Os parâmetros de onda quadrada foram otimizados multivariadamente pelo planejamento fatorial fracionário (2^{5-1}), nos seguinte intervalos: potencial de deposição de -0,9 V até -0,3 V, potencial de amplitude de pulso de 10 mV até 60 mV, frequência de 10 Hz até 50,0Hz e incremento de potencial de 2,0 mV até 6 mV. O planejamento Box-Behnken usado para refinamento com três variáveis consideradas importantes em três níveis foi realizado. Estudos de adição e recuperação foram feitos para avaliar possíveis efeitos de matrizes em concentrações finais de 10 e $20 \mu\text{g L}^{-1}$, 20 e $40 \mu\text{g L}^{-1}$ e 40 e $80 \mu\text{g L}^{-1}$ de chumbo e cobre, respectivamente em uma célula de 10 mL. A seletividade do procedimento para o sensor CB/PLA foi avaliada em meio aquoso na presença de Fe^{3+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Hg^{2+} em três níveis de concentrações 25, 50 $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de espécies interferentes, mantendo $25 \mu\text{g L}^{-1}$ de cobre e chumbo. Finalmente foi feito o estudo comparativo com outros sensores usados para determinar mesmos analitos em etanol combustível, disponíveis na literatura científica.

5.2 Otimização multivariada dos parâmetros da Voltametria de Redissolução Anódica de Onda Quadrada (SWASV) para a determinação simultânea do cobre e chumbo

O planejamento experimental é uma técnica poderosa usada nos modelos estatísticos que permite a interpretação de resultados, fazendo com que esta ferramenta seja tão atrativa na química analítica e possibilite planificar e levar a cabo, de uma maneira organizada o mínimo necessário de experimentos, poupando tempo, recursos financeiros e gerando poucos resíduos

(MARRETO et al., 2014). Para a determinação simultânea do chumbo e cobre em combustível etanol combustível a voltametria de redissolução anódica de onda quadrada foi empregada com recurso ao eletrodo de trabalho cilíndrico de CB/PLA produzido pela caneta impressora em eletrólito de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl em $30:70 \text{ vv}^{-1}$ etanol:água.

5.2.1 *Planejamento Fracionário para a determinação Simultânea do cobre e chumbo*

Primeiramente, foi aplicado o planejamento fatorial fracionário 2^{5-1} , para avaliar o efeito dos cinco fatores: potencial de deposição (Ed); tempo de deposição (td); potencial de amplitude (Esw); frequência (f) e incremento de potencial (ΔE). Neste evento foi feita a triagem e identificação dos principais fatores (variáveis principais nos experimentos). Portanto, o procedimento levou em consideração 19 experimentos (Tab. 7) com três replicatas no ponto central (Experimento 17, 18 e 19) para estimar o erro. Os experimentos foram realizados aleatoriamente e utilizou-se $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de concentração para cobre e para chumbo simultaneamente durante a triagem. Para avaliar o erro experimental, foram realizadas três repetições no ponto central, totalizando 19 experimentos, codificados de +1 (o valor mais alto) a -1 (valor mais baixo). A matriz de dados e o número de fatores são mostrados na tabela a seguir.

Tabela 7 - Experimentos do planejamento fatorial fracionário (2^{5-1}) e respostas obtidas de $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ of Pb^{2+} mais $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ of Cu^{2+} (em única solução) para a determinação simultânea.

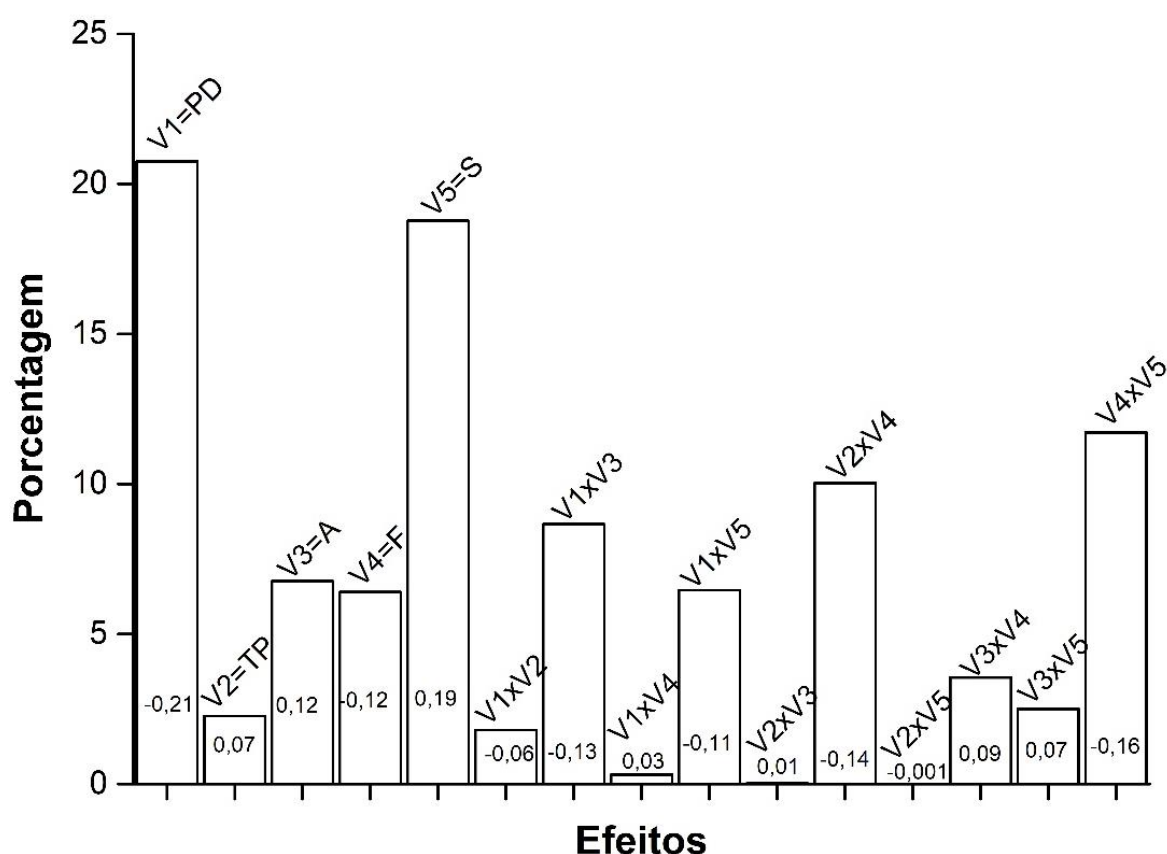
Solução de Chumbo e Cobre (Pb^{2+} e Cu^{2+})						Intensidade (μA)	
Experi- mentos	Ed (V)	td (s)	Esw (mV)	f (Hz)	ΔE (mV)	Pb^{2+}	Cu^{2+}
1	(-1) -0,70	(-1) 60	(-1) 20	(-1) 10	(+1) 6	0,719	0,0552
2	(+1) -0,30	(-1) 60	(-1) 20	(-1) 10	(-1) 2	0,0564	0,00402
3	(-1) -0,70	(+1) 300	(-1) 20	(-1) 10	(-1) 2	0,270	0,0583
4	(+1) -0,30	(+1) 300	(-1) 20	(-1) 10	(+1) 6	0,497	0,0756
5	(-1) -0,70	(-1) 60	(+1) 60	(-1) 10	(-1) 2	0,524	0,00122
6	(+1) -0,30	(-1) 60	(+1) 60	(-1) 10	(+1) 6	0,975	0,00847
7	(-1) -0,70	(+1) 300	(+1) 60	(-1) 10	(+1) 6	3,48	0,0699
8	(+1) -0,30	(+1) 300	(+1) 60	(-1) 10	(-1) 2	0,265	0,000636
9	(-1) -0,70	(-1) 60	(-1) 20	(+1) 50	(-1) 2	0,361	0,0008,91
10	(+1) -0,30	(-1) 60	(-1) 20	(+1) 50	(+1) 6	0,0150	0,00429
11	(-1) -0,70	(+1) 300	(-1) 20	(+1) 50	(+1) 6	0,174	0,0138
Solução de Chumbo e Cobre (Pb^{2+} e Cu^{2+})						Intensidade (μA)	

Experi- mentos (Cont.)	Ed (V)	td (s)	Esw (mV)	<i>f</i> (Hz)	ΔE (mV)	Pb ²⁺	Cu ²⁺
12	(+1) -0,30	(+1) 300	(-1) 20	(+1) 50	(-1) 2	0,0250	0,000860
13	(-1) -0,70	(-1) 60	(+1) 60	(+1) 50	(+1) 6	0,894	0,0970
14	(+1) -0,30	(-1) 60	(+1) 60	(+1)50	(-1) 2	0,130	0,0541
15	(-1) -0,70	(+1) 300	(+1) 60	(+1)50	(-1) 2	1,26	0,0199
16	(+1) -0,30	(+1) 300	(+1) 60	(+1)50	(+1) 6	0,0203	0,00181
17	(0) -0,50	(0) 180	(0) 40	(0) 30	(0) 4	0,157	0,0107
18	(0) -0,50	(0) 180	(0) 40	(0) 30	(0) 4	0,139	0,0166
19	(0) -0,50	(0) 180	(0) 40	(0) 30	(0) 4	0,115	0,0172

Fonte: Próprio autor.

Portanto, o planejamento fatorial fracionário foi usado de modo a identificar os parâmetros mais importantes na determinação simultânea de Pb²⁺ e Cu²⁺ em etanol combustível. A figura 26 mostra o efeito de cada parâmetro, e é possível observar que o potencial de deposição, Ed, , a frequência (*f*) e a amplitude de pulso (Esw) apresentaram maiores efeitos sobre o sinal de corrente. O incremento de potencial, ΔE, foi registrado como resultado da interação de todas cinco variáveis. As melhores condições foram otimizadas através do planejamento Box-Behnken (BBD), realizado com três variáveis, consideradas significantes nos experimentos de triagem.

Figura 26 - Gráfico de porcentagem de efeitos e suas interações usando o planejamento fatorial fracionário (2^{5-1}) para a determinação simultânea do Pb²⁺ e Cu²⁺ no etanol combustível. O efeito calculado pelas variáveis (V) está apresentado em cada coluna. **Onde:** PD - potencial de deposição (*Ed*); TP – tempo de pré-concentração (tp); A – amplitude (Esw), F – frequência (*f*) e S – incremento de potencial (ΔEs).



Fonte: Próprio Autor.

5.2.2 Planejamento Box-Behnken para a determinação Simultânea do cobre e chumbo

Depois da triagem descrita acima, o planejamento Box-Behnken foi usado para refinação com três variáveis consideradas importantes em três níveis, nomeadamente, o potencial de deposição (-0,9 V, -0,70 V e -0,5 V), potencial de amplitude de pulso (40 mV, 45mV e 50 mV), e a frequência (40 Hz, 45 Hz e 50.0Hz). O BBD foi realizado usando 15 experimentos com três replicatas no ponto central (Tab.8). Estes resultados confirmaram a importância fundamental da otimização de potencial de amplitude de pulso, da frequência e do potencial de *step* de acordo com Osteryoung e Lovric (OSTERYOUNG; OSTERYOUNG, 1985; LOVRIC; KOMORSKY-LOVRIC, 2011).

Para obter resposta simultânea e única para ambos os íons, foi usada a proposta de VERA CANDIOTI et al., 2014 onde a maximização dos resultados foi considerada, isto é, grande intensidade de corrente gerada e a deseabilidade individual (d_i) foi calculada para cada resposta usando a equação matemática 24.

$$d_i = \frac{y-L}{T-L} \quad (24)$$

Onde y corresponde a resposta experimental, L (valor baixo) e T (alvo) o qual corresponde na mais alta intensidade do experimento. Assim, a desejabilidade global, para obter a resposta única foi calculada usando a equação matemática 25.

$$D = \sqrt[m]{d_1 d_2 \dots d_m} \quad (25)$$

Onde m é o número de respostas avaliados simultaneamente.

Tabela 8 - Respostas dos experimentos¹⁹ do planejamento Box-Behnken e resposta obtidas de 50 µg L⁻¹ de Pb²⁺ e 50 µg L⁻¹ de Cu²⁺ para a determinação simultânea

Solução de chumbo e de cobre (Pb ²⁺ - Cu ²⁺)							Corrente (µA)		di(Pb ²⁺)	di(Cu ²⁺)	D ²⁰
Exp.	Cód.	E _d (V)	Cód.	E _{sw} (mV)	Cód.	f(Hz)	chumbo	cobre			
1	-1	-0,9	-1	40	0	45	3,040	0,678	0,839	0,627	0,72568
2	1	-0,5	-1	40	0	45	0,399	0,528	0,903	0,473	0,20667
3	-1	-0,9	1	50	0	45	3,020	0,552	0,834	0,498	0,64404
4	1	-0,5	1	50	0	45	0,452	0,615	0,105	0,563	0,24345
5	-1	-0,9	0	40	-1	50	3,430	0,725	0,950	0,676	0,80127
6	1	-0,5	0	45	-1	40	0,344	0,264	0,074	0,201	0,12248
7	-1	-0,9	0	45	1	50	3,250	0,636	0,899	0,584	0,72462
8	1	-0,5	0	45	1	50	0,308	0,424	0,0645	0,366	0,15360
9	-1	-0,9	-1	40	-1	40	3,510	0,585	0,973	0,532	0,71904
10	1	-0,5	1	50	-1	40	0,080	0,069	1,2E-05	3,0E-05	0,00000
11	-1	-0,9	-1	45	1	40	3,610	1,040	1,00	1,00	1,00076
12	1	-0,5	1	50	1	50	0,289	0,371	0,0591	0,311	0,13562
13	0	-0,7	0	45	0	45	2,33	0,642	0,638	0,590	0,61368
14	0	-0,7	0	45	0	45	2,47	0,688	0,678	0,638	0,65740
15	0	-0,7	0	45	0	45	2,02	0,211	0,550	0,146	0,28347

Fonte: Próprio Autor.

Assim, o modelo matemático foi gerado e avaliado usando Análise de Variância (ANOVA) a 95% de nível de confiança. Portanto, o modelo de regressão apresentou um melhor

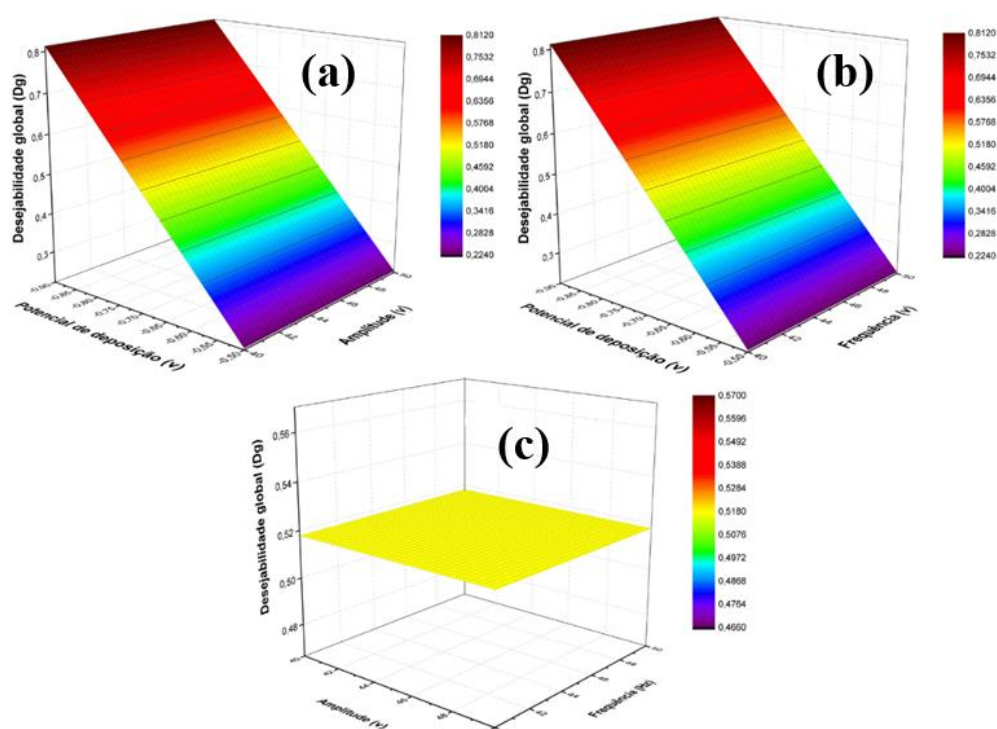
¹⁹ Outras condições: tempo de deposição 100 s; incremento de potencial 4,0 mV; tempo de condicionamento 30 s; potencial de condicionamento +0,6 V;

²⁰ desejabilidade global

ajuste, isto é, não mostrou falta de ajuste sendo que a razão entre a média quadrada da falta de ajuste (MQFA) e média quadrada do erro puro (MQEP) apresentou F -calculado (0,54) baixo do que F -tabelado (16,2). Contudo, o modelo não apresentou significativa regressão, mas este detalhe não afetou a capacidade preditiva do modelo.

Neste estudo, apenas o potencial deposição apresentou maior influência nos experimentos, portanto, outros parâmetros estudados (frequência e potencial de amplitude de pulso) não foram expressivos. Significando que estes parâmetros podem ser usados em qualquer condição testada no domínio experimental, como mostrado através das superfícies de respostas (Fig. 27).

Figura 27 - Metodologia de superfície de resposta em função da desejabilidade global (D) obtido do planejamento Box-Behnken, onde: potencial de deposição versus amplitude (a), potencial de deposição versus frequência (b), e frequência versus amplitude (c) para a determinação simultânea de Pb^{2+} e Cu^{2+} .



Fonte: Próprio Autor.

Os altos valores de intensidade na determinação simultânea do Pb^{2+} e Cu^{2+} foram obtidos usando -0,90 V de potencial de deposição, 45 mV de potencial de amplitude de pulso e 40 Hz de frequência. O modelo gerou um D calculado pela expressão matemática 26. Onde a constante (b0) e o potencial de deposição foram significantes no D .

$$D = 0,52 \pm 0,27 - 0,29 \pm 0,15E_d - 0,06 \pm 0,18 E_{sw} + 0,17f \quad (26)$$

A etapa de limpeza é muito importante por restabelecer a linha base do eletrodo para a nova medição. Assim, o potencial (+0,4 a +0,7 V) e o tempo (15 a 60 s) de condicionamento foram avaliados durante a determinação do cobre e foram também usados na determinação simultânea, tendo dado bons resultados. Quando foi usado +0,6 V de potencial de condicionamento e 30 s de tempo de condicionamento, foi obtido um total de retorno à linha base do eletrodo entre as medições. Por conseguinte, estes dois valores foram escolhidos para medições posteriores. A Tabela 9 resume os parâmetros otimizados das faixas estudadas.

Tabela 9 - Resumo da otimização dos parâmetros da SWASV para a determinação simultânea do chumbo e cobre para o eletrodo de trabalho cilíndrico de impressão a caneta 3D, CB/PLA.

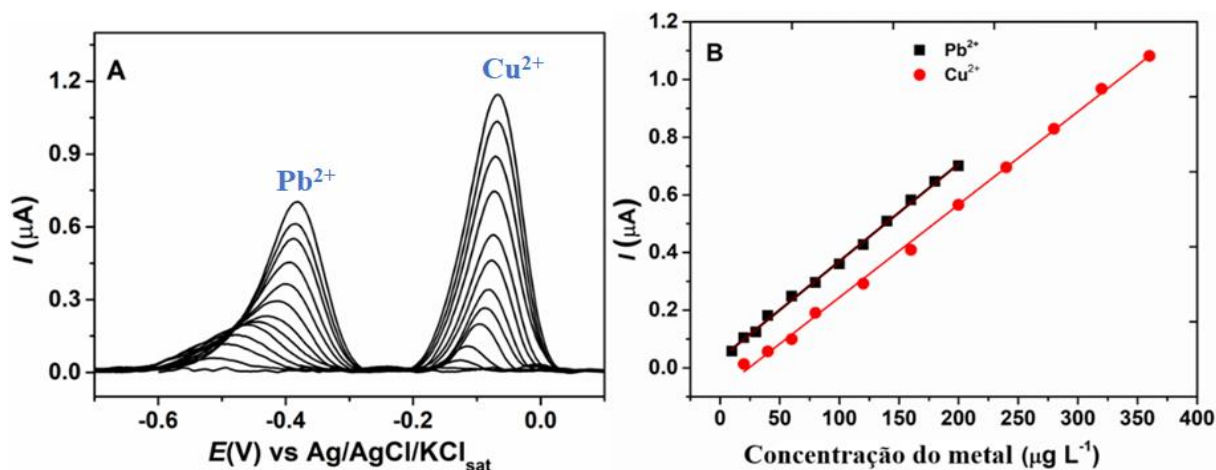
Parâmetros	Faixa estudada	Valor selecionado
Potencial de Deposição (V)	-0,9 à -0,3	-0,9
Tempo de Deposição (s)	60 - 300	100
Amplitude de pulso (mV)	20 - 60	45
Frequência (Hz)	10 - 50	40
Potencial de Step (mV)	2 - 6	4
Potencial de condicionamento (V)	+0,4 à +0,7	+0,6
Tempo de condicionamento (s)	15 - 60	30
Velocidade de Agitação (rpm)	250 - 2500	1500

Fonte: Próprio Autor.

5.2.3 Características analíticas na determinação simultânea do cobre e chumbo

A figura 28 mostra os voltamogramas de redissolução anódica simultânea (SWASV) do Pb^{2+} e Cu^{2+} e respectivas curvas de adição de padrão, obtidas em uma faixa de trabalho entre 10 - 200 $\mu g L^{-1}$ ($R^2 = 0,991$) para o Pb^{2+} e de 20 - 400 $\mu g L^{-1}$ ($R^2 = 0,995$) para Cu^{2+} sob condições otimizadas, em meio de 30:70% v/v etanol:água contendo 0,1 mol L^{-1} HCl após adição de respectivas soluções padrão.

Figura 28 - (a) Correção da linha de base de registros SWASV²¹ de Pb²⁺ (10 a 200 µg L⁻¹) e Cu²⁺ (20 - 400 µg L⁻¹) (b) com respectivas curvas analíticas obtidas simultaneamente sob condições otimizadas.



Fonte: Próprio Autor.

5.2.4 Aplicação do eletrodo de trabalho cilíndrico CB/PLA de impressão 3D na Determinação simultânea do Cu²⁺ e Pb²⁺ em etanol combustível por SWASV

Sob os parâmetros apresentados na tabela 9 (valores otimizados), o comportamento linear entre a corrente de redissolução do pico e a concentração foi observada nas faixas de 10 µg L⁻¹ a 200 µg L⁻¹ ($R^2 = 0,991$) e de 20 µg L⁻¹ a 400 µg L⁻¹ ($R^2 = 0,995$), para chumbo e cobre, respectivamente. A relação entre o pico de redissolução (I_p , µA) e a concentração do metal ($[M^{2+}]$, µg L⁻¹) pôde ser descrita pelas equações (27) e (28):

$$I_p = 0,0344 + 0,0054[Pb^{2+}] \quad (27)$$

$$I_p = -0,0439 + 0,0047[Cu^{2+}] \quad (28)$$

Usando 100 s de tempo de deposição, o limite de detecção (LD) de 1,02 µg L⁻¹ e 1,71 µg L⁻¹ (99,7% de nível de confiança) para o chumbo e cobre respectivamente, onde, o LD foi estimado de acordo com as recomendações da IUPAC como, $LD = 3\delta/S$, no qual δ e S foram o desvio padrão para 10 medições consecutivos do ruído da linha de base e a inclinação da curva analítica, respectivamente. O estudo da repetibilidade (tabela 11) foi conduzido em três níveis diferentes de concentração para o chumbo (10 µg L⁻¹, 20 µg L⁻¹ e 40 µg L⁻¹) e cobre (20

²¹ Condições SWASV: eletrólito suporte: 0,1 mol L⁻¹ HCl na solução hidroetanólica 30% v v⁻¹ etanol:água potencial de deposição (Ed) -0,9 V; frequência (f) 40 Hz; Tempo de deposição (td) 100 s; potencial de amplitude de pulso (Esw) 45 V; Potencial de step 4,0 mV; potencial de condicionamento (Econd.) +0,6V; Tempo de condicionamento (tcond.) 30 s.

$\mu\text{g L}^{-1}$, $40 \mu\text{g L}^{-1}$ e $80 \mu\text{g L}^{-1}$). Resultados satisfatórios foram obtidos, com valores de desvio relativo padrão (RSD) do inglês, *Relative Standard Deviation*, inferiores a 4,5% para ambos os metais.

A precisão intermediária do método proposto foi avaliada como medidas de Inter-dia (n=3) e Inter-eletrodo (n=2). Valores de Inter-dia com uma variação inferior a 2,2% e 2,8% para o chumbo e cobre, respectivamente calculados por valores RSD das inclinações das curvas analíticas construídas em três dias diferentes. A variação Inter-eletrodo foi estimada como 1,1% para o chumbo e 2,5% para o cobre, mostrando que o método proposto apresenta boa estabilidade em um meio não aquoso. O procedimento proposto usando o eletrodo cilíndrico impresso em caneta 3D, CB/PLA, como eletrodo de trabalho, mostrou excelentes características (larga faixa linear e baixo limite de detecção) para a determinação simultânea de chumbo e cobre em amostras reais, permitindo a monitoria no local destes metais em baixas concentrações. A Tabela 10 faz o resumo das características analíticas do procedimento proposto sob condições otimizadas.

Tabela 10 - Características analíticas do procedimento proposto para a determinação simultânea de chumbo e cobre em amostras de etanol combustível, usando o eletrodo impresso em 3D, CB/PLA por voltametria de redissolução anódica de onda quadrada (SWASV).

Parâmetros Analíticos	Metal	
	Pb ²⁺	Cu ²⁺
Sensibilidade ($\mu\text{A } \mu\text{g L}^{-1}$)	0,0054±0,00001	0,0047 ±0,0001
LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1,02	1,71
LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	3,40	5,71
Faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	10-200	20-400
R ²	0,991	0,995
Repetibilidade (n = 10 para $10 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb ²⁺ e $20 \mu\text{g L}^{-1}$, Cu ²⁺)	3,3%	4,5%
Repetibilidade (n = 10 para $20 \mu\text{g L}^{-1}$, Pb ²⁺ e $40 \mu\text{g L}^{-1}$, Cu ²⁺)	1,3%	3,1%
Repetibilidade (n = 10 para $40 \mu\text{g L}^{-1}$, Pb ²⁺ e $80 \mu\text{g L}^{-1}$, Cu ²⁺)	2,7%	2,5%
Inter-dia (n=3)	2,2%	2,8%
Inter-eletrodo (n=2)	1,1%	2,5%

Fonte: Próprio Autor.

Depois de obter as características analíticas, do método proposto, utilizando o eletrodo impresso em 3D, CB/PLA, foi aplicado para determinação do chumbo e do cobre em duas

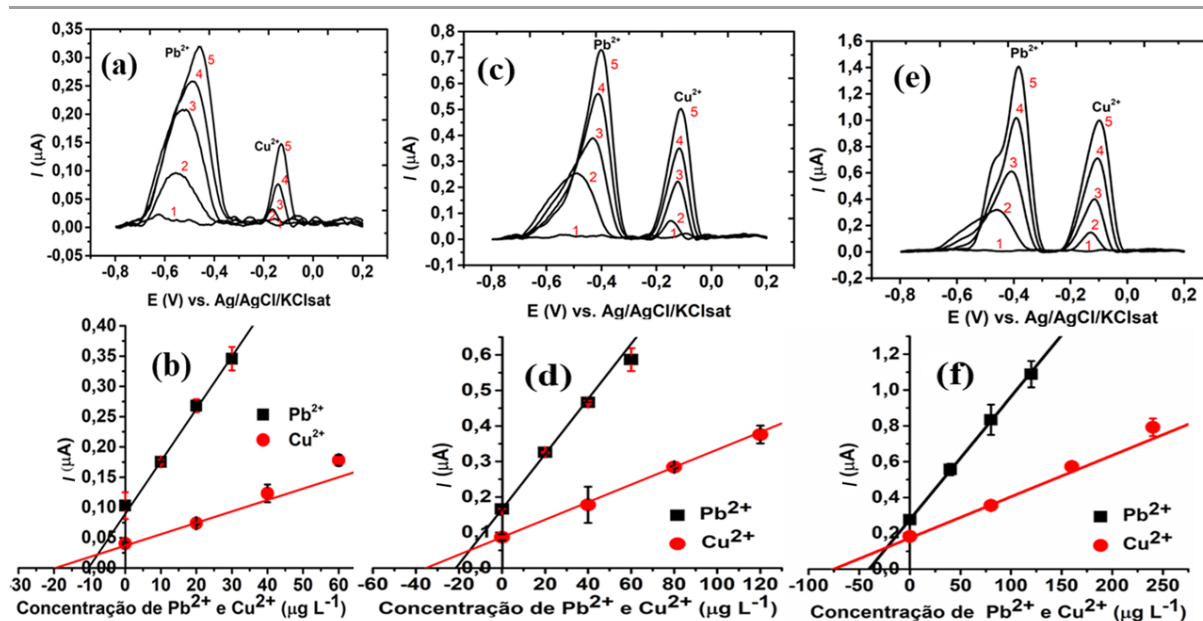
amostras reais de etanol combustível. As amostras foram diluídas 3,33 vezes no eletrólito suporte. Usando o procedimento proposto, sob condições otimizadas, o sinal de redissolução não foi alcançado em todas as amostras porque a concentração encontrada estava abaixo do limite de detecção. Assim, as amostras foram fortificadas por baixas concentrações de chumbo e de cobre baseado em trabalhos anteriores (ALMEIDA; RICHTER; MUNOZ, 2014c; MUNOZ; ANGNES, 2004; SQUISSATO et al., 2018b; TAKEUCHI et al., 2007) e a quantificação de ambos os metais foi realizada pelo método de adição padrão. Curvas de adição padrão mostram boa linearidade ($R^2 > 0.988$).

5.2.5 *Recuperações nas determinações simultâneas de metais*

Valores satisfatórios de recuperação entre 82% e 107% foram adquiridos (Fig. 29), mostrando uma exatidão aceitável e sem problemas de interferência da matriz do etanol combustível sob as condições otimizadas, apesar das baixas concentrações de metais adotadas nestes experimentos. A tabela 11 resume os valores de recuperação para a análise pelo procedimento SWASV desenvolvido de ambas as amostras fortificadas em três níveis de concentrações para o chumbo ($10 \mu\text{g L}^{-1}$, $20 \mu\text{g L}^{-1}$ e $40 \mu\text{g L}^{-1}$) e cobre ($20 \mu\text{g L}^{-1}$, $40 \mu\text{g L}^{-1}$ e $80 \mu\text{g L}^{-1}$). Os resultados são exibidos como médias de três quantificações independentes para cada uma das amostras, com um nível de confiança de 95%.

Figura 29 - **(a)**, **(c)** e **(e)** Registros de SWASV ²²com linha de base corrigida para a determinação do chumbo e cobre em amostras de etanol combustível fortificadas pela solução padrão resultando na célula de 10 mL em concentrações finais de 10 e 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ **(a)**, 20 e 40 $\mu\text{g L}^{-1}$ **(b)**, e 40 e 80 $\mu\text{g L}^{-1}$ **(c)** para chumbo e cobre, respectivamente e **(d)**, **(e)** e **(f)** respectivas curvas de adição padrão.

²² A primeira varredura mostra a amostra de etanol combustível diluída (3,33 vezes no eletrólito de fundo); a segunda varredura: amostra fortificada; terceira varredura: adição na mesma concentração fortificada; quarta varredura: adição de duas vezes a concentração fortificada; a quinta varredura: adição de três vezes a concentração fortificada. Condições ótimas do SWASV estão apresentadas na Tabela 10.



Fonte: Próprio Autor.

Tabela 11 - Valores de recuperação para a análise de amostras de etanol combustível fortificadas por conhecidas quantidades de chumbo e cobre.

Amostra 1	Encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Fortificado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperado (%)	R ²
Chumbo (Pb^{2+})	< LD	10,0	9,8 ± 0,3	98,4 ± 3,0	0,981
	< LD	20,0	21,4 ± 0,5	107,0 ± 2,5	0,998
	< LD	40,0	40,3 ± 2,0	100,9 ± 5,0	0,999
Cobre (Cu^{2+})	< LD	20,0	17,2 ± 2,0	86,0 ± 10,0	0,992
	< LD	40,0	35,9 ± 1,0	89,8 ± 2,5	0,998
	< LD	80,0	75,4 ± 4,0	94,3 ± 5,0	0,998
Amostra 2					
Chumbo (Pb^{2+})	< LD	10,0	8,3 ± 0,7	82,6 ± 7,0	0,998
	< LD	20,0	17,0 ± 0,4	85,0 ± 2,0	0,999
	< LD	40,0	43,0 ± 1,0	106,0 ± 1,5	0,998
Cobre (Cu^{2+})	< LD	20,0	20,1 ± 0,3	100,5 ± 1,5	0,983
	< LD	40,0	39,0 ± 1,0	97,6 ± 2,5	0,999
	< LD	80,0	80,2 ± 3,0	100,2 ± 3,8	0,998

Fonte: Próprio Autor.

5.2.6 Interferências na determinação simultânea de metais

A seletividade do método proposto para o sensor CB/PLA foi avaliada em meio aquoso na presença de Fe^{3+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Hg^{2+} em três níveis de concentrações 25, 50 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ das espécies interferentes, mantendo 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cobre e chumbo (Tab. 12). O registro do SWASV para estes experimentos está apresentado na figura 30. Todas essas espécies metálicas não mostraram respostas voltamétricas na região do potencial no qual os picos de redissolução do cobre e chumbo ocorrem. Na presença do Hg^{2+} os picos de redissolução do cobre e chumbo aumentaram devido a formação do filme de mercúrio que é conhecido por melhorar a detecção de metais traços. Portanto, o uso do mercúrio para gerar eletrodos modificados ou mesmo outras modificações não são propostos neste trabalho para mostrar a viabilidade do CB/PLA na determinação simultânea de cobre e chumbo sem adição de modificações químicas na superfície do eletrodo.

Tabela 12 - Variação da intensidade da corrente da resposta voltamétrica da figura 30 de cobre e chumbo na presença de espécies metálicas interferentes em concentrações de 25, 50 e 100 $\mu\text{g L}^{-1}$. Valores positivos indicam aumento do sinal e valores negativos indicam uma diminuição.

Interferentes	Pb^{2+} (%)			Cu^{2+} (%)		
	25 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	50 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	100 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	25 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	50 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	100 ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Fe^{3+}	+ 4 ± 2	- 3 ± 2	- 5 ± 1	- 2 ± 1	- 5 ± 1	- 5 ± 3
Cd^{2+}	+ 1 ± 2	- 2 ± 1	- 5 ± 3	- 5 ± 1	+ 5 ± 2	- 2 ± 1
Zn^{2+}	+ 3 ± 1	- 2 ± 1	+ 2 ± 2	+ 5 ± 3	+ 2 ± 2	+ 6 ± 2
Hg^{2+}	+ 16 ± 4	+ 43 ± 7	+ 57 ± 5	+ 152 ± 9	+ 238 ± 10	+ 487 ± 5

Fonte: Próprio Autor.

5.2.7 Comparação com outros sensores reportados em literatura

O procedimento desenvolvido foi comparado de acordo com a determinação de chumbo e cobre em etanol combustível com outras determinações anteriormente havidas e disponíveis em literatura. Os parâmetros avaliados (tipo de eletrodo de trabalho, tempo de deposição e limite de detecção) estão mostrados na tabela 13. Como pode ser observado, o método proposto, quando comparado com trabalhos previamente publicados mostra-se equivalente ou com melhor desempenho em termos de limite de detecção. Estes parâmetros são fortemente dependentes do tempo de deposição aplicado nas medições, assim, da tabela 13, observa-se que poucos estudos (mesmo usando elevado tempo de deposição) tem baixos limites de detecção

comparados com o desenvolvido neste método. NASCIMENTO et al., (2014) e TORMIN et al., (2014) usando curto tempo de pré-concentração (30 s e 90 s, respectivamente) obtiveram baixos valores de LD para ambos metais, contudo, o primeiro usou o eletrodo gotejante de mercúrio e o segundo usou eletrodo de filme de vidro de mercúrio, *glassy carbon-mercury-film*, os quais não são eletrodos amigos do ambiente, de baixo custo e descartáveis. Ainda mais, é possível também notar que vários trabalhos empregaram eletrodos comerciais que tem um custo relativamente alto quando comparado com o eletrodo cilíndrico de impressão 3D usado neste trabalho, outros são eletrodos preparados seguindo laboriosas etapas, etapas que consomem muito tempo, como a síntese de compósitos (CESARINO; MARINO; CAVALHEIRO, 2010; NETO et al., 2016; SACIOTO; CERVINI; CAVALHEIRO, 2014) ou modificação da superfície de eletrodos (DE OLIVEIRA et al., 2004; TAKEUCHI et al., 2007; TORMIN et al., 2014). Portanto, o procedimento desenvolvido por este método, usando o eletrodo de impressão em 3D, CB/PLA (descartável e de baixo custo), dispõe de características analíticas satisfatórias para a determinação simultânea de chumbo e cobre em amostras de etanol combustível (meio totalmente não aquoso).

Tabela 13 - Método comparativo: visão geral da literatura para detecção eletroanalítica de chumbo e cobre em etanol combustível por várias técnicas eletroquímicas.

Técnica ²³	Eletrodo ²⁴	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)		td (s)	Faixa Linear	REF.
		Pb ²⁺	Cu ²⁺		($\mu\text{g L}^{-1}$)	
SWASV	CB-PLA	1,02	1,71	100	10 a 400	ESTE TRABALHO
LSV	MFE-GCE	7,87*	1,49*	600	0,5 a 3,2	(DE OLIVEIRA et al., 2004)
DPASV	MFE-GCE	3,00*	1,10*	600	0,5 a 3,2	(DE OLIVEIRA et al., 2004)
SWASV	MFE-GCE	3,32*	0,55*	600	0,5 a 3,2	(DE OLIVEIRA et al., 2004)
SWASV	Bare gold	0,235	0,12	900	20 a 430	(MUNOZ; ANGNES, 2004)
DPASV	SiAt-SPCPE	-	1,97*	1200	3,2 a 63,5	(TAKEUCHI et al., 2007)

²³ **LSV**: do inglês, *Linear Sweep Voltammetry*; **DPASV**: do inglês, *Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry*; **SWASV**: *Square Wave Anodic Stripping Voltammetry*; **DPAdSV**: do inglês, *Differential Pulse Adsorptive Stripping Voltammetry*; **BIA-ASV**: do inglês, *Batch Injection Analysis with Anodic Stripping Voltammetry*;

²⁴ **MFE-GCE**: do inglês, *glassy carbon-mercury-film electrode*; **EIGPU-MO**: do inglês, *screen-printed electrode based on the graphite-polyurethane composite modified with silica organofunctionalized with 2-benzothiazole-2-thiol*; **SPGE**: do inglês, *screen-printed gold electrode*; **HMDE**: do inglês, *hanging Mercury drop electrode*; **GPU/NiSBA-15**: do inglês, *Graphite polyurethane composite electrode containing SBA-15 nanostructured silica in which nickel was incorporated*; **CB-PLA**: do inglês, *3D-printed carbon Black/polylactic acid working electrode*; **BTPSA**: do inglês, *Graphite-polyurethane composite electrode modified with 2-benzothiazolethiol organofunctionalized silica*; **SiAt-SPCPE**: do inglês, *solid paraffin-based carbon paste electrode modified with 2-aminothiazole organofunctionalized silica*;

DPASV	EIGPU-MO	13,5*	1,91*	300	25,4 a 414,4	(SACIOTO; CERVINI; CAVALHEIRO, 2014)
SWASV	SPGE	1,20	1,00	240	5 a 300	(ALMEIDA; RICHTER; MUNOZ, 2014c)
DPAdSV	HMDE	0,19	0,0086	30	0,03 a 6,40	(NASCIMENTO et al., 2014)
BIA-ASV	MFE-GCE	1,00	0,60	90	12,5 a 200	(TORMIN et al., 2014)
DPASV	BTPSA	-	2,48*	1200	6,4 a 76,2	(CESARINO; MARINO; CAVALHEIRO, 2010)
SWASV	GPU/NiSBA-15	-	0,0116*	160	6,4 a 32,0	(NETO et al., 2016)

*Valores convertidos para $\mu\text{g L}^{-1}$ considerando a massa molar de 63,546 e 207,2 g mol^{-1} para cobre e chumbo, respectivamente.

Fonte: Próprio Autor.

5.3 Conclusão

Este trabalho demonstrou que o eletrodo obtido usando a caneta 3B e CB/PLA pode ser usado com sucesso para a determinação simultânea de baixos níveis de cobre e chumbo em amostras de etanol combustível por voltametria de redissolução anódica de onda quadrada, conjugado com as condições otimizadas pelo planejamento multivariado aos fatores da técnica voltamétrica de redissolução anódica de onda quadrada (SWASV) empregando o eletrodo de trabalho cilíndrico de impressão 3D. Portanto, provou ser uma técnica sensível para a determinação simultânea de metais em amostras de etanol combustível. O procedimento proposto é preciso, exato e sensível, confirmado pelo estudo de recuperações e repetibilidade. Ainda mais, o baixo limite de detecção para ambos os metais foi alcançado sob aceitável tempo de pré-concentração do que muitos dos estudos usando diferentes eletrodos em técnicas eletroquímicas reportadas na literatura. O sucesso na aplicação do eletrodo de trabalho impresso por caneta, para análise de etanol combustível, mostra alta promessa no controle de qualidade de combustível automotivo em estações de abastecimento.

6 MÉTODO ELETROANALÍTICO - DETERMINAÇÃO DO ANTIOXIDANTE TBHQ EM BIODIESEL E BIOQUEROSENE

6.1 Introdução

Uma das maiores preocupações associadas aos biocombustíveis consiste em manter os padrões especificados por um longo período. O biodiesel é mais sujeito à oxidação do que o diesel mineral e começa a ficar rançoso em uma semana ou menos, e a degradação completa ocorre após um período de 4 semanas (VARATHARAJAN; PUSHPARANI, 2018). Em geral, o biodiesel se degrada devido a um ou mais combinações dos seguintes motivos: oxidação na presença de oxigênio, oxidação térmica em temperatura elevada, hidrólise na presença de umidade e degradação microbiana devido à presença de bactérias ou fungos (RYU, 2009). Antioxidantes fenólicos são comumente adicionados ao biodiesel industrial com o objetivo de aumentar a sua estabilidade oxidativa, contornando os efeitos negativos de metais, como Cu (II), e dos fenômenos referidos anteriormente e na literatura científica sobre o biodiesel (SQUISSATO et al., 2018a; VARATHARAJAN; PUSHPARANI, 2018). A estabilidade oxidativa é um dos parâmetros mais importantes para a qualidade final do biodiesel e pode ser definida como a capacidade do biodiesel de resistir a mudanças químicas e físicas (DE SIQUEIRA CAVALCANTI et al., 2019; FERNANDES et al., 2019; KUMAR, 2017).

6.2 Antioxidantes em biocombustíveis

O biodiesel e suas misturas com o diesel apresentam baixa estabilidade oxidativa em comparação com o diesel fóssil durante o armazenamento e manuseio (BOTELLA et al., 2014). A análise da estabilidade oxidativa pode indicar se o biodiesel passou por processos de degradação que afetam diretamente a densidade, viscosidade e teor de éster, tornando-o impróprio para comercialização (JOÃO et al., 2020a). Aditivos antioxidantes são utilizados comercialmente, pois atuam neutralizando ou eliminando os radicais livres formados durante a reação de oxidação, criando intermediários mais estáveis e, conseqüentemente, reduzindo o processo oxidativo (SOUSA et al., 2007). Portanto, a determinação de antioxidantes, pode fornecer informações importantes sobre a qualidade do biodiesel, pois a concentração de antioxidantes pode estar relacionada à sua estabilidade à oxidação (TORMIN et al., 2012). Dentre todos os antioxidantes, a terc-butil hidroquinona (TBHQ) é o antioxidante mais utilizado industrialmente devido ao seu menor custo, baixa toxicidade e eficiência adequada (VARATHARAJAN; PUSHPARANI, 2018). O TBHQ é um dos antioxidantes fenólicos sintéticos, frequentemente

usado para prevenir a ranço oxidativo de alimentos, produtos farmacêuticos e outros produtos comerciais (TANG et al., 2016).

6.3 Procedimento experimental

6.3.1 Instrumentação

As medições eletroquímicas foram realizadas com um potenciostato / galvanostato μ -AUTOLAB tipo III (Metrohm Autolab BV, Utrecht, Holanda) conectado a um computador e controlado pelo software NOVA 1.11.0. O tratamento inicial dos voltamogramas de onda quadrada foi realizado com o software NOVA 1.11.0. As medidas eletroquímicas foram realizadas à temperatura ambiente na presença de oxigênio dissolvido a 25 ± 2 °C (temperatura ambiente) em uma célula eletroquímica de três eletrodos (célula de vidro de 10 mL). O eletrodo de trabalho foi um eletrodo impresso em 3D conforme descrito na introdução deste capítulo, um mini Ag|AgCl|KCl_{sat}. (PEDROTTI et al., 1996) e um fio de platina foram empregados como eletrodos de referência e auxiliares, respectivamente. Um processamento de luz UV digital Photon (DLP) foi obtido de ANYCUBIC Co. Ltd. (Shenzhen, China) com resina acrílica curável por UV (UV-LED, $\lambda = 405$ nm, resolução XY de 47 μ m, potência nominal de 40W, Software: ANYCUBIC Photon (Slicer)) usado para imprimir um cilindro personalizado (3,5 cm de comprimento x 3,8 mm de diâmetro). Uma caneta 3D, adquirida da GTMAX3D Ltda (Americana-SP, Brasil), foi usada para imprimir a parte condutiva do eletrodo. O filamento condutor de PLA contendo grafeno (Black Magic®) foi obtido da Enterprise® (Paulina-SP, Brasil). O modelo de design do substrato foi projetado usando o software Blender 2.81a e o arquivo STL foi gerado pela Chitubox™ (Shenzhen, China). Os espectros Raman dos eletrodos foram realizados em um microscópio Confocal LabRAM HR Evolution ($\lambda = 532$ nm, ~ 2 mW) da Horiba. Os espectros de infravermelho de refletância total atenuada (ATR-FTIR) foram registrados usando um espectrômetro Perkins Elmer Frontier. As medidas foram realizadas em placa de cristal de diamante, utilizando 16 varreduras com resolução de 2 cm^{-1} . Imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) foram obtidas usando um Vega 3 LMU TESCAN operado a 20 kV.

6.3.2 Reagentes e soluções

Todos os reagentes foram usados sem purificação adicional (grau analítico) e preparados com água deionizada ($R \geq 18,2$ M Ω cm) obtida de um sistema de purificação de água Millipore Direct-Q3 (Bedford, MA, EUA). Ácido perclórico concentrado (70% w / v), etanol (99,8% v / v), ácido fosfórico (85% w / v), hidróxido de sódio (98% w / v) e ácido clorídrico concentrado

(37% w / v) da Synth (São Paulo, Brasil), ácido bórico (99,9% - Acros Organics, EUA), terbutilhidroquinona (TBHQ) (99% w / w). Soluções aquosas padrão de Cu^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} e Cr^{2+} (todos a 1000 mg L^{-1}) foram adquiridas da Quimlab (Jacareí, Brasil). Soluções do surfactante catiônico brometo de cetyltrimetilamônio (CTAB) (99,0% - Acros Organics, EUA). Soluções de dodecilsulfato de sódio aniônico (SDS) (90% w / w) (Sigma) e não iônico Triton X-100 (T-100) (Acros Organics) foram preparadas em etanol. As soluções padrão de trabalho foram preparadas imediatamente antes do uso, por diluição apropriada da solução estoque no eletrólito suporte. A solução tampão Britton-Robinson (BR) ($\text{pH} = 4,05$) na concentração de $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ foi preparada usando soluções de ácido acético, bórico e fosfórico $0,04 \text{ mol L}^{-1}$. O ajuste do pH foi realizado com solução de hidróxido de sódio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Amostras de biodiesel metílico produzidas a partir de óleo de soja foram doadas do Laboratório de Controle de Qualidade de Biodiesel do Instituto de Química. O bioquerosene de coco foi produzido em nosso laboratório conforme descrito na literatura (LLAMAS et al., 2012). Essas amostras de biocombustíveis estavam isentas de antioxidantes sintéticos de acordo com análises anteriores. O eletrólito suporte otimizado neste estudo foi composto por 99% (v / v) de água contendo $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ BR ($\text{pH} = 4,05$) e $40 \mu\text{mol L}^{-1}$ do surfactante SDS. Em alguns experimentos, menos de 1% (v / v) de etanol estava presente no eletrólito suporte porque as soluções de surfactante e as soluções estoque de TBHQ foram preparadas em etanol puro.

6.3.3 *Fabricação e ativação eletroquímica do Eletrodo G/PLA*

Estes dispositivos eletroquímicos (eletrodos) G/PLA foram produzidos conforme relatado por Cardoso et al (CARDOSO et al., 2020a). O substrato cilíndrico de acrílico impresso foi customizado com orifícios axiais para inserir fios de cobre para o contato elétrico. Uma caneta 3D foi usada para imprimir a parte condutiva do eletrodo (grafeno) no sítio oco do corpo cilíndrico impresso pela impressora de resina contendo, previamente munido do fio de cobre.

Inicialmente a superfície do eletrodo G / PLA foi polida em uma lixa de 1200 grifit, umedecida com água ultrapura até a obtenção de uma superfície homogênea, conforme a literatura (RICHTER et al., 2019a). Após esta etapa, o eletrodo foi colocado na célula eletroquímica para realização da ativação eletroquímica. Portanto, a ativação foi realizada aplicando o potencial de $+1,4 \text{ V}$ (vs. $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{KCl}$ (sat.)), seguido por $-1,0 \text{ V}$ (vs. $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{KCl}$ (sat.)) ambos por 200 s, usando $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH como eletrólito suporte. O processo de polimento e ativação foram realizados no início de cada jornada de trabalho. A estabilização da linha de base foi obtida por voltametria cíclica (40 ciclos) em uma faixa de potencial entre $+0,0$ e $+1,0 \text{ V}$ a 50 mV s^{-1} em solução tampão Britton-Robinson (BR) ($\text{pH} = 4,05$) a uma concentração de

0,12 mol L⁻¹. A escolha desta faixa de potencial foi feita de acordo com a zona do aparecimento do sinal do analito (em estudo) usando voltametria cíclica.

6.3.4 *Preparação de amostra de biodiesel (ou bioquerosene)*

As amostras de biodiesel de soja e de bioquerosene de coco foram preparadas separadamente em uma razão de diluição correspondente a 1:10 biodiesel / etanol (v / v), então uma alíquota de 20 µL (0,0018 g) do biodiesel diluído foi adicionada a 0,12 mol L⁻¹ solução tampão Britton-Robinson (pH = 4,05) contendo 40 µmol L⁻¹ do surfactante SDS (Triton X-100 e CTAB também foram avaliados). A concentração de surfactante foi encontrada aumentando a concentração de SDS de 10 µmol L⁻¹ até 60 µmol L⁻¹ na presença de 20 µL de biodiesel diluído no eletrólito aquoso (10 mL) até a formação de uma microemulsão visualmente límpida e claro (uma única fase homogênea). O método de adição padrão foi aplicado para a determinação direta de TBHQ em biodiesel ou bioquerosene.

6.4 Resultados e discussão

6.4.1 *Tratamento e desempenho do eletrodo impresso em 3D G / PLA*

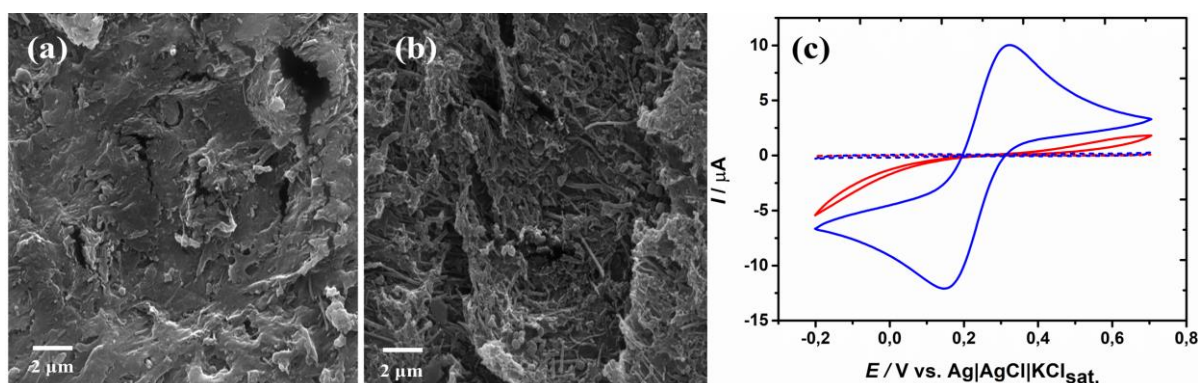
O uso do G / PLA impresso em 3D após o polimento forneceu um baixo valor de corrente e uma alta separação pico a pico entre os picos anódicos e catódicos ($\Delta E = 579$ mV) para uma solução TBHQ (Fig. 32a) por voltametria cíclica. Após a ativação eletroquímica, o eletrodo tratado apresentou altas correntes com menor diferença de potencial entre a separação dos picos (247 mV). A microestrutura e a morfologia da superfície da superfície não tratada e tratada eletroquimicamente foram estudadas por MEV e a superfície do eletrodo impresso em 3D não tratado mostrou a presença de placas empilhadas sem uma forma definida com a presença de micro-hastes. O tratamento eletroquímico remove as placas empilhadas de PLA e mostra a presença de microfios. O registro voltamétrico cíclico Ferricianeto / Ferrocianeto 1 mM (1:1), mostrou o mesmo comportamento com em TBHQ, porém neste sem sinal no eletrodo não tratado (Fig. 30c).

Figura 30 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)²⁵: Microestrutura de superfície do eletrodo de impressão 3D de **G/PLA** (a) antes e (b) depois do tratamento eletroquímico. (c) Registros de voltamogramas cíclicos²⁶ Ferricianeto / Ferrocianeto 1 mM (1:1), antes (linha

²⁵ Condições: SEM HV = 20 KV, WD=13,59 mm, DET=SE; SEM IMAGE = 10,0 kx, 5µm de escala.

²⁶ Condições: velocidade de varredura: 50 mV s⁻¹; Eletrólito suporte: solução de BR 0,12 mol L⁻¹ (pH = 4,05).

sólida vermelha) e depois (linha sólida azul) do tratamento eletroquímico com respectivos em linhas tracejadas.



Fonte: Próprio Autor (2021).

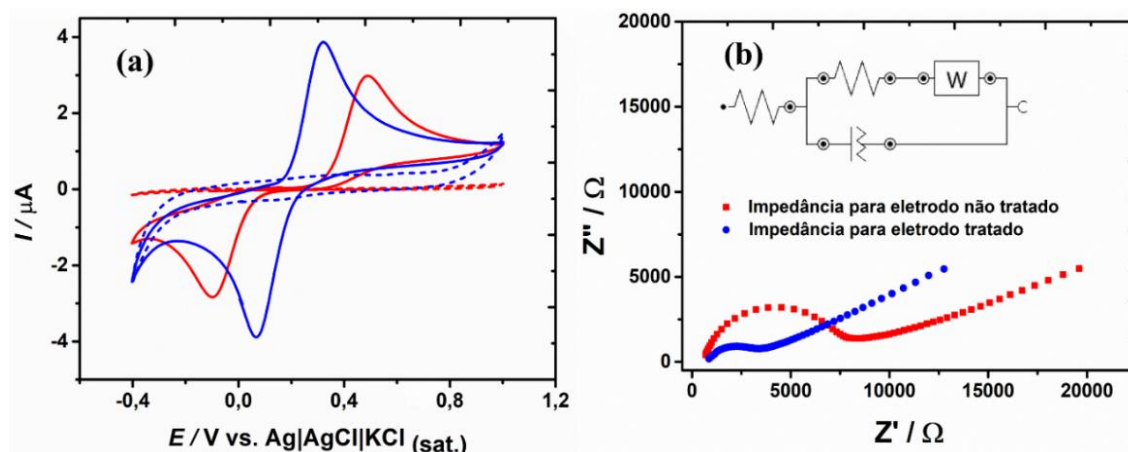
6.4.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

O estudo da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi realizada para o eletrodo de G/PLA. EIE é uma técnica utilizada na análise de processos eletroquímicos que ocorrem na interface eletrodo/solução. Esta técnica oferece vantagens por não ser destrutiva, por utilizar sinais de baixa amplitude (5-10 mV) quando comparada com as técnicas de corrente contínua. Os valores de resistência da solução (R_s), resistência à transferência de carga (R_{ct}) e da capacitância de dupla camada elétrica (C_{de}) podem ser obtidos em uma mesma medida e os modelos de circuitos eletrônicos simples podem ser usados para representar os sistemas eletroquímicos. Portanto, as medidas EIE neste trabalho foram realizadas utilizando o eletrodo G/PLA impresso em 3D como eletrodo de trabalho na faixa de frequência entre 0,1 e 100000 Hz com uma amplitude de sinal de 10 mV. O circuito Randles equivalente foi aplicado para ajustar os dados experimentais para determinar a resistência à transferência de carga (R_{ct}) relacionada à reação redox $2 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Ru}[(\text{NH}_3)_6]^{3+/4+}$ na presença de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de solução KCl.

De acordo com os gráficos de Nyquist (Fig. 31b) de G/PLA não tratado (curva vermelha) e G/PLA tratado (curva azul) eletroquimicamente em $\text{NaOH } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, o valor R_{ct} obtido para o sensor impresso em 3D não tratado foi de 8,70 kΩ enquanto 4,43 kΩ foi verificado para o eletrodo impresso em 3D tratado, mostrando uma diminuição considerável de resistência, proporcionada pela remoção da superfície polimérica (PLA) do eletrodo e uma maior exposição dos filamentos condutivos. Podendo deste modo se afirmar que a remoção da camada polimérica fornece uma transferência de elétrons mais rápida em comparação com o eletrodo não

tratado. Fato que é confirmado pela figura 31 (a) que mostra um aumento significativo na corrente de pico catódica e anódica após o tratamento.

Figura 31 - Voltamogramas cíclicos (a) de TBHQ em BR (pH = 4,05) e gráficos de Nyquist de impedância²⁷ eletroquímica para o eletrodo antes (linha vermelha) e depois (linha azul) do tratamento eletroquímico.



Fonte: Próprio Autor (2021).

6.4.3 Espectroscopia de Infravermelho e de Raman para o eletrodo G / PLA

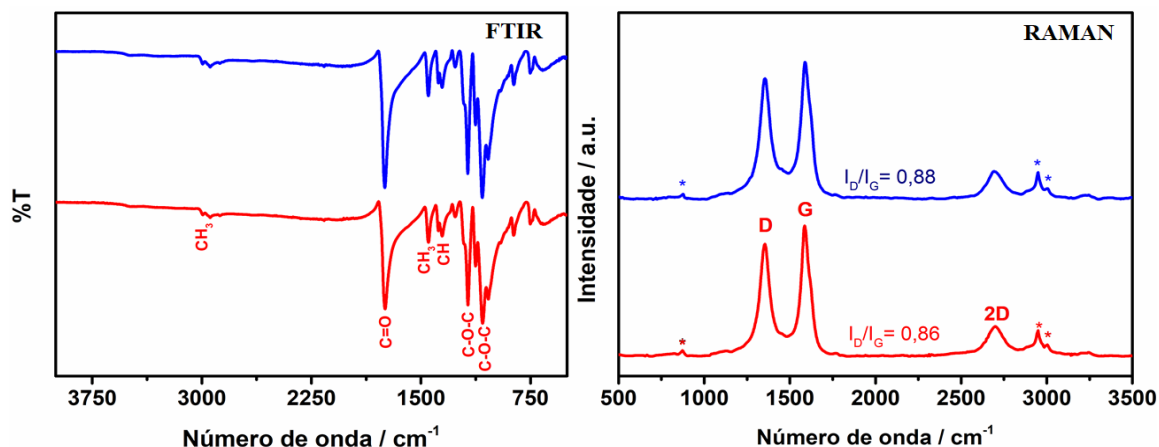
De acordo com estudos prévios o material PLA, que é um poliéster alifático, componente do eletrodo G/PLA, sofre reações de saponificação quando tratado com a solução de NaOH e é removido de sua superfície no eletrodo (MANZANARES-PALENZUELA et al., 2019; RICHTER et al., 2019b; WIRTH et al., 2019b). Neste processo de degradação, o hidróxido de sódio atua como um nucleófilo e ataca o carbonil eletrofilico presente no éster. O processo se repete quebrando o PLA em partes menores de cadeias de polímero e, finalmente, em lactato de acordo com mecanismos de saponificação do ácido polilático (PLA) em meio alcalino de NaOH, propostos por (WIRTH et al., 2019b).

A análise dos espectros obtidos pela espectroscopia do infravermelho (Fig. 32 - FTIR) para o eletrodo impresso G/PLA, confirmou a presença do grupo carbonil ($\nu_{C=O}$) com forte vibração de alongamento em $\sim 1750\text{ cm}^{-1}$, que pela literatura é atribuído aos ésteres (THOMPSON, 2018), por esta vibração mostrar fortes evidências da presença de uma conjugação envolvendo o oxigênio ($-C-O-C-$) entre $\sim 1035 - 1179\text{ cm}^{-1}$ o que provocou um deslocamento do grupo carbonil para frequências altas em relação aos aldeídos e cetonas. A presença

²⁷ Condições: redox $2\text{ mmol L}^{-1}\text{ Ru}[(\text{NH}_3)_6]^{3+/4+}$ na presença de $0,1\text{ mol L}^{-1}$ de solução KCl.

de fragmentos assimétricos ($\nu_{as}CH_3$) em 2997 cm^{-1} e simétricos (ν_sCH_3) em 2945 cm^{-1} demonstra vibrações atribuídas a matriz polimérica de PLA (ROCHA et al., 2020).

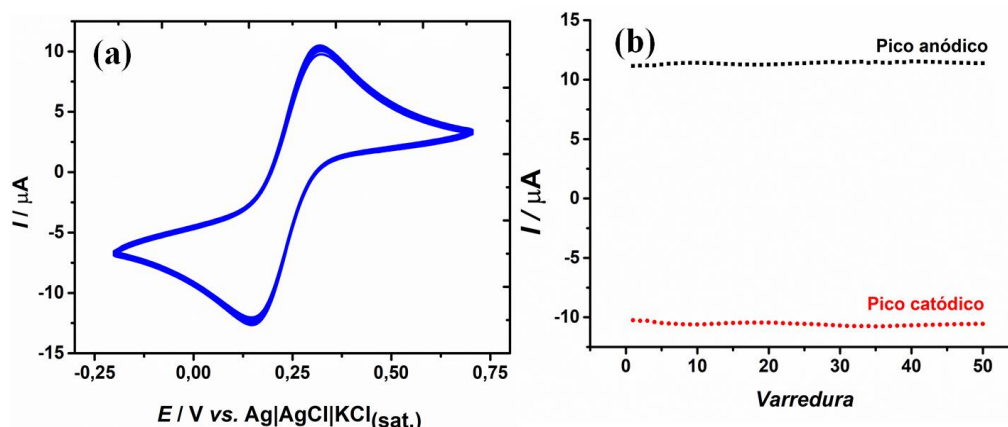
Figura 32 - Espectros FTIR e Raman de eletrodos impressos em 3D antes (linhas azuis) e depois (linhas vermelhas) do tratamento eletroquímico. As bandas marcadas nos espectros Raman são atribuídas ao polímero PLA.



Fonte: Próprio Autor (2021).

O espectro Raman de materiais à base de grafeno apresenta três bandas características, bandas D, G e 2D, atribuídas aos modos vibracionais da rede, como pode ser visto (Fig. 32 – Raman). A banda D está associada ao modo vibracional fora do plano e indica defeitos ou desordens estruturais, enquanto a banda G é atribuída às vibrações de carbono no plano sp^2 (FERRARI, 2007; FERRARI; BASKO, 2013; MALARD et al., 2009). Para o eletrodo não tratado impresso em 3D (Fig. 30 em preto no Raman) a banda D surge em 1355 cm^{-1} , a banda G aparece em 1588 cm^{-1} . O sinal da banda 2D foi a 2700 cm^{-1} . Os espectros FTIR e Raman do eletrodo impresso em 3D não mostraram diferenças significativas após o tratamento eletroquímico, o que denota que o tratamento eletroquímico não alterou profundamente a natureza química da superfície do eletrodo. Em contraste, diferenças notáveis na morfologia da superfície foram encontradas por MEV para esses eletrodos. O ácido polilático integrado com grafeno (G / PLA) é um excelente material para sensores eletroquímicos de impressão 3D com excelente estabilidade (Fig.33) com DPR(catódica) de 0,9% e DPR (anódica) de 1,4%, robusto e boa sensibilidade.

Figura 33 – Estudo da estabilidade do eletrodo G/PLA. (a) 50 voltamogramas cíclicos em Ferricianeto / Ferrocianeto 1 mM (1:1) e (b) intensidade de corrente gerada para cada varredura.



Fonte: Próprio Autor (2021).

6.4.4 Influência do pH

É bem conhecido que o pH do eletrólito suporte tem um grande impacto na resposta na maioria das determinações analíticas de compostos orgânicos e inorgânicos (DOGAN-TOPAL, 2013). Além disso, a ativação por NaOH pode induzir a sensibilidades ao pH na resposta do eletrodo impresso G / PLA 3D (RABBOH; O'NEIL, 2020). Assim, o comportamento eletroquímico do eletrodo na presença / ausência de TBHQ (40 $\mu\text{mol L}^{-1}$) foi investigado em solução tampão BR na faixa de pH de 2,0 - 7,0, por SWV (Fig. 34 ((a) - (f)) para o eletrodo impresso 3D, G / PLA, o aumento no pH resulta na mudança do pico para um potencial mais baixo com a diminuição da corrente. O aumento do pH resultou em picos mais bem definidos relacionados ao processo de oxidação do TBHQ devido à menor corrente de fundo do eletrodo impresso em 3D. Portanto, pH = 4,05 foi escolhido por apresentar um perfil ideal com uma intensidade de corrente aceitável, alta corrente, bom perfil de pico com baixo ruído e linha de base bem definida para determinação do TBHQ.

Além disso, os picos redox para TBHQ mudaram para potenciais mais baixos com o aumento do pH e este processo eletroquímico mostrou uma dependência linear do pH de 2,0 a 7,0 (Fig.35 linha sólida em vermelho), com uma inclinação de 46 mV pH^{-1} ($E_p = -0,046\text{pH} + 0,422$). De acordo com a equação de Nernst, a inclinação é igual a $-2.303\text{mRT} / nF$, onde R é a constante do gás, T é a temperatura, F é a constante de Faraday, m e n denotando o número de elétrons e prótons, envolvidos na fase eletroquímica do processo, respectivamente. Para um processo redox de elétron acoplado a prótons para transferência equivalente de elétrons e prótons, o declive teórico é 59,2 mV por unidade de pH (DAI et al., 2015). Em particular, o declive

de 46 mV pH^{-1} está de acordo com a conversão de TBHQ em terc-butil- p-benzoquinona (TBQ), um processo de transferência de dois elétrons / dois prótons (BALRAM et al., 2021; CAO et al., 2019) (Equação de reação química 29).

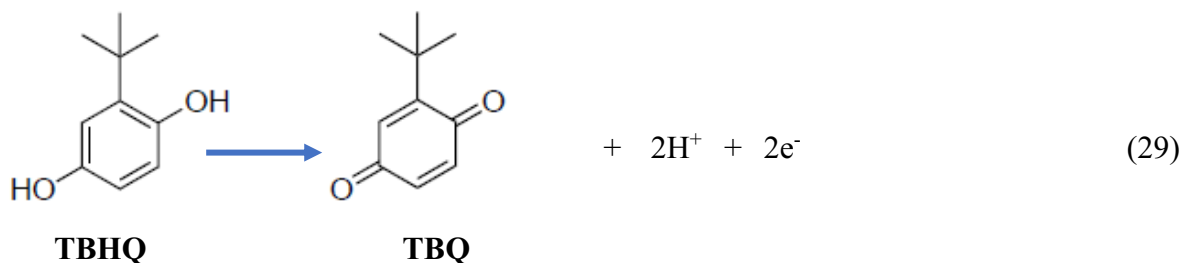
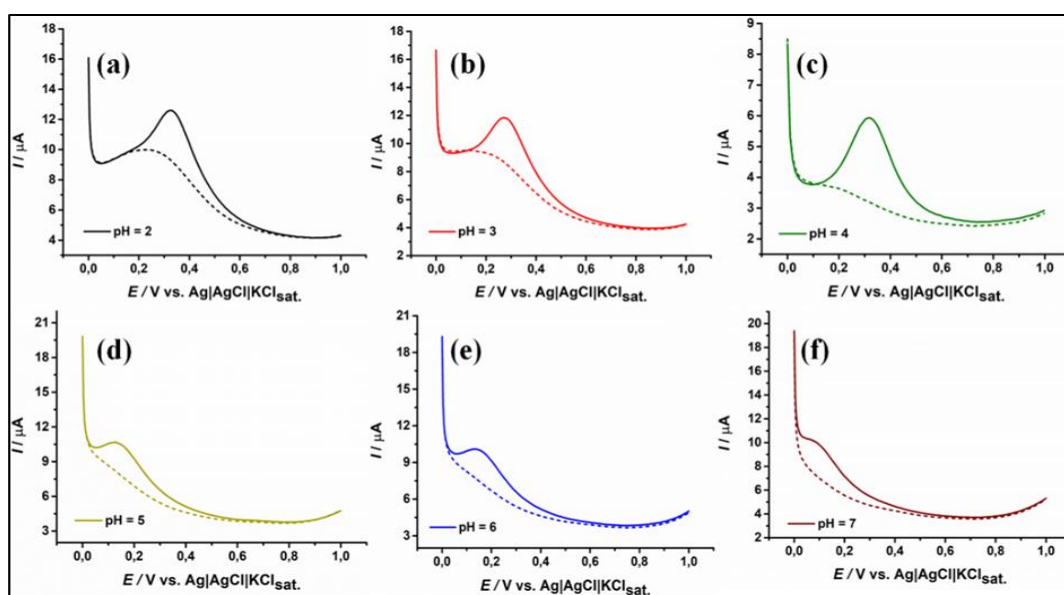


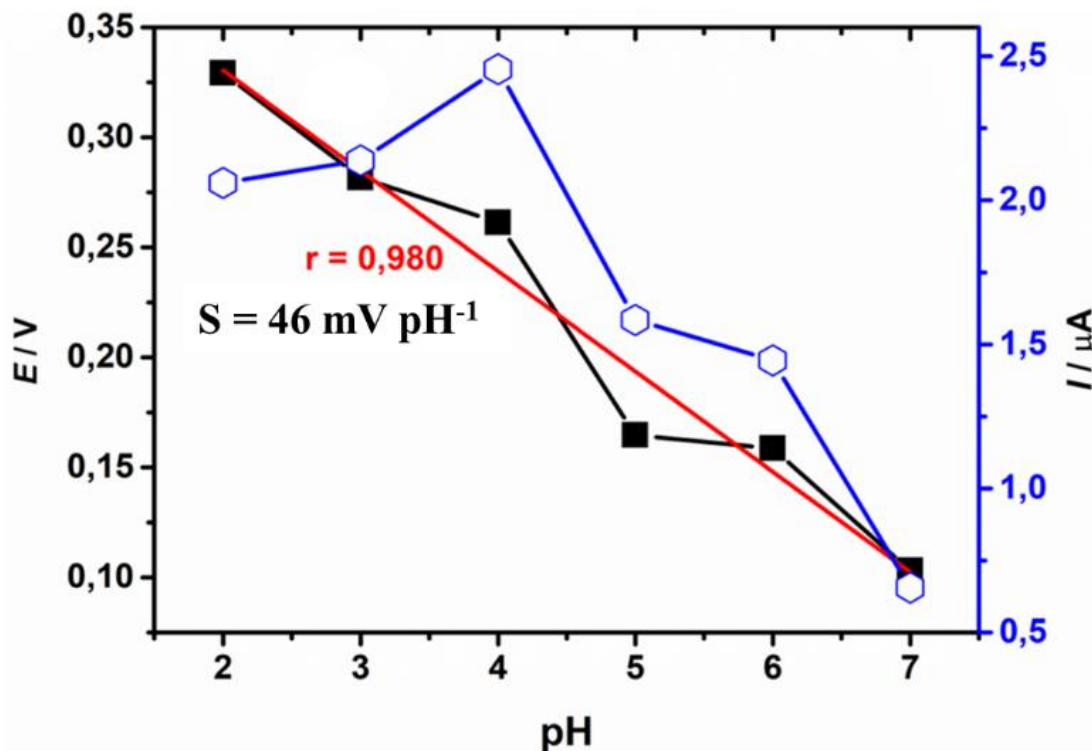
Figura 34 - SWV²⁸ obtido para 40 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de TBHQ em tampão BR 0,12 mol L^{-1} + 1% de eletrólito de etanol e respectivos sinais em branco (linha tracejada) utilizando eletrodo G / PLA na faixa de pH entre 2 e 7 (a-f).



Fonte: Próprio Autor.

²⁸ Condições SWV: potencial de amplitude (E_{sw}): 30 mV; frequência (f): 20 Hz; potencial de passo (ΔE s): 10 mV.

Figura 35 - Relação entre pH, potencial de pico (E_p , símbolos pretos e linha vermelha) e corrente de pico (I) (símbolos azuis) do processo de oxidação eletroquímica TBHQ (símbolos azuis) (g).



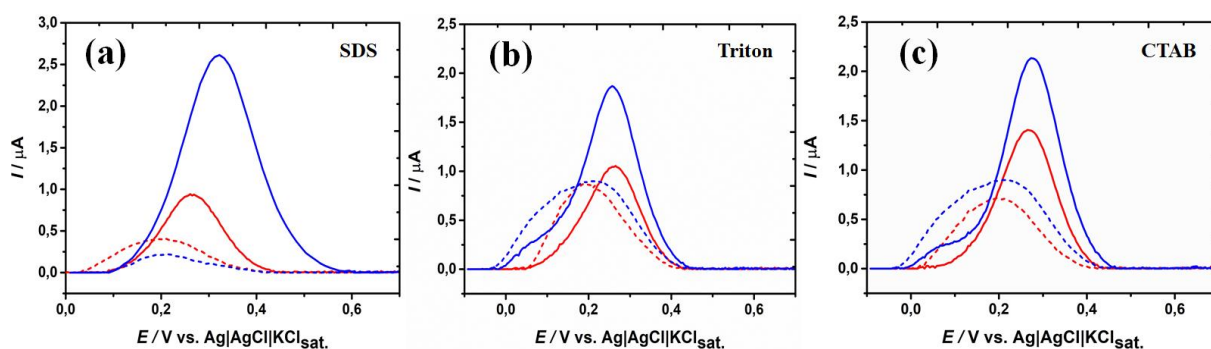
Fonte: Próprio Autor.

6.4.5 Influência do surfactante

Um surfactante é uma substância que, quando presente em baixa concentração em um sistema, tem a propriedade de adsorver nas superfícies ou interfaces do sistema e de alterar em um grau acentuado a superfície ou as energias livres interfaciais dessas superfícies (ou interfaces) (SEYMOUR, 1979). Os surfactantes são importantes na química analítica devido à sua capacidade de modificar o meio de reação, permitindo a solubilização de espécies com baixa solubilidade ou promover um novo meio que pode modificar a taxa de reação, as reações químicas de posição de equilíbrio e em alguns casos sua estereoquímica dependendo do natureza da reação, o tipo de reativo (eletrofílico, nucleofílico, etc.) e o tipo de forma (catiônica, aniônica, etc.) da micela (MCLNTIRE, GREGORY L. AND DORSEY, 2007). A adsorção de surfactantes iônicos pode formar camadas carregadas de surfactantes nas superfícies dos eletrodos, que possuem uma forte capacidade de acumulação para substratos com cargas opostas e mostram uma capacidade de repulsão eletrostática para espécies com as mesmas cargas (DE ARAÚJO et al., 2010).

O antioxidante TBHQ é ligeiramente solúvel em meio aquoso, mas os melhores resultados envolvendo sua solubilidade foram obtidos usando uma mistura contendo uma solução tampão BR com cerca de 1% (v / v) de etanol. No entanto, a análise direta de biodiesel ou bioquerosene não é possível neste eletrólito suporte devido à natureza hidrofóbica de tais biocombustíveis. A extração de TBHQ de biocombustíveis utilizando metanol ou etanol ou simples diluição de biodiesel em metanol ou etanol tem sido explorada para a determinação de TBHQ em biodiesel, entretanto, empregando eletrodos convencionais (GOULART et al., 2014; TORMIN et al., 2010). Uma desvantagem de tais estratégias é o alto volume de solventes empregados para o tratamento da amostra, que não segue os princípios da química verde, e a incompatibilidade de tal meio com o PLA, o que significa que o meio da amostra reagiria com os eletrodos G / PLA impressos em 3D durante o medição. Portanto, a adição de um surfactante no eletrólito é uma estratégia simples para permitir a formação de uma fase homogênea estável entre os biocombustíveis e o eletrólito aquoso. A figura 36 mostra o sinal obtido para $20 \mu\text{mol L}^{-1}$ TBHQ em tampão BR (pH 4,05) na presença de SDS (A), Triton X-100 (B) e CTAB (C) (linhas sólidas vermelhas) e os respectivos brancos (linhas tracejadas vermelhas).

Figura 36 - SWVs²⁹ com linha de base corrigidos obtidos para $20 \mu\text{mol L}^{-1}$ TBHQ na presença de $40 \mu\text{mol L}^{-1}$ dos surfactantes SDS (a), Triton X-100 (b), CTAB (c) em tampão BR $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 4,05 sem a aplicação de pulso de potencial (linhas sólidas vermelhas para respostas TBHQ e linhas tracejadas vermelhas para respectivos brancos) e com a aplicação potencial de $-0,7 \text{ V}$ por 1 s antes da varredura SWV (linhas sólidas azuis para respostas TBHQ e linhas tracejadas azuis para o branco).



Fonte: Próprio Autor.

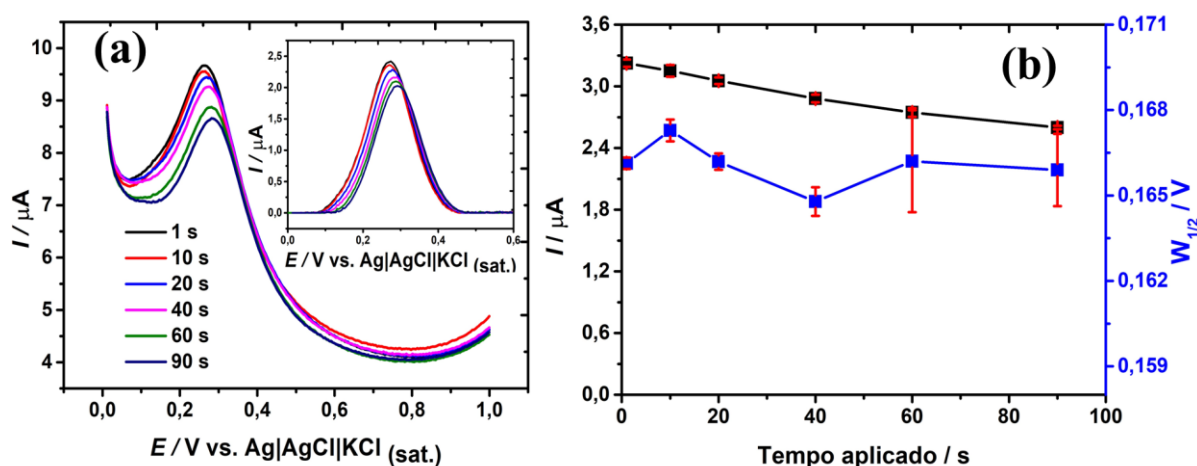
Os sinais de TBHQ diminuíram significativamente conforme a corrente de fundo aumentou inversamente pelo efeito dos surfactantes (Fig. 36, linhas vermelhas em a, b e c),

²⁹ Condições SWV: potencial de amplitude (E_{sw}) = 30 mV; frequência (f) = 20 Hz; potencial de passo (ΔE_s) = 10 mV.

especialmente em comparação com a resposta TBHQ obtida na ausência de surfactantes. Esse efeito foi relatado na literatura, pois os surfactantes podem se adsorver na superfície do eletrodo de trabalho, causando incrustação no eletrodo (FLOATE et al., 2002; GOUVEIA-CARIDADE; PAULIUKAITE; BRETT, 2006; SHIN et al., 2005). Uma estratégia para reduzir o efeito negativo dos surfactantes na oxidação voltamétrica do TBHQ foi a aplicação de um pulso de potencial ao eletrodo de trabalho para repelir os surfactantes adsorvidos na superfície do eletrodo antes da varredura voltamétrica. Diferentes potenciais foram avaliados e a aplicação de potenciais negativos, como -0,7 V por um curto período (1 s), foi suficiente para repelir espécies de surfactante do eletrodo e permitir que espécies de TBHQ fossem oxidadas na superfície do eletrodo, gerando correntes de oxidação mais elevadas (Fig. 36, linhas contínuas azuis). O aumento da corrente foi mais intenso na presença de SDS, um tensoativo aniônico, que provavelmente foi mais repelido da superfície do eletrodo devido à carga negativa gerada pela aplicação de potenciais negativos como resultado da repulsão eletrostática.

Uma alíquota de 20 μL de biodiesel diluída 1:10 (v/v) em etanol foi adicionada em 9,8 mL de tampão BR 0,12 mol L⁻¹, a concentração de SDS foi variada entre 10 e 60 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e uma microemulsão foi formada após a adição de 40 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de SDS ao que foi utilizada nos experimentos posteriores. O efeito do tempo do potencial aplicado foi estudado de 1 a 90 s, conforme mostrado na figura 37, usando SDS, previamente otimizado.

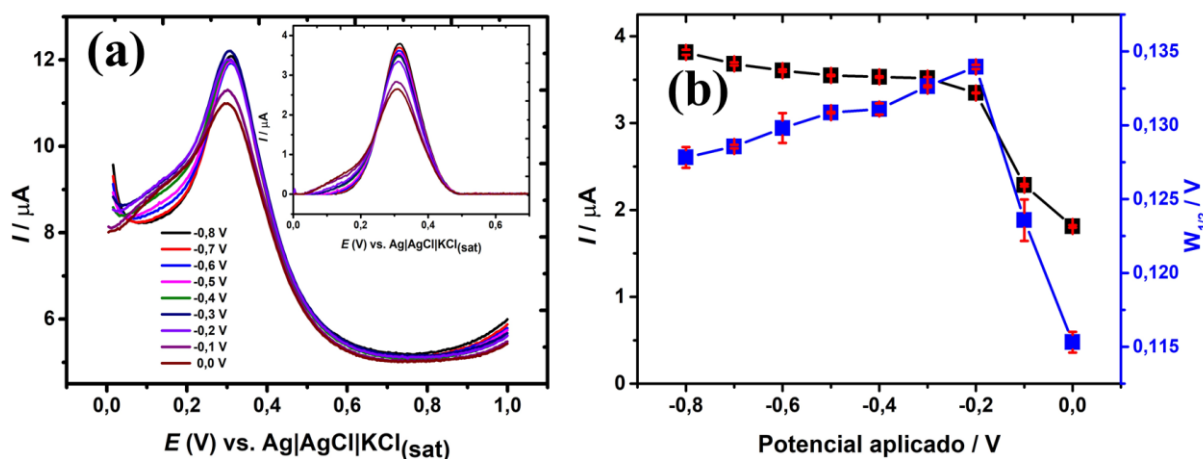
Figura 37 - (a) SWVs (varreduras corrigidas de linha de base estão inseridas) para 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$ TBHQ em tampão BR (pH 4,05) na presença de 40 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de SDS em função do tempo do potencial aplicado (fixado em -0,7 V); (b) Intensidade de corrente (linha preta) e largura de meia onda (linha azul) em função do tempo aplicado. Condições SWV: Amplitude (Esw) = 30 mV; frequência (f) = 20 Hz; potencial de passo (ΔE_s) = 10 mV;



Fonte: Próprio Autor.

A corrente de oxidação para TBHQ diminuiu ligeiramente à medida que o tempo de potencial aplicado foi aumentado o que indica a ausência de acúmulo de TBHQ na superfície do eletrodo (na verdade, não era esperado obter acúmulo de TBHQ no eletrodo). Não está claro o motivo da redução gradual da corrente. A corrente de oxidação aumentou significativamente quando o potencial aplicado foi movido de 0 para -0,2 V (Fig. 38) e continuou aumentando enquanto o potencial aplicado fosse mais negativo. Este resultado está de acordo com a hipótese de que as espécies SDS são repelidas da superfície do eletrodo que se tornam mais eletronegativamente carregadas à medida que o potencial aplicado é mais negativo. O valor potencial de -0,7 V foi selecionado por 1 s, o que resultou em um aumento de corrente para TBHQ, provavelmente pela limpeza da superfície do eletrodo do SDS adsorvido.

Figura 38 - (a) SWVs (varreduras corrigidas de linha de base são inseridas) para 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de TBHQ em tampão BR (pH 4,05) na presença de 40 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de SDS em função do potencial aplicado (tempo fixado em 1 s). (b) Intensidade de corrente (linha preta) e largura de meia onda (linha azul) em função do potencial aplicado. Condições SWV: Amplitude (E_{sw}) = 30 mV; frequência (f) = 20 Hz; potencial de passo (ΔE_s) = 10 mV.

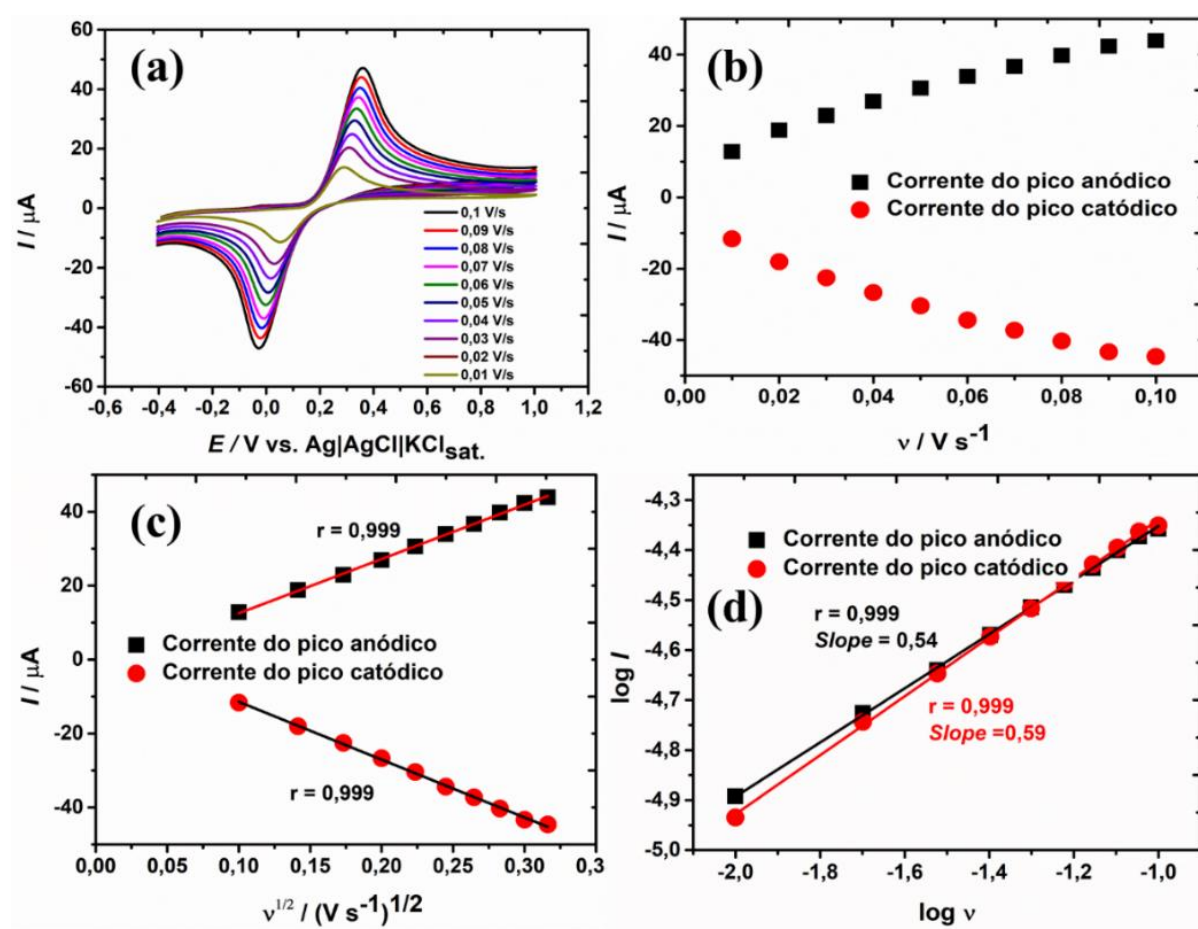


Fonte: Próprio Autor.

O comportamento eletroquímico de 1,0 mmol L^{-1} de TBHQ na presença de 40 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de SDS do eletrodo tratado eletroquímico foi avaliado por voltametria cíclica, os picos redox de TBHQ foram medidos em 317 ($E_{p,a}$) e 71 mV ($E_{p,c}$). As diferenças de potencial entre os picos anódico e catódico (ΔE_p) foram determinadas em 246 mV. Um valor de ΔE_p maior que 60 mV sugere que a transferência de elétrons é quase reversível (DAVID K. GOSSER JR., 1993). Na interpretação da velocidade de varredura (Fig.39), a razão I_{pa} / I_{pc} é aproximada a

1 (0,98) e a intensidade do pico aumenta com a raiz quadrada da taxa de varredura, o que confirma nossa afirmação de que o sistema é quase reversível. Portanto, o estudo da velocidade de varredura demonstrou que um gráfico de um $\log I$ vs. $\log v$ é linear, com uma inclinação de 0,54 e 0,58 para processos anódicos e catódicos ($r = 0,999$) respectivamente (Fig. 39d), garantindo assim, um mecanismo controlado por difusão (DAVID K. GOSSER JR., 1993). A inclinação está próxima do valor teórico de 0,5 e suportada pelo gráfico linear traçado, $I \times v^{1/2}$ ($r = 0,994$) (Fig.39c), podemos afirmar com clareza que o mecanismo é liderado pelo processos de difusão.

Figura 39 - Estudo da velocidade de varredura: (a) Voltamogramas cíclicos obtidos para a oxidação de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de TBHQ e $40,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ SDS em solução tampão BR $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 4,05$) no eletrodo G / PLA em diferentes velocidades de varredura ($0,02$ a $0,1 \text{ V s}^{-1}$) e gráficos de resposta de corrente em função de: (b) velocidade de varredura, (c) raiz quadrada da velocidade de varredura e (d) $\log I$ vs. $\log v$.

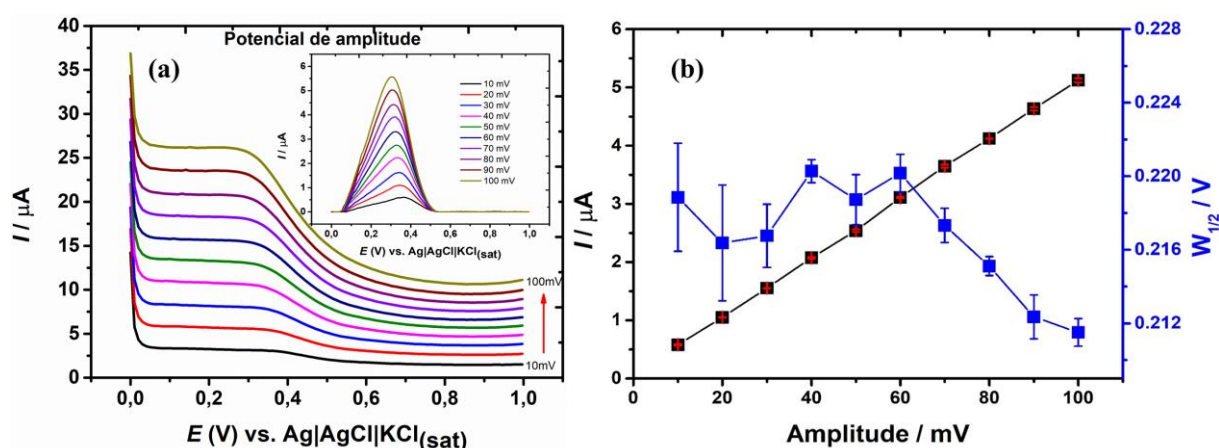


Fonte: Próprio Autor.

6.4.6 Otimização de parâmetros SWV para determinação de TBHQ em Biodiesel

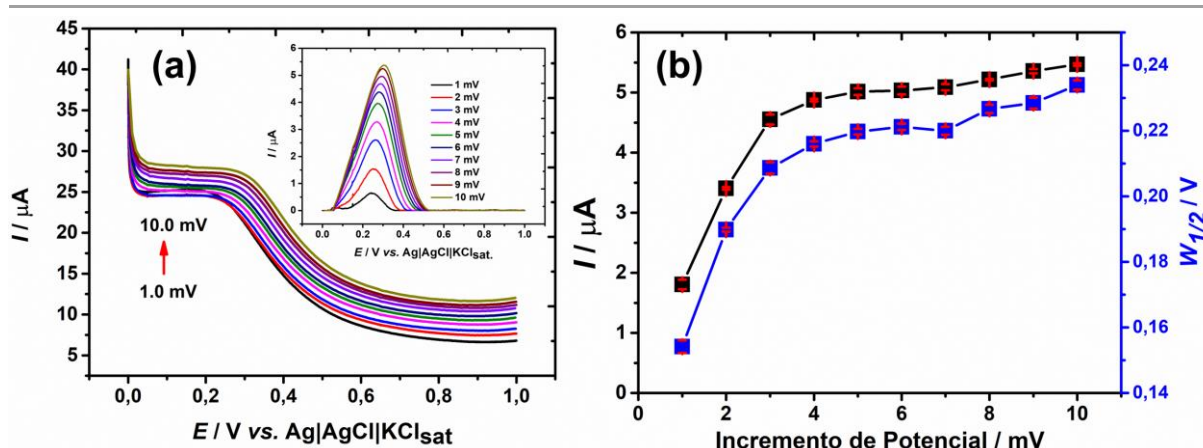
A otimização dos parâmetros de SWV em tampão BR 0,12 mol L⁻¹ contendo 40 μmol L⁻¹ SDS foi baseada em experimentos univariados na presença de 20 μmol L⁻¹ de TBHQ. As variáveis avaliadas foram: amplitude de pulso de 10 mV a 100 mV (Fig. 40), incremento de potencial 1 mV a 10 mV (Fig. 41), frequência de 10 Hz a 50 Hz (Fig. 42). A Tabela 14 resume os parâmetros de SWV otimizados, a faixa estudada e os valores ótimos selecionados e usados em estudos subsequentes. Os valores otimizados dos parâmetros foram selecionados com base nas características analíticas, incluindo detectabilidade, largura de meia onda do pico ($W_{1/2}$), estabilidade do sinal e perfil e resolução do pico.

Figura 40 - **(a)** Registros de voltamogramas com linha de base corrigida e não corrigida da variação da corrente com o aumento do potencial de amplitude **(b)** Intensidade de corrente (linha preta) e largura de meia onda (linha azul) em função do potencial de amplitude (E_{sw}) em função da corrente de pico de SWV para 20 μmol L⁻¹ de TBHQ em solução tampão BR 0,12 mol L⁻¹ (pH = 4,05). Potencial aplicado de -0,7 V por 1 s; Condições de SWV: incremento de potencial (ΔE_s): 10 mV; frequência (f): 20 s⁻¹.



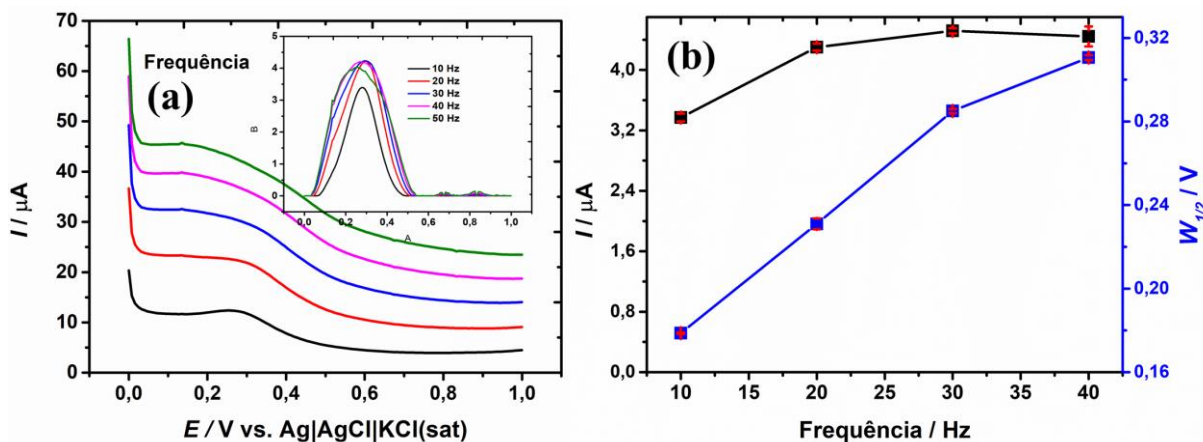
Fonte: Próprio Autor (2021).

Figura 41 - **(a)** Registros de voltamogramas com linha de base corrigida e não corrigida da variação da corrente com o incremento de potencial (ΔE_s) para 20 μmol L⁻¹ TBHQ em solução tampão BR 0,12 mol L⁻¹ (pH = 4,05). **(b)** Intensidade de corrente (linha preta) e largura de meia onda (linha azul) em função do Potencial aplicado de -0,7 V por 1 s; Condições SWV: Amplitude: 80 mV; frequência (f): 20 s⁻¹.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 42 - (a) Registros de voltamogramas com linha de base corrigida e não corrigida da variação da corrente com o aumento da frequência (f). (b) Intensidade de corrente (linha preta) e largura de meia onda (linha azul) em função do aumento da frequência. Condições: Potencial aplicado de -0,7 V por 1 s; Amplitude: 80 mV; Condições SWV: Amplitude: 80 mV; incremento de potencial: 4 mV.



Fonte: Próprio Autor (2021).

Tabela 14 - Faixa estudada e valores ótimos selecionados para a determinação do TBHQ usando SWV.

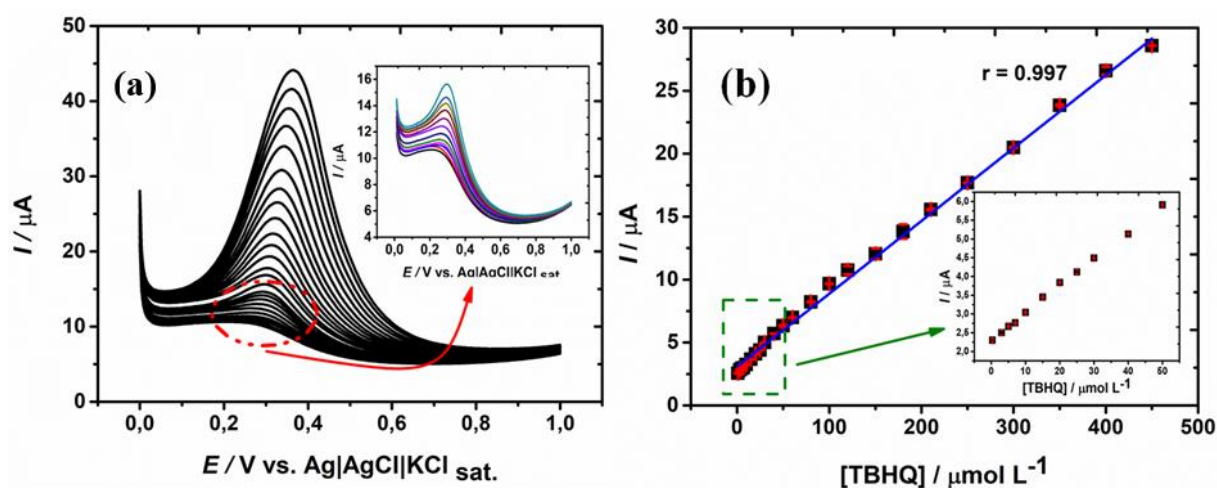
Parâmetros	Faixa estudada	Valor ótimo
pH	2,0 – 7,0	4,0
Amplitude / mV	10 -100	80
Frequência / s ⁻¹	10 - 40	20
Incremento de potencial / mV	1-10	4

Potencial aplicado (pré-tratamento) (V)	-0,8 – 0,0	-0,7
Tempo do potencial aplicado (s)	1 – 90	1

Fonte: Próprio Autor.

Sob os parâmetros otimizados (Tab. 14), o sensor G / PLA impresso em 3D foi avaliado para a determinação de TBHQ em 0,12 mol L⁻¹ de eletrólito tampão BR (pH = 4,05) na presença de 40 μmol L⁻¹ SDS. A faixa linear entre a corrente de pico e a concentração de TBHQ foi obtida de 0,3 a 450 μmol L⁻¹ para soluções padrão de TBHQ com um bom coeficiente linear ($r = 0,995$) (Fig. 43).

Figura 43 - (a) Resposta SWV³⁰ para concentrações crescentes de TBHQ (0,3 - 450 μmol L⁻¹) em 0,12 mol L⁻¹ tampão BR (pH = 4,05) e (b) respectiva curva de calibração. Experimento realizado sob condições otimizadas.



Fonte: Próprio Autor.

A partir da curva, os valores de limite de detecção (LD) e sensibilidade (slope) foram obtidos e são apresentados na tabela 15. Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados com base na definição IUPAC ($LD = 3\sigma / s$ / $LQ = 10\sigma / s$), onde σ é o desvio padrão do ruído da linha de base e s é a sensibilidade analítica da curva de calibração.

³⁰ Condições SWV: $E_{sw} = 80$ mV $\Delta E_s = 4$ mV $f = 20$ s⁻¹, Agitação: 1000 rpm; potencial de deposição (E) = -0,7 V; tempo de deposição (t) = 1 s.

Tabela 15 - Parâmetros analíticos obtidos do método proposto para determinação de TBHQ.

Parâmetros	Valores otimizados
Faixa linear / $\mu\text{mol L}^{-1}$	0,3 - 450
Sensibilidade / $\mu\text{A } \mu\text{mol L}^{-1}$	$0,058 \pm 0,001$
Limite de detecção (LD) / $\mu\text{mol L}^{-1}$	0,1
Limite de quantificação (LQ) / $\mu\text{mol L}^{-1}$	0,3
r	0,997
Repetibilidade (n = 10 for 3 $\mu\text{mol L}^{-1}$)	3,26%
Repetibilidade (n = 10 for 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$)	3,02%
Repetibilidade (n = 10 for 40 $\mu\text{mol L}^{-1}$)	1,35%
Parâmetros (Cont.)	Valores otimizados
Inter-eletrodo (n=3, 40 $\mu\text{mol L}^{-1}$, RSD)	4,85%
Inter-dia (n = 2 slopes)	3,89%
Inter-ativação (n = 3 for 40 $\mu\text{mol L}^{-1}$)	1,95%

Fonte: Próprio Autor.

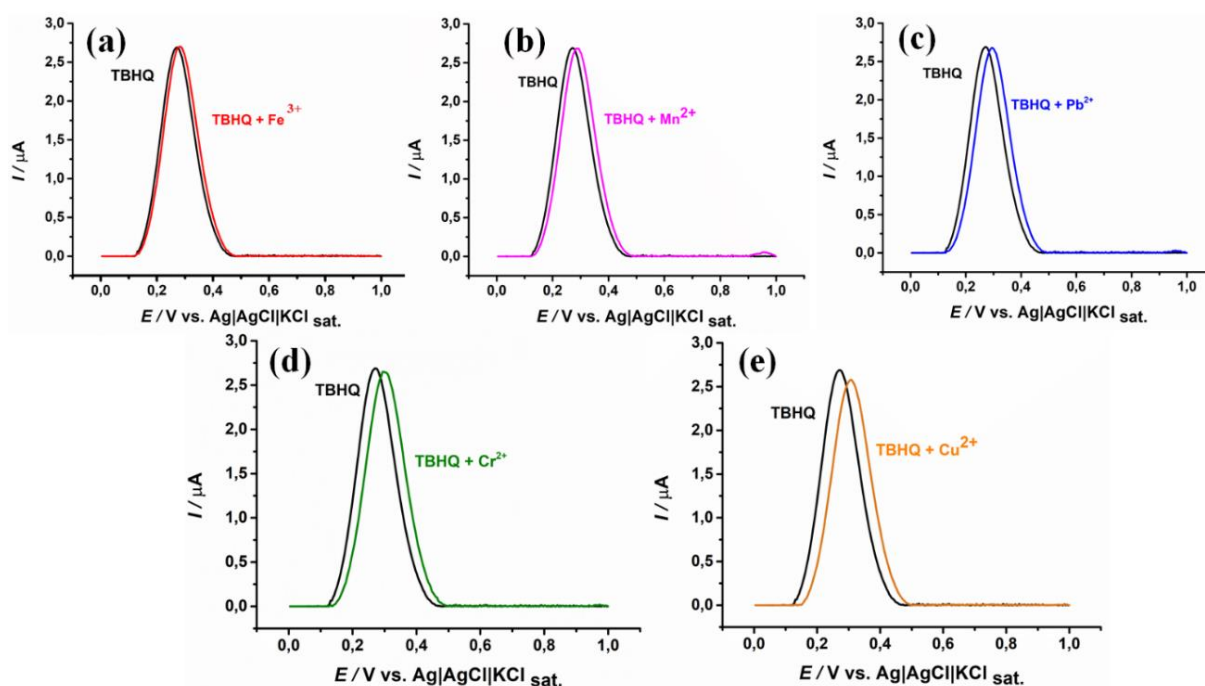
O estudo de repetibilidade foi realizado em três níveis diferentes de concentração de TBHQ (3, 10 e 40 $\mu\text{mol L}^{-1}$) usando o mesmo eletrodo impresso em 3D. Resultados satisfatórios foram obtidos para a determinação do antioxidante TBHQ, uma vez que todos os valores de DPR foram inferiores a 3,26%. A precisão intermediária do procedimento proposto foi avaliada por meio de medidas Inter-dia (n = 2), Inter-eletrodo (n = 3) e Inter-ativação (n = 3). Os valores da variação Inter-dia foram calculados pelos valores DPR das inclinações a partir de curvas analíticas construídas em dois dias diferentes. A variação Inter-eletrodo foi estimada em 4,85% mostrando que o método proposto utilizando a caneta 3D para a fabricação dos sensores eletroquímicos possui alta precisão intermediária. O método proposto, utilizando um eletrodo G / PLA impresso em 3D como eletrodo de trabalho, apresentou excelentes características para a determinação de TBHQ em amostras reais de biodiesel ou bioquerosene, sendo capaz de monitorar este antioxidante em baixos níveis de concentração.

6.4.7 *Estudo de interferentes*

A seletividade do sensor G / PLA proposto foi avaliada na presença de interferentes Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} mantendo 40 $\mu\text{g L}^{-1}$ de espécies interferentes e 40 $\mu\text{mol L}^{-1}$ do

antioxidante TBHQ para identificar possíveis interferências na formação e estabilidade das espécies oxidadas de TBHQ. Todas as medições foram realizadas em triplicata. Os registros de SWV para esses experimentos são apresentados na figura 44. Foram obtidos baixos desvios (Tab. 16), para o TBHQ e cada metal interferente testado. Todas essas espécies metálicas não apresentaram respostas voltamétricas na mesma região de potencial em que ocorrem os picos de TBHQ. Como pode ser visto na figura 44, não houve diferença significativa na resposta eletroquímica do TBHQ na presença de possíveis interferentes. Os testes t de Student para $n = 5$ com intervalo de confiança de 95% ($t_{\text{tab}} = 1,833$) foram calculados comparando a quantidade adicionada e o valor obtido na presença de interferentes. O t student calculado ($t_{\text{cal}} = 0,114$) obtido das correntes de 5 interferentes avaliados na medição em triplicata (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{2+}), misturando com TBHQ e correntes de TBHQ sem interferentes. Esses resultados ($t_{\text{tab}} = 1,833 > t_{\text{cal}} = 0,114$) mostram que não há diferenças estatisticamente significativas nos resultados obtidos nas medidas. A presença destes metais não interferiu significativamente na resposta do TBHQ. Portanto, pode-se afirmar que a presença dos metais estudados, mesmo em altas concentrações, não interferiu na determinação do TBHQ, tornando-se uma alternativa viável aos métodos convencionais de determinação do TBHQ, por ser de baixo custo, portátil (*in loco*), seletivo e preciso.

Figura 44 - SWV com linha de base corrigido obtido para $40 \mu\text{mol L}^{-1}$ de TBHQ e uma mistura contendo a mesma concentração de TBHQ e $40 \mu\text{g L}^{-1}$ de (a) Fe^{3+} ; (b) Mn^{2+} , (c) Pb^{2+} , (d) Cr^{2+} , (e) Cu^{2+} , nas condições otimizadas.



Fonte: Próprio Autor (2021).

Tabela 16 - Variação da intensidade de corrente em resposta voltamétrica da figura 40 para $40 \mu\text{mol L}^{-1}$ de TBHQ na presença de espécies interferentes metálicos em concentrações de $40 \mu\text{g L}^{-1}$ cada. Os valores positivos indicam um aumento do sinal e os valores negativos indicam uma diminuição.

Interferente	Corrente Média (TBHQ) (μA)	Corrente Média (Me^{n+}) (μA)	DP (\wedge -08)	DPR (%)
Fe^{3+}	3,3970	3,4536	4,0022	+1,16
Mn^{2+}	3,4278	3,4526	1,7536	+0,51
Interferente (Cont.)	Corrente Média (TBHQ) (μA)	Corrente Média (Me^{n+}) (μA)	DP (\wedge -08)	DPR (%)
Pb^{2+}	3,4358	3,4552	1,3718	+0,40
Cr^{2+}	3,4202	3,4380	1,2587	+0,37
Cu^{2+}	3,4224	3,2845	9,751	-2,91

Fonte: Próprio Autor.

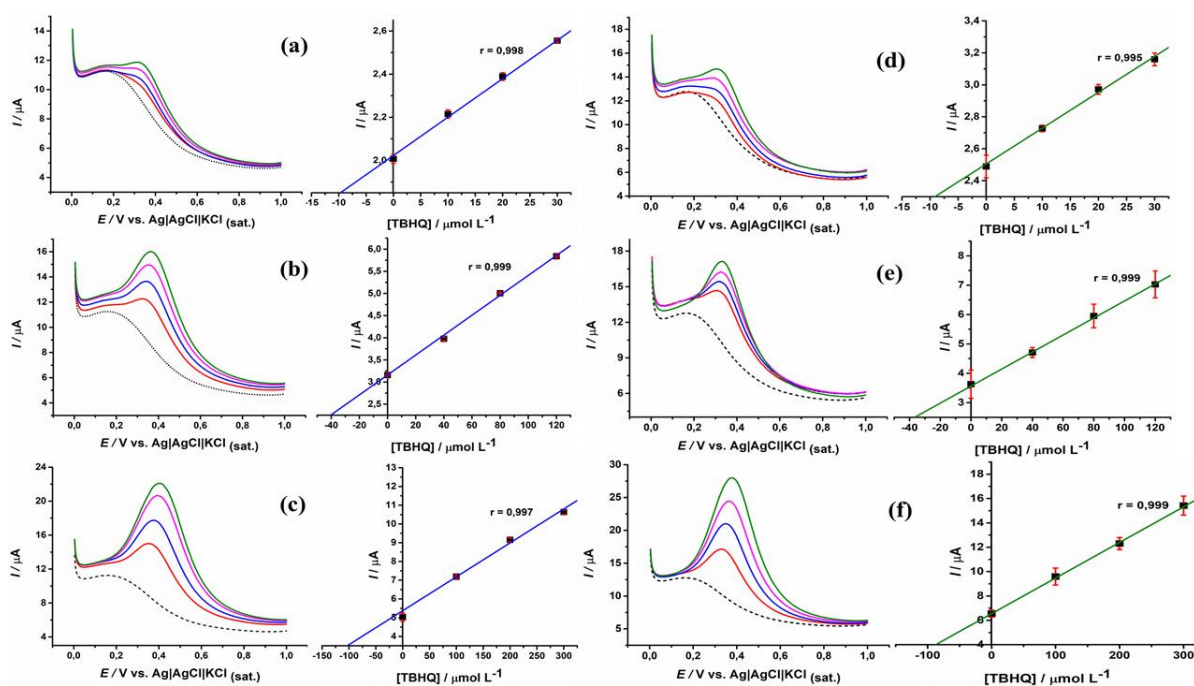
6.4.8 Aplicação em Amostras reais

Após a obtenção das características analíticas, o método SWV utilizando o eletrodo G / PLA foi aplicado para a determinação de TBHQ em amostras de biodiesel de soja e bioquerosene de coco. As análises dessas amostras revelaram que as concentrações de TBHQ nas amostras estavam abaixo dos limites dos valores de detecção (<LD) do método proposto. Considerando que um volume de $20 \mu\text{L}$ é transferido para a célula eletroquímica de 10 mL , o LD do método pode ser calculado como 83 mg L^{-1} ($500 \mu\text{mol L}^{-1}$) de TBHQ. O valor típico de TBHQ adicionado ao biodiesel ou bioquerosene para atingir os valores estabelecidos de estabilidade à oxidação é superior a 2 g L^{-1} considerando o valor atual do período de indução (12 h conforme EN 14112 e EN 15751) que mede a estabilidade à oxidação de biodiesel, (PINTO et al., 2005; REZENDE et al., 2021), portanto, o sensor pode verificar se o biocombustível está dentro das normas reguladoras.

A exatidão do método foi avaliada por testes de recuperação, o que significa que as amostras foram enriquecidas com quantidades conhecidas de TBHQ em três níveis, 8, 33 e 83 g L^{-1} (correspondendo a $10, 40$ e $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ TBHQ em célula) nas amostras de biodiesel de

soja e bioquerosene de coco. As curvas de adição padrão mostraram boa linearidade ($r > 0,99$) (Fig. 45). A tabela 17 resume os valores de recuperação para a análise pelo método desenvolvido de amostras fortificadas. Os resultados são exibidos como a média de três quantificações independentes para cada amostra (com nível de confiança de 95%). Valores de recuperação satisfatórios (entre 86% e 105%) foram adquiridos, mostrando uma exatidão aceitável e sem problemas de interferência da matriz da amostra. Portanto, os valores de recuperação aceitáveis indicaram que o sensor proposto pode ser usado para quantificar o TBHQ em níveis de concentração baixos.

Figura 45 - Registros de SWV para determinação de TBHQ em amostras de biodiesel de soja ((a), (b) e (c)) e bioquerosene de coco ((d), (e) e (f)) fortificadas com uma solução padrão resultando na concentrações finais na célula de 10 (a) e (d), 40 (b) e (e) e 100 (c) e (f) $\mu\text{mol L}^{-1}$, seguidas por três adições de soluções padrão. As respectivas curvas de adição padrão lado a lado em seu voltamograma. As primeiras varreduras mostram os espaços em branco (eletrólito suporte + SDS); 2ª varredura: amostras fortificadas; 3ª, 4ª e 5ª varreduras: adição das soluções padrão do TBHQ (os valores podem ser visualizados nas respectivas curvas).



Fonte: Próprio Autor.

Tabela 17 - Resultados obtidos em experimentos de recuperação com amostras de biodiesel enriquecidas com TBHQ (n = 3). Valores de concentrações correspondente a quantidade de TBHQ na célula.

Amostras	Encontrado ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Fortificado / $\mu\text{mol L}^{-1}$	Encontrado \pm SD / $\mu\text{mol L}^{-1}$	Recuperado \pm SD / %
Biodiesel de soja	< LOD	10	9,63 \pm 2	96,3
	< LOD	40	41,39 \pm 0.6	103,5
	< LOD	100	104,65 \pm 3	104,7
Bioquerosene de coco	< LOD	10	8,58 \pm 2	89,6
	< LOD	40	36,30 \pm 4	90,7
	< LOD	100	87,71 \pm 3	87,7

Fonte: Próprio Autor.

6.4.9 Comparação com sensores convencionais reportados em literatura

O procedimento desenvolvido para a determinação de TBHQ em biodiesel e bioquerosene usando o eletrodo de G/PLA foi comparado com outros procedimentos disponíveis em literaturas científicas (Tab. 18). Os parâmetros avaliados, tipo de eletrodo de trabalho, limite de detecção e de quantificação e máximo desvio padrão relativo (DPR), denotam que o método proposto fornece resultados equivalentes ou com melhores aos já existentes na literatura. Contudo, sendo superado pelo procedimento SWV, que usou o eletrodo de mercúrio (HDME) (DE ARAUJO et al., 2011), que obteve baixos limites de detecção e quantificação e um erro de precisão de 0,8% correspondente a cerca de 4 vezes melhor do que o G/PLA. Porém, o eletrodo de HDME não é ecologicamente amigável e proporciona risco de saúde ao operador. É possível notar que vários trabalhos empregaram eletrodos comerciais que tem um custo relativamente alto quando comparado com o eletrodo cilíndrico de impressão 3D usado neste trabalho, outros são eletrodos preparados seguindo laboriosas etapas, etapas que consomem muito tempo, como a síntese de compósitos (CARAMIT et al., 2013).

Tabela 18 – Visão geral da literatura científica sobre a determinação do TBHQ em Biodiesel.

TÉCNICA	ELETRODO	LD (mg L^{-1})	LQ (mg L^{-1})	DPR (%)	REFERÊNCIA
SWV	G/PLA	0,017	0,050	3,26	Este trabalho
LSV	SPE-MWCNT ³¹	0,056	0,018	2,7	(CARAMIT et al., 2013)

³¹ Do inglês, *multi-walled carbon nanotube modified screen-printed electrodes*.

DPV	GCE ³²	0,57	1,92	3,0	(GOULART et al., 2014)
SWV	Eletrodo de ouro	1,0	3,4	3,9	(SQUISSATO; RICHTER; MUNOZ, 2019)
DPV	Eletrodo de Platina	26,5	88,2	17,5	(SCHAUMLÖFFEL et al., 2019)
SWV	HDME ³³	0,0057	0,018	0,8	(DE ARAUJO et al., 2011)

Fonte: Próprio Autor.

6.5 Conclusão

Este trabalho demonstrou que o eletrodo de G/PLA pode ser usado para fabricar sensores eletroquímicos em 3D para o controle de qualidade de biodiesel e bioquerosene. A fabricação aditiva do eletrodo é uma estratégia simples e reproduzível, de baixo custo com materiais sustentáveis, que atendem aos princípios da química verde. O eletrodo G / PLA foi usado com sucesso para a determinação do antioxidante TBHQ por SWV em amostras de biodiesel de soja e bioquerosene de coco. A presença de SDS no eletrólito suporte é fundamental para formar uma microemulsão estável, que fosse compatível com o sensor impresso em 3D e reduzisse o volume de solventes comumente usados para preparação de amostras de biocombustíveis. A aplicação de um pulso de potencial a -0,7 V por 1 s foi uma estratégia simples para aumentar a resposta voltamétrica analítica do sensor, provavelmente devido a uma reorganização da superfície antes da detecção. Usando as condições otimizadas, a técnica SWV acoplada ao eletrodo G-PLA mostrou-se sensível para a determinação de TBHQ em solução tampão 0,12 $\mu\text{mol L}^{-1}$ BR (pH = 4,05) contendo SDS. O método proposto é estável, preciso, exato e sensível, o que é confirmado pelos estudos de recuperação e precisão. A seletividade do sensor também foi confirmada. Portanto, é possível concluir que a utilização dessa fonte de eletrodos descartáveis para essa finalidade torna o método mais barato e portátil, permitindo análises em campo. Além disso, os sensores impressos em 3D usando PLA oferecem grandes promessas para a geração de sensores eletroquímicos sustentáveis que podem ser aplicados a biocombustíveis, bem como a muitos outros tipos de amostras.

³² Do inglês, *glassy carbon electrode*.

³³ Do inglês, *Hanging Mercury-drop electrode*.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

7.1 Considerações finais

Os métodos desenvolvidos para a determinação do Fe^{3+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} em etanol combustível apresentaram muitas vantagens, tais como simplicidade, rapidez, baixo custo, reduzido consumo de reagentes e reduzida geração de resíduos para além de boa sensibilidade, baixos limites de detecção, ampla faixa de trabalho e muito mais. Os resultados das imagens digitais capturadas pelo smartphone no seu aplicativo RGB para análises químicas colorimétricas mostraram boa repetibilidade e robustez na determinação do Fe^{3+} . A câmara de proteção de luz que foi construída contribuiu fortemente, evitando ruídos provenientes da luz externa. Adicionalmente, é fácil transportar o dispositivo ao campo em relação ao método tradicional, como o convencional espectrofotômetro. Outra questão a ser considerada foi o baixo custo da construção do dispositivo usando a tecnologia 3D. A comparação dos resultados de concentração de Fe^{3+} em etanol combustível usando o método digital de imagens e espectrometria de UV-Vis como referência mostrou diferenças não significantes entre ambos os métodos.

Por outro lado, o eletrodo de trabalho planar de impressão 3D foi empregado com sucesso em SWASV na determinação de traços de concentração de Cu^{2+} em etanol combustível. O estudo mostrou valores de recuperações entre 95 e 103% na determinação do Cu^{2+} com uma resposta linear na faixa entre 10 - 300 $\mu\text{g L}^{-1}$. Portanto, larga faixa linear, alta precisão ($\text{DPR} \leq 7,8\%$ e baixo valor de LD (0,097 $\mu\text{g L}^{-1}$). Este método eletroquímico é uma grande promessa para rastreamento no local, de metais em amostras de etanol combustível, não necessitando de tratamentos adicionais da amostra, para além de permitir a miniaturização do sistema de análise.

Na determinação simultânea, o eletrodo de trabalho cilíndrico impresso em caneta 3D, mostrou ser um sensor que pode ser usado com sucesso para a determinação simultânea de baixos níveis de cobre e chumbo em amostras de etanol combustível por voltametria de redissolução anódica de onda quadrada. Os procedimentos propostos foram precisos, exatos e sensíveis, confirmado pelo estudo de recuperações e repetibilidade. Ainda mais, o baixo limite de detecção para ambos os metais foi alcançado sob aceitável tempo de pré-concentração do que muitos dos estudos usando diferentes eletrodos em técnicas eletroquímicas reportadas na literatura. Finalmente, o sucesso na aplicação do eletrodo cilíndrico de trabalho impresso em caneta 3D, usando CB/PLA, para determinação de metais em etanol combustível é uma promessa gigantesca no controle de qualidade de combustível automotivo em estações de abastecimento e na tecnologia de impressão em 3D, permitindo sua fabricação larga escala e baixo custo.

O eletrodo G-PLA produzido por uma caneta 3D em associação com modelos impressos em 3D pela impressora de processamento digital de luz UV (DLP) Photon (impressora de resina 3D) é uma estratégia simples e reproduzível para fabricar sensores eletroquímicos de baixo custo usando materiais sustentáveis. O eletrodo G-PLA foi usado com sucesso para a determinação do antioxidante TBHQ em níveis baixos via *SWASV* em amostras de biodiesel de soja e bioquerosene de coco. Usando as condições otimizadas a técnica *SWASV* acoplada ao eletrodo G-PLA mostrou-se uma técnica sensível para a determinação de TBHQ em meio BR 0,12 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (pH = 4,05), com agente surfactante SDS adicionado no sistema. O procedimento proposto é preciso, exato e sensível, o que é confirmado pelos estudos de recuperação e precisão. Portanto, é possível concluir que a utilização deste eletrodo para essa finalidade torna o método mais barato e portátil, permitindo análises em campo.

7.2 Perspectivas

Com o conhecimento sobre o uso do celular em análises de biocombustíveis e amostras ambientais, perspectiva-se:

- Aplicar o conhecimento no controle de qualidade de combustíveis e determinações de contaminantes em amostras ambientais;
- Aplicar a metodologia do celular nas práticas laboratoriais das aulas de química analítica em Moçambique, criando maior relação entre a teoria e a prática;
- Com a tecnologia de eletrodos de impressão 3D para determinação de metais e antioxidantes em (bio)combustíveis e em amostras ambientais perspectiva-se, desenvolver estudos visando a detecção simultânea de antioxidantes para amostras de biocombustíveis;
- Continuar aprofundando todos os conhecimentos adquiridos ao longo do período de Doutorado, a fim de desenvolver, capitalizar e estabelecer os métodos eletroanalíticos em Moçambique.

Espera-se que Moçambique como um País potencial para a produção de (Bio)combustíveis, ganhe um impulso técnico – científico para análises de controle de qualidade, não apenas em bioenergias, bem como em análises de qualidade ambiental (água e solo).

8 ATIVIDADES REALIZADAS DURANTE O DOUTORADO

8.1 Publicação de artigos em revistas científicas

JOÃO, A. F.; SQUISSATO, A. L.; FERNANDES, G. M.; CARDOSO, R. M.; BATISTA, A. D.; MUÑOZ, R. A. A. Iron (III) determination in bioethanol fuel using a smartphone-based device. **Microchemical Journal**, v. 146, 2019. <http://doi.org/10.1016/j.microc.2019.02.053>.

JOÃO, A. F.; SQUISSATO, A. L.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Additive-manufactured sensors for biofuel analysis: copper determination in bioethanol using a 3D-printed carbon black/polylactic electrode. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 2020. <http://doi.org/10.1007/s00216-020-02513-y>.

JOÃO, A. F.; SQUISSATO, A. L.; RIBEIRO, M. M. A. C.; RICHTER, E. M.; FARIA, A. M.; MUÑOZ, R. A. A. Potential of Mafura seed oil as a feedstock for biodiesel production. **Biofuels**, v. 0, n. 0, p. 1–7, 2020a. <http://doi.org/10.1080/17597269.2020.1728912>.

JOÃO, A. F.; CASTRO, S. V. F.; CARDOSO, R. M.; GAMELA, R. R.; ROCHA, D. P.; RICHTER, E. M.; MUÑOZ, R. A. A. 3D printing pen using conductive filaments to fabricate affordable electrochemical sensors for trace metal monitoring. v. 876, 2020c. <http://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114701>.

JOÃO, A. F.; ROCHA, R. G.; MATIAS, T. A.; RICHTER, E. M.; PETRUCI, J. F. S.; MUÑOZ, R. A. A. 3D-printing in forensic electrochemistry: Atropine determination in beverages using an additively manufactured graphene-polylactic acid electrode. **Microchemical Journal**, n. February, 2021. <http://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106324>.

JOÃO, A. F.; MATIAS, T. A.; MUÑOZ, R. A. A. Environmentally-friendly 3D-printed graphene-integrated polylactic acid electrochemical sensor for the quality control of biofuels. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**. (Artigo em revisão).

CASTRO, S. V. F.; ROCHA, R. G.; **JOÃO, A. F.;** MUÑOZ, R. A. A. Promising applications of additive-manufactured (3D-printed) electrochemical sensors for forensic chemistry: A review. **Brazilian Journal of Analytical Chemistry**. (Artigo aceite para publicação).

PEREIRA, J. F. S., ROCHA, R. G., CASTRO, S. V. F., **JOÃO, A. F.;** BORGES, P. H. S.; ROCHA, D. P.; RICHTER, E. M.; NOSSOL, E.; GELAMO, R. G.; MUÑOZ, R. A. A. Reactive oxygen plasma treatment of 3D-printed carbon electrodes towards high-performance electrochemical sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**. (Artigo em revisão).

8.2 Trabalhos publicados em anais de eventos (completo)

- JOÃO, A. F.; SQUISSATO, A. L.; FERNANDES, G. M.; CARDOSO, R. M.; BATISTA, A. D.; MUÑOZ, R. A. A. Iron (III) determination in bioethanol fuel using a smartphone-based device In: 19º Encontro Nacional de Química Analítica e 7o Congresso Ibero-americano de Química analítica. **Anais do 19º Encontro Nacional de Química Analítica e 7o Congresso Ibero-americano de Química analítica**. Caldas Novas. 2018.
- JOÃO, A. F.; SQUISSATO, A. L.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Fused deposition modelling 3D printed graphene-polylactic acid sensor for metal detection in fuel bioethanol. **Anais do XII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica**, Ribeirão Preto, 2019.
- JOÃO, A. F.; CASTRO, S. V. F.; CARDOSO, R. M.; GAMELA, R. R.; ROCHA, D. P.; RICHTER, E. M.; MUÑOZ, R. A. A. Central Composite Design for Square Wave Voltammetry Method to Lead Detection in Fuel Bioethanol, using 3D-Printed Carbon Black-Polylactic Acid sensor in 7th School on **Bioanalysis**, Uberlândia, 2019.
- JOÃO, A. F.; CASTRO, S. V. F.; CARDOSO, R. M.; GAMELA, R. R.; ROCHA, D. P.; RICHTER, E. M.; MUÑOZ, R. A. A. Multivariate optimization of the anodic stripping voltammetry determination of metals in fuel bioethanol using disposable 3D-printed electrodes: **43ª Reunião Anual Virtual da SBQ**, Galoá, 2020.
- JOÃO, A. F.; CASTRO, S. V. F.; CARDOSO, R. M.; GAMELA, R. R.; ROCHA, D. P.; RICHTER, E. M.; MUÑOZ, R. A. 3D printed electrodes for fuel electroanalysis: Simultaneous determination of lead (II) and copper (II) in ethanol. **71st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry**, 2020.

REFERÊNCIAS

ABDUL, S.; JUDIT, T.; ILONA, F.; NIKOLETTA, M. Functional thin films and nanostructures for sensors. **Fundamentals of Nanoparticles: Classifications, Synthesis Methods, Properties and Characterization**, p. 485–519, 2018.

<<http://doi.org/10.1016/B978-0-323-51255-8.00016-1>>

ACHTERBERG, E. P.; GLEDHILL, M.; HAWKES, J. A.; AVENDANO, L. C.

VOLTAMMETRY | Cathodic Stripping. Elsevier Inc., 2013.

ADDISON, A. W.; BUTCHER, R. J.; HOMONNAY, Z.; PAVLISHCHUK, V. V.; PRUSHAN, M. J.; THOMPSON, L. K.; OLIVEIRA, P. R.; JANEGITZ, B. C.; BONACIN, J. A.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. The hexakis(thiocyanato)ferrate(III) ion: A coordination chemistry classic reveals an interesting geometry pattern for the thiocyanate ligands. **European Journal of Inorganic Chemistry**, n. 12, p. 2404–2408, 2005.

<<http://doi.org/10.1002/ejic.200400867>>

AGOSTINHO, S. M. L.; VILLAMIL, R. F. V.; NETO, A. A.; ARANHA, H. O. O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 813–817, 2004. <<http://doi.org/10.1590/s0100-40422004000500022>>

ALEIXO, L. M. Voltametria: conceitos e técnicas. **Revista Chemkeys**, n. 3, p. 1–21, 2018.

<<http://doi.org/10.20396/chemkeys.v0i3.9609>>

ALMEIDA, E. S.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, 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**, v. 837, p. 38–43, 2014a. <<http://doi.org/10.1016/j.aca.2014.05.031>>

ALMEIDA, E. S.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Analytica Chimica Acta 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**, v. 837, p. 38–43, 2014b. <<http://doi.org/10.1016/j.aca.2014.05.031>>

ALMEIDA, E. S.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, 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**, v. 837, p. 38–43, jul. 2014c. <<http://doi.org/10.1016/j.aca.2014.05.031>>

ALMEIDA, J. S.; SOUZA, O. C. C. O.; TEIXEIRA, L. S. G. Determination of Pb, Cu and Fe in ethanol fuel samples by high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry by exploring a combination of sequential and simultaneous strategies. **Microchemical Journal**, 2017. <<http://doi.org/10.1016/j.microc.2017.09.012>>

ALVES, S. M.; DUTRA-PEREIRA, F. K.; BICUDO, T. C. Influence of stainless steel corrosion on biodiesel oxidative stability during storage. **Fuel**, v. 249, p. 73–79, ago. 2019. <<http://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.097>>

AMALIA KARTIKA, I.; EVON, P.; CERNY, M.; SUPARNO, O.; HERMAWAN, D.; ARIONO, D.; RIGAL, L. Simultaneous solvent extraction and transesterification of jatropha oil for biodiesel production, and potential application of the obtained cakes for binderless particleboard. **Fuel**, v. 181, p. 870–877, 2016. <<http://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.05.038>>

AMBROSI, A.; PUMERA, M. Chem Soc Rev applications †. p. 2740–2755, 2016. <<http://doi.org/10.1039/c5cs00714c>>

ANASTASIADOU, Z. D.; SIPAKI, I.; JANNAKOUDAKIS, P. D. Square-Wave Anodic Stripping Voltammetry (SWASV) for the Determination of Ecotoxic Metals , Using a Bismuth-Film Electrode. n. December 2014, p. 37–41, 2011. <<http://doi.org/10.1080/00032711003790023>>

ANP-AGENCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS E BIOCOMBUSTÍVEIS. RESOLUÇÃO No 807, D. 23 D. J. D. 2020. **Diário oficial da união**, 2011.

ANP. Resolução N° - 19, De 15 De Abril De 2015. **Diário oficial da união**, n. Disponível em: https://www.udop.com.br/legislacao-arquivos/83/res_19_2015_republicacao_especificacoes_etanol.pdf. Acesso em 10 de Maio 2021, p. 3, 2015.

ANP. RESOLUÇÃO Nº 764, DE 20 DE DEZEMBRO DE 2018. **Diário oficial da união**, n. Disponível em: https://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/56416199/do1-2018-12-21-resolucao-n-764-de-20-de-dezembro-de-2018-56416135. Acesso: 10 de Maio 2021., 2018.

ANP. RESOLUÇÃO Nº 807, DE 23 DE JANEIRO DE 2020. **Diário oficial da união**, n. Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/resolucao-n-807-de-23-de-janeiro-de-2020-239635261>. Acesso em 10 de Maio 2021, p. 1–7, 2020.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Agência nacional do petróleo, gás natural e biocombustíveis. **RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 9.2.2011 - DOU 10.2.2011 Acesso em 12 de Maio 2021**, n. Disponível em: https://www.udop.com.br/download/legislacao/comercializacao/institucional_site_juridico/res_anp_07_amplia_nomenclatura_alcool.pdf., 2011.

ANP – AGENCIA NACIONAL DO PETROLEO GAS NATURAL E BIOCOMBUSTIVEIS. Resolution ANP Nº. 779 of 05.04.2019, Technical Regulation. **Brasilia: Diario Oficial da Uniao**, p. 1–79, 2019.

ARANTES, T. M.; SARDINHA, A.; BALDAN, M. R.; CRISTOVAN, F. H.; FERREIRA, N. G. Lead detection using micro/nanocrystalline boron-doped diamond by square-wave anodic stripping voltammetry. **Talanta**, v. 128, p. 132–140, 2014.
<<http://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.04.074>>

ARIÑO, C.; SERRANO, N.; DÍAZ-CRUZ, J. M.; ESTEBAN, M. **Voltammetric determination of metal ions beyond mercury electrodes. A review** *Analytica Chimica Acta* Elsevier B.V., , out. 2017.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; ABDUL AZIZ, A. R.; SULAIMAN, N. M. N. Production of biodiesel using high free fatty acid feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 3275–3285, 2012.
<<http://doi.org/10.1016/j.rser.2012.02.063>>

BAI, L.; YUAN, R.; CHAI, Y.; YUAN, Y.; WANG, Y.; XIE, S. Direct electrochemistry and electrocatalysis of a glucose oxidase-functionalized bioconjugate as a trace label for ultrasensitive detection of thrombin w. p. 10972–10974, 2012.

<<http://doi.org/10.1039/c2cc35295h>>

BALRAM, D.; LIAN, K. Y.; SEBASTIAN, N.; RASANA, N. Ultrasensitive detection of cytotoxic food preservative tert-butylhydroquinone using 3D cupric oxide nanoflowers embedded functionalized carbon nanotubes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 406, n. September 2020, p. 124792, 2021. <<http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124792>>

BAMBO, T. F. **Cooperação Sul-Sul: O Acordo Brasil-Moçambique Na Área De Biocombustíveis**. Dissertação ed. São Paulo – SP, Brasil: Instituto de Relações internacionais, Universidade Federal de São Paulo, 2014.

BANDODKAR, A. J.; WANG, J. Non-invasive wearable electrochemical sensors : a review. **Trends in Biotechnology**, v. 32, n. 7, p. 363–371, 2014.

<<http://doi.org/10.1016/j.tibtech.2014.04.005>>

BARD, ALLEN J. AND FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. 2nd. ed. New York: Sons, John Wiley and, 2000.

BARKER, G. C. & JENKINS, I. L. Square-Wave Polarography. **The Analyst**, v. 77, p. 685, 1957. <<http://doi.org/10.1039/AN9527700685>>

BERG, K. DE; MAEDER, M.; CLIFFORD, S. Inorganica Chimica Acta A new approach to the equilibrium study of iron (III) thiocyanates which accounts for the kinetic instability of the complexes particularly observable under high thiocyanate concentrations.

INORGANICA CHIMICA ACTA, v. 445, p. 155–159, 2016.

<<http://doi.org/10.1016/j.ica.2016.02.052>>

BERG, K. DE; MAEDER, M.; CLIFFORD, S. The Thermodynamic Formation Constants for iron (III) thiocyanate complexes at zero ionic strength. **Inorganica Chimica Acta**, n. Iii, 2017. <<http://doi.org/10.1016/j.ica.2017.06.017>>

BLAKEY, S.; RYE, L.; WILSON, C. W. Aviation gas turbine alternative fuels: A review. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 33, n. 2, p. 2863–2885, 2011. <<http://doi.org/10.1016/j.proci.2010.09.011>>

BOCKRIS, JOHN O'M. AND REDDY, A. K. N. MODERN ELECTROCHEMISTRY: Ionics. **KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS**, v. 1, n. 2, p. 825, 1999. <<http://doi.org/10.1108/sr.1999.08719baf.011>>

BORRILL, A. J.; REILY, N. E.; MACPHERSON, J. V. Addressing the practicalities of anodic stripping voltammetry for heavy metal detection: A tutorial review. **Analyst**, v. 144, n. 23, p. 6834–6849, 2019. <<http://doi.org/10.1039/c9an01437c>>

BOTELLA, L.; BIMBELA, F.; MARTÍN, L.; ARAUZO, J.; SÁNCHEZ, J. L. Oxidation stability of biodiesel fuels and blends using the Rancimat and PetroOXY methods. Effect of 4-allyl-2,6-dimethoxyphenol and catechol as biodiesel additives on oxidation stability. **Frontiers in Chemistry**, v. 2, n. JUL, p. 1–9, 2014. <<http://doi.org/10.3389/fchem.2014.00043>>

BRETT, C. M. A.; AND; BRETT, A. M. O. ELECTROCHEMISTRY Principles, Methods, and Applications. **Oxford Science Publications**, p. 444, 1993. <<http://doi.org/10.1515/bmte.1999.44.s2.11>>

BROWNE, M. P.; NOVOTNÝ, F.; SOFER, Z.; PUMERA, M. 3D Printed Graphene Electrodes' Electrochemical Activation. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 10, n. 46, p. 40294–40301, 2018. <<http://doi.org/10.1021/acsami.8b14701>>

BROWNSON, D. A. C.; BANKS, C. E. **Handbook of graphene electrochemistry**. CAO, W.; WANG, Y.; ZHUANG, Q.; WANG, L.; NI, Y. Developing an electrochemical sensor for the detection of tert-butylhydroquinone. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 293, n. April, p. 321–328, 2019. <<http://doi.org/10.1016/j.snb.2019.05.012>>

CAPITÁN-VALLVEY, L. F.; LÓPEZ-RUIZ, N.; MARTÍNEZ-OLMOS, A.; ERENAS, M. M.; PALMA, A. J. Recent developments in computer vision-based analytical chemistry: A tutorial review. **Analytica Chimica Acta**, v. 899, p. 23–56, 2015.

<<http://doi.org/10.1016/j.aca.2015.10.009>>

CARAMIT, R. P.; DE FREITAS ANDRADE, A. G.; GOMES DE SOUZA, J. B.; DE 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 electrodes. **Fuel**, v. 105, p. 306–313, 2013. <<http://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.06.062>>

CÁRDENAS, D. A. V. PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE ÓLEO DE MACAUBA (*Acrocomia aculeata*) VIA HIDROESTERIFICAÇÃO. **Universidade Federal do Rio de Janeiro**, n. Julho, 2013. <<http://doi.org/10.13140/RG.2.2.26121.88161>>

CARDOSO, R. M.; CASTRO, S. V. F.; SILVA, M. N. T.; LIMA, A. P.; SANTANA, M. H. P.; NOSSOL, E.; SILVA, R. A. B.; RICHTER, E. M.; PAIXÃO, T. R. L. C.; MUÑOZ, R. A. A. Sensors and Actuators B : Chemical 3D-printed flexible device combining sampling and detection of explosives. **Sensors & Actuators: B. Chemical**, v. 292, n. November 2018, p. 308–313, 2019a. <<http://doi.org/10.1016/j.snb.2019.04.126>>

CARDOSO, R. M.; CASTRO, S. V. F.; SILVA, M. N. T.; LIMA, A. P.; SANTANA, M. H. P.; NOSSOL, E.; SILVA, R. A. B.; RICHTER, E. M.; PAIXÃO, T. R. L. C.; MUÑOZ, R. A. A. 3D-printed flexible device combining sampling and detection of explosives. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, p. 308–313, 2019b. <<http://doi.org/10.1016/j.snb.2019.04.126>>

CARDOSO, R. M.; KALINKE, C.; ROCHA, R. G.; DOS SANTOS, P. L.; ROCHA, D. P.; OLIVEIRA, P. R.; JANEGITZ, B. C.; BONACIN, J. A.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Additive-manufactured (3D-printed) electrochemical sensors: A critical review. **Analytica Chimica Acta**, 2020a. <<http://doi.org/10.1016/j.aca.2020.03.028>>

CARDOSO, R. M.; ROCHA, D. P.; ROCHA, R. G.; STEFANO, J. S.; SILVA, R. A. B.; RICHTER, E. M.; MUÑOZ, R. A. A. 3D-printing pen versus desktop 3D-printers: Fabrication of carbon black/poly(lactic acid) electrodes for single-drop detection of 2,4,6-trinitrotoluene. **Analytica Chimica Acta**, v. 1132, p. 10–19, 2020b. <<http://doi.org/10.1016/j.aca.2020.07.034>>

CARDOSO, R. M.; SILVA, P. R. L.; LIMA, A. P.; ROCHA, D. P.; OLIVEIRA, T. C.; DO PRADO, T. M.; FAVA, E. L.; FATIBELLO-FILHO, O.; RICHTER, E. M.; MUÑOZ, R. A. A 3D-Printed graphene/polylactic acid electrode for bioanalysis: Biosensing of glucose and simultaneous determination of uric acid and nitrite in biological fluids. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 307, n. December, 2020c.

<<http://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127621>>

CASTRO, L. F. DE; FREITAS, S. V. DE; DUARTE, L. C.; SOUZA, J. A. C. DE; PAIXÃO, T. R. L. C. Salivary diagnostics on paper microfluidic devices and their use as wearable sensors for glucose monitoring. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 2019.

<<http://doi.org/10.1007/s00216-019-01788-0>>

CERRATO-ALVAREZ, M.; FRUTOS-PUERTO, S.; ARROYO, P.; MIRÓ-RODRÍGUEZ, C.; PINILLA-GIL, E. A portable, low-cost, smartphone assisted methodology for on-site measurement of NO₂ levels in ambient air by selective chemical reactivity and digital image analysis. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 338, n. March, p. 1–9, 2021.

<<http://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129867>>

CESARINO, I.; MARINO, G.; CAVALHEIRO, É. T. G. A novel graphite-polyurethane composite electrode modified with thiol-organofunctionalized silica for the determination of copper ions in ethanol fuel. **Fuel**, v. 89, n. 8, p. 1883–1888, 2010.

<<http://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.11.037>>

CHALK, S.; MCEWEN, L. The IUPAC Gold Book. **Chemistry International**, v. 39, n. 3, p. 25–30, 2017. <<http://doi.org/10.1515/ci-2017-0307>>

CHATZITHEODOROU, E.; ECONOMOU, A.; VOULGAROPOULOS, A. Trace determination of chromium by square-wave adsorptive stripping voltammetry on bismuth film electrodes. **Electroanalysis**, v. 16, n. 21, p. 1745–1754, 2004.

<<http://doi.org/10.1002/elan.200403051>>

CHEN, A.; SHAH, B. Electrochemical sensing and biosensing based on square wave voltammetry. **Analytical Methods**, v. 5, n. 9, p. 2158–2173, 2013.

<<http://doi.org/10.1039/c3ay40155c>>

CHEN, G.; FANG, C.; CHAI, H. H.; ZHOU, Y.; YUN LI, W.; YU, L. Improved analytical performance of smartphone-based colorimetric analysis by using a power-free imaging box. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 281, p. 253–261, 2019.

<<http://doi.org/10.1016/j.snb.2018.09.019>>

CHOODUM, A.; SRIPROM, W.; WONGNIRAMAİKUL, W. Portable and selective colorimetric film and digital image colorimetry for detection of iron. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 208, p. 40–47, 2019.

<<http://doi.org/10.1016/j.saa.2018.09.062>>

CHUCK, C. J. **BIOFUELS FOR AVIATION BIOFUELS FOR AVIATION: Feedstocks, Technology and Implementation**. Amsterdam: ed. Amsterdam: Joe Hayton, 2016.

CHUCK, C. J.; DONNELLY, J. The compatibility of potential bioderived fuels with Jet A-1 aviation kerosene. **Applied Energy**, v. 118, p. 83–91, 2014.

<<http://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.12.019>>

CODOGNOTO, L.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Square wave voltammetry on boron-doped diamond electrodes for analytical determinations. **Diamond and Related Materials**, v. 11, p. 1670–1675, 2002. <[http://doi.org/10.1016/S0925-9635\(02\)00134-6](http://doi.org/10.1016/S0925-9635(02)00134-6)>

COMPAGNONE, D.; FRANCIÀ, G. DI; NATALE, C. DI; NERI, G.; SEEBER, R.; TAJANI, A. Chemical Sensors and Biosensors in Italy : A Review of the 2015 Literature. p. 1–22, 2015. <<http://doi.org/10.3390/s17040868>>

CORACH, J.; GALVÁN, E. F.; SORICHETTI, P. A.; ROMANO, S. D. Estimation of the composition of soybean biodiesel/soybean oil blends from permittivity measurements. **Fuel**, v. 235, p. 1309–1315, jan. 2019. <<http://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.114>>

CORTEZ, L. A. B.; STRADIOTTO, N. R.; ZANONI, M. V. B.; FRAGA, I. C. S.; BORGES, P. P. Fuel Ethanol Quality: Methods of Analysis and Reference Materials. **Sugarcane bioethanol — R&D for Productivity and Sustainability**, p. 813–828, 2014.

<http://doi.org/10.5151/blucheroa-sugarcane-sugarcanebioethanol_68>

CORTEZ, L. A. B.; BONOMI, A. Ethanol Quality Regulation. **Sugarcane bioethanol — R&D for Productivity and Sustainability**, p. 801–812, 2014.

<http://doi.org/10.5151/blucheroa-sugarcane-sugarcanebioethanol_67>

CUVILAS, C. A.; JIRJIS, R.; LUCAS, C. Energy situation in Mozambique: A review.

Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 14, n. 7, p. 2139–2146, 2010.

<<http://doi.org/10.1016/j.rser.2010.02.002>>

DA COSTA, A. B.; HELFER, G. A.; BARBOSA, J. L. V.; TEIXEIRA, I. D.; SANTOS, R. O.; DOS SANTOS, R. B.; VOSS, M.; SCHLESSNER, S. K.; BARIN, J. S. Photometric uv: A new smartphone-based device for digital image colorimetric analysis using pls regression.

Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 32, n. 3, p. 675–683, 2021.

<<http://doi.org/10.21577/0103-5053.20200199>>

DA COSTA, A. BEN; CORRÊA, G. L. P.; ALESSIO, K. O.; GARCIA, A. D.; ROTHMUND, K.; DALBERTO, R.; MOLZ, R. F.; KIRST, A. Development and evaluation of a colorimeter prototype by digital images.

Revista Virtual de Química, v. 8, n. 5, p. 1277–1288, 2016. <<http://doi.org/10.21577/1984-6835.20160092>>

DAHMEN, E. A. M. F. Electroanalysis—theory and applications in aqueous and non-aqueous media and in automated chemical control. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 7, n. 6, p. XXI–XXII, 1986. <[http://doi.org/10.1016/0165-9936\(87\)80013-4](http://doi.org/10.1016/0165-9936(87)80013-4)>

DAI, C.; CRAWFORD, L. P.; SONG, P.; FISHER, A. C.; LAWRENCE, N. S. A novel sensor based on electropolymerized substituted-phenols for pH detection in unbuffered systems. **RSC Advances**, v. 5, n. 126, p. 104048–104053, 2015.

<<http://doi.org/10.1039/c5ra22595g>>

DAI, X.; NEKRASSOVA, O.; HYDE, M. E.; COMPTON, R. G. Anodic Stripping Voltammetry of Arsenic (III) Using Gold Nanoparticle-Modified Electrodes. v. 76, n. 19, p. 5924–5929, 2004. <<http://doi.org/10.1021/ac049232x>>

DAS, H. P.; NEEHARIKA, T. S. V. R.; SAILU, C.; SRIKANTH, V.; KUMAR, T. P.; RANI, K. N. N. P. Kinetics of amidation of free fatty acids in jatropha oil as a prerequisite for

biodiesel production. **Fuel**, v. 196, p. 169–177, maio 2017.

<<http://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.01.096>>

DAVID K. GOSSER JR. **Cyclic Voltammetry_ Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms-Wiley-VCH (1993)**New York, 1993.

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**, v. 90, n. 2, p. 707–712, 2011. <<http://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.09.022>>

DE ARAÚJO, 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**, v. 79, n. 2, p. 409–414, 2010. <<http://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2010.05.008>>

DE CAMARGO, C. L.; VICENTINI, M. B. R.; GOBBI, A. L.; MARTINEZ, D. S. T.; LIMA, R. S. Smartphone for point-of-care quantification of protein by bradford assay. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, n. 4, p. 689–693, 2017. <<http://doi.org/10.21577/0103-5053.20160214>>

DE OLIVEIRA, M. F.; SACZK, A. A.; OKUMURA, L. L.; FERNANDES, A. P.; DE MORAES, M.; STRADIOTTO, N. R. Simultaneous determination of zinc, copper, lead, and cadmium in fuel ethanol by anodic stripping voltammetry using a glassy carbon-mercury-film electrode. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 380, n. 1, p. 135–140, 2004.

<<http://doi.org/10.1007/s00216-004-2733-8>>

DE SIQUEIRA CAVALCANTI, E. H.; ZIMMER, A. R.; BENTO, F. M.; FERRÃO, M. F. Chemical and microbial storage stability studies and shelf life determinations of commercial Brazilian biodiesels stored in carbon steel containers in subtropical conditions. **Fuel**, v. 236, n. July 2018, p. 993–1007, 2019. <<http://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.09.043>>

DE SOUZA, D.; CODOGNOTO, L.; MALAGUTTI, A. R.; TOLEDO, R. A.; PEDROSA, V. A.; OLIVEIRA, R. T. S.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A.; MACHADO, S. A. S. Voltametria de onda quadrada. Segunda parte: Aplicações. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 790–797, 2004. <<http://doi.org/10.1590/s0100-40422004000500019>>

DE SOUZA, D.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: Aspectos teóricos. **Quimica Nova**, v. 26, n. 1, p. 81–89, 2003. <<http://doi.org/10.1590/s0100-40422003000100015>>

DEFENCE, M. OF. Defence Standard 91-91 Turbine Fuel , Aviation Kerosine Type , Jet A-1 NATO Code : F-35 Joint Service Designation : AVTUR. v. 2015, n. 7, 2011.

DOGAN-TOPAL, B. Electrooxidative behavior and determination of trifluoperazine at multiwalled carbon nanotube-modified glassy carbon electrode. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 17, n. 4, p. 1059–1066, 2013. <<http://doi.org/10.1007/s10008-012-1967-1>>

DOS SANTOS, E. J.; HERRMANN, A. B.; CHAVES, E. S.; VECHIATTO, W. W. D.; SCHOEMBERGER, A. C.; FRESCURA, V. L. A.; CURTIUS, A. J. Simultaneous determination of Ca, P, Mg, K and Na in biodiesel by axial view inductively coupled plasma optical emission spectrometry with internal standardization after multivariate optimization. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 22, n. 10, p. 1300–1303, 2007. <<http://doi.org/10.1039/b702563g>>

ELLER, Z.; VARGA, Z.; HANCSÓK, J. Advanced production process of jet fuel components from technical grade coconut oil with special hydrocracking. **Fuel**, v. 182, p. 713–720, 2016. <<http://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.06.055>>

EMMANUEL, N.; HARIDAS, R.; CHELAKKARA, S.; NAIR, R. B.; GOPI, A.; SAJITHA, M.; YOOSAF, K. Smartphone Assisted Colourimetric Detection and Quantification of Pb²⁺ and Hg²⁺ Ions Using Ag Nanoparticles from Aqueous Medium. **IEEE Sensors Journal**, v. 20, n. 15, p. 8512–8519, 2020. <<http://doi.org/10.1109/JSEN.2020.2984580>>

ESCORSIM, A. M.; HAMERSKI, F.; RAMOS, L. P.; CORAZZA, M. L.; CORDEIRO, C. S. Multifunctionality of zinc carboxylate to produce acylglycerols, free fatty acids and fatty acids methyl esters. **Fuel**, v. 244, p. 569–579, maio 2019. <<http://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.01.178>>

EZE, V. C.; PHAN, A. N.; HARVEY, A. P. Intensified one-step biodiesel production from high water and free fatty acid waste cooking oils. **Fuel**, v. 220, n. February, p. 567–574, 2018. <<http://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.050>>

FARGHALY, O. A.; ABDEL HAMEED, R. S.; ABU-NAWWAS, A. A. H. Analytical application using modern electrochemical techniques. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 9, n. 6, p. 3287–3318, 2014.

FARIDBOD, F.; GANJALI, M. R.; HOSSEINI, M. **12 - Lanthanide materials as chemosensors**. Elsevier Inc., 2018.

FERNANDES, D. M.; SQUISSATO, A. L.; LIMA, A. F.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Corrosive character of Moringa oleifera Lam biodiesel exposed to carbon steel under simulated storage conditions. **Renewable Energy**, v. 139, p. 1263–1271, 2019. <<http://doi.org/10.1016/j.renene.2019.03.034>>

FERRARI, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. **Solid State Communications**, v. 143, n. 1–2, p. 47–57, 2007. <<http://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.03.052>>

FERRARI, A. C.; BASKO, D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. **Nature Nanotechnology**, v. 8, n. 4, p. 235–246, 2013. <<http://doi.org/10.1038/nnano.2013.46>>

FLOATE, S.; HARDCASTLE, J. L.; CORDEMANS, E.; COMPTON, R. G. A sonotrode for electroanalysis: The determination of copper in passivating media. **Analyst**, v. 127, n. 8, p. 1094–1099, 2002. <<http://doi.org/10.1039/b202883m>>

FONSECA, J. M.; TELEKEN, J. G.; DE CINQUE ALMEIDA, V.; DA SILVA, C. Biodiesel from waste frying oils: Methods of production and purification. **Energy Conversion and Management**, v. 184, n. January, p. 205–218, 2019. <<http://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.01.061>>

GARCÍA-MARTÍN, J. F.; ALÉS-ÁLVAREZ, F. J.; LÓPEZ-BARRERA, M. DEL C.;

MARTÍN-DOMÍNGUEZ, I.; ÁLVAREZ-MATEOS, P. Cetane number prediction of waste cooking oil-derived biodiesel prior to transesterification reaction using near infrared spectroscopy. **Fuel**, v. 240, p. 10–15, mar. 2019. <<http://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.11.142>>

GARCÍA, A.; ERENAS, M. M.; MARINETTO, E. D.; ABAD, C. A.; DE ORBE-PAYA, I.; PALMA, A. J.; CAPITÁN-VALLVEY, L. F. Mobile phone platform as portable chemical analyzer. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 156, n. 1, p. 350–359, 2011. <<http://doi.org/10.1016/j.snb.2011.04.045>>

GEBREMARIAM, S. N.; MARCHETTI, J. M. Economics of biodiesel production: Review. **Energy Conversion and Management**, v. 168, n. February, p. 74–84, 2018. <<http://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.05.002>>

GONZÁLEZ-MEZA, O. A.; LARIOS-DURÁN, E. R.; GUTIÉRREZ-BECERRA, A.; CASILLAS, N.; ESCALANTE, J. I.; BÁRCENA-SOTO, M. Development of a Randles-Ševčík-like equation to predict the peak current of cyclic voltammetry for solid metal hexacyanoferrates. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 23, n. 11, p. 3123–3133, 2019. <<http://doi.org/10.1007/s10008-019-04410-6>>

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**, v. 115, p. 126–131, 2014. <<http://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.06.050>>

GOUVEIA-CARIDADE, C.; PAULIUKAITE, R.; BRETT, C. M. A. Influence of nafion coatings and surfactant on the stripping voltammetry of heavy metals at bismuth-film modified carbon film electrodes. **Electroanalysis**, v. 18, n. 9, p. 854–861, 2006. <<http://doi.org/10.1002/elan.200603482>>

GROSS, B.; LOCKWOOD, S. Y.; SPENCE, D. M. Recent Advances in Analytical Chemistry by 3D Printing. 2017. <<http://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b04344>>

HAMZAH, H. H.; SHAFIEE, S. A.; ABDALLA, A.; PATEL, B. A. 3D printable conductive materials for the fabrication of electrochemical sensors: A mini review. **Electrochemistry Communications**, v. 96, p. 27–31, 2018. <<http://doi.org/10.1016/j.elecom.2018.09.006>>

HAZELL, P.B.R. & PACHAURI, J. K. “Overview: bioenergy and agriculture promises and challenges,” 2020 vision briefs 14(1). **International Food Policy Research Institute (IFPRI)**, 2006.

HE, Y.; WU, Y.; FU, J.; GAO, Q.; QIU, J. Developments of 3D Printing Microfluidics and Applications in Chemistry and Biology : a Review. p. 1658–1678, 2016.

<<http://doi.org/10.1002/elan.201600043>>

HISHAM, H.; HAMZAH, B.; KEATTCH, O.; COVILL, D.; PATEL, B. A. The effects of printing orientation on the electrochemical behaviour of 3D printed acrylonitrile butadiene styrene (ABS)/ carbon black electrodes. **Scientific Reports**, n. May, p. 1–8, 2018.

<<http://doi.org/10.1038/s41598-018-27188-5>>

HONEYCHURCH, K. C.; RYMANSAIB, Z.; IRAVANI, P. Anodic stripping voltammetric determination of zinc at a 3-D printed carbon nanofiber–graphite–polystyrene electrode using a carbon pseudo-reference electrode. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 267, p. 476–482, 2018. <<http://doi.org/10.1016/j.snb.2018.04.054>>

HUANG, S. H.; LIU, P.; MOKASDAR, A. Additive manufacturing and its societal impact : a literature review. p. 1191–1203, 2013. <<http://doi.org/10.1007/s00170-012-4558-5>>

HURLBERT, A.; LING, Y. **Understanding colour perception and preference**. Woodhead Publishing Limited, 2012.

IPCC. **Climate Change 2007: Impacts, adaptation and vulnerability**. Cambridge, New York, Melbourne, Madrid, Cape Town, Singapore, São Paulo, Delhi: Intergovernmental Panel on Climate Change, 2008.

JAIKRAJANG, N.; KRUANETR, S.; HARDING, D. J.; RATTANAKIT, P. A simple flow injection spectrophotometric procedure for iron(III) determination using *Phyllanthus emblica* Linn. as a natural reagent. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, n. Iii, p. #pagerange#, 2018. <<http://doi.org/10.1016/j.saa.2018.06.109>>

JESWANI, H. K.; CHILVERS, A.; AZAPAGIC, A. Environmental sustainability of biofuels: A review: Environmental sustainability of biofuels. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 476, n. 2243, 2020.

<<http://doi.org/10.1098/rspa.2020.0351>>

JOÃO, A. F.; SQUISSATO, A. L.; RIBEIRO, M. M. A. C.; RICHTER, E. M.; FARIA, A. M.; MUÑOZ, R. A. A. Potential of Mafura seed oil as a feedstock for biodiesel production. **Biofuels**, v. 0, n. 0, p. 1–7, 2020a. <<http://doi.org/10.1080/17597269.2020.1728912>>

JOURNAL, B.; BELINCANTA, J.; ALCHORNE, J. A. THE BRAZILIAN EXPERIENCE WITH ETHANOL FUEL : ASPECTS OF PRODUCTION , USE , QUALITY AND DISTRIBUTION LOGISTICS. v. 33, n. 04, p. 1091–1102, 2016.

KAHU, S. Y.; RAUT, R. B.; BHURCHANDI, K. M. Review and evaluation of color spaces for image/video compression. **Color Research and Application**, v. 44, n. 1, p. 8–33, 2019. <<http://doi.org/10.1002/col.22291>>

KALLIO, P.; PÁSZTOR, A.; AKHTAR, M. K.; JONES, P. R. Renewable jet fuel. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 26, p. 50–55, 2014. <<http://doi.org/10.1016/j.copbio.2013.09.006>>

KALVODA, R. Review of adsorptive stripping voltammetry - assessment and prospects. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v. 349, n. 8–9, p. 565–570, 1994. <<http://doi.org/10.1007/BF00323458>>

KANDARAMATH HARI, T.; YAAKOB, Z.; BINITHA, N. N. Aviation biofuel from renewable resources: Routes, opportunities and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 1234–1244, 2015. <<http://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.095>>

KANG, S.; HSU, S. L.; STIDHAM, H. D.; SMITH, P. B.; LEUGERS, M. A. A Spectroscopic Analysis of Poly (lactic acid) Structure. **American Chemical Society**, v. 34, p. 4542–4548, 2001. <<http://doi.org/10.1021/ma0016026>>

KATSELI, V.; ECONOMOU, A.; KOKKINOS, C. Electrochemistry Communications

Single-step fabrication of an integrated 3D-printed device for electrochemical sensing applications. **Electrochemistry Communications**, v. 103, n. May, p. 100–103, 2019. <<http://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.05.008>>

KATTA, N.; MEIER, D. C.; BENKSTEIN, K. D.; SEMANCIK, S.; RAMAN, B. The I/O transform of a chemical sensor. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 232, p. 357–368, 2016. <<http://doi.org/10.1016/j.snb.2016.03.019>>

KAWASHIMA, T. STRUCTURE OF IRON(III) AND FORMATION OF IRON(III) THIOCYANATO COMPLEXES IN N,N-DIMETHYLACETAMIDE. v. 12, n. 18, 1993.
KITSON, P. J.; GLATZEL, S.; CHEN, W.; LIN, C.; SONG, Y.; CRONIN, L. 3D printing of versatile reactionware for chemical synthesis. 2016. <<http://doi.org/10.1038/nprot.2016.041>>

KNOTHE, G.; DUNN, R. O. Dependence of Oil Stability Index of Fatty Compounds on Their Structure and Concentration and Presence of Metals. **JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 80, n. 10, p. 1021–1026, 2003. <<http://doi.org/10.1007/s11746-003-0814-x>>

KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R. The effect of metals and metal oxides on biodiesel oxidative stability from promotion to inhibition. **Fuel Processing Technology**, v. 177, n. April, p. 75–80, 2018. <<http://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.04.009>>

KOLTHOFF, I. M. & LAITINEN, H. A. THE VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF OXYGEN. **Science**, v. 92, n. 2381, p. 152–154, 1940. <<http://doi.org/10.1126/science.92.2381.152>>

KOPANICA, M.; NOVOTNY, L. Determination of traces of arsenic (III) by anodic stripping voltammetry in solutions , natural waters and biological material. v. 368, p. 211–218, 1998.

KRUPA, R. J.; DAVIS, L. A.; CULBRETH, T. F.; SMITH, B. W.; WINEFORDNER, J. D. Versatile Slot Burner Design for Atomic Absorption Spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 58, n. 14, p. 3263–3265, 1986. <<http://doi.org/10.1021/ac00127a078>>

KUMAR, N. Oxidative stability of biodiesel: Causes, effects and prevention. **Fuel**, v. 190, p.

328–350, 2017. <<http://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.11.001>>

LAM, M. T.; CHAKRABARTI, C. L.; CHENG, J.; PAVSKI, V. Rotating Disk Electrode Voltammetry/Anodic Stripping Voltammetry for Chemical Speciation of Lead and Cadmium in Freshwaters Containing Dissolved Organic Matter. 1997.

<<http://doi.org/10.1002/elan.1140091310>>

LEE, C.-Y.; TAYLOR, A. C.; NATTESTAD, A.; BEIRNE, S.; WALLACE, G. G. 3D Printing for Electrocatalytic Applications. **Joule**, p. 1–15, 2019.

<<http://doi.org/10.1016/j.joule.2019.06.010>>

LEITE, C. C.; JESUS, A. DE; POTES, M. L.; VIEIRA, M. A.; SAMIOS, D.; MESSIAS, M. Direct determination of Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Na, Ni, Pb and Zn in ethanol fuel by high resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry. 2015.

<<http://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01796>>

LIMA, F. F.; TORMIN, T. F.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Stripping voltammetric determination of manganese in bioethanol ☆. **Microchemical Journal**, v. 116, p. 178–182, 2014. <<http://doi.org/10.1016/j.microc.2014.05.005>>

LIU, S.; LI, J.; MAO, X.; GAO, P. Anodic Adsorptive Stripping Voltammetry at a Carbon Paste Electrode for Determination of Trace Thorium Anodic Adsorptive Stripping Voltammetry at a Carbon Paste Electrode for. n. November 2014, p. 37–41, 2007.

<<http://doi.org/10.1081/AL-120021093>>

LIU, X.; CHEN, Z.; GAO, R.; KAN, C.; XU, J. Portable quantitative detection of Fe³⁺ by integrating a smartphone with colorimetric responses of a rhodamine-functionalized polyacrylamide hydrogel chemosensor. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 340, n. April, p. 129958, 2021. <<http://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129958>>

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 kerosene. **Fuel**, v. 102, p. 483–490, 2012.

<<http://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.06.108>>

LOESDAU, M.; CHABRIER, S.; GABILLON, A. Hue and Saturation in the RGB Color Space BT - Image and Signal Processing. p. 203–212, 2014.

LOVRIC, M.; KOMORSKY-LOVRIC, Š. Theory of Square-Wave Voltammetry of Two-Step Electrode Reaction Using an Inverse Scan Direction. **International Journal of Electrochemistry**, v. 2011, p. 1–6, 2011. <<http://doi.org/10.4061/2011/538341>>

LOVRIC, M.; KOMORSKY-LOVRIC, Š.; BOND, A. M. Theory of square-wave stripping voltammetry and chronoamperometry of immobilized reactants. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 319, n. 1–2, p. 1–18, 1991. <[http://doi.org/10.1016/0022-0728\(91\)87064-B](http://doi.org/10.1016/0022-0728(91)87064-B)>

LOWINSOHN, D.; QUÍMICA, I. DE; SÃO, U. DE; SP, S. P. Revisão. v. 29, n. 6, p. 1318–1325, 2006.

LUBERT, K. H.; KALCHER, K. History of electroanalytical methods. **Electroanalysis**, v. 22, n. 17–18, p. 1937–1946, 2010. <<http://doi.org/10.1002/elan.201000087>>

LUÍS, A.; WANKE, P.; CHEN, Z.; ZHANG, N. Resources , Conservation & Recycling Ethanol production in Brazil : An assessment of main drivers with MCMC generalized linear mixed models. **Resources, Conservation & Recycling**, v. 132, n. October 2017, p. 16–27, 2018. <<http://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.01.016>>

LUPA, M.; SZOMBARA, S.; CHUCHRO, M.; CHROBAK, T. Limits of colour perception in the context of minimum dimensions in digital cartography. **ISPRS International Journal of Geo-Information**, v. 6, n. 9, 2017. <<http://doi.org/10.3390/ijgi6090276>>

LYRA, W. S.; BEZERRA, V.; GEIZA, A.; DIONÍZIO, G.; MARTINS, V. L.; ALMEIDA, L. F.; GAIÃO, E. N.; DINIZ, D.; SILVA, E. C.; CÉSAR, M.; ARAÚJO, U. Digital image-based flame emission spectrometry. v. 77, p. 1584–1589, 2009. <<http://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.09.057>>

M. ZHANG, H. M.; P. CHANG AND L. CHENG, J. M. 3D Printing of Structured Electrodes for Rechargeable Batteries. **Materials Chemistry A**, p. 22, 2020.

<<http://doi.org/10.1039/D0TA02099K>>

MAHESWARI, S.; KORAH, R. Review on image segmentation based on color space and its hybrid. **2016 International Conference on Control Instrumentation Communication and Computational Technologies, ICCICCT 2016**, p. 639–641, 2017.

<<http://doi.org/10.1109/ICCICCT.2016.7988028>>

MALARD, L. M.; PIMENTA, M. A.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. Raman spectroscopy in graphene. **Physics Reports**, v. 473, n. 5–6, p. 51–87, 2009.

<<http://doi.org/10.1016/j.physrep.2009.02.003>>

MAN, Y.; BAN, M.; LI, A.; JIN, X.; DU, Y.; PAN, L. A microfluidic colorimetric biosensor for in-field detection of Salmonella in fresh-cut vegetables using thiolated polystyrene microspheres, hose-based microvalve and smartphone imaging APP. **Food Chemistry**, v. 354, n. March, 2021. <<http://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129578>>

MANN, C. J. H. **Color Image Processing – Methods and Applications**. Springer- Verlag, 2008. v. 37

MANZANARES-PALENZUELA, C. L.; HERMANOVA, S.; SOFER, Z.; PUMERA, M. Proteinase-sculptured 3D-printed graphene/polylactic acid electrodes as potential biosensing platforms: Towards enzymatic modeling of 3D-printed structures. **Nanoscale**, v. 11, n. 25, p. 12124–12131, 2019. <<http://doi.org/10.1039/c9nr02754h>>

MANZANARES PALENZUELA, C. L.; PUMERA, M. (Bio)Analytical chemistry enabled by 3D printing: Sensors and biosensors. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 103, p. 110–118, 2018. <<http://doi.org/10.1016/j.trac.2018.03.016>>

MARCH, G.; NGUYEN, T. D.; PIRO, B. Modified electrodes used for electrochemical detection of metal ions in environmental analysis. **Biosensors**, v. 5, n. 2, p. 241–275, 2015. <<http://doi.org/10.3390/bios5020241>>

MARRETO, P. D.; ZIMER, A. M.; FARIA, R. C.; MASCARO, L. H.; PEREIRA, E. C.; FRAGOSO, W. D.; LEMOS, S. G. Electrochimica Acta Multivariate linear regression with variable selection by a successive projections algorithm applied to the analysis of anodic

stripping voltammetry data. **Electrochimica Acta**, v. 127, p. 68–78, 2014.

<<http://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.02.029>>

MARTINS, F. G.; ANDRADE, J. F.; PIMENTA, A. C.; LOURENÇO, L. M.; CASTRO, J. R. M.; BALBO, V. R. Spectrophotometric study of iron oxidation in the iron(II)/thiocyanate/acetone system and some analytical applications. **Eletica Quimica**, v. 30, n. 3, p. 63–71, 2005. <<http://doi.org/10.1016/j.ymthe.2005.06.162>>

MARTINS, G.; SILVA, W. R.; NUNES, D.; LAMARCA, R. S.; CLAIRMONT, P.; GOMES, F. L.; BATISTA, A. D. Novel approaches for colorimetric measurements in analytical chemistry. **Analytica Chimica Acta**, n. xxxx, 2020.

<<http://doi.org/10.1016/j.aca.2020.07.030>>

MATTIO, E.; ROBERT-PEILLARD, F.; BRANGER, C.; PUZIO, K.; MARGAILLAN, A. Talanta 3D-printed flow system for determination of lead in natural waters. **Talanta**, v. 168, n. March, p. 298–302, 2017. <<http://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.03.059>>

MCCRACKEN, K. E., & YOON, J.-Y. *Analytical Methods*. 2016.

<<http://doi.org/10.1039/C6AY01575A>>

MCLNTIRE, GREGORY L. AND DORSEY, J. G. Micelles in Analytical Chemistry. **Analytical Chemistry**, v. 21, n. 4, p. 257–278, 2007.

<<http://doi.org/10.1080/10408349008051631>>

MICIC, R. D.; TOMIĆ, M. D.; KISS, F. E.; MARTINOVIC, F. L.; SIMIKIĆ, M.; MOLNAR, T. T. Comparative analysis of single-step and two-step biodiesel production using supercritical methanol on laboratory-scale. **Energy Conversion and Management**, v. 124, p. 377–388, set. 2016. <<http://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.07.043>>

MIRANDA, K.; VIEIRA, A. L.; BECHLIN, M. A.; FORTUNATO, F. M.; VIRGILIO, A.; FERREIRA, E. C.; GOMES NETO, J. A. Determination of Ca, Cd, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Se, and Zn in Foodstuffs by Atomic Spectrometry After Sample Preparation Using a Low-Cost Closed-Vessel Conductively Heated Digestion System. **Food Analytical Methods**, v. 9, n. 7, p. 1887–1894, 2016. <<http://doi.org/10.1007/s12161-015-0371-8>>

MIRCESKI, V.; GULABOSKI, R.; LOVRIC, M.; BOGESKI, I.; KAPPL, R.; HOTH, M. Square-Wave Voltammetry: A Review on the Recent Progress. **Electroanalysis**, v. 25, n. 11, p. 2411–2422, 2013. <<http://doi.org/10.1002/elan.201300369>>

MLA STYLE: JAROSLAV HEYROVSKY. Biographical. NobelPrize.org. **Nobel Midia AB**, p. <<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1959/>, 2021.

MNYIPIKA, SIYAMTHANDA H. AND NOMNGONGO, P. N. Square Wave Anodic Stripping Voltammetry for Simultaneous Determination of Trace Hg (II) and Tl (I) in Surface Water Samples Using SnO 2 @ MWCNTs Modified Glassy Carbon Electrode. v. 12, p. 4827, 2017. <<http://doi.org/10.20964/2017.06.36>>

MOHAMED, A. A.; SHALABY, A. A. Digital imaging devices as sensors for iron determination. **Food Chemistry**, v. 274, n. August 2018, p. 360–367, 2019. <<http://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.09.014>>

MOHAMED, O. A.; MASOOD, S. H.; BHOWMIK, J. L. Optimization of fused deposition modeling process parameters : a review of current research and future prospects. p. 42–53, 2015. <<http://doi.org/10.1007/s40436-014-0097-7>>

MOHAMMAD, M.; KANDARAMATH HARI, T.; YAAKOB, Z.; CHANDRA SHARMA, Y.; SOPIAN, K. Overview on the production of paraffin based-biofuels via catalytic hydrodeoxygenation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 22, n. X, p. 121–132, 2013. <<http://doi.org/10.1016/j.rser.2013.01.026>>

MOONRUNGSEE, N.; PENCHAREE, S.; JAKMUNEE, J. Talanta Colorimetric analyzer based on mobile phone camera for determination of available phosphorus in soil. **Talanta**, v. 136, p. 204–209, 2015. <<http://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.01.024>>

MUDOMBI, S.; VON MALTITZ, G. P.; GASPARATOS, A.; ROMEU-DALMAU, C.; JOHNSON, F. X.; JUMBE, C.; OCHIENG, C.; LUHANGA, D.; LOPES, P.; BALDE, B. S.; WILLIS, K. J. Multi-dimensional poverty effects around operational biofuel projects in Malawi, Mozambique and Swaziland. **Biomass and Bioenergy**, v. 114, p. 41–54, 2018.

<<http://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.09.003>>

MUEANMAS, C.; NIKHOM, R.; PETCHKAEW, A.; IEWKITTAYAKORN, J.; PRASERTSIT, K. Extraction and esterification of waste coffee grounds oil as non-edible feedstock for biodiesel production. **Renewable Energy**, v. 133, p. 1414–1425, abr. 2019.

<<http://doi.org/10.1016/j.renene.2018.08.102>>

MÜLLER DE OLIVEIRA, D.; PAULO ONGARATTO, D.; ANTONIO MAZZINI FONTOURA, L.; FREDO NACIUK, F.; OLIVEIRA BATISTA DOS SANTOS, V.; DANIELI KUNZ MARCELO VOLPATTO MARQUES, J.; SAMIOS, D. Obtenção de biodiesel por transesterificação em dois estágios e sua caracterização por cromatografia gasosa. Suplemento..pdf. **Quim. Nova**, v. 36, n. 5, p. 734–737, 2013.

<<http://doi.org/10.1590/S0100-40422013000500021>>

MUNOZ, R. A. A.; ANGNES, L. Simultaneous determination of copper and lead in ethanol fuel by anodic stripping voltammetry. **Microchemical Journal**, v. 77, n. 2, p. 157–162, 2004.

<<http://doi.org/10.1016/j.microc.2004.02.010>>

MUTLU, A. Y.; ALANKUS, G.; KILIC, V.; BAYRAM, A.; HORZUM, N. Quantifying colorimetric tests using a smartphone app based on machine learning classifiers. 2017.

<<http://doi.org/10.1016/j.snb.2017.08.220>>

MYERS, J. A.; CURTIS, B. S.; CURTIS, W. R. Improving accuracy of cell and chromophore concentration measurements using optical density. **BMC Biophysics**, v. 6, n. 1, p. 4, 2013.

<<http://doi.org/10.1186/2046-1682-6-4>>

NADKARNI, R. A. K. Guide to ASTM Test Methods for the Analysis of Petroleum Products and Lubricants. **ASTM International**, n. 2nd Edition, 2007. <<http://doi.org/10.1520/mnl44-2nd-eb>>

NAJIB, F. M.; HAYDER, O. I. Study of Stoichiometry of Ferric Thiocyanate Complex for Analytical Purposes Including F-Determination. **Iraqi National Journal of Chemistry**, v. 42, n. Iii, p. 135–155, 2011.

NASCIMENTO, VALBERES B.; ANGNES, L. ELETRODOS FABRICADOS POR “SILK-SCREEN”. **QUÍMICA NOVA**, v. 21, n. 5, 1998. <<http://doi.org/10.1590/S0100-40421998000500014>>

NASCIMENTO, D. S.; INSAUSTI, M.; BAND, B. S. F.; LEMOS, S. G. Simultaneous determination of Cu, Pb, Cd, Ni, Co and Zn in bioethanol fuel by adsorptive stripping voltammetry and multivariate linear regression. **Fuel**, v. 137, p. 172–178, 2014. <<http://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.07.100>>

NETO, S. Y.; VIÉGAS, H. D. C.; ALMEIDA, J. M. S.; CAVALHEIRO, E. T. G.; ARAÚJO, A. S.; MARQUES, E. P.; MARQUES, A. L. B. Electrode Based on Nickel-containing SBA-15 for the Determination of Copper in Ethanol Biofuel. **Electroanalysis**, v. 28, n. 5, p. 1035–1043, maio 2016. <<http://doi.org/10.1002/elan.201500619>>

NGAMCHUEA, K.; ELOUL, S.; TSCHULIK, K.; COMPTON, R. G. Planar diffusion to macro disc electrodes—what electrode size is required for the Cottrell and Randles-Sevcik equations to apply quantitatively? **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 18, n. 12, p. 3251–3257, 2014. <<http://doi.org/10.1007/s10008-014-2664-z>>

NIEDZIELSKI, P.; ZIELINSKA-DAWIDZIAK, M.; KOZAK, L. Determination of Iron Species in Samples of Iron-Fortified Food. 2014. <<http://doi.org/10.1007/s12161-014-9843-5>>

OGHAZ, M. M.; MAAROF, M. A.; ZAINAL, A.; ROHANI, M. F.; YAGHOUBYAN, S. H. A hybrid Color space for skin detection using genetic algorithm heuristic search and principal component analysis technique. **PLoS ONE**, v. 10, n. 8, 2015. <<http://doi.org/10.1371/journal.pone.0134828>>

OLIVEIRA, A. D. DE; SÁ, A. F. DE; PIMENTEL, M. F.; PACHECO, J. G. A.; PEREIRA, C. F.; LARRECHI, M. S. Comprehensive near infrared study of Jatropha oil esterification with ethanol for biodiesel production. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 170, p. 56–64, jan. 2017. <<http://doi.org/10.1016/j.saa.2016.07.006>>

OLIVEIRA, M. F. DE; SACZK, A. A.; OKUMURA, L. L.; STRADIOTTO, N. R. Analytical Methods Employed at Quality Control of Fuel Ethanol. n. 6, p. 4852–4859, 2009.

<<http://doi.org/10.1021/ef900493k>>

OSTERYOUNG, J. G.; JOHN, J.; METHODS, E.; TECHNIQUES, C. New Electroanalytical Pulse Techniques. v. 54, n. 6, 1982. <<http://doi.org/10.1021/ac00243a728>>

OSTERYOUNG, J. G.; OSTERYOUNG, R. A. Square Wave Voltammetry. **Analytical Chemistry**, v. 57, n. 1, p. 101–110, 1985. <<http://doi.org/10.1021/ac00279a004>>

OZUTSUMI, K.; KURIHARA, M.; KAWASHIMA, T. Structure of iron(III) ion and its complexation with thiocyanate ion in N,N-dimethylformamide. **Talanta**, v. 40, n. 5, p. 599–607, 1993. <[http://doi.org/10.1016/0039-9140\(93\)80264-R](http://doi.org/10.1016/0039-9140(93)80264-R)>

PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; DE ALMEIDA, V. G. K.; RITTA, A. G. S. L.; AUCÉLIO, R. Q. Voltammetry: A brief review about concepts. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 516–537, 2013. <<http://doi.org/10.5935/1984-6835.20130040>>

PARKER, E. K.; NIELSEN, A. V.; BEAUCHAMP, M. J.; ALMUGHAMSI, H. M.; NIELSEN, J. B.; SONKER, M.; GONG, H.; NORDIN, G. P.; WOOLLEY, A. T. 3D printed microfluidic devices with immunoaffinity monoliths for extraction of preterm birth biomarkers. 2018.

PASSARETTI FILHO, J.; DA SILVEIRA PETRUCI, J. F.; CARDOSO, A. A. Development of a simple method for determination of NO₂ in air using digital scanner images. **Talanta**, v. 140, n. 2, p. 73–80, 2015. <<http://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.03.009>>

PATEL, A.; ARORA, N.; MEHTANI, J.; PRUTHI, V.; PRUTHI, P. A. **Assessment of fuel properties on the basis of fatty acid profiles of oleaginous yeast for potential biodiesel production** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, set. 2017.

PEDROTTI, J. J.; ANGNES, L.; GUTZ, I. G. R.; QUIMICA, I. DE; PAULO, U. D. S.; BOX, P. O.; PAULO, S. Miniaturized Reference Electrodes with Microporous Polymer Junctions. **Electroanalysis**, n. 1, p. 673–675, 1996. <<http://doi.org/10.1002/elan.1140080713>>

PIMENTEL, M. F.; SALDANHA, R.; LINS, V.; MONTENEGRO, B. S. M.; ARA, A. N.; CONCEIC, M. A flow-batch internal standard procedure for iron determination in hydrated ethanol fuel by flame atomic absorption spectrometry. v. 70, p. 522–526, 2006.

<<http://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.12.057>>

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; DE PEREIRA, P. A. P.; DE ANDRADE, J. B. Biodiesel: An overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 6 B, p. 1313–1330, 2005.

<<http://doi.org/10.1590/S0103-50532005000800003>>

PISARELLO, M. L.; MAQUIRRIAIN, M.; SACRIPANTI OLALLA, P.; ROSSI, V.; QUERINI, C. A. Biodiesel production by transesterification in two steps: Kinetic effect or shift in the equilibrium conversion? **Fuel Processing Technology**, v. 181, n. October, p. 244–251, 2018. <<http://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.09.028>>

PRATT, W. K. Digital image processing : PIKS Scientific inside. **Wiley-Interscience**, p. 807, 2007. <<http://doi.org/10.1002/0470097434>>

PRETTY, J. R.; BLUBAUGH, E. A.; EVANS, E. H.; CARUSOS, J. A.; DAVIDSONS, T. M. Determination of Copper and Cadmium Using an On-line Anodic Stripping Voltammetry Flow Cell With Detection by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. v. 7, n. October, p. 1131–1137, 1992.

PUMERA, M.; BROWNE, M. P.; NOVOTNY, F. 3D Printed Graphene Electrodes ' Electrochemical Activation'. **ACS Applied Materials & Interfaces**, n. 8, 2018.

<<http://doi.org/10.1021/acsami.8b14701>>

RABBOH, F. M.; O'NEIL, G. D. Voltammetric pH Measurements in Unadulterated Foodstuffs, Urine, and Serum with 3D-Printed Graphene/Poly(Lactic Acid) Electrodes. **Analytical Chemistry**, v. 92, n. 22, p. 14999–15006, 2020.

<<http://doi.org/10.1021/acs.analchem.0c02902>>

REZENDE, M.; DE LIMA, A. L.; SILVA, B.; MOTA, C.; TORRES, E.; DA ROCHA, G.;

CARDOZO, I.; COSTA, K.; GUARIEIRO, L.; PEREIRA, P.; MARTINEZ, S.; DE ANDRADE, J. Biodiesel: An Overview II. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 00, n. 00, p. 1–44, 2021. <<http://doi.org/10.21577/0103-5053.20210046>>

RFA. Fuel Ethanol Industry Guidelines , Specifications and procedures. **Renewable Fuels Association**, n. Disponível em:<https://ethanolrfa.org/wp-content/uploads/2018/07/Fuel-Ethanol-Industry-Guidelines-Specifications-2018.pdf>. Acesso: 10 de Maio 2021., 2018.

RICE, M. E.; GALUS, Z.; ADAMS, R. N. Graphite paste electrodes. Effects of paste composition and surface states on electron-transfer rates. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 143, n. 1–2, p. 89–102, 1983. <[http://doi.org/10.1016/S0022-0728\(83\)80256-3](http://doi.org/10.1016/S0022-0728(83)80256-3)>

RICHTER, E. M.; ROCHA, D. P.; CARDOSO, R. M.; KEEFE, E. M.; FOSTER, C. W.; MUNOZ, R. A. A.; BANKS, C. E. Complete Additively Manufactured (3D-Printed) Electrochemical Sensing Platform. **Analytical Chemistry**, v. 91, p. 12844–12851, 2019a. <<http://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b02573>>

RICHTER, E. M.; ROCHA, D. P.; CARDOSO, R. M.; KEEFE, E. M.; FOSTER, C. W.; MUNOZ, R. A. A.; BANKS, C. E. Complete Additively Manufactured (3D-Printed) Electrochemical Sensing Platform. **Analytical Chemistry**, v. 91, p. 12844–12851, 2019b. <<http://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b02573>>

ROCHA, DIEGO P.; FOSTER, CHRISTOPHER W.; MUNOZ, RODRIGO A. A.; BULLER, GARY A., A.; KEEFEA, E. M.; BANKSA, AND C. E. Trace manganese detection via differential pulse cathodic stripping voltammetry using disposable electrodes: additively manufactured nanographite electrochemical sensing platforms. 2020. <<http://doi.org/10.1039/D0AN00018C>>

ROCHA, D. P.; ALMEIDA, E. S.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Stripping Voltammetric Determination of Mercury in Fish Oil Capsules Using a Screen-Printed Gold Electrode. p. 1–5, 2017. <<http://doi.org/10.1002/elan.201700570>>

ROCHA, D. P.; SQUISSATO, A. L.; DA SILVA, S. M.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A.

A. Improved electrochemical detection of metals in biological samples using 3D-printed electrode: Chemical/electrochemical treatment exposes carbon-black conductive sites.

Electrochimica Acta, v. 335, p. 1–11, 2020.

<<http://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.135688>>

ROCHA, M. S.; MESKO, M. F.; SILVA, F. F.; SENA, R. C.; QUARESMA, M. C. B.; ARAÚJO, T. O.; REIS, L. A. Determination of Cu and Fe in fuel ethanol by ICP OES using direct sample introduction by an ultrasonic nebulizer and membrane desolvator. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 26, n. 2, p. 456–461, 2011.

<<http://doi.org/10.1039/c0ja00096e>>

RODA, A.; MICHELINI, E.; ZANGHERI, M.; DI, M.; CALABRIA, D.; SIMONI, P. Trends in Analytical Chemistry Smartphone-based biosensors : A critical review and perspectives.

Trends in Analytical Chemistry, v. 79, p. 317–325, 2016.

<<http://doi.org/10.1016/j.trac.2015.10.019>>

ROHAIZAD, N.; MAYORGA-MARTINEZ, C. C.; NOVOTNÝ, F.; WEBSTER, R. D.; PUMERA, M. 3D-printed Ag/AgCl pseudo-reference electrodes. **Electrochemistry Communications**, v. 103, p. 104–108, 2019. <<http://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.05.010>>

ROMEU-DALMAU, C.; GASPARATOS, A.; VON MALTITZ, G.; GRAHAM, A.; ALMAGRO-GARCIA, J.; WILEBORE, B.; WILLIS, K. J. Impacts of land use change due to biofuel crops on climate regulation services: Five case studies in Malawi, Mozambique and Swaziland. **Biomass and Bioenergy**, v. 114, p. 30–40, 2018.

<<http://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.05.011>>

RYU, K. Effect of antioxidants on the oxidative stability and combustion characteristics of biodiesel fuels in an indirect-injection (IDI) diesel engine. **Journal of Mechanical Science and Technology**, v. 23, n. 11, p. 3105–3113, 2009. <<http://doi.org/10.1007/s12206-009-0902-6>>

SACILOTO, T. R.; CERVINI, P.; CAVALHEIRO, É. 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**, v. 26, n. 12, p. 2664–2676, 2014.

<<http://doi.org/10.1002/elan.201400282>>

SAINT, T.; AUCELIO, R. Q. Trace elemental determination in alcohol automotive fuel by electrothermal atomic absorption spectrometry. v. 75, n. 03, p. 59–67, 2003.

<[http://doi.org/10.1016/S0026-265X\(03\)00054-7](http://doi.org/10.1016/S0026-265X(03)00054-7)>

SÁNCHEZ, C.; VIDAL, J.; LIENEMANN, C.; TODOLÍ, J. Evolution of the metal and metalloid content along the bioethanol production process. **Fuel Processing Technology**, v. 173, n. January, p. 1–10, 2018. <<http://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.01.001>>

SÁNCHEZ, C.; LIENEMANN, C.; TODOLÍ, J. Spectrochimica Acta Part B Analysis of bioethanol samples through Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with a total sample consumption system. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 124, p. 99–108, 2016. <<http://doi.org/10.1016/j.sab.2016.08.018>>

SÁNCHEZ, R.; SÁNCHEZ, C.; LIENEMANN, C. P.; TODOLÍ, J. L. Metal and metalloid determination in biodiesel and bioethanol. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 30, n. 1, p. 64–101, 2015. <<http://doi.org/10.1039/c4ja00202d>>

SANTOS, A. L.; TAKEUCHI, R. M.; FENGA, P. G.; STRADIOTTO, N. R. *Electrochemical Methods in Analysis of Biofuels*. 2004.

SANTOS, L.; SANTOS, M. F.; PIRES, B. M.; LOUREIRO, H. C.; KATIC, V.; QUEIROZ, C. M.; LANDERS, R.; MUN, R. A. A.; LIMA, A. P.; BONACIN, J. A. 3D Printed Graphene Electrodes Modified with Prussian Blue: Emerging Electrochemical Sensing Platform for Peroxide Detection. 2019. <<http://doi.org/10.1021/acsami.9b09305>>

SCHAUMLÖFFEL, L. DE S.; DAMBROS, J. W. V.; BOLOGNESE FERNANDES, P. R.; GUTTERRES, M.; PIATNICKI, C. M. S. Direct and simultaneous determination of four phenolic antioxidants in biodiesel using differential pulse voltammetry assisted by artificial neural networks and variable selection by decision trees. **Fuel**, v. 236, n. May 2018, p. 803–810, 2019. <<http://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.09.048>>

SCHOLZ, F. *Electroanalytical methods: Guide to experiments and applications*.

Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications, p. 1–359, 2010.

<<http://doi.org/10.1007/978-3-642-02915-8>>

SCHUT, M.; CUNHA SOARES, N.; VAN DE VEN, G.; SLINGERLAND, M. Multi-actor governance of sustainable biofuels in developing countries: The case of mozambique. **Energy Policy**, v. 65, p. 631–643, 2014. <<http://doi.org/10.1016/j.enpol.2013.09.007>>

SEYFERTH, D. The Rise and Fall of Tetraethyllead. 2. **Organometallics**, v. 22, n. 25, p. 5154–5178, 2003. <<http://doi.org/10.1021/om030621b>>

SEYMOUR, K. G. Surfactants and Interfacial Phenomena. **Journal of AOAC INTERNATIONAL**, v. 62, n. 3, p. 700, 1979. <<http://doi.org/10.1093/jaoac/62.3.700>>

SHIN, D.; TRYK, D. A.; FUJISHIMA, A.; MERKOÇI, A.; WANG, J. Resistance to surfactant and protein fouling effects at conducting diamond electrodes. **Electroanalysis**, v. 17, n. 4, p. 305–311, 2005. <<http://doi.org/10.1002/elan.200403104>>

SHRIVAS, K.; PATEL, S.; SINHA, D.; THAKUR, S. S.; PATLE, T. K.; KANT, T. Colorimetric and smartphone-integrated paper device for on-site determination of arsenic (III) using sucrose modified gold nanoparticles as a nanoprobe. **Microchimica Acta**, 2020. <<http://doi.org/10.1007/s00604-020-4129-7>>

SILVA, L. A. J.; STEFANO, J. S.; CARDOSO, R. M.; PRADO, N. S.; SOARES, P. H. T.; NOSSOL, E.; MUNOZ, R. A. A.; ANGNES, L.; RICHTER, E. M. Evaluation of graphite sheets for production of high-quality disposable sensors. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 833, p. 560–567, 2019. <<http://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.12.029>>

SILVA, S. M.; SQUISSATO, A. L.; ROCHA, D. P.; VASCONCELLOS, M. L. S.; FERREIRA, R. D. Q.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Improved anodic stripping voltammetric detection of zinc on a disposable screen-printed gold electrode. 2020.

SILVA, T. A.; MORAES, F. C.; JANEGITZ, B. C.; FATIBELLO-FILHO, O.; GANTA, D. Electrochemical biosensors based on nanostructured carbon black: A review. **Journal of Nanomaterials**, v. 2017, 2017. <<http://doi.org/10.1155/2017/4571614>>

SILVER, A. 3D PRINTING IN THE LAB. p. 5–6, 2016. <<http://doi.org/10.1038/d41586-018-07853-5>>

SOARES, S.; LIMA, M. J. A.; ROCHA, F. R. P. A spot test for iodine value determination in biodiesel based on digital images exploiting a smartphone. **Microchemical Journal**, v. 133, p. 195–199, 2017. <<http://doi.org/10.1016/j.microc.2017.03.029>>

SOUSA, C. M. D. M.; SILVA, H. R. E.; VIEIRA, G. M.; AYRES, M. C. C.; DA COSTA, C. L. S.; ARAÚJO, D. S.; CAVALCANTE, L. C. D.; BARROS, E. D. S.; ARAÚJO, P. B. D. M.; BRANDÃO, M. S.; CHAVES, M. H. Fenóis totais e atividade antioxidante de cinco plantas medicinais. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 351–355, 2007. <<http://doi.org/10.1590/S0100-40422007000200021>>

SQUISSATO, A. L.; NERI, T. S.; COELHO, N. M. M.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. In situ electrochemical determination of free Cu (II) ions in biodiesel using screen-printed electrodes : Direct correlation with oxidation stability. **Fuel**, v. 234, n. June, p. 1452–1458, 2018a. <<http://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.027>>

SQUISSATO, A. L.; ALMEIDA, E. S.; SILVA, S. G.; RICHTER, E. M.; BATISTA, A. D.; MUNOZ, R. A. A. Screen-printed electrodes for quality control of liquid (Bio)fuels. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 108, p. 210–220, 2018b. <<http://doi.org/10.1016/j.trac.2018.08.024>>

SQUISSATO, A. L.; NERI, T. S.; COELHO, N. M. M.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. In situ electrochemical determination of free Cu(II) ions in biodiesel using screen-printed electrodes: Direct correlation with oxidation stability. **Fuel**, v. 234, p. 1452–1458, 2018c. <<http://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.027>>

SQUISSATO, A. L. **Eletrodos impressos descartáveis: aplicações em amostras ambientais, alimentícias e combustíveis**. TESE ed. Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, 2019.

SQUISSATO, A. L.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Voltammetric determination of

copper and tert-butylhydroquinone in biodiesel: A rapid quality control protocol. **Talanta**, v. 201, p. 433–440, ago. 2019. <<http://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.04.030>>

SQUISSATO, L.; ALMEIDA, E. S.; SILVA, S. G.; RICHTER, E. M.; BATISTA, A. D.; MUNOZ, R. A. A. Trends in Analytical Chemistry Screen-printed electrodes for quality control of liquid (Bio) fuels. v. 108, p. 210–220, 2018d. <<http://doi.org/10.1016/j.trac.2018.08.024>>

STRADIOTTO, N. R.; YAMANAKA, H.; ZANONI, M. V. B. Electrochemical sensors: A powerful tool in analytical chemistry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 2, p. 159–173, 2003. <<http://doi.org/10.1590/S0103-50532003000200003>>

STUBBINGS, C. THOMAS; HUTTER, H. Combining multispectral image information using color. **Analytical Chemistry**, p. 282A-288A, 2000. <<http://doi.org/10.1021/ac002788+>>

SUN, C.; LIU, S.; SHI, X.; LAI, C.; LIANG, J.; CHEN, Y. 3D printing nanocomposite gel-based thick electrode enabling both high areal capacity and rate performance for lithium-ion battery. **Chemical Engineering Journal**, v. 381, n. August 2019, p. 122641, 2020. <<http://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122641>>

TAKESHI ITO, NOBUYOSHI AOKI, SATORU KANEKO, AND K. S. Fabrication of 3D Interdigitated Array Electrode Consisting of Au Nanoparticles and Its Application for Biosensing. **Electrochemistry**, p. 2011–2013, 2012. <<http://doi.org/10.5796/electrochemistry.80.305>>

TAKEUCHI, R. M.; SANTOS, A. L.; PADILHA, P. M.; STRADIOTTO, N. R. Copper determination in ethanol fuel by differential pulse anodic stripping voltammetry at a solid paraffin-based carbon paste electrode modified with 2-aminothiazole organofunctionalized silica. **Talanta**, v. 71, n. 2, p. 771–777, fev. 2007. <<http://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.05.035>>

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. **Microchimica Acta**, v. 164, n. 1–2, p. 101–106, 2009.

<<http://doi.org/10.1007/s00604-008-0039-9>>

TANG, J.; WANG, W.; ZHENG, S.; ZHANG, Y.; WEI, J.; WANG, J. Electrochemical Determination of Tert-Butyl Hydroquinone in Edible Oil Samples at Poly (Crystal Violet) Modified Glassy Carbon Electrode. **Food Analytical Methods**, v. 9, n. 11, p. 3044–3052, 2016. <<http://doi.org/10.1007/s12161-016-0495-5>>

TEIXEIRA, L. S. G.; BEZERRA, M. D. A.; LEMOS, V. A.; DOS SANTOS, H. C.; DE JESUS, D. S.; COSTA, A. C. S. Determination of copper, iron, nickel, and zinc in ethanol fuel by flame atomic absorption spectrometry using on-line preconcentration system. **Separation Science and Technology**, v. 40, n. 12, p. 2555–2565, 2005. <<http://doi.org/10.1080/01496390500267707>>

TEIXIDÓ, M.; FONT, D.; PALLEJÀ, T.; TRESANCHEZ, M.; NOGUÉS, M.; PALACÍN, J. Definition of linear color models in the RGB vector color space to detect red peaches in orchard images taken under natural illumination. **Sensors (Switzerland)**, v. 12, n. 6, p. 7701–7718, 2012. <<http://doi.org/10.3390/s120607701>>

THAPLIYAL, N.; CHIWUNZE, T. E.; KARPOORMATH, R.; GOYAL, R. N.; PATEL, H.; CHERUKUPALLI, S. Research progress in electroanalytical techniques for determination of antimalarial drugs in pharmaceutical and biological samples. **RSC Advances**, v. 6, n. 62, p. 57580–57602, 2016. <<http://doi.org/10.1039/c6ra05025e>>

THOMPSON, J. M. Infrared Spectroscopy. **Pan Stanford Publishing Pte. Ltd.**, p. 211, 2018.

TOMIĆ, M.; ĐURIŠIĆ-MLADENOVIĆ, N.; MIĆIĆ, R.; SIMIKIĆ, M.; SAVIN, L. Effects of accelerated oxidation on the selected fuel properties and composition of biodiesel. **Fuel**, v. 235, p. 269–276, jan. 2019. <<http://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.07.123>>

TORMIN, T. F.; GIMENES, D. T.; SILVA, L. G.; RUGGIERO, R.; RICHTER, E. M.; FERREIRA, V. S.; MUÑOZ, R. A. A. Direct amperometric determination of tert-butylhydroquinone in biodiesel. **Talanta**, v. 82, n. 4, p. 1599–1603, 2010. <<http://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.07.011>>

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**, v. 99, p. 527–531, 2012.

<<http://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.06.024>>

TORMIN, T. F.; NARCISO, L. C. D.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Batch-injection stripping voltammetry of metals in fuel bioethanol. **Fuel**, v. 117, n. PARTB, p. 952–956, 2014. <<http://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.10.038>>

TORMIN, T. F.; CRISTINA, L.; NARCISO, D.; RICHTER, E. M.; ALEJANDRO, R.; MUNOZ, A. Electrochimica Acta Batch-injection stripping voltammetry of zinc at a gold electrode : application for fuel bioethanol analysis. **Electrochimica Acta**, v. 164, p. 90–96, 2015. <<http://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.172>>

TÔRRES, A. R.; DA SILVA LYRA, W.; DE ANDRADE, S. I. E.; ANDRADE, R. A. N.; DA SILVA, E. C.; ARAÚJO, M. C. U.; DA NÓBREGA GAIÃO, E. A digital image-based method for determining of total acidity in red wines using acid-base titration without indicator. **Talanta**, v. 84, n. 3, p. 601–606, 2011.

<<http://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.02.002>>

TYAGI, V.; TYAGI, V. Color Feature. **Content-Based Image Retrieval**, p. 133–159, 2017. <http://doi.org/10.1007/978-981-10-6759-4_7>

USLU, B.; OZKAN, S. A. Electroanalytical Methods for the Determination of Pharmaceuticals: A Review of Recent Trends and Developments. **Analytical Letters**, v. 44, n. 16, p. 2644–2702, 2011. <<http://doi.org/10.1080/00032719.2011.553010>>

VAN EIJCK, J.; BATIDZIRAI, B.; FAAIJ, A. Current and future economic performance of first and second generation biofuels in developing countries. **Applied Energy**, v. 135, p. 115–141, 2014. <<http://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.08.015>>

VANG RASMUSSEN, L.; RASMUSSEN, K.; BECH BRUUN, T. Impacts of Jatropha-based biodiesel production on above and below-ground carbon stocks: A case study from Mozambique. **Energy Policy**, v. 51, p. 728–736, 2012.

<<http://doi.org/10.1016/j.enpol.2012.09.029>>

VARATHARAJAN, K.; PUSHPARANI, D. S. Screening of antioxidant additives for biodiesel fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, n. July, p. 2017–2028, 2018. <<http://doi.org/10.1016/j.rser.2017.07.020>>

VERA CANDIOTI, L.; DE ZAN, M. M.; CÁMARA, M. S.; GOICOECHEA, H. C. Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development. **Talanta**, v. 124, p. 123–138, 2014. <<http://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.01.034>>

VYTRAS, I. Š. • K. K. • A. W. • K. Electroanalyses with carbon paste electrodes. **ANALYTICAL CHEMISTRY SERIES**, p. 623, 2012.

WARD JONES, S. E.; CHEVALLIER, F. G.; PADDON, C. A.; COMPTON, R. G. General theory of cathodic and anodic stripping voltammetry at solid electrodes: Mathematical modeling and numerical simulations. **Analytical Chemistry**, v. 79, n. 11, p. 4110–4119, 2007. <<http://doi.org/10.1021/ac070046b>>

WILKSON, D.; SOZINHO, F.; LUCIA, A.; FIGUEIREDO, C.; DUARTE, C. G.; RAMOS, H. R.; RUIZ, M. S. Towards strengthening sustainability instruments in the Brazilian sugarcane ethanol sector. **Journal of Cleaner Production**, 2018. <<http://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.261>>

WIRTH, D. M.; SHEAFF, M. J.; WALDMAN, J. V.; SYMCOX, M. P.; WHITEHEAD, H. D.; SHARP, J. D.; DOERFLER, J. R.; LAMAR, A. A.; LEBLANC, G. Electrolysis Activation of Fused-Filament-Fabrication 3D-Printed Electrodes for Electrochemical and Spectroelectrochemical Analysis. **Analytical Chemistry**, v. 91, n. 9, p. 5553–5557, 2019a. <<http://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b01331>>

WIRTH, D. M. et al. Electrolysis Activation of Fused Filament Fabrication 3D Printed Electrodes for Electrochemical and Spectroelectrochemical Analysis Electrolysis Activation of Fused Filament Fabrication 3D Printed Electrodes for Electrochemical and Spectroelectrochemical . 2019b. <<http://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b01331>>

YANG, L.; TAKASE, M.; ZHANG, M.; ZHAO, T.; WU, X. Potential non-edible oil

feedstock for biodiesel production in Africa: A survey. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 461–477, out. 2014. <<http://doi.org/10.1016/j.rser.2014.06.002>>

ZENG, A.; LIU, E.; TAN, S. N.; ZHANG, S.; GAO, J. Stripping voltammetric analysis of heavy metals at nitrogen doped diamond-like carbon film electrodes. **Electroanalysis**, v. 14, n. 18, p. 1294–1298, 2002. <[http://doi.org/10.1002/1521-4109\(200210\)14:18<1294::AID-ELAN1294>3.0.CO;2-R](http://doi.org/10.1002/1521-4109(200210)14:18<1294::AID-ELAN1294>3.0.CO;2-R)>

ZHAI, Z.; HUANG, N.; ZHUANG, H.; LIU, L.; YANG, B.; WANG, C.; GAI, Z.; GUO, F.; LI, Z.; JIANG, X. A diamond/graphite nanoplatelets electrode for anodic stripping voltammetric trace determination of Zn(II), Cd(II), Pb(II) and Cu(II). **Applied Surface Science**, v. 457, p. 1192–1201, nov. 2018. <<http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.06.266>>

ZHANG, D.; LIU, Q. Biosensors and Bioelectronics Biosensors and bioelectronics on smartphone for portable biochemical detection. **Biosensors and Bioelectronic**, v. 75, p. 273–284, 2016. <<http://doi.org/10.1016/j.bios.2015.08.037>>

ZHANG, J. X. J.; HOSHINO, K. Optical transducers: Optical molecular sensing and spectroscopy. **Molecular Sensors and Nanodevices**, p. 231–309, 2019. <<http://doi.org/10.1016/b978-0-12-814862-4.00005-3>>

ZHOU, W.; APKARIAN, R.; WANG, Z. L.; JOY, D. Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM). **Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications**, p. 1–40, 2007. <http://doi.org/10.1007/978-0-387-39620-0_1>