



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS – UFAM
INSTITUTO DE CIENCIAS EXATAS – ICE
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - DQ
PROGRAMA DE PÓS- GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – PPGQ

GERRY MARCIO ROSA PEREIRA

DETERMINAÇÃO DE Na^+ , Zn^{2+} , Fe^{2+} e Cu^{2+} EM ETANOL COMBUSTÍVEL
POR VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO ANÓDICA

Manaus-AM

2015



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS – UFAM
INSTITUTO DE CIENCIAS EXATAS – ICE
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - DQ
PROGRAMA DE PÓS- GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – PPGQ

GERRY MARCIO ROSA PEREIRA

DETERMINAÇÃO DE Na^+ , Zn^{2+} , Fe^{2+} e Cu^{2+} EM ETANOL COMBUSTÍVEL
POR VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO ANÓDICA

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Química da Universidade Federal do
Amazonas, como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre em
Química, área de concentração
Química Analítica.

Prof.^a Dr.^a. Neila de Almeida Braga

Orientadora

Prof. Dr. Jamal da Silva Chaar

Co - Orientador

Manaus-AM

2015

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

P436d Pereira, Gerry Marcio Rosa
Determinação de Na⁺, Zn²⁺, Fe²⁺ e Cu²⁺ em etanol
combustível por voltametria de redissolução anódica / Gerry Marcio
Rosa Pereira. 2015
60 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Neila de Almeida Braga
Coorientador: Jamal da Silva Chaar
Dissertação (Mestrado em Química - Analítica) - Universidade
Federal do Amazonas.

1. Métodos. 2. Voltametrias. 3. Voltametria. 4. Etanol. I. Braga,
Neila de Almeida II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

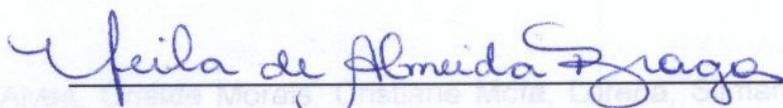
**“DETERMINAÇÃO DE Na⁺, Zn²⁺, Fe²⁺ e Cu²⁺ EM ETANOL
COMBUSTÍVEL POR VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO
ANÓDICA”.**

Gerry Marcio Rosa Pereira

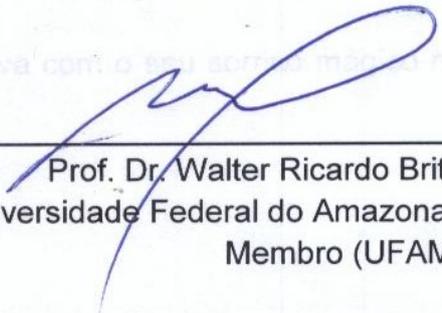
Dissertação de mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal do Amazonas como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Aprovado em 29 de Outubro de 2015

COMISSÃO
EXAMINADORA



Prof.^a Dr.^a Neila de Almeida Braga
Universidade Federal do Amazonas
Orientadora



Prof. Dr. Walter Ricardo Brito
Universidade Federal do Amazonas
Membro (UFAM)



Prof.^a Dr.^a Cristine de Mello Dias Machado
Universidade Federal do Amazonas
Membro (UFAM)

Universidade Federal do Amazonas
Manaus, 29 de Outubro de 2015

AGRADECIMENTOS

A Deus em primeiro lugar, pois todo o caminho percorrido até aqui foi devido à sua permissão.

Aos meus pais Sr. Flávio e Sr^a. Rosa (*em memoria*), que mesmo não tendo concluído os seus estudos, trabalharam e lutaram para que os filhos concluíssem os seus.

A minha esposa Gilsa Celeste, pela compreensão, incentivo e companheirismo.

A Dr^a. Neila de Almeida Braga, pelos ensinamentos, compreensão e por ter acreditado em minha pessoa.

Aos colegas do LPQI, pelos momentos de treinamento, descontrações e aprendizados.

Aos colegas Henrique Alves, Oneide Morais, Cristiane Mota, Lorena, Silmara Dias, Nívea, Rafael Araújo e Diane, pela ajuda.

Ao LAPEC, pela as amostras de combustíveis cedidas gentilmente.

Ao meu filho Tiago, que sempre me revigorava com o seu sorriso mágico nos momentos de cansaço e dificuldades.

RESUMO

Por ser menos poluente, a utilização do etanol combustível como fonte alternativa de energia tem contribuído para reduzir os níveis de emissão de CO₂ no Brasil e também no mundo. Mas, apesar dessa característica vantajosa, essa matriz pode sofrer contaminação de metais ao longo de seu processo de fabricação causando danos aos motores e conseqüentemente a contaminação do meio ambiente. Normalmente a quantificação de íons metálicos é baseada em técnicas de absorção atômica. Alternativamente as técnicas eletroquímicas apresentam bom desempenho na quantificação de íons metálicos mais especificamente os métodos de Voltametria de Redissolução Anódica e Voltametria de Onda Quadrada VRA/VOQ. Este trabalho apresenta a otimização de parâmetros eletroanalíticos para determinação de íons Na⁺, Zn²⁺, Fe²⁺ e Cu²⁺ em etanol combustível através da VRA/VOQ utilizando um eletrodo de Diamante Dopado com Boro (DDB). Os eletrólitos suporte escolhidos para detecção dos metais foram: H₂SO₄ 0,5 mol. L⁻¹ para Na⁺, Zn²⁺, Cu²⁺ e tampão Briton Robinson 0,5 mol. L⁻¹ pH ~1,8 para Fe²⁺. A composição da solução hidroalcolica que melhor respondeu aos parâmetros eletroanalíticos foi a 90:10 v/v. Os melhores parâmetros VRA/VOQ encontrados foram: Potencial de deposição (Ed): Na⁺= 0,1 V, Zn²⁺= 0,2 V, Fe²⁺= -0,1 V e Cu²⁺= -0,3 V; Tempo de deposição (td): 250 s para os quatros metais; Amplitude (a): 80 mV para Na⁺ e Zn²⁺, e 70 mV para Fe²⁺ e Cu²⁺; Frequência (f): 80 Hz para Na⁺ e Zn²⁺, e 70 Hz para Fe²⁺ e Cu²⁺. Os limites de detecção foram de 0,1 ppm para Na⁺, 0,2 ppm para Zn²⁺, 0,03 ppm para Fe²⁺ e 0,017 ppm para o Cu²⁺.

Palavras-chave: Métodos, Voltametrias, DDB, Metais.

ABSTRACT

For being less polluting, use of fuel ethanol as an alternative energy source has contributed to reducing CO₂ emission levels in Brazil and in the world. But despite this advantageous feature, this matrix may suffer contamination from metals throughout its manufacturing process causing damage to the engines and consequently contamination of the environment. Typically quantification of metal ions is based on atomic absorption techniques. Alternatively electrochemical techniques perform well in the quantification of metal ions more specifically methods anodic stripping voltammetry and Square Wave (SWCSV) using a Boron Doped Diamond electrode (BDD). The support electrolyte chosen in the detection of metals were H₂SO₄ 0,5 mol. L⁻¹ for Na⁺, Zn²⁺, Cu²⁺ mol.L and Briton Robinson buffer 0,5 mol.L⁻¹. ~ pH 1.8 for Fe²⁺. The hydroalcoholic solution with better response was 90:10 v/v ratio. The optimizing (SWCSV) parameters were: deposition potential: Na⁺= 0,1 V, Zn²⁺= 0,2 V, Fe²⁺= -0,1 V and Cu²⁺= -0,3 V; DepositionTime: 250 s for all metals; amplitude: 80 mV for Na⁺ and Zn²⁺, e 70 mV for Fe²⁺ and Cu²⁺; Frequency: 80 Hz for Na⁺ and Zn²⁺, 70 Hz for Fe²⁺ and Cu²⁺.The determination limits was found to be: 0,1 ppm for Na⁺, 0,2 ppm for Zn²⁺; 0,03 ppm for Fe²⁺ and 0,017 ppm for Cu²⁺.

Keywords: Method, Voltametry, BDD, Metals

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fórmula estrutural da molecular $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (etanol). Fonte: ACDLabs.	18
Figura 2: Níveis totais de emissões de CO_2 evitadas pelo uso de biocombustíveis no ano de 2013 no Brasil. Fonte: (EPA 2013)	19
Figura 3: Gráfico representando os maiores produtores mundiais de etanol no ano de 2013. Adaptado (RFA 2013)	20
Figura 4: Curva da onda de potencial triangular vs o tempo. Adaptado (SKOOG 2013)	24
Figura 5: Voltamograma resultante da voltametria cíclica VC, varredura direta (redução) e reversa (oxidação). Adaptado (SKOOG 2013)	25
Figura 6: Etapas envolvidas na VRA. (a) Tempo de deposição e potenciais de deposição para Cd^{2+} e Cu^{2+} . (b) Tempo de equilíbrio e (c) etapa de redissolução.	26
Figura 7: Representação do potencial de onda quadrada. Adaptado (SKOOG 2013)	27
Figura 8: Esquema simplificado do processo de sintetização de filmes DDB com deposição de dopante a partir da fase gasosa	29
Figura 9: Estudo da variação da proporção de água na diluição do etanol em solução tampão Briton Robinson $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ pH $\sim 1,8$, $E_{dp}:-0,1 \text{ V}$, $t_d: 80 \text{ s}$, $a: 80 \text{ mV}$ e $f: 60 \text{ Hz}$ construída através da VRA/VOQ	32
Figura 10: Reação de redução do O_2 em meio Ácido e Alcalino	35
Figura 11: Caracterização morfológica e estrutural da superfície do filme DDB (A) MEV, (B) DRX e (C) Espectro de Espalhamento Raman	39
Figura 12: VC realizada em solução de KCl 1 M e $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{F}(\text{CN})_6]$, com velocidade de varredura de 30 mV , para o estudo da janela de potencial do eletrodo DDB	40
Figura 13: Voltamograma cíclico em diferentes velocidades de varredura para o sistema ferrocianeto/ferrocianeto em uma solução de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidades: $5, 10, 20, 30, 50, 80$ e 100 mV s^{-1} .	41
Figura 14: Relação entre ΔEP e velocidade de varredura do eletrodo DDB obtido em solução $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ e KCl 1 M .	42

Figura 15: Variação da corrente de pico I_p em função da raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial. 43

Figura 16: Estudo do potencial de deposição para Na^+ , Zn^{2+} , Fe^{2+} e Cu^{2+} letras (A, B, C e D), na presença de H_2SO_4 0,5M para Na^+ , Zn^{2+} e Cu^{2+} e tampão B.R pH ~1,8 para o Fe^{2+} em etanol P.A. Condições voltamétricas pré-estabelecidas: Tempo de eletrodeposição: 60 s (td), Frequência: 50 Hz (f), Amplitude 60 mV (a). 45

Figura 17: Estudo do tempo de eletrodeposição para Na^+ , Zn^{2+} , Fe^{2+} e Cu^{2+} letras (A, B, C e D), na presença de H_2SO_4 0,5M para Na^+ , Zn^{2+} e Cu^{2+} e tampão B.R pH ~1,8 para o Fe^{2+} em etanol P.A. Condições voltamétricas pré-estabelecidas: Com base na Fig. 3 o Potencial de eletrodeposição foi: 0,1 V para Na^+ , 0,2 V para Zn^{2+} , -0,1 V para Fe^{2+} e -0,3 V para o Cu^{2+} . Frequência: 50 Hz (f), Amplitude 60 mV (a). 46

Figura 18: Estudo da amplitude para Na^+ , Zn^{2+} , Fe^{2+} e Cu^{2+} letras (A, B, C e D), na presença de H_2SO_4 0,5M para Na^+ , Zn^{2+} e Cu^{2+} e tampão B.R pH ~1,8 para o Fe^{2+} em etanol P.A. Condições voltamétricas pré-estabelecidas: Com base na Fig. 3 o Potencial de eletrodeposição foi: 0,1 V para Na^+ , 0,2 V para Zn^{2+} , -0,1 V para Fe^{2+} e -0,3 V para o Cu^{2+} . Frequência: 50 Hz (f), com base na Fig. 4, tempo de eletrodeposição: 200 s para Na^+ e Fe^{2+} , 250 s para Zn^{2+} e Cu^{2+} . 48

Figura 19: Estudo da amplitude para Na^+ , Zn^{2+} , Fe^{2+} e Cu^{2+} letras (A, B, C e D), na presença de H_2SO_4 0,5M para Na^+ , Zn^{2+} e Cu^{2+} e tampão B.R pH ~1,8 para o Fe^{2+} em etanol P.A. Condições voltamétricas pré-estabelecidas: Com base na Fig. 3 o Potencial de eletrodeposição foi: 0,1 V para Na^+ , 0,2 V para Zn^{2+} , -0,1 V para Fe^{2+} e -0,3 V para o Cu^{2+} . Frequência: 50 Hz (f), com base na Fig. 4, tempo de eletrodeposição: 200 s para Na^+ e Fe^{2+} , 250 s para Zn^{2+} e Cu^{2+} 50

Figura 20: Curva analítica para o Na^+ , Zn^{2+} , Fe^{2+} e Cu^{2+} construída através da VRA/VOQ pelo método de adição padrão com variação de concentração de 2×10^{-4} a $1,4 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em H_2SO_4 0,5 mol.L^{-1} como eletrólito suporte para (Na^+ , Zn^{2+} e Cu^{2+}) e em tampão BR 0,5 mol.L^{-1} pH ~1,8 para (Fe^{2+}). Potencial de eletrodeposição: 0,1 V para Na^+ , 0,2 V para Zn^{2+} , -0,1 V para Fe^{2+} e -0,3 V para o Cu^{2+} . Tempo de eletrodeposição: 200 s para Na^+ e Fe^{2+} , 250 s para Zn^{2+} e Cu^{2+} , amplitude: 80 mV para Na^+ , Zn^{2+} e Cu^{2+} , e 70 mV para o Fe^{2+} , frequência: 80 Hz para Na^+ , Zn^{2+} e Cu^{2+} , e 70 Hz para o Fe^{2+} 52

Figura 21: Repetitividade realizada em amostra de etanol combustível contendo $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de padrão de ferro, parâmetros VRA/VOQ: E(V): -0,1 V, t_{dep} : 200 s, a: 80 mV, f: 80 Hz. 55

Figura 22: Detecção de Na^+ , Zn^{2+} , Fe^{2+} e Cu^{2+} em amostras de etanol em H_2SO_4 0,5 mol.L^{-1} como eletrólito suporte para (Na^+ , Zn^{2+} e Cu^{2+}) e em tampão BR 0,5 mol.L^{-1} pH ~1,8 para (Fe^{2+}) e solução hidroalcoólica 90:10 v/v. Potencial de eletrodeposição: 0,1 V para Na^+ , 0,2 V para Zn^{2+} , -0,1 V para Fe^{2+} e -0,3 V para o Cu^{2+} . Tempo de eletrodeposição: 200 s para Na^+ e Fe^{2+} , 250 s para Zn^{2+} e Cu^{2+} , amplitude: 80 mV para Na^+ , Zn^{2+} e Cu^{2+} , e 70 mV para o Fe^{2+} , frequência: 80 Hz

56

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Teor máximo para Fe, Na e Cu para o etanol e seus respectivos métodos oficiais de quantificação. Método NBR: 11331 = Método da espectrofotometria de absorção atômica; Método NBR: 10422 = Método da fotometria de chama, EAC (etanol anidro combustível) e EHC (etanol hidratado combustível) 22

TABELA 2: Relação dos metais com o eletrólito suporte de melhor resposta eletroquímica. 44

TABELA 3: Parâmetros eletroanalíticos otimizados para os metais Na^+ , Zn^{2+} , Fe^{2+} e Cu^{2+} 49

TABELA 4: Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) encontrados para a detecção dos metais ferro, sódio, cobre e zinco em etanol P.A. 51

TABELA 5 Potenciais E(V) de Fe^{2+} encontrados no estudo da repetitividade em amostra de etanol combustível 53

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Ed – Potencial de Deposição

GEE – Gases de Efeito Estufa

a – Amplitude

f – Frequência

I_{pc} – Corrente de Pico Catódica

I_{pa} – Corrente de Pico Anódica

E_{pc} – Potencial de Pico Catódico

E_{pa} – Potencial de Pico Anódico

VC – Voltametria Cíclica

VOQ – Voltametria de Onda Quadrada

VRA – Voltametria de Redissolução Anódica

DDB – Diamante Dopado com Boro

DRX – Difractometria de Raios X

LD – Limite de Detecção

LQ – Limite de Quantificação

MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura

DPR% – Desvio Padrão Relativo

LAPEC – Laboratório de Pesquisas e Ensaio de Combustíveis.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	17
2.1 Geral	17
2.2 Específicos	17
3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA	18
3.1 Etanol	18
3.2 Presença de Metais em Etanol	21
3.3 Métodos Analíticos Oficiais para Determinação de Metais em Combustível	23
3.4 Métodos Eletroanalíticos para detecção de Metais em Combustível	24
3.4.1 Voltametria Cíclica (VC)	25
3.4.2 – Voltametria de Redissolução Anódica - VRA.....	27
3.4.3 – Voltametria de Onda Quadrada - VOQ.....	28
3.5 Eletrodos de Diamante Dopado com Boro (DDB)	29
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	32
4.1 Reagentes e Soluções	34
4.2 Eletrólito Suporte	34
4.3 Solução Hidroalcoólica	35
4.4 Sistema Eletroquímico	35
4.5 Métodos de Caracterização do Eletrodo DDB	35
4.5.1 Caracterização Morfológica	35
4.5.1.1 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura	36
4.5.1.2 Análise por Difração de Raios X (DRX).....	36
4.5.1.3 Análise de Espectroscopia Raman	36
4.5.2 Caracterização Eletroquímica	36
4.5.2.1 Janela de Potencial	37
4.5.2.2 Reversibilidade	37
4.6 Parâmetros de Validação	37
5. Resultados e Discussões	38
5.1 Caracterização Morfológica	38
5.1.1 Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV)	38
5.1.2 Difração de Raios X (DRX)	38
5.1.3 Análise de Espectroscopia Raman	39
5.2 Caracterização Eletroquímica	40
5.2.1 Janela de Potencial	40
5.2.2 Cálculo da Área Ativa do DDB	41

5.3 Parâmetros VRA/VOQ.....	43
5.3.1 Solução hidroalcoólica	43
5.3.2 Potencial de Deposição.....	44
5.3.2 Tempo de Deposição	45
5.3.3 Amplitude dos Pulsos	47
5.3.4 Frequência	49
5.4 Curva Analítica.....	51
5.5 Limite de Detecção (LD)	53
5.6 Limite de Quantificação (LQ)	53
5.7 Repetitividade	55
5.8 Determinação de Na⁺, Zn²⁺, Fe²⁺ e Cu²⁺ em Amostra Real de Etanol	56
6. Conclusão	58
7. Referências.....	60

1.INTRODUÇÃO

Um das principais consequências relacionadas à queima de combustíveis fósseis como gasolina, diesel e carvão são as emissões dos gases monóxido e dióxido de carbono, também denominados como Gases de Efeito Estufa (GEE) por impedirem que parte da radiação infravermelha irradiada pela superfície terrestre retorne ao espaço ao serem absorvidas por eles. Anualmente milhares de toneladas desses gases são lançadas na atmosfera causando o aumento na concentração dos mesmos, o que tem influenciado de forma direta na alteração do clima mundial (BORSARI V., ASSUNÇÃO J.V., 2010).

Diante da atual conjuntura, o monitoramento do clima tem sido intensificado cada vez mais assim como o aumento na elaboração de políticas internacionais voltadas a atenuação das emissões dos gases GEE. Desta forma, conferências promovidas pela Organização das Nações Unidas - ONU sobre o clima, conhecidas como (COPs – Conferências das Partes da Convenção sobre Mudanças Climáticas) começam ganhar força a partir de 1995. Entretanto, a ideia de debater sobre a preservação do meio ambiente já vem sendo discutida desde 1972 com a realização da Conferência de Estocolmo na Suécia. Nesta conferência, foram criados 26 princípios com objetivo de conscientizar a população mundial a melhorar a sua relação com o meio ambiente e assim garantir que as demandas das gerações futuras fossem atendidas. Nesse mesmo ano também houve a criação do Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente – PNUMA (RIBEIRO ,2011).

Em 1988 a Conferência de Toronto (Canadá), foi a primeira a colocar como foco principal o clima, destacando principalmente a importância da redução dos gases que atuam diretamente no aumento do efeito estufa. Desse modo, estabeleceu-se o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC), uma forma de monitorar as mudanças climáticas decorridas por atividades humanas.

Em 1992 foi a vez de o Brasil sediar uma dessas importantes reuniões, a Conferência das Nações Unidas para o Meio Ambiente e o Desenvolvimento (CNUMAD) realizada no Rio de Janeiro, conhecida como Rio-92 ou Eco-92. O objetivo principal da conferência era a estabilização da concentração dos gases GEE na atmosfera.

Em 1997 o Japão sediou a conferência responsável pela criação do Protocolo de Kyoto. Este estipulava metas de redução da emissão dos gases GEE em 5,2 %, a criação do Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL) e os certificados de carbono. A Conferência foi polemizada pela divergência entre EUA e União Europeia a respeito destas questões ambientais.

Várias outras conferências de cunho ambiental foram realizadas em todo o mundo, a mais recente foi em 2012. Realizada novamente no Brasil na cidade do Rio de Janeiro. A Rio + 20 teve como foco a renovação de compromissos acordados em conferências passadas, tais como desenvolvimento sustentável e a redução da emissão dos gases GEE.

Fato é que a redução na emissão de GEE tornou-se uma prioridade de interesse mundial e culminou no aumento de iniciativas ao combate das mudanças climáticas. Dentre as iniciativas, podemos citar a redução no uso dos derivados de petróleo e o aumento substancial de investimentos corporativos em biocombustíveis renováveis tais como o etanol que pode ser obtido a partir de determinados vegetais, entre os quais podemos citar: cana-de-açúcar, milho, beterraba e resíduo agropecuária.

De acordo com especialistas, o etanol é uma alternativa relativamente eficiente para amenizar diversos problemas relacionados à emissão de gases GEE e automaticamente combater o efeito estufa por ser menos poluente do que os derivados do petróleo. Países como EUA, Brasil, China e alguns da União Europeia já utilizam essa matriz energética (SANTOS, LUNA & QUINTELLA, 2013).

Ao longo de todo o seu processo de produção, estocagem e até a própria distribuição, o etanol sofre contaminação de alguns contaminantes metálicos. A presença desses íons contribui para a diminuição do desempenho de motores, desgaste precoce de peças mecânicas internas e também revoga umas das

principais vantagens do etanol em relação aos derivados do petróleo, que é a baixa emissão de gases GEE (CAETANO , 2013).

Dessa forma há a necessidade do monitoramento e controle da qualidade dessa matriz energética. Normalmente o monitoramento de íons metálicos em combustíveis é realizado por técnicas espectrofotométricas que possuem sensibilidade e limites de detecção bem apurados (DO CARMO *et al.*, 2013).

Segundo SRIVASTAVA *et al.*, (2013), uma forma alternativa de quantificar metais é através das técnicas eletroquímicas que apresentam boa sensibilidade, bons limites de detecção, baixos custos, são relativamente rápidas e geram pouco resíduo em se tratando de análises de íons metálicos.

Dentre as técnicas eletroquímicas, a Voltametria de Redissolução Anódica (VRA) possui ótimo desempenho na quantificação de íons e atualmente apresenta poucos trabalhos na literatura relacionados à quantificação de metais no biocombustível etanol. Outro importante aspecto na VRA que vem crescendo, é o emprego de novos materiais como eletrodo de trabalho de modo a evitar o uso do eletrodo de mercúrio devido a sua toxicidade (LIMA *et al.*, 2014).

Além do mais, com o objetivo de melhorar a sensibilidade da técnica e evitar o uso do Eletrodo Gotejante de Mercúrio (EGM) devido o seu potencial tóxico, novos materiais vêm sendo empregados como eletrodo de trabalho na VRA, dentre os quais, podemos citar o filme de Diamante Dopado com Boro (DDB), este possui propriedades eletroquímicas superiores em relação a outros eletrodos de material carbonoso (MEDEIROS *et al.*,2008).

O presente trabalho visa otimizar uma metodologia para a determinação dos íons Na^+ , Zn^{2+} , Fe^{2+} e Cu^{2+} em etanol combustível utilizando a técnica de VRA/VOQ e um eletrodo DDB e assim, aproveitar as vantagens dessa técnica, para propor uma forma alternativa rápida e de baixo custo para a detecção de metais nesse combustível de modo que possa ser empregada em análises de rotina.

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

Otimizar uma metodologia eletroanalítica para a detecção de íons Na^+ , Zn^{2+} , Fe^{2+} e Cu^{2+} em etanol combustível através da VRA/VOQ, utilizando um eletrodo DDB, como eletrodo de trabalho.

2.2 Específicos

- ✓ Caracterizar estruturalmente, morfologicamente e eletroquimicamente o eletrodo DDB;
- ✓ Otimizar metodologia e parâmetros da VRA/VOQ para a determinação de Na^+ , Zn^{2+} , Fe^{2+} e Cu^{2+} em etanol combustível;
- ✓ Avaliar a aplicabilidade da metodologia e do eletrodo DDB em amostras reais de Etanol combustível.

3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

3.1 Etanol

Nos dias atuais, existe um cenário em que há um crescente espaço entre o consumo de energia do mundo industrializado e a incapacidade em suprir essas demandas através de fontes limitadas de energia, tais como os combustíveis fósseis. Além do mais, um fato negativo a cerca desta prática, é a emissão de níveis elevados de GEE e conseqüentemente o agravamento dos perigos do aquecimento global e da crise de energia (GOLDEMBERG & GUARDABASSI, 2010).

Dessa forma, políticas internacionais voltadas à diminuição da poluição do ar vem sendo debatidas e adotadas em grande parte do mundo. Dentre as quais podemos citar:

- a) A captação do CO₂ da atmosfera e posterior armazenamento como matéria densa, método conhecido como sequestro e contenção de dióxido de carbono;
- b) Conservação, provavelmente a opção mais conveniente. A melhor forma de combater o aumento na emissão dos GEE seria não os emitir;
- c) O emprego total ou parcial de combustível alternativo renovável a partir de biomassa. Esse conceito de matrizes energéticas limpas é capaz de substituir adequadamente os derivados de petróleo (CARVALHO *et al.*, 2013).

Os acordos originados a partir das conferencias mundiais de meio ambiente fez com que nos últimos anos muitos países começassem a investir mais em biocombustíveis, além do mais, os derivados do petróleo que são a principal fonte energética tendem a aproximar-se de seu esgotamento, pois estes são extraídos de combustíveis fósseis, uma fonte não renovável. Entre os biocombustíveis, o etanol destaca-se por apresentar boa empregabilidade, este combustível pode ser obtido através da cana-de-açúcar, da beterraba e do milho.

É considerado um combustível limpo e renovável, a sua constituição química é representada pela fórmula $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (Figura 1). No Brasil, o Etanol Hidratado Comum (EHC) é utilizado como combustível em veículos e o Etanol Anidro Comum (EAC) como aditivo da gasolina, cuja sua proporção de mistura junto à gasolina está estipulada em 27 % segundo a Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

Comparativamente às gasolinas típicas, a combustão da gasolina com etanol e do etanol hidratado em motores produz menos emissões de monóxido de carbono (CO), óxidos de enxofre (SOx), hidrocarbonetos e outros compostos poluentes.

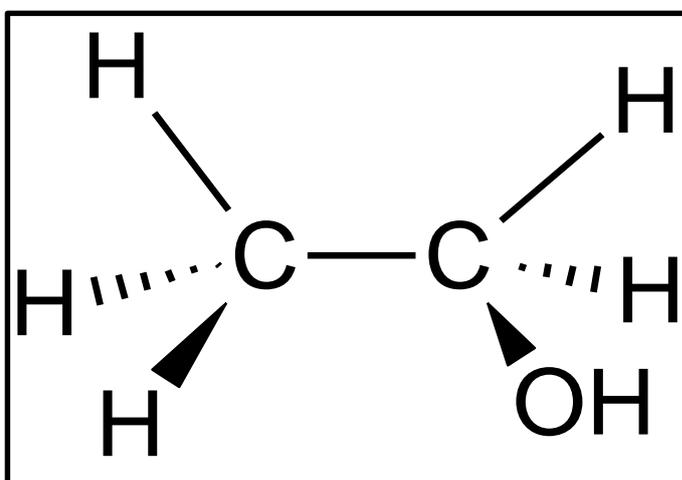


Figura 1. Fórmula estrutural da molécula $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ do etanol. Fonte: Adaptado software/ACDLabs/2015 Version.

O etanol começou a ser produzido no Brasil a partir de 1975, nesse período o mundo passou por uma grande crise petrolífera o que gerou a escassez do produto e também inflacionou no preço do barril do petróleo. Com o objetivo de atenuar os efeitos da crise e a da sua dependência em relação importação do petróleo, o governo brasileiro cria o Programa Nacional do Álcool – PROÁLCOOL, que na época tinha a meta inicial a substituição do aditivo da gasolina tetraetil chumbo ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Pb}$), um composto organometálico altamente tóxico e que libera partículas de chumbo no ar ao passar pelo processo de combustão interna do motor (LIMA *et al.*, 2014).

Passada a crise petrolífera, o etanol apresentou uma estagnação na década de 90 e somente a partir do ano de 2003 o consumo interno voltou a crescer fazendo com que a demanda de álcool hidratado praticamente triplicasse. Isto se deu graças ao surgimento de tecnologias mais confiáveis e com o desenvolvimento do sistema “Flex-Fuel” pelas indústrias brasileiras, que passaria a equipar os carros nacionais tornando-os veículos bicombustíveis.

O uso de biocombustíveis no Brasil em 2013 gerou uma redução considerável nas emissões de GEE. Na Figura 2, são observadas as emissões evitadas, medidas em toneladas de CO₂ equivalente, decorrentes do uso de biocombustíveis renováveis (etanol anidro e hidratado e biodiesel), em detrimento de seus equivalentes fósseis: gasolina e diesel (EPE, Análise de Conjuntura de Biocombustíveis, 2013).

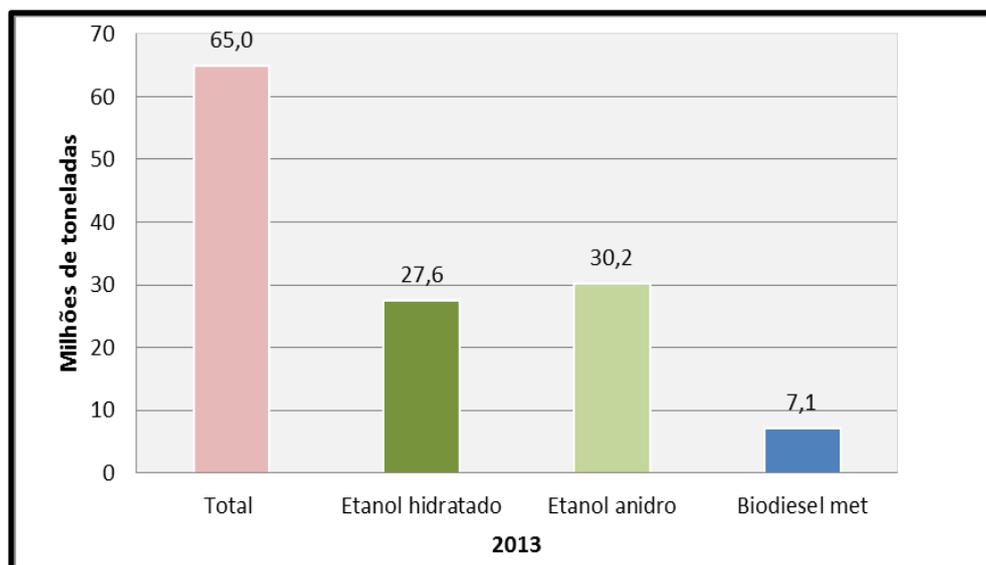


Figura 2. Níveis totais de emissões de CO₂ evitadas pelo uso de Biocombustível no ano de 2013 no Brasil. Fonte: EPE, 2013.

Segundo a Empresa de Pesquisa Energética (EPE, 2011), nos próximos anos, a demanda interna de etanol deve crescer cerca de 8,7 % de 2012 a 2017. Quanto ao cenário internacional, as exportações do etanol brasileiro vêm aumentando devido à políticas internacionais de preservação do meio ambiente que vem sendo adotadas em alguns países que tem aumentado suas metas de uso de biocombustível. Nesse cenário, a expectativa é que o Brasil atinja 8 bilhões de litros exportados em 2017. Estados Unidos, Brasil e vários países

membros da União Europeia (EU) detêm atualmente os maiores programas de promoção de etanol no mundo. A Figura 3 mostra os maiores produtores dessa matriz energética no ano de 2013.

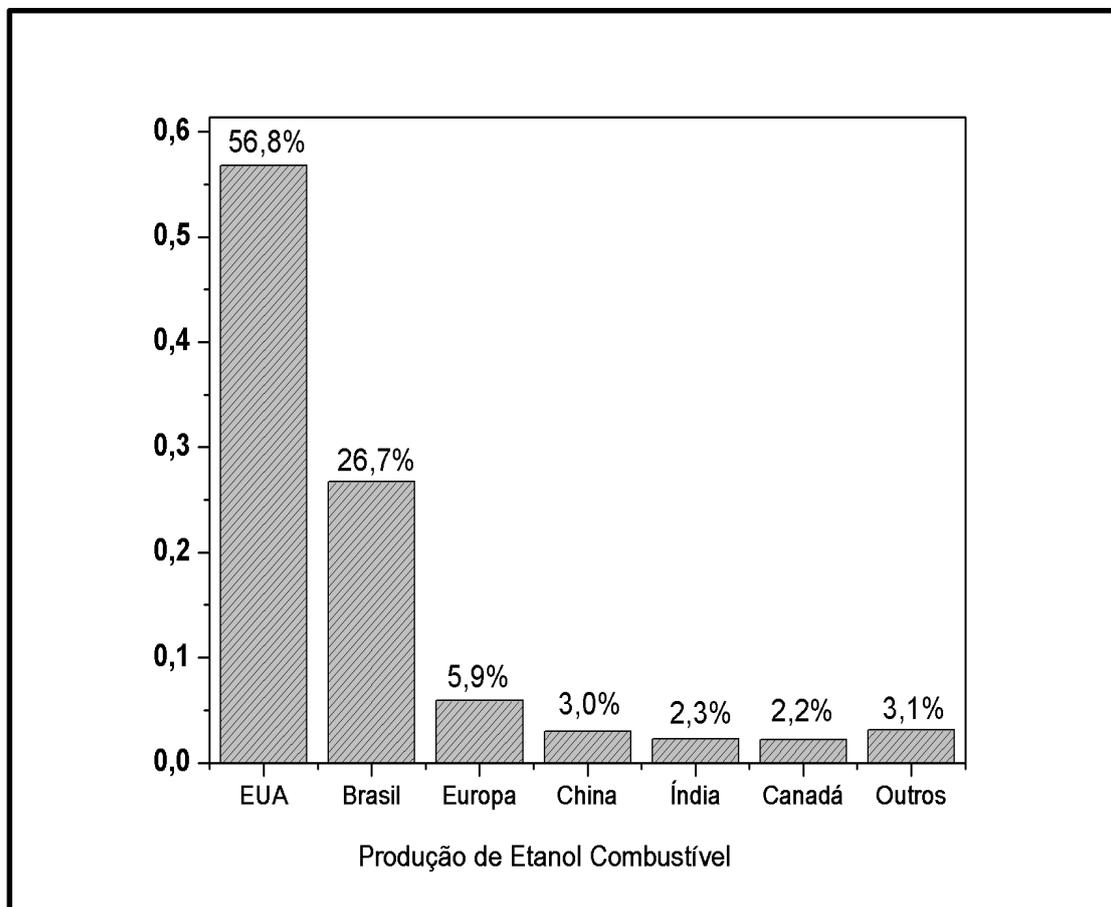


Figura 3. Gráfico representando os maiores produtores mundiais de etanol combustível no ano de 2013. Fonte: RFA/2013, adaptado.

3.2 Presença de Metais em Etanol

Apesar de o etanol ser considerado um combustível mais limpo do que a gasolina, essa qualidade costuma ser afetada pela contaminação de alguns íons como Na^+ , Zn^{2+} , Fe^{2+} e Cu^{2+} .

Esses elementos são introduzidos por diversas formas, como por exemplo, através de processos corrosivos ocorridos nas colunas de destilação, reservatórios das destilarias e postos de combustíveis. Tal ocorrência se dá pelo fato desses equipamentos serem construídos a partir de ligas metálicas na qual grande parte dos metais em questão são constituintes, o excesso desses contaminantes além de prejudiciais ao meio ambiente diminui a eficiência e a

vida útil dos motores. Assim o monitoramento desses elementos metálicos em combustíveis é um requisito imprescindível para a indústria de combustíveis, áreas automobilísticas e ambientais. A qualidade final dos combustíveis oferecidos ao consumidor pode ser gerenciada desde que haja um controle analítico dinâmico e eficiente sobre esse produto a partir do início da sua produção até a sua distribuição (NASCIMENTO, 2013).

Quanto ao controle de qualidade desse combustível nos EUA e na Europa há normas oficiais para a análise de contaminantes no álcool e que diferem em alguns aspectos técnicos das existentes no Brasil. Segundo SILVA, (2013), a fim de equilibrar as normas oficiais para o controle de qualidade do etanol nestes três mercados, os respectivos governos vêm trabalhando desde 2007 com o intuito de compatibilizar os parâmetros de qualidade deste produto assim como a melhor maneira de aferi-los.

No Brasil o órgão responsável pelas normas da qualidade dos combustíveis é a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível – ANP, e através da resolução nº. 7 de 21 de Fevereiro de 2013, especifica limites para Cu, Fe e Na no etanol anidro e hidratado e seus respectivos métodos de quantificação (Tabela 1).

Tabela 1. Teor máximo para Fe, Na e Cu para o etanol e seus respectivos métodos oficiais de quantificação. Método NBR: 11331 = Método da espectrofotometria de absorção atômica; Método NBR: 10422 = Método da fotometria de chama, EAC (etanol anidro combustível) e EHC (etanol hidratado combustível).

CARACTERÍSTICAS	UNIDADE	LIMITE		MÉTODO
		EAC	EHC	NBR
Teor de ferro, máx.	mg/kg	5		11331
Teor de sódio, máx.	mg/kg	2		10422
Teor de cobre, máx.	mg/kg	0,07	-	11331

Fonte. Resolução ANP nº 7/2013 adaptado.

3.3 Métodos Analíticos Oficiais para Determinação de Metais em Combustível

Mesmo a baixas concentrações, a presença de metais em combustíveis é indesejável, assim, a sua quantificação a fim de determinar a qualidade do combustível é um fator essencial.

A concentração de metais presentes nos combustíveis requer a utilização de técnicas analíticas altamente sensíveis devido a sua baixa concentração. No Brasil, os métodos de quantificação de metais em combustível homologados pela ANP são o de Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA) e Fotometria de Chama. A seguir serão mencionados alguns trabalhos de quantificação de metais em combustíveis com os métodos oficiais.

DO CARMO *et al.*, (2013) fizeram a determinação direta de cobre em amostras de gasolina de postos da cidade de Uberlândia/Mg por meio da EAA, os limite de detecção (LD) encontrado pelos autores foi de $0,75 \mu\text{g.L}^{-1}$, o método desenvolvido foi aplicado com sucesso em amostras reais de gasolina.

CUNHA *et al.*, (2012) determinaram cobre, chumbo e cromo com o auxílio de microemulsões de amostras de combustíveis através EAA usando um forno de grafite. As amostras de gasolina foram fornecidas pela Central Analítica da Universidade de Campinas – UNICAMP/SP. A metodologia utilizada em amostras reais alcançou limites de detecção (LD) de $0,073$, $0,024$ e $0,115 \mu\text{g.L}^{-1}$ para cobre, cromo e chumbo respectivamente, os limites de quantificação (LQ) foram de $0,22$, $0,070$ e $0,346 \mu\text{g.L}^{-1}$ para cobre, cromo e chumbo respectivamente.

DANCSAK *et al.*, (2014) propuseram a determinação direta de sódio, potássio, vanádio e cromo em biodiesel por espectrometria de emissão atômica. Os limites de detecção para estes metais estão cerca de 250 a 70 vezes menores do que os limites máximos estabelecidos pela legislação.

QUADROS *et al.*, (2011) desenvolveram um procedimento simples e rápido para a determinação de Cu, Fe e Mn em amostras de biodiesel da cidade de Santa Catarina, através da EAA. O processo analítico permitiu a determinação

dos metais em amostras de biodiesel, e encontrou limites de quantificação (LQ) de 0,046, 0,073 e n.d $\mu\text{g.L}^{-1}$ para cobre, ferro e manganês respectivamente.

BECKER *et al.*, (2011) fizeram a determinação direta de arsênio em amostras de derivados de petróleo utilizando a técnica de espectrometria de absorção atômica em forno de grafite. O objetivo principal do trabalho era criar uma metodologia rápida e confiável para quantificar o arsênio sem o uso de microemulsão nas amostras através do forno de grafite, os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) encontrados foram de 1,9 e 6,2 $\mu\text{g.L}^{-1}$ respectivