



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

ISABELLA CRISTINA OTONI FERREIRA SILVA

**Determinação de etanol em bebidas
usando análise por injeção em batelada com detecção
amperométrica**

UBERLÂNDIA -MG
AGOSTO/2022

ISABELLA CRISTINA OTONI FERREIRA SILVA

**Determinação de etanol em bebidas
usando análise por injeção em batelada com detecção
amperométrica**

Trabalho apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia como requisito parcial à conclusão do curso de Química Industrial.

UBERLÂNDIA -MG

AGOSTO/2022


UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Curso de Graduação em Química Industrial
 Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1A, Sala 1A233 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
 Telefone: (34) 3239-4103 - coqin@iqufu.ufu.br


ATA DE DEFESA - GRADUAÇÃO

Curso de Graduação em:	Química Industrial				
Defesa de:	Trabalho de Conclusão de Curso - GQB056				
Data:	08/08/2022	Hora de início:	09:00	Hora de encerramento:	13:00
Matrícula do Discente:	11711QID015				
Nome do Discente:	Isabella Cristina Otoni Ferreira Silva				
Título do Trabalho:	Determinação de etanol em bebidas usando análise por injeção em batelada com detecção amperométrica				
A carga horária curricular foi cumprida integralmente?	<input checked="" type="checkbox"/> Sim <input type="checkbox"/> Não				

Reuniu-se na sala virtual (<https://meet.google.com/uui-vrsm-uks>) criada pelo orientador da discente, na plataforma Google Meet, a Banca Examinadora, designada pelo Coordenador do Curso de Graduação em Química Industrial, assim composta: Prof. Dr. Eduardo Mathias Richter - **Orientador(a)**; Prof. Dr. Lucas Vinícius de Faria - Titular; Prof. Dr. Tiago Araújo Matias - Titular e Prof.^a Dr.^a Mariana Cardoso Marra - Suplente.

Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa, Dr(a). Eduardo Mathias Richter, apresentou a Comissão Examinadora e o(a) candidato(a), agradeceu a presença do público, e concedeu ao(à) discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do(da) discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do curso.

A seguir o(a) 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(a) Nota [_92_] (Somente números inteiros)
 Reprovado(a)

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Eduardo Mathias Richter, Professor(a) do Magistério Superior**, em 08/08/2022, às 11:24, 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 **Lucas Vinicius de Faria, Usuário Externo**, em 08/08/2022, às 15:42, 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 **Tiago Araujo Matias, Usuário Externo**, em 08/08/2022, às 15:43, 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 **3793633** e o código CRC **0A26D211**.

Referência: Processo nº 23117.053997/2022-11

SEI nº 3793633

RESUMO

Neste trabalho foi realizado um estudo para promover uma melhora da seletividade da técnica de amperometria para detecção de etanol. O estudo resume-se na aplicação sequencial de dois pulsos de potenciais (E1 e E2) e o uso da diferença entre as correntes detectadas em cada pulso para determinação de etanol. A proposta é a detecção das espécies interferentes em um potencial e interferentes juntamente com etanol em outro potencial e, por diferença a detecção com maior seletividade de etanol. Inicialmente, estudos foram realizados para identificação do melhor eletrólito de suporte para detecção de etanol usando diamante dopado com boro (BDD) como eletrodo de trabalho. Entre as quatro soluções testadas (ácido sulfúrico, tampão acetato, hidróxido de sódio e cloreto de potássio), ácido sulfúrico 0,1 mol L⁻¹ foi escolhido, uma vez que o etanol apresentou maior corrente faradaica quando o eletrodo de BDD foi acoplado a um sistema de análise por injeção em batelada (BIA). Após estudos de otimização de parâmetros do sistema BIA (volume de injeção = 100 µL; velocidade de injeção = 227 µL s⁻¹), o método apresentou faixa linear de resposta ($r=0,99$) para soluções padrões contendo entre 0,4 e 2,5 % (v/v) de etanol. O desempenho do método foi examinado por meio da determinação de etanol em diferentes amostras de bebidas (cachaça, gin e vodka). Nos estudos de adição e recuperação, apenas duas amostras apresentaram recuperações minimamente satisfatórias (vodka:116% e cachaça:98%) quando o método de adição de padrão foi usado. Para as demais amostras, recuperações menores que 70 % ou maiores que 130 % foram obtidas. Portanto, os estudos iniciais mostraram que método tem sérias limitações para a determinação de etanol em bebidas.

Palavras-chave: Análise por injeção em batelada; Etanol; Cronoamperometria; Bebidas; Método portátil.

ABSTRAC

In this work, a study was carried out to promote an improvement in the selectivity of the amperometry technique for ethanol detection. The study is summarized in the application of two sequential potential pulses (E1 and E2) and the use of the difference between the currents detected in each pulse to determine ethanol. The proposal is the detection of interfering species at one potential and both interfering species and ethanol at another potential and, by difference, detection ethanol with better selectivity. Initially, studies were carried out to identify the best supporting electrolyte for ethanol detection using boron-doped diamond (BDD) as the working electrode. Among the four solutions tested (sulfuric acid, acetate buffer, sodium hydroxide and potassium chloride), 0.1 mol L⁻¹ sulfuric acid was chosen, since it presented the highest faradaic current for ethanol when the BDD electrode was coupled to a batch injection analysis (BIA) system. After optimization studies of BIA system parameters (injection volume = 100 μL; injection speed = 227 μL s⁻¹), the method showed a linear response range (r=0.99) for standard solutions between 0.4 and 2.5 % (v/v) of ethanol. The performance of the method was examined through the determination of ethanol in different beverages samples (cachaça, gin and vodka). In recovery studies, only two samples showed minimally satisfactory recoveries values (vodka: 116% and cachaça: 98%) when the standard addition calibration method was used. For the other samples, recoveries less than 70% or greater than 130% were obtained. Therefore, the initial studies showed that the method has serious limitations for the determination of ethanol in beverage samples.

Keywords: Batch injection analysis; Ethanol; Chronoamperometry; Drinks; Portable method.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1-** (A) Perturbação aplicada, variando o potencial. (B) corrente gerada para aplicação de um degrau de potencial. (TORMIN, 2012) 10
- Figura 2-** Representação geral da dupla camada elétrica (PINHEIRO, 2014)..... 10
- Figura 3 -** Comportamento das correntes capacitiva e faradaica ao se aplicar um potencial a um eletrodo de trabalho estacionário (LUIZ; RAMOS, 2021)..... 11
- Figura 4 -** Modelo BIA. Adaptado de (SILVA *et al.*, 2012)..... 14
- Figura 5 -** Etapas de obtenção do sinal analítico no sistema BIA -AMP (QUINTINO; ANGNES, 2004)..... 15
- Figura 6 -** Representação da estrutura de um diamante (FRANKLIN; CASTRO, 2014).
..... 16
- Figura 7 –** Voltamogramas cíclicos obtido para solução sem (linha preta) e com (linha vermelha) a presença de etanol (5% v/v) Eletrólito de suporte: H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹. Velocidade de varredura: 50 mV s⁻¹, incremento de potencial: 5 mV. Faixa de trabalho: 0,0 a 2,0 V. 20
- Figura 8 –** Voltamogramas hidrodinâmicos obtidos por BIA-DA com injeção de soluções sem (■) e com (●) a presença de 0,1% (v/v) de etanol. Potenciais aplicados: +1,6; +1,7; +1,8; +1,9; +2,0; +2,1 V; eletrólito de suporte: ácido sulfúrico 0,1 mol L⁻¹, volume injetado: 100 mL; velocidade de injeção: 200 μL s⁻¹. 22
- Figura 9 -** Voltamogramas hidrodinâmicos obtidos por BIA-DA com injeção de soluções sem (■) e com (●) a presença de 0,1% (v/v) de etanol. Potenciais aplicados: + 1,4; +1,5; +1,6; +1,7; +1,75 e +1,8 V; eletrólito de suporte: tampão acetato (pH – 4,5) 0,1 mol L⁻¹, volume injetado: 100 mL; velocidade de injeção: 200 μL s⁻¹. 23
- Figura 10 -** Voltamogramas hidrodinâmicos obtidos por BIA-DA com injeção de soluções sem (■) e com (●) a presença de 0,1% (v/v) de etanol. Potenciais aplicados: + 1,4; +1,5; +1,6; +1,7; +1,75 e +1,8 V; eletrólito de suporte: KCl 0,1 mol L⁻¹, volume injetado: 100 mL; velocidade de injeção: 200 μL s⁻¹. 24

Figura 11 - Voltamogramas hidrodinâmicos obtidos por BIA-DA com injeção de soluções sem (■) e com (●) a presença de 0,1% (v/v) de etanol Potenciais aplicados: +0,8; +0,9; +1,0; +1,2; +1,3; +1,4+1,5 V; eletrólito de suporte: NaOH 0,1 mol L⁻¹, volume injetado: 100 mL; velocidade de injeção: 200 μL s⁻¹. 25

Figura 12 – Relação entre a corrente de pico e a velocidade de injeção. Volume de injeção: 100 μL; pulso de potencial aplicado: +1,7 V. 26

Figura 13 – Relação entre a corrente faradaica e volume de injeção. Velocidade de injeção de 227 μL s⁻¹; pulso de potencial aplicado: +1,7 V. 27

Figura 14 - Curva de calibração adquirida para a diferença de corrente (ΔI) entre os potenciais aplicados (+1,6 e +1,8 V) para injeções de soluções com concentrações crescentes de etanol (0,2; 0,4; 0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 5,0 %). Coeficiente angular: $1,70747 \times 10^{-6}$; coeficiente linear: $-1,56375 \times 10^{-7}$; $r = 0,99604$ 28

Figura 15 - Curvas de calibração pelo método de adição de padrão obtidas para amostras de bebidas. (A) vodka; (B) cachaça 2; (C) gin; (D) cachaça 1. $\Delta I = I_{+1,80V} - I_{+1,6V}$. Velocidade de injeção: 227,3 μL s⁻¹. Volume injetado: 100 μL. Eletrólito suporte: H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹. $r = 0,991$. Equação da reta: $y = 3,61 E^{-6} x + 1,682 E^{-6}$ 31

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Lista de reagentes utilizados e suas informações.	18
Tabela 2 – Lista contendo informações sobre as amostras avaliadas.	19
Tabela 3 - Características analíticas do método BIA-DA proposto para determinação de etanol.	29
Tabela 4 - Valores obtidos para o método de adição e recuperação.	31

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABS – Acrilonitrila butadieno estireno, do inglês “Acrylonitrile Butadiene Styrene”

BDD – Diamante dopado com boro, do inglês, “*Boron-doped diamond*”

BIA – Análise por injeção em batelada, do inglês, “*Batch injectiton analysis*”

BR – Tampão Britton-Robbinson

C₁ – concentração determinada na amostra “fortificada”

C₂ – concentração determinada sem adição da amostra

C₃ – concentração adicionada

DA – detecção amperométrica

DPA – Amperometria de pulso diferencial, do inglês “*Differential pulse amperometry*”

ET – eletrodo de trabalho

FIA – Análise por injeção em fluxo, do inglês “*Flow Injection analysis*”

I_c – corrente capacitiva

I_f – corrente faradaica

LD – Limite de detecção

LQ – Limite de quantificação

MPA – Amperometria de múltiplos pulsos, do inglês “*Multiple pulse amperometry*”

ΔI – Diferença entre correntes de pico obtidas pela aplicação dos potenciais escolhidos

EtOH - etanol

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	9
1.1 Amperometria	9
1.2 Análise por injeção em batelada (BIA).....	13
1.3 Eletrodo de diamante dopado com boro (BDD).....	16
2. OBJETIVO	18
3. PARTE EXPERIMENTAL	18
3.1. Reagentes e soluções	18
3.2. Instrumentação.....	19
4. RESULTADO E DISCUSSÃO	20
4.1. Estudo do eletrólito suporte	20
4.2. Estudo de otimização dos parâmetros do sistema BIA-DA	25
4.2.1. Velocidade de injeção.....	26
4.2.2. Volume de injeção.....	26
4.3. Curva de calibração	27
4.4. Análise de amostras.....	30
5. CONCLUSÃO	32
6. REFERÊNCIAS	32

1. INTRODUÇÃO

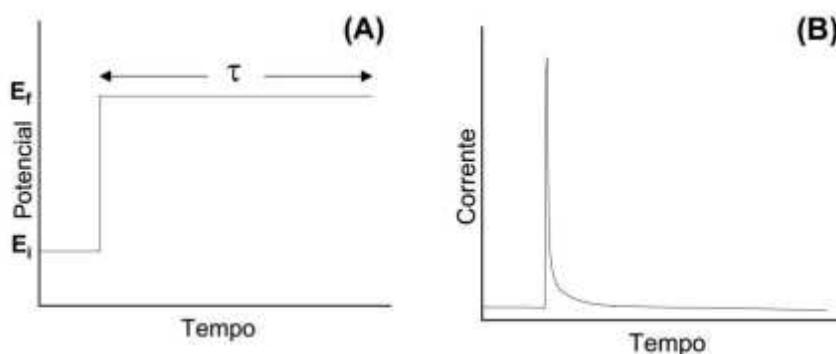
1.1 Amperometria

A eletroquímica estuda as reações de transferência de elétrons para transformação de energia química em energia elétrica, quando associada a determinações analíticas são intituladas técnicas eletroanalíticas. Quando comparada as técnicas cromatográficas, por exemplo, as técnicas eletroanalíticas apresentam algumas vantagens, tais como: alta sensibilidade e seletividade, baixo custo, menor tempo de análise e minimização de etapas de pré-tratamento de amostras (FREITAS *et al.*, 2017). Por estes motivos, atualmente pode ser observado um certo crescimento de uso destas técnicas na literatura.

Entre as técnicas eletroanalíticas mais comuns destacam-se a potenciometria, que consiste na medida de potencial de uma célula eletroquímica na ausência de corrente, a voltametria, a qual se baseia na medida de corrente a partir da variação do potencial (PACHECO *et al.*, 2013) e a amperometria que consiste na medida de corrente mediante aplicação de um potencial fixo ao eletrodo de trabalho. Entre estas, a amperometria se destaca por ser uma das mais empregadas como modo de detecção em sistemas de análise de fluxo.

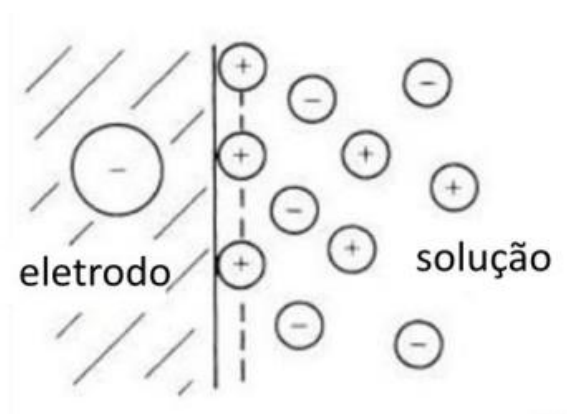
A amperometria, também conhecida como cronoamperometria, é baseada na aplicação de um degrau de potencial no eletrodo de trabalho produzindo uma corrente que é medida em função do tempo (LUIZ; RAMOS, 2021). As correntes detectadas (**Figura 1**) são produzidos pelo analito (corrente faradaica) e pelo eletrólito suporte (corrente de fundo), sendo a diferença entre estas a medida de interesse, que deve ser proporcional à concentração do analito. A corrente gerada a partir do eletrólito de suporte é um valor muito baixo, quando comparada ao do analito, decorrido de pequenas quantidades de impurezas (TORMIN, 2012).

Figura 1- (A) Perturbação aplicada, variando o potencial. (B) corrente gerada para aplicação de um degrau de potencial. (TORMIN, 2012)



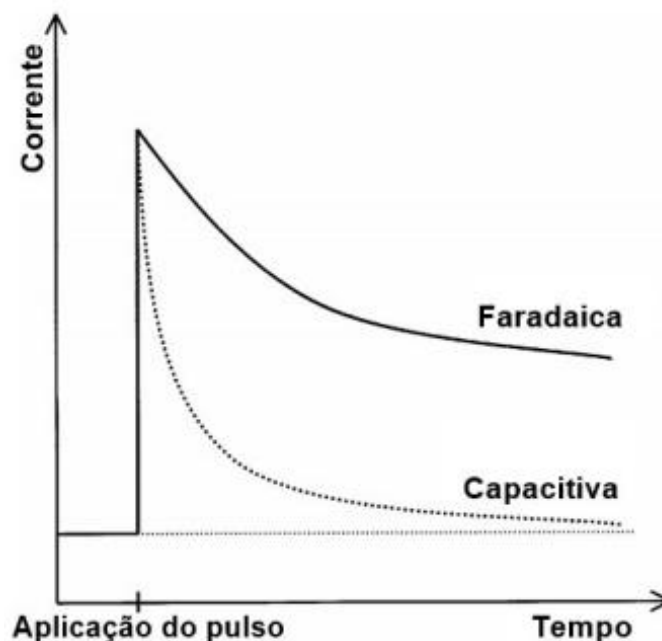
Ao se aplicar o potencial no eletrodo de trabalho, duas correntes são geradas: a capacitiva (I_c) e a faradaica (I_f). A corrente capacitiva é referente ao carregamento da dupla camada elétrica (**Figura 2**), enquanto a corrente faradaica corresponde aos processos eletroquímicos (oxidação ou redução) que ocorrem na interface eletrodo/solução, ou seja, a transferência de elétrons entre o eletrodo e a espécie eletroativa ou vice-versa (HU *et al.*, 2014).

Figura 2- Representação geral da dupla camada elétrica (PINHEIRO, 2014).



Como podemos observar na **Figura 3**, a corrente capacitiva tem um decaimento muito mais rápido do que a corrente faradaica. Isso ocorre pois, enquanto o decaimento da primeira é devido ao carregamento da dupla camada elétrica, o decaimento da segunda ocorre devido ao efeito de difusão na interface eletrodo-solução (BRETT; BRETT; MITOSERIU, 1995). Ao se fazer uma análise, o ideal é que a corrente seja predominantemente a corrente faradaica, já que esta corresponde as transferências de elétrons que ocorre na superfície do eletrodo.

Figura 3 - Comportamento das correntes capacitiva e faradaica ao se aplicar um potencial a um eletrodo de trabalho estacionário (LUIZ; RAMOS, 2021).



As técnicas amperométricas convencionais, que se baseiam na aplicação de um potencial constante, podem apresentar como limitação uma baixa seletividade, visto que amostras de matrizes complexas podem apresentar várias espécies eletroativas. Se a detecção amperométrica da espécie em estudo for realizada em potenciais mais elevados (positivos ou negativos), a oxidação ou redução de espécies eletroativas em potenciais menores (interferentes) é inevitável ou é muito comum. Deste modo, se o composto de interesse apresentar um potencial para oxidar ou para reduzir muito alto haverá problemas de interferência com os compostos eletroativos em potenciais menores.

Diante disso, algumas estratégias propostas para contornar estas limitações das técnicas amperométricas já foram propostas na literatura (WELTIN; KIENINGER; URBAN, 2016) (WANG *et al.*, 2015)(MATOS-PERALTA; ANTUCH, 2020). Dentre elas, a possibilidade de aplicação de diferentes formas ou sequências de pulsos de potenciais vem sendo explorados. Entre estas possibilidades, destacam-se a amperometria de múltiplos pulsos e amperometria de pulso diferencial sendo que ambas as técnicas podem ser utilizados para melhorar a seletividade e a sensibilidade da técnica (SANTOS *et al.*, 2011).

A técnica amperométrica de múltiplos pulsos (em inglês: “*Multiple pulse amperometry*” - MPA) consiste na aplicação de sequência de pulsos de potenciais monitorando o sinal do analito em cada pulso. Nesta técnica é possível aplicar até dez pulsos de potenciais no mesmo eletrodo de trabalho monitorando a corrente separadamente em cada pulso de potencial (STEFANO *et al.*, 2014).

Além da possibilidade de aplicação de um pulso de potencial para a limpeza eletroquímica do eletrodo (ou evitar a contaminação), também é possível a determinação simultânea de duas ou três espécies eletroativas utilizando apenas um eletrodo de trabalho. Contudo, é necessário que a diferença de potencial dos processos eletroquímicos dos analitos seja maior que 0,1 V (SANTOS *et al.*, 2011). Determinações simultâneas são possíveis usando a seguinte estratégia: no primeiro pulso de potencial uma espécie é detectada sem a interferência da segunda e, no segundo pulso de potencial, ambas as espécies são detectadas. A subtração das correntes detectadas nos dois potenciais permite acesso a corrente proveniente da segunda espécie. A MPA já foi usada com sucesso na determinação simultânea de açúcares (SURAREUNGCHAI; DEEPUNYA; TASAKORN, 2001), drogas (LOPES JÚNIOR *et al.*, 2012), antioxidantes (MEDEIROS; ROCHA-FILHO; FATIBELLO-FILHO, 2010) e corantes sintéticos (MEDEIROS *et al.*, 2012).

A técnica de amperometria de pulso diferencial (em inglês, “*Differential pulse amperometry*” - DPA) foi descrita e utilizada em 1985, por Marcenac e Gonon (MARCENAC; GONON, 1985). Na apresentação desta técnica, o uso de três pulsos de potenciais foi empregado. O primeiro pulso foi aplicado com o intuito de promover a limpeza ou evitar a contaminação do eletrodo de trabalho. Os outros dois potenciais foram aplicados e a diferença entre as correntes detectadas em ambos corresponde ao amperograma de pulso diferencial. No segundo pulso os interferentes são detectados e, no terceiro, o analito e os interferentes. Esta técnica aumenta a seletividade uma vez que a diferença entre as correntes detectadas permite acesso a corrente eletroquímica proveniente somente do analito. Ou seja, a principal vantagem desta técnica é que o sinal do analito de interesse está sujeito a uma menor interferência de outros compostos quando comparado com a amperometria convencional (ANTUNOVIĆ *et al.*, 2018). O aumento da sensibilidade para sistemas reversíveis ou quase-reversíveis também pode ser explorado.

1.2 Análise por injeção em batelada (BIA)

Proposta em 1991, por Wang e Taha, a análise por injeção em batelada (do inglês “*batch injection analysis*” – BIA) é uma técnica que permite a obtenção de resultados similares aos obtidos por análise por injeção em fluxo (do inglês “*flow injection analysis*” – FIA) (WANG *et al.*, 1998). Nesta técnica, uma micropipeta eletrônica é utilizada para injetar pequenos volumes de solução diretamente na superfície do eletrodo (detecção eletroquímica) submerso em um grande volume de eletrólito suporte (BRETT; BRETT; MITOSERIU, 1994).

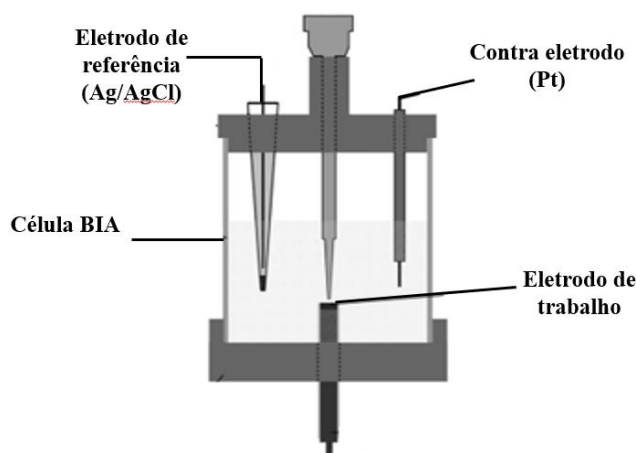
As análises por injeção em fluxo (FIA) apresentam diversas vantagens quando associadas a detectores eletroquímicos, incluindo alta velocidade, sensibilidade, seletividade, exatidão e precisão, boa repetibilidade, simplicidade e utilização de pequenos volumes de amostras ou soluções padrão (TROJANOWICZ, 2011). Essas vantagens são mantidas no sistema BIA, contudo, quando comparado ao FIA, este sistema apresenta uma grande vantagem por não necessitar do uso de tubulações e sistemas de bombeamento implicando na diminuição de vazamentos e a formação de bolhas no interior das tubulações (LUIZ; RAMOS, 2021).

Outra vantagem que podemos citar do sistema BIA é a possibilidade de injeção da amostra sem prévia adição de eletrólito de suporte, uma vez que o volume injetado é considerado pequeno quando comparado ao grande volume do eletrólito suporte, ou seja, não haverá grande alteração na força iônica (VELOSO *et al.*, 2020). Além disso, outra vantagem do sistema é a portabilidade, dado que todos os equipamentos usados (pipeta, potenciostato e computador ou tablet) estão disponíveis no mercado alimentados por bateria.

No entanto, apesar das diversas vantagens citadas, não é muito comum encontrar aplicações de sistemas BIA com detecção eletroquímica na análises de amostras complexas, ou seja, que apresentam diversos componentes em sua composição (QUINTINO; ANGNES, 2004), o que pode ser explicado pela complexidade em incluir etapas de preparação da amostra que são fundamentais na análise de amostras com matrizes complexas (TROJANOWICZ *et al.*, 2005). Em virtude da pequena distância entre a ponteira da micropipeta e a superfície do eletrodo de trabalho algumas limitações referentes a manipulação da amostra, automação e procedimentos de derivatização, podem ser observados (DA SILVA, 2012).

Como pode ser observado na **Figura 4**, a célula BIA apresenta uma configuração diferente em relação as células eletroquímicas que são utilizadas normalmente. O eletrodo de trabalho (ET) é posicionado em oposição a ponteira da micropipeta de tal modo que a injeção da solução é realizada diretamente sobre a superfície do ET, esta configuração é nomeada de “*wall-jet*” (BRETT; BRETT; MITOSERIU, 1995).

Figura 4 - Modelo BIA. Adaptado de (SILVA *et al.*, 2012)



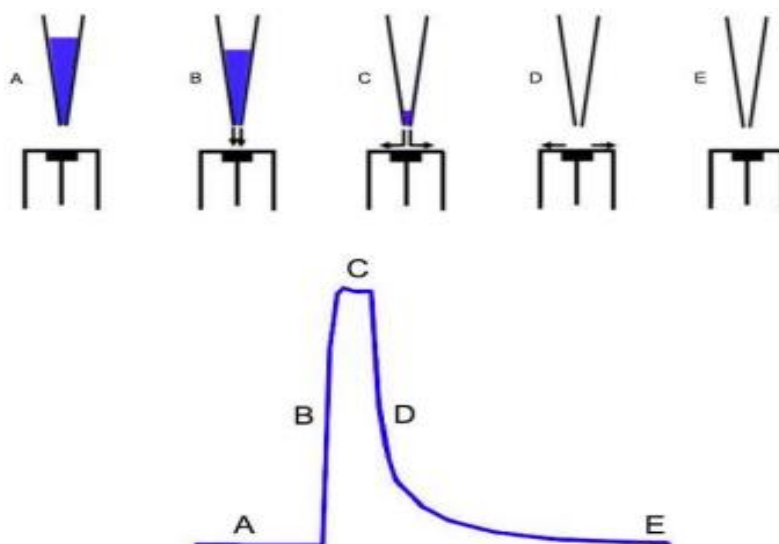
Para injeção da amostra pode ser utilizado tanto a micropipeta convencional quanto a eletrônica. Contudo, afim de aumentar a precisão da análise, a micropipeta eletrônica é recomendada dado que o volume e a velocidade de injeção são regulados eletronicamente, tornando as análises mais reprodutíveis (TORMIN, 2012). Quando uma micropipeta convencional é empregada, o uso de um padrão interno é recomendado.

Esta célula apresenta três aberturas na tampa superior, em uma delas a ponteira da micropipeta é colocada de tal modo que a distância entre a ponteira e superfície do eletrodo sejam mantidas idênticas em todas as injeções. As outras duas aberturas são utilizadas para fixar o eletrodo de referência e o contra eletrodo. Além de poder ser inserida um agitador magnético para acelerar o transporte de massa no interior da célula.

A **Figura 5** demonstra as etapas envolvidas quando ocorre a injeção da amostra sem agitação no interior da célula. A corrente baixa e constante (A) observada antes da injeção da amostra é referente, somente, ao eletrólito suporte. Em seguida, ao adicionar a solução contendo o analito, uma corrente é detectada relacionada com a redução ou oxidação da espécie eletroativa transportado mecanicamente até o eletrodo de trabalho (B), atingindo um valor máximo (C) que se mantém até o final da injeção. Em seguida, ocorre uma forte queda da corrente (D), referente a mudança de transporte mecânico

(preferencial) para o transporte de massa por difusão. Ou seja, o analito começa a ser diluído no eletrólito suporte, devido ao gradiente de concentração até que as condições iniciais de equilíbrio antes da injeção (E) se restabeleçam. A intensidade da resposta é proporcional as concentrações injetadas em determinado intervalo de concentrações. Parâmetros como velocidade de injeção, volume injetado, potencial aplicado e presença ou ausência de agitação no interior da célula são alguns dos parâmetros que influenciam nesta resposta (QUINTINO; ANGNES, 2004). Usualmente, estes parâmetros são otimizados e mantidos constantes durante as análises.

Figura 5 - Etapas de obtenção do sinal analítico no sistema BIA -AMP (QUINTINO; ANGNES, 2004).

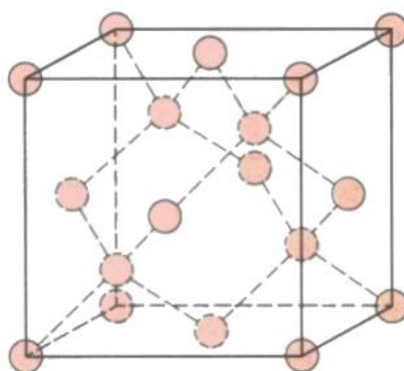


Quando associada a voltametria e a amperometria, esse sistema vem sendo descrito na literatura como forma de melhorar a seletividade, estabilidade e sensibilidade da detecção (ROCHA *et al.*, 2018). Além de proporcionar diversas vantagens como baixo custo, possibilidade de portabilidade e de análise de mais de uma espécie (LUIZ; RAMOS, 2021). Apesar da passivação ou contaminação do eletrodo de trabalho ser menor nesse sistema, em virtude do analito permanecer pouco tempo em contato com a superfície do eletrodo de trabalho, o uso da agitação no interior da célula é positivo quando existem problemas de adsorção na superfície do eletrodo de trabalho. O aumento na frequência analítica e no ruído da linha base (corrente faradaica proveniente de impurezas do eletrólito ou corrente capacitiva) são consequências do uso de agitação no interior da célula. (QUINTINO; ANGNES, 2004).

1.3 Eletrodo de diamante dopado com boro (BDD)

Devido as suas características físico-químicas, tais como: resistência a corrosão química; alta condutividade térmica; ser isolante; apresentar maior dureza conhecida e ser transparente em uma grande faixa de comprimento de onda, o diamante deixou de ser apenas uma pedra preciosa, sendo utilizado até mesmo como eletrodo quando um dopante acceptor de elétrons é inserido em sua estrutura. (COBB; AYRES; MACPHERSON, 2018).

Figura 6 - Representação da estrutura de um diamante (FRANKLIN; CASTRO, 2014).



O diamante possui cada átomo de carbono ligado a outros quatro, tetraedricamente, com uma distância de 1,54 Å entre si, por ligações covalentes fortes, formando uma molécula tridimensional constituída por carbonos com hibridizações sp^3 (**Figura 6**). Decorrente da ausência de ligações pi (π), o diamante é um material isolante com um “bandgap” de 5,45 eV e resistividade na ordem de $10^{16} \Omega \text{ cm}$. O material é capaz de suportar grandes campos elétricos e se tornou bastante atrativo para produção de materiais condutores, quando um dopante acceptor de elétrons é introduzido em sua estrutura, usufruindo da sua dureza e alto ponto de fusão (SALAZAR-BANDA *et al.*, 2006).

O boro é um dos dopantes mais utilizados para fabricação de eletrodos de diamante, uma vez que dispõe de uma pequena energia de ativação como transportador de carga. Uma das formas de dopagem mais empregadas é a deposição a vapor, que consiste na aplicação de uma mistura de gases contendo um composto com boro, normalmente o óxido de boro, depositado sobre um filme de diamante em crescimento (COMPTON; FOORD; MARKEN, 2003).

O eletrodo de diamante dopado com boro (do inglês, “*boron-doped diamond*” – BDD) foi inserido como eletrodo na eletroquímica em 1987 (PELSKOV *et al.*, 1987). As vantagens desse eletrodo são diversas, tais como: alta estabilidade química e mecânica, superfície inerte, baixa corrente capacitiva e ampla janela de potencial útil em análises químicas (PLESKOV, 2005). Em virtude disto, é notável a utilização do BDD para o desenvolvimento e aplicação de métodos analíticos na eletroanalítica (ALPAR *et al.*, 2017)(BALL; PATEL, 2012)(YIĞIT *et al.*, 2016) .

A concentração do dopante, características morfológicas, presença de uma fase amorfa impura e terminações da superfície são alguns dos fatores que atuam na resposta eletroquímica dos eletrodos de diamante (GRANGER; SWAIN, 1999). No BDD, as terminações da superfície do eletrodo são capazes de afetar a taxa de transferência de carga elétrica. Estas terminações podem ser modificadas por métodos eletroquímicos, por exemplo: reduzir ou oxidar a água para, respectivamente, gerar terminações de hidrogênio ou oxigênio sobre a superfície do material (SALAZAR-BANDA *et al.*, 2006).

Além disso, o pré-tratamento aplicado na superfície do eletrodo antes das medições serem realizadas, também podem afetar na resposta eletroquímica do eletrodo, quando este está acoplado a células eletroquímicas (SUFFREDINI *et al.*, 2004). No tratamento anódico ocorre a evolução de oxigênio produzindo terminações de oxigênio enquanto no tratamento catódico há evolução de hidrogênio produzindo terminações de hidrogênio. Este pré-tratamento deve ser feito sempre que o eletrodo for retirado da célula eletroquímica ou pelo menos uma vez ao dia, visto que a exposição ao ar, potencial aplicado, tempo de aplicação do potencial, tipo de analito em estudo podem provocar modificações na superfície do BDD (FREITAS *et al.*, 2019).

O eletrodo de BDD vem sendo aplicado em diversos estudos de diferentes áreas de pesquisas. Entre elas, já foi adotado na eletroanálise de anti-hipertensivos, analgésicos, antibióticos, anti-inflamatórios, vitaminas e até mesmo antidepressivos (SOUSA *et al.*, 2019). Além das determinações farmacêuticas, também já foram estudados para análise de neurotransmissores, aditivos alimentícios, pesticidas e hidrocarbonetos aromáticos e heterocíclicos (BALUCHOVÁ *et al.*, 2019).

2. OBJETIVO

O objetivo do trabalho é estudar o potencial da amperometria na determinação de etanol em amostras com matrizes complexas usando BDD como eletrodo de trabalho. A estratégia estudada foi a aplicação de dois pulsos de potenciais em sequência, utilizando a diferença entre as correntes detectadas em ambos os potenciais para eliminar a interferência de espécies que oxidam em potenciais menos positivos que o etanol.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes e soluções

Todas as soluções aquosas foram preparadas utilizando água deionizada ultrapura (resistividade $\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) obtida através do sistema de purificação de água Mili Q (Millipore Bedford, MA, USA). Os reagentes químicos utilizados foram de grau analítico (PA) e foram usados sem purificação prévia.

O tampão Britton-Robinson (BR), usado na ativação do eletrodo de trabalho de BDD, foi preparado através da mistura dos ácidos acético, bórico e fosfórico ($0,04 \text{ mol L}^{-1}$ cada). Os eletrólitos suportes avaliados nos estudos foram o ácido sulfúrico, cloreto de potássio, tampão acetato e hidróxido de sódio ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$ cada). A Tabela 1 apresenta as purezas, fornecedores e origem dos reagentes usados.

Tabela 1 - Lista de reagentes utilizados e suas informações.

Reagentes	Teor (%)	Fornecedor	Origem
Ácido sulfúrico	98 (v/v)	Vetec	Duque de Caxias, Brasil
Ácido acético	99 (v/v)	Synth	Diadema, Brasil
Hidróxido de sódio	99 (v/v)	Pareac Química	Barcelona, Espanha
Cloreto de potássio	99,5	AnalytiCals	Brasil
Álcool etílico	(m/m) 99,5 (v/v)	Ciavikko	Sabará, Brasil

O desempenho do método proposto foi avaliado através de estudos de adição e recuperação em amostras de bebidas. Nestes estudos, as amostras foram diluídas em ácido

sulfúrico 0,1 mol L⁻¹ até a concentração aproximadas de 0,5% (v/v) de etanol. Estas diluições foram realizadas considerando as informações nas embalagens das bebidas (Tabela 2). Em seguida estas amostras foram analisadas pelo método de adição de padrão. Uma segunda alíquota destas amostras foi preparada da mesma forma, fortificada com 0,5 % de etanol e analisadas novamente pelo método de adição de padrão. Os resultados obtidos nestas duas análises foram usados para o cálculo da porcentagem de recuperação empregando a Equação 1.

Equação 1 - Equação para cálculo da porcentagem de recuperação.

$$R\% = \frac{(C_1 - C_2)}{C_3} \times 100$$

A partir da **Equação 1**, a porcentagem recuperação (R) foi calculada em cada amostra avaliada. No qual, C₁ equivale a concentração que foi determinada na amostra “fortificada”; C₂, a concentração determinada da amostra original (sem adição) e C₃, a concentração que foi adicionada às soluções das amostras.

Tabela 2 – Lista contendo informações sobre as amostras avaliadas.

Amostras	Marca	Teor alcoólico (% v/v)
Cachaça 1	Velho Barreiro	39
Vodka	Smirnoff	37,5
Gin	Eternity	47,5
Cachaça 2	51	39

3.2. Instrumentação

O eletrodo de trabalho de diamante dopado com boro (BDD) foi adquirida da empresa Neocast SA (La Chaux-de-Fonts, Suíça). Segundo o fabricante, o eletrodo é composto por uma base quadrada de silício (0,7 x 0,7 cm) com 1 cm de espessura e coberta com uma camada de BDD de 1,2 μm (≈ 8000 ppm de dopagem com boro).

Neste trabalho, foram realizadas as limpezas/ativações eletroquímicas (anódica e catódica) na superfície do eletrodo de BDD diariamente antes do uso. Primeiramente, era feita a ativação anódica aplicando uma corrente de +10mA no EDDB durante 1000 segundos em meio de tampão BR sem ajuste de pH (mistura dos três ácidos). Em seguida,

era feita a ativação catódica em meio de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ aplicando -10 mA durante 1000 s . Depois, antes da análise, a ativação anódica era repetida. Este procedimento era realizado diariamente no eletrodo antes do início do trabalho ou caso o eletrodo fosse retirado da célula eletroquímica. Como eletrodos de referência e auxiliar, utilizou-se o eletrodo comercial Ag/AgCl (KCl saturado) (PEDROTTI; ANGNES; GUTZ, 1996) e um fio de platina imobilizado em uma ponteira de uma micropipeta, respectivamente.

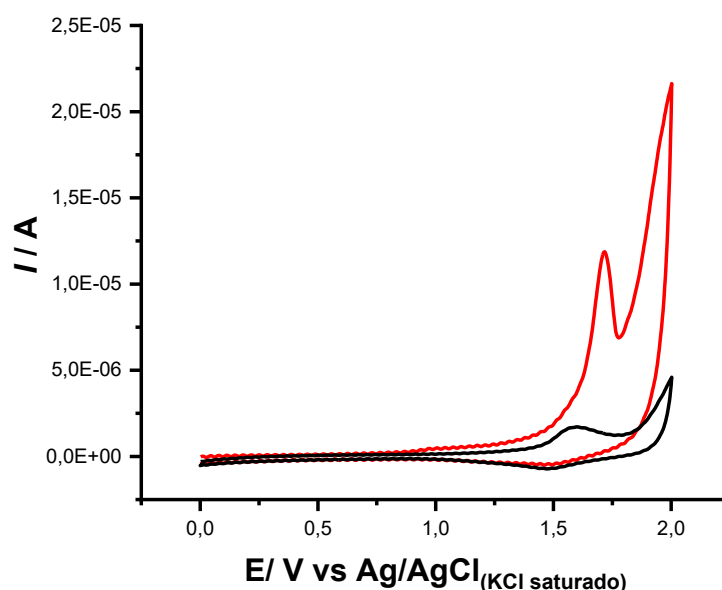
As medidas eletroquímicas foram efetuadas utilizando um potenciostato μ -Autolab Tipo III (Metrohm Autolab, Utrecht, Holanda), controlado pelo NOVA 2.1.2, o qual também foi utilizado para aquisição e tratamento dos dados. A célula BIA utilizada nos experimentos, apresenta um volume de 100 mL e foi construída via impressão 3D com filamentos de acrilonitrila butadiene estireno (ABS do inglês, “*Acrylonitrile Butadiene Styrene*”) conforme descrito por Cardoso *et al* (CARDOSO *et al.*, 2018).

4. RESULTADO E DISCUSSÃO

4.1. Estudo do eletrólito suporte

A princípio, o comportamento eletroquímico do etanol foi estudado através da voltametria cíclica usando BDD como eletrodo de trabalho. Foi preparado uma solução de 5% (v/v) de etanol em meio de ácido sulfúrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Na **Figura 7**, pode-se constatar que, neste meio, o etanol é oxidado próximo ao potencial de $+1,6 \text{ V}$.

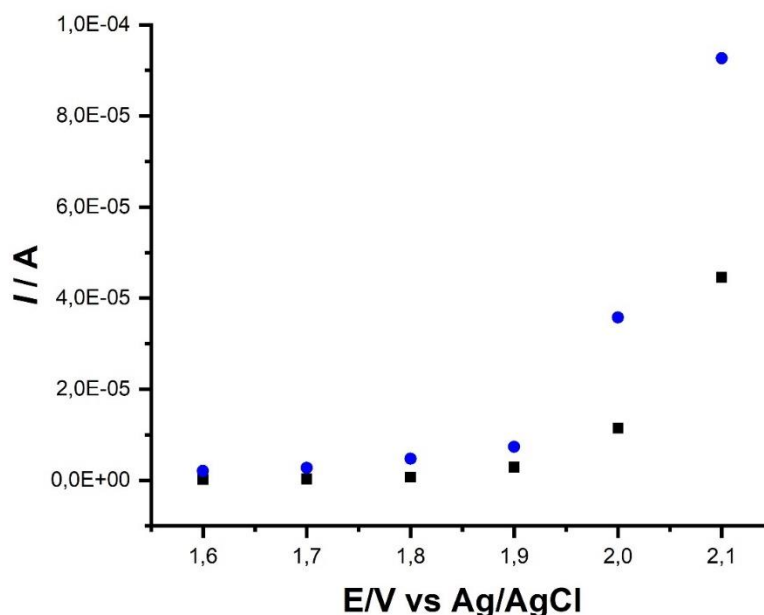
Figura 7 – Voltamogramas cíclicos obtido para solução sem (linha preta) e com (linha vermelha) a presença de etanol (5% v/v) Eletrólito de suporte: H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} , incremento de potencial: 5 mV . Faixa de trabalho: $0,0$ a $2,0 \text{ V}$.



Como a oxidação do etanol, usando BDD como eletrodo de trabalho, ocorre em potenciais muito elevados (próximo da oxidação da água), os estudos seguintes foram realizados usando a técnica BIA com detecção amperométrica (BIA-DA). Além da substituição da técnica, os estudos também foram realizados usando diferentes tipos de eletrólitos de suporte com a concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$: tampão acetato (pH-4,5), ácido sulfúrico, cloreto de potássio e hidróxido de sódio. Em todos os estudos, uma solução de 0,1% (v/v) de etanol foi preparada nos respectivos eletrólitos e diferentes potenciais foram avaliados.

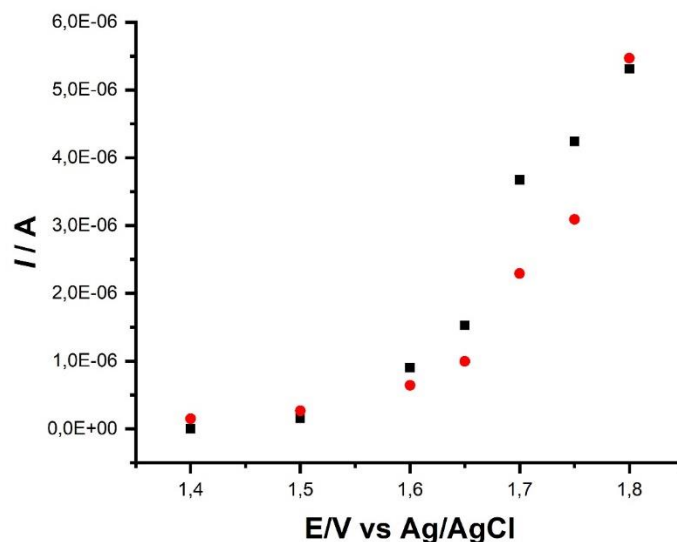
O primeiro eletrólito de suporte avaliado por BIA-DA foi o H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Ao realizar a injeção do branco, notou-se que o eletrólito dava sinal nesses potenciais, por este motivo, antes de realizarmos a injeção da solução com etanol 0,1% (v/v) em cada potencial, alíquotas contendo somente o eletrólito suporte também foram injetadas em triplicata e, em seguida, a solução contendo etanol. Um amperograma foi detectado em cada potencial avaliado (+ 1,6; +1,7; +1,8; +1,9; +2,0; +2,1 V) e um voltamograma hidrodinâmico foi construído a partir das correntes detectadas (**Figura 8**). Como podemos observar, a corrente de oxidação para etanol é pequena em +1,6 V, mas vai aumentando com o aumento do potencial.

Figura 8 – Voltamogramas hidrodinâmicos obtidos por BIA-DA com injeção de soluções sem (■) e com (●) a presença de 0,1% (v/v) de etanol. Potenciais aplicados: +1,6; +1,7; +1,8; +1,9; +2,0; +2,1 V; eletrólito de suporte: ácido sulfúrico 0,1 mol L⁻¹, volume injetado: 100 mL; velocidade de injeção: 200 μL s⁻¹.



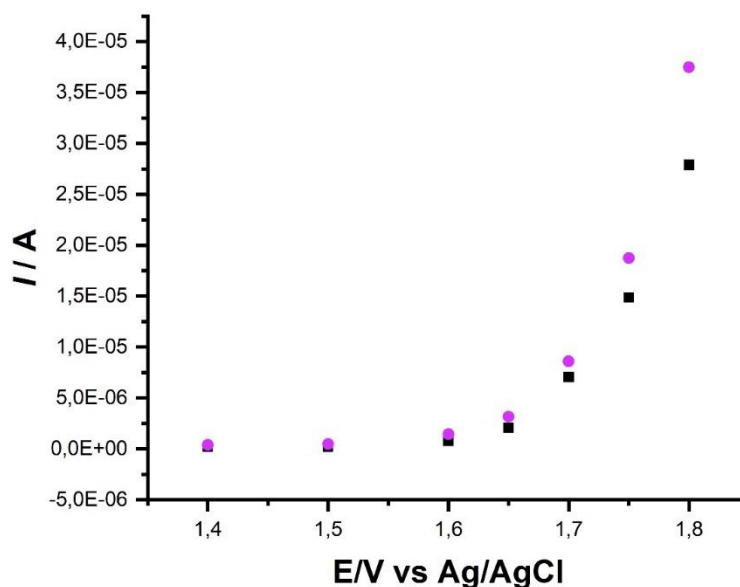
O segundo eletrólito de suporte avaliado foi o tampão acetato (pH-4,5). Nesta situação, foram aplicados uma sequência de sete pulsos de potencial (+1,4; +1,5; +1,6; +1,65; +1,7; +1,75 e +1,8 V) registrando sete amperogramas separados em função do tempo. Neste caso, potenciais acima de +1,8 V não foram avaliados devido ao aumento excessivo da corrente de fundo (provável oxidação do eletrólito). Como observado na **Figura 9**, a corrente de fundo do tampão acetato é muito maior do que a corrente de oxidação do etanol, logo, este eletrólito não foi usado em estudos posteriores.

Figura 9 - Voltamogramas hidrodinâmicos obtidos por BIA-DA com injeção de soluções sem (■) e com (●) a presença de 0,1% (v/v) de etanol. Potenciais aplicados: + 1,4; +1,5; +1,6; +1,7; +1,75 e +1,8 V; eletrólito de suporte: tampão acetato (pH – 4,5) 0,1 mol L⁻¹, volume injetado: 100 mL; velocidade de injeção: 200 μL s⁻¹.



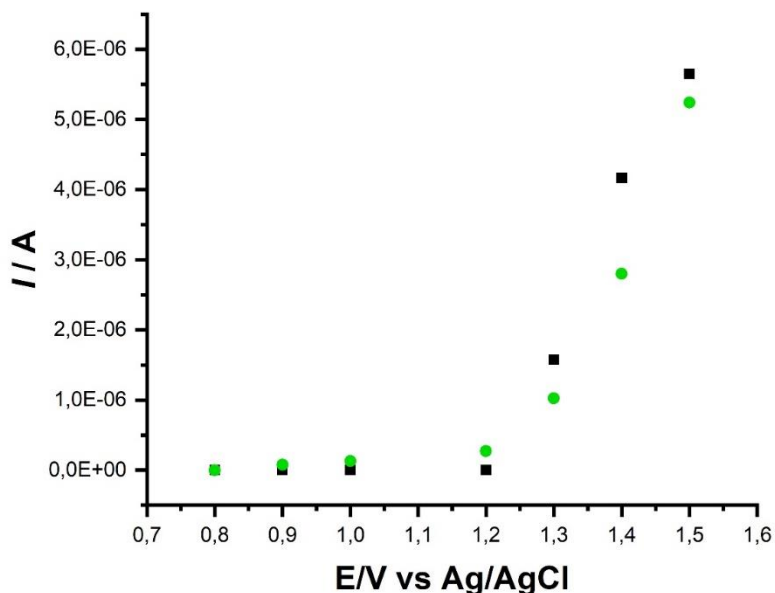
O próximo eletrólito de suporte avaliado foi o KCl 0,1 mol L⁻¹ e os mesmos potenciais avaliados com o eletrólito anterior foram aplicados aqui. A partir das correntes geradas em cada potencial aplicado, um voltamograma hidrodinâmico foi construído (**Figura 10**). Apesar do sinal da corrente detectada na presença de 0,1 % de etanol ser um pouco maior do que a corrente gerada pelo branco, a corrente de oxidação foi considerada muito pequena.

Figura 10 - Voltamogramas hidrodinâmicos obtidos por BIA-DA com injeção de soluções sem (■) e com (●) a presença de 0,1% (v/v) de etanol. Potenciais aplicados: + 1,4; +1,5; +1,6; +1,7; +1,75 e +1,8 V; eletrólito de suporte: KCl 0,1 mol L⁻¹, volume injetado: 100 mL; velocidade de injeção: 200 μL s⁻¹.



O mesmo problema observado com o tampão acetato também foi notado utilizando como eletrólito o NaOH. A corrente originada na injeção de alíquotas de eletrólito suporte (branco) é maior do que a corrente detectada na presença do analito (**Figura 11**). Deste modo, o uso do NaOH como eletrólito de suporte para detecção de etanol não é possível, uma vez que o eletrólito sem a presença do analito tem sinal similar.

Figura 11 - Voltamogramas hidrodinâmicos obtidos por BIA-DA com injeção de soluções sem (■) e com (●) a presença de 0,1% (v/v) de etanol Potenciais aplicados: + 0,8; +0,9; +1,0; +1,2; +1,3; + 1,4+1,5 V; eletrólito de suporte: NaOH 0,1 mol L⁻¹, volume injetado: 100 mL; velocidade de injeção: 200 μL s⁻¹.



Analisando os resultados obtidos como os eletrólitos avaliados, o eletrólito suporte escolhido para os estudos seguintes foi o ácido sulfúrico 0,1 mol L⁻¹. Apesar do KCl apresentar, também, a corrente de oxidação maior do que o branco ($i = 27,9 \mu\text{A}$ em +1,8V), o desempenho ácido sulfúrico foi um pouco melhor ($i = 0,6 \mu\text{A}$ em +1,8 V) quando as correntes do branco são comparadas em ambos os eletrólitos.

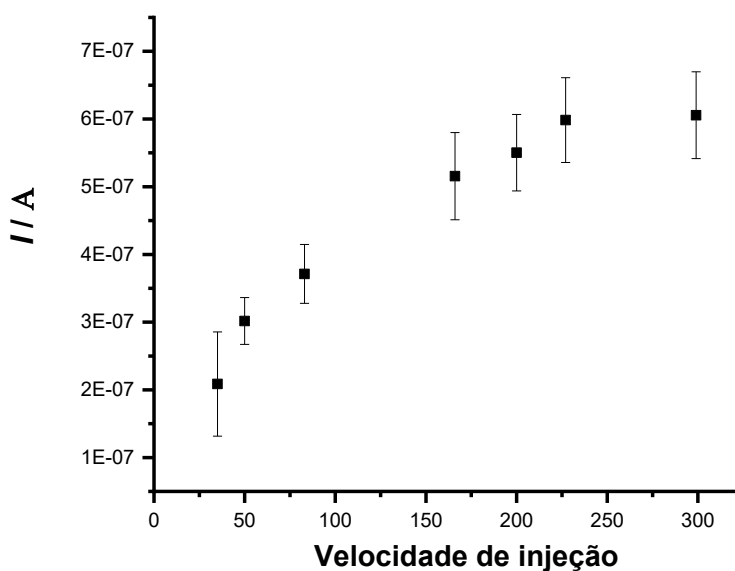
4.2. Estudo de otimização dos parâmetros do sistema BIA-DA

A fim de melhorar as condições de análise, como intensidade e repetibilidade da corrente faradaica detectada, os parâmetros do sistema BIA (velocidade e volume de injeção) foram otimizados. Nesta parte do trabalho, uma solução de 0,4% (v/v) de etanol foi preparada no eletrólito suporte escolhido anteriormente, o ácido sulfúrico 0,1 mol L⁻¹.

4.2.1. Velocidade de injeção

A otimização da velocidade de injeção foi efetuada fixando um volume de injeção de 100 μL . A **Figura 12** apresenta os resultados obtidos para injeção em triplicata de uma solução com 0,4% (v/v) de etanol em função da velocidade de injeção. Como mostra a Figura abaixo, as velocidades de injeção de 227 e 299 $\mu\text{L s}^{-1}$ proporcionaram uma corrente de oxidação máximas e similares no intervalo de velocidade avaliado. Contudo, a velocidade de injeção de 227 $\mu\text{L s}^{-1}$ apresentou um menor desvio padrão do que a velocidade de 299 $\mu\text{L s}^{-1}$. Por este motivo, a velocidade de 227 $\mu\text{L s}^{-1}$ foi escolhida para dar sequência aos estudos.

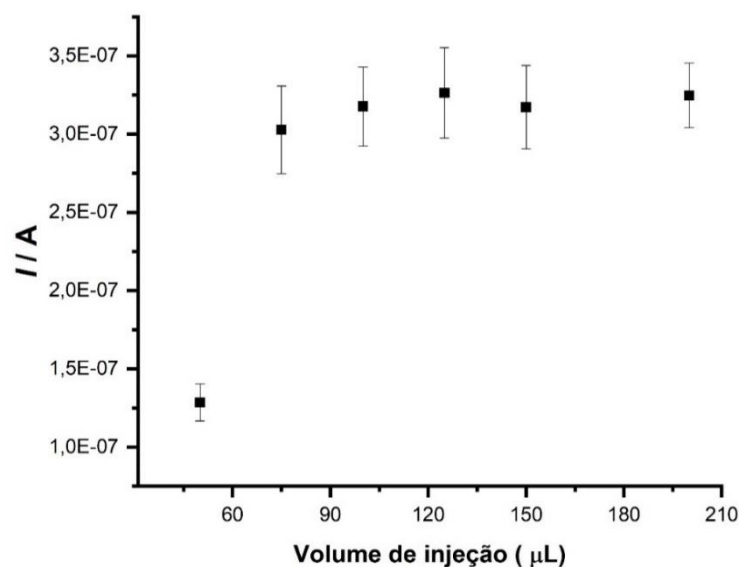
Figura 12 – Relação entre a corrente de pico e a velocidade de injeção. Volume de injeção: 100 μL ; pulso de potencial aplicado: +1,7 V.



4.2.2. Volume de injeção

Com a velocidade de injeção definida, o outro parâmetro a ser otimizado foi o volume de injeção. Este experimento foi realizado empregando potencial de +1,7 V e a velocidade de injeção de 227 $\mu\text{L s}^{-1}$. Para escolha do volume de injeção foi levado em consideração a intensidade da corrente faradaica detectada e a repetibilidade nesta detecção.

Figura 13 – Relação entre a corrente faradaica e volume de injeção. Velocidade de injeção de $227 \mu\text{L s}^{-1}$; pulso de potencial aplicado: $+1,7 \text{ V}$.



De acordo com a **Figura 13**, podemos observar que a partir do volume de $100 \mu\text{L}$, a corrente de oxidação detectada se tornou-se relativamente constante. Vale lembrar também que o desvio padrão para cada volume avaliado também é similar. A fim de reduzir o volume gasto por análise, mas mantendo a sensibilidade e a precisão da técnica, o volume de $100 \mu\text{L}$ foi escolhido para os estudos subsequentes. O uso de um volume de injeção menor também contribui para uma menor contaminação do eletrodo usado na análise.

4.3. Curva de calibração

Para avaliar o procedimento proposto neste trabalho, estudos foram realizados usando dois potenciais aplicados sequencialmente com o intuito de aumentar a seletividade do método na determinação de etanol. No voltamograma hidrodinâmico da **Figura 7**, é possível observar que a oxidação do etanol ocorre a partir de $+1,6 \text{ V}$, logo, este potencial foi um dos escolhidos (detecção dos interferentes). O outro potencial escolhido foi onde a corrente de oxidação do etanol é maior ($+1,8 \text{ V}$). Estudos também foram realizados com os potenciais maiores ($+1,9 \text{ V}$, $+2,0 \text{ V}$ e $2,1 \text{ V}$), mas foram descartados em função do sinal do branco ser muito intenso. Por este motivo, o potencial de $+1,8 \text{ V}$ foi o escolhido para este estudo. Os dois pulsos foram aplicados

sequencialmente e a corrente de oxidação do etanol pode ser calculada empregando a equação abaixo.

Equação 2 - Cálculo da corrente de oxidação do etanol.

$$I_{\text{EtOH}} = I_{+1,8\text{V}} - I_{+1,6\text{V}} = \Delta I$$

Nestas condições, estudos foram executados para identificar a faixa linear de resposta para quantificação de etanol. Nesta etapa, soluções contendo concentrações crescentes de etanol (0,2; 0,4; 0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 5,0 % (v/v)) foram sucessivamente injetadas.

A faixa linear de um estudo corresponde a uma faixa de trabalho onde o sinal medido é diretamente proporcional a concentração do analito que será quantificado. A **Figura 14** mostra que uma relação linear foi identificada entre soluções com concentrações entre 0,4 e 2,5 % de etanol (v/v) com coeficiente de correlação de 0,9938.

Figura 14 - Curva de calibração adquirida para a diferença de corrente (ΔI) entre os potenciais aplicados (+1,6 e +1,8 V) para injeções de soluções com concentrações

crescentes de etanol (0,2; 0,4; 0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 5,0 %). Coeficiente angular: $1,70747 \times 10^{-6}$; coeficiente linear: $-1,56375 \times 10^{-7}$; $r = 0,99604$.

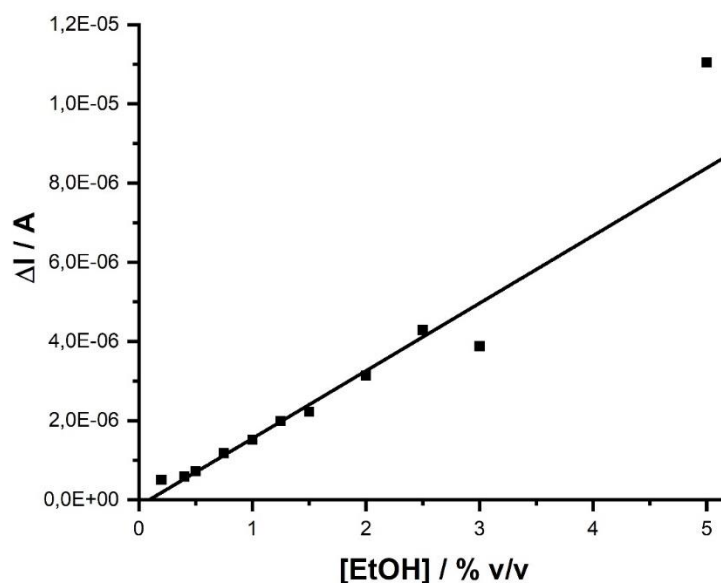


Tabela 3 - Características analíticas do método BIA-DA proposto para determinação de etanol.

Parâmetro	Valor
Coeficiente linear	$-1,56375 \times 10^{-7} \pm 8,81225 \times 10^{-8}$
Coeficiente angular	$1,70747 \times 10^{-6} \pm 6,2244 \times 10^{-8}$
r	0,99604
Faixa linear (%etanol)	0,4 – 2,5
LQ	0,51
LD	0,15

A partir dos dados da curva de calibração, representados na **Tabela 3** e usando as **Equações 3 e 4** abaixo, os limites de quantificação (LQ) e de detecção (LD) foram calculados.

Equação 3 - Equação para determinar o limite de quantificação (RIBANI et al., 2004).

$$LQ = \frac{10 \sigma}{S}$$

Equação 4 - Equação para calcular o limite de detecção (RIBANI et al., 2004).

$$LD = \frac{3 \sigma}{S}$$

Onde σ corresponde ao desvio padrão do coeficiente linear e S corresponde ao coeficiente angular (slope) da curva de calibração.

4.4. Análise de amostras

O método proposto foi aplicado na análise de bebidas alcóolicas usando as condições otimizadas citadas anteriormente. Inicialmente, foi testado o método de calibração externa, que consiste na aplicação da amostra e do analito, com mesma concentração, comparando as correntes para o mesmo potencial. Contudo, este método apresentou baixas recuperações nos estudos de adição e recuperação com as amostras em estudo. Foram analisadas amostras de vodka, cachaça e duas de cervejas, as quais apresentaram as respectivas recuperações: 24, 124, 1.852 e 58 %.

Em seguida, o método de adição de padrão foi avaliado na análise de amostras de bebidas. A **Figura 15** apresenta as curvas de calibração usando o método de adição de padrão para as seguintes amostras de bebidas: vodka, cachaça, gin e cachaça 2. Na **Tabela 4** são apresentados os resultados obtidos nos estudos de adição e recuperação usando o método de adição de padrão.

Figura 15 - Curvas de calibração pelo método de adição de padrão obtidas para amostras de bebidas. (A) vodka; (B) cachaça 2; (C) gin; (D) cachaça 1. $\Delta I = I_{+1,80V} - I_{+1,6V}$. Velocidade de injeção: $227,3 \mu\text{L s}^{-1}$. Volume injetado: $100 \mu\text{L}$. Eletrólito suporte: H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. $r = 0,991$. Equação da reta: $y = 3,61 \text{ E}^{-6} x + 1,682 \text{ E}^{-6}$.

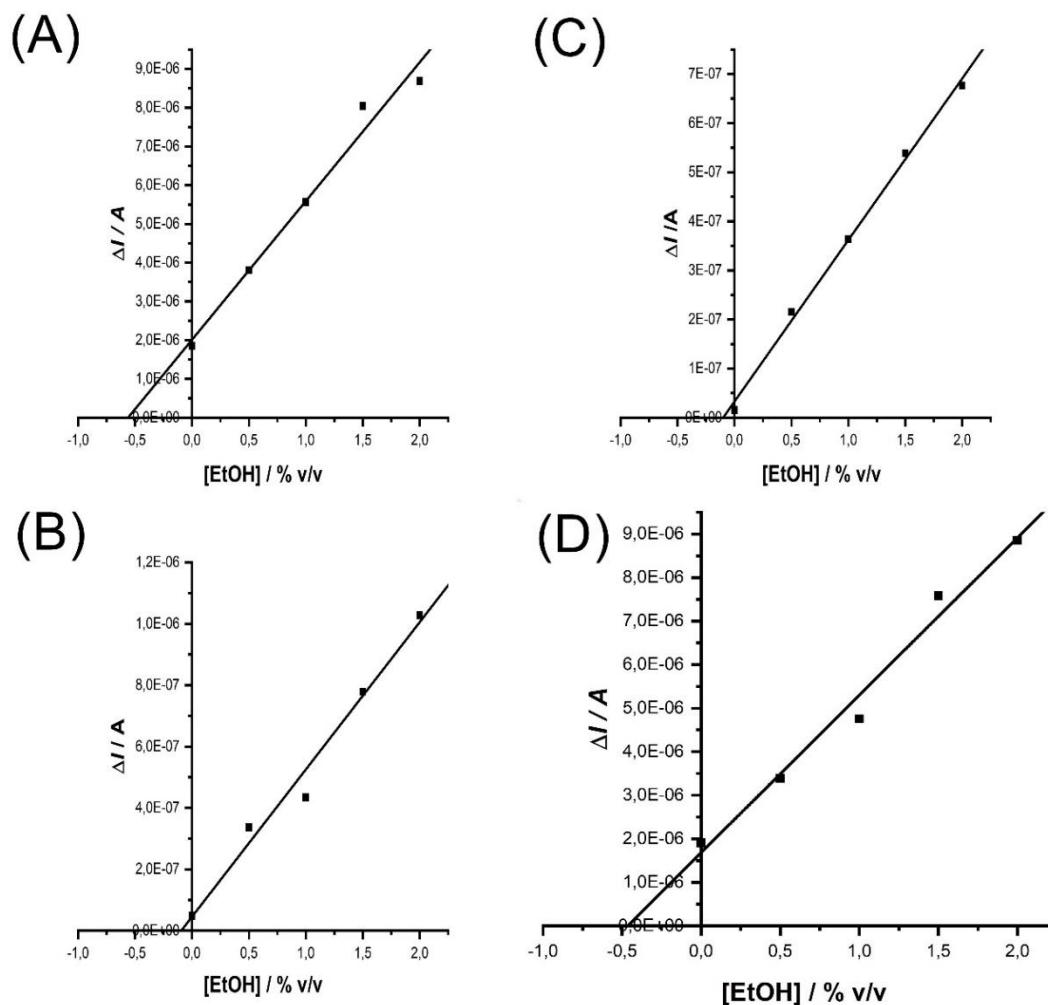


Tabela 4 - Valores obtidos para o método de adição e recuperação.

Amostras	Conc. analisada (% v/v)	Conc. adicionada (% v/v)	Conc. analisada após adição (% v/v)	Recuperação (% v/v)
Cachaça 1	0,46	0,5	0,84	76
Vodka	0,56	0,5	1,14	116
Gin	0,01	0,5	0,69	136
Cachaça 2	0,09	0,5	0,58	98

Os resultados de recuperação usando o método de calibração de adição de padrão mostraram que as amostras de vodka e cachaça 2 apresentaram uma boa recuperação (116 e 98 %, respectivamente). Ou seja, o método proposto neste trabalho não foi eficiente para a eliminação de interferentes existentes nas amostras e talvez seja necessário estudar algum de tipo de pré-tratamento ou preparo de amostra para reduzir as prováveis interferências ou efeitos de matriz.

5. CONCLUSÃO

A proposta deste trabalho consistiu em desenvolver um método amperométrico simples e barato para a determinação de etanol em amostras complexas como bebidas. O sistema BIA com detecção amperométrica e BDD como eletrodos de trabalho apresentou uma faixa de linearidade de resposta entre 0,4 e 2,5% de etanol ($r= 0,996$) com um limite de detecção de 0,15%.

Contudo, nas análises das amostras, apenas duas das quatro amostras avaliadas apresentaram uma boa recuperação quando o método de adição de padrão foi empregado. A amostra de vodka e uma de cachaça apresentaram recuperações de 116 e 98%, enquanto as amostras de gin e outra de cachaça não apresentaram recuperações satisfatórias (136 e 76%).

Estes resultados mostraram que a diferença entre as correntes detectadas entre os dois potenciais não foi o suficiente para eliminar as prováveis interferências ou efeitos de matriz existentes nas análises estudadas. Deste modo, conclui-se que o método proposto de detecção amperométrica acoplado ao BIA usando BDD como eletrodo de trabalho não apresentou boa resposta para determinação de etanol em bebidas.

6. REFERÊNCIAS

ALPAR, N.; PINAR, P. T.; YARDIM, Y.; ŞENTÜRK, Z. Voltammetric Method for the Simultaneous Determination of Melatonin and Pyridoxine in Dietary Supplements Using a Cathodically Pretreated Boron-doped Diamond Electrode. **Electroanalysis**, v.

29, n. 7, p. 1691–1699, 2017. <https://doi.org/10.1002/elan.201700077>

ANTUNOVIĆ, V.; TEŠANOVIĆ, S.; PERUŠKOVIĆ, D.; STEVANOVIĆ, N.; BAOŠIĆ, R.; MANDIĆ, S.; LOLIĆ, A. Development of a Flow Injection System for Differential Pulse Amperometry and Its Application for Diazepam Determination.

Journal of Analytical Methods in Chemistry, v. 2018, 2018.

<https://doi.org/10.1155/2018/6121489>

BALL, A. T.; PATEL, B. A. Rapid voltammetric monitoring of melatonin in the presence of tablet excipients. **Electrochimica Acta**, v. 83, p. 196–201, 2012.

Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2012.07.100>>.

BALUCHOVÁ, S.; DAŇHEL, A.; DEJMKOVÁ, H.; OSTATNÁ, V.; FOJTA, M.; SCHWARZOVÁ-PECKOVÁ, K. Recent progress in the applications of boron doped diamond electrodes in electroanalysis of organic compounds and biomolecules – A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 1077, p. 30–66, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.05.041>

BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O.; MITOSERIU, L. C. Amperometric and Voltammetric Detection in Batch Injection Analysis. **Analytical Chemistry**, v. 66, n. 19, p. 3145–3150, 1994. <https://doi.org/10.1021/ac00091a024>

BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O.; MITOSERIU, L. C. Amperometric batch injection analysis: Theoretical aspects of current transients and comparison with wall-jet electrodes in continuous flow. **Electroanalysis**, v. 7, n. 3, p. 225–229, 1995.

<https://doi.org/10.1002/elan.1140070305>

CARDOSO, R. M.; MENDONÇA, D. M. H.; SILVA, W. P.; SILVA, M. N. T.; NOSSOL, E.; DA SILVA, R. A. B.; RICHTER, E. M.; MUÑOZ, R. A. A. 3D printing for electroanalysis: From multiuse electrochemical cells to sensors. **Analytica Chimica Acta**, v. 1033, p. 49–57, 2018. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.06.021>>.

COBB, S. J.; AYRES, Z. J.; MACPHERSON, J. V. Boron Doped Diamond: A Designer Electrode Material for the Twenty-First Century. **Annual Review of Analytical Chemistry**, v. 11, n. March, p. 463–484, 2018.

<https://doi.org/10.1146/annurev-anchem-061417-010107>

COMPTON, R. G.; FOORD, J. S.; MARKEN, F. Electroanalysis at diamond-like and doped-diamond electrodes. **Electroanalysis**, v. 15, n. 17, p. 1349–1363, 2003.

<https://doi.org/10.1002/elan.200302830>

DA SILVA, R. A. B. Caracterizações e aplicações analíticas de eletrodos compósitos modificados com Azul da Prússia e determinações simultâneas em sistemas de análise por injeção em batelada empregando somente um eletrodo de trabalho. p. 142, 2012.

FRANKLIN, D.; CASTRO, G. D. E. Pressões E Altas Temperaturas Universidade Estadual Do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - Uenf. 2014.

FREITAS, J. M.; OLIVEIRA, T. da C.; MUNOZ, R. A. A.; RICHTER, E. M. Boron doped diamond electrodes in flow-based systems. **Frontiers in Chemistry**, v. 7, n.

APR, 2019. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00190>

FREITAS, J. M.; RAMOS, D. L. O.; SOUSA, R. M. F.; PAIXÃO, T. R. L. C.; SANTANA, M. H. P.; MUÑOZ, R. A. A.; RICHTER, E. M. A portable electrochemical method for cocaine quantification and rapid screening of common adulterants in seized samples. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 243, p. 557–565, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2016.12.024>>.

GRANGER, M. C.; SWAIN, G. M. The Influence of Surface Interactions on the Reversibility of Ferri/Ferrocyanide at Boron-Doped Diamond Thin-Film Electrodes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 146, n. 12, p. 4551–4558, 1999.

<https://doi.org/10.1149/1.1392673>

HU, W.; HUANG, B.; WEINDORF, D. C.; CHEN, Y. Metals analysis of agricultural soils via portable x-ray fluorescence spectrometry. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 92, n. 4, p. 420–426, 2014.

<https://doi.org/10.1007/s00128-014-1236-3>

LOPES JÚNIOR, A. C. V.; DE CÁSSIA SILVA LUZ, R.; DAMOS, F. S.; DOS SANTOS, A. S.; FRANCO, D. L.; PIO DOS SANTOS, W. T. Determination of sildenafil citrate (Viagra®) in various pharmaceutical formulations by flow injection analysis with multiple pulse amperometric detection. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 10, p. 1800–1806, 2012. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532012005000047>

LUIZ, D.; RAMOS, O. Uma estratégia simples para melhorar a seletividade de métodos amperométricos de análise Uma estratégia simples para melhorar a seletividade de métodos amperométricos de análise. 2021.

MARCENAC, F.; GONON, F. Fast in Vivo Monitoring of Dopamine Release in the Rat Brain with Differential Pulse Amperometry. **Analytical Chemistry**, v. 57, n. 8, p. 1778–1779, 1985. <https://doi.org/10.1021/ac00285a066>

MATOS-PERALTA, Y.; ANTUCH, M. Review—Prussian Blue and Its Analogs as Appealing Materials for Electrochemical Sensing and Biosensing. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 167, n. 3, p. 037510, 2020. <https://doi.org/10.1149/2.0102003JES>

MEDEIROS, R. A.; LOURENCAO, B. C.; ROCHA-FILHO, R. C.; FATIBELLO-FILHO, O. Simultaneous voltammetric determination of synthetic colorants in food using a cathodically pretreated boron-doped diamond electrode. **Talanta**, v. 97, p. 291–297, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.04.033>

MEDEIROS, R. A.; ROCHA-FILHO, R. C.; FATIBELLO-FILHO, O. Simultaneous voltammetric determination of phenolic antioxidants in food using a boron-doped diamond electrode. **Food Chemistry**, v. 123, n. 3, p. 886–891, 2010.

PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G. K. De; RITTA, A. G. S. L.; AUCÉLIO, R. Q. Voltametrias : Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos Abstract : The present work presents a simple and didactic approach regarding some Voltametrias : Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 516–537, 2013.

PEDROTTI, J. J.; ANGNES, L.; GUTZ, I. G. R. Miniaturized Reference Electrodes with Microporous Polymer Junctions. **Electroanalysis**, v. 8, n. 7, p. 673–675, 1996. <https://doi.org/10.1002/elan.1140080713>

PELSKOV, Y. V.; SAKHAROVA, A. Y.; KROTOVA, M. D.; BOUILOV, L. L.; SPITSYN, B. V. Photoelectrochemical properties of semiconductor diamond. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 228, n. 1–2, p. 19–27, 1987. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(87\)80093-1](https://doi.org/10.1016/0022-0728(87)80093-1)

PINHEIRO, A. N. Síntese e aplicação do SrTiO₃ na fotodecomposição da água para a geração de hidrogênio. p. 95, 2014.

PLESKOV, Y. V. *Diamond Electrochemistry*, Fujishima, A., Einaga, Ya., Rao, T.N., and Tryk, D.A., Eds., Tokyo: BKC; Amsterdam: Elsevier, 2005, 546 + XXII.

Elektrokhimiya, v. 41, n. 11, p. 1401–1403, 2005. <https://doi.org/10.1007/s11175-005-0211-z>

QUINTINO, M. S. M.; ANGNES, L. Batch injection analysis: An almost unexplored powerful tool. **Electroanalysis**, v. 16, n. 7, p. 513–523, 2004.

<https://doi.org/10.1002/elan.200302878>

RIBANI, M.; GRESPAN BOTTOLI, C. B.; COLLINS, C. H.; FONTES JARDIM, I. C. S.; COSTA MELO, L. F. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos.

Quimica Nova, v. 27, n. 5, p. 771–780, 2004. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000500017>

ROCHA, D. P.; CARDOSO, R. M.; TORMIN, T. F.; DE ARAUJO, W. R.; MUNOZ, R. A. A.; RICHTER, E. M.; ANGNES, L. Batch-injection Analysis Better than ever: New Materials for Improved Electrochemical Detection and On-site Applications.

Electroanalysis, v. 30, n. 7, p. 1386–1399, 2018.

<https://doi.org/10.1002/elan.201800042>

SALAZAR-BANDA, G. R.; ANDRADE, L. S.; NASCENTE, P. A. P.; PIZANI, P. S.; ROCHA-FILHO, R. C.; AVACA, L. A. On the changing electrochemical behaviour of boron-doped diamond surfaces with time after cathodic pre-treatments. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 22, p. 4612–4619, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.12.039>

SANTOS, W. T. P. Dos; GIMENES, D. T.; RICHTER, E. M.; ANGNES, L. Análise por injeção em fluxo com detecção amperométrica de múltiplos pulsos: Potencialidades e aplicações. **Quimica Nova**, v. 34, n. 10, p. 1753–1761, 2011.

<https://doi.org/10.1590/S0100-40422011001000008>

SILVA, R. A. B.; MONTES, R. H. O.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Rapid and selective determination of hydrogen peroxide residues in milk by batch injection analysis with amperometric detection. **Food Chemistry**, v. 133, n. 1, p. 200–204, 2012.

Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.01.003>>.

SOUSA, C. P.; RIBEIRO, F. W. P.; OLIVEIRA, T. M. B. F.; SALAZAR-BANDA, G. R.; DE LIMA-NETO, P.; MORAIS, S.; CORREIA, A. N. Electroanalysis of Pharmaceuticals on Boron-Doped Diamond Electrodes: A Review.

ChemElectroChem, v. 6, n. 9, p. 2350–2378, 2019.

<https://doi.org/10.1002/celec.201801742>

STEFANO, J. S.; MONTES, R. H. O.; RICHTER, E. M.; MUÑOZ, R. A. A. Flow-injection analysis with multiple-pulse amperometry for simultaneous determination of paracetamol and naproxen using a homemade flow cell for screen-printed electrodes.

Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 25, n. 3, p. 484–491, 2014.

<https://doi.org/10.5935/0103-5053.20140006>

SUFFREDINI, H. B.; PEDROSA, V. A.; CODOGNOTO, L.; MACHADO, S. A. S.; ROCHA-FILHO, R. C.; AVACA, L. A. Enhanced electrochemical response of boron-doped diamond electrodes brought on by a cathodic surface pre-treatment.

Electrochimica Acta, v. 49, n. 22- 23 SPEC. ISS., p. 4021–4026, 2004.

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.01.082>

SURAREUNGCHAI, W.; DEEPUNYA, W.; TASAKORN, P. Quadruple-pulsed amperometric detection for simultaneous flow injection determination of glucose and fructose. **Analytica Chimica Acta**, v. 448, n. 1–2, p. 215–220, 2001.

[https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)01310-1](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)01310-1)

TORMIN, T. F. Análise por injeção em batelada associada à detecção amperométrica : desenvolvimento de métodos rápidos para a determinação de antioxidantes em biodiesel. 2012.

TROJANOWICZ, M. Recent developments in electrochemical flow detections-A review Part II. Liquid chromatography. **Analytica Chimica Acta**, v. 688, n. 1, p. 8–35, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2010.12.024>>.

TROJANOWICZ, M.; KOŹMIŃSKI, P.; DIAS, H.; BRETT, C. M. A. Batch-injection stripping voltammetry (tube-less flow-injection analysis) of trace metals with on-line sample pretreatment. **Talanta**, v. 68, n. 2, p. 394–400, 2005.

<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.08.065>

VELOSO, W. B.; RIBEIRO, G. A. C.; DA ROCHA, C. Q.; TANAKA, A. A.; DA

SILVA, I. S.; DANTAS, L. M. F. Flow-through amperometric determination of ampicillin using a copper electrode in a batch injection analysis system. **Measurement: Journal of the International Measurement Confederation**, v. 155, p. 107516, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.measurement.2020.107516>>.

WANG, J.; TIAN, B.; NASCIMENTO, V. B.; ANGNES, L. Performance of screen-printed carbon electrodes fabricated from different carbon inks. **Electrochimica Acta**, v. 43, n. 23, p. 3459–3465, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(98\)00092-9](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(98)00092-9)

WANG, J. Y.; CHOU, T. C.; CHEN, L. C.; HO, K. C. Using poly(3-aminophenylboronic acid) thin film with binding-induced ion flux blocking for amperometric detection of hemoglobin A1c. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 63, p. 317–324, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.bios.2014.07.058>>.

WELTIN, A.; KIENINGER, J.; URBAN, G. A. Microfabricated, amperometric, enzyme-based biosensors for in vivo applications. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 408, n. 17, p. 4503–4521, 2016. <https://doi.org/10.1007/s00216-016-9420-4>

YIĞIT, A. I.; YARDIM, Y.; SELÇUK ZORER, Ö.; ŞENTÜRK, Z. **Electrochemical determination of pterostilbene at a cathodically pretreated boron-doped diamond electrode using square-wave adsorptive anodic stripping voltammetry in cationic surfactant media**. [s.l: s.n.]v. 231688–695 p.

Uberlândia, 10 de agosto de 2022

Isabella Cristina Otoni Ferreira Silva

Isabella Cristina Otoni Ferreira Silva

Eduardo Mathias Richter

Eduardo Mathias Richter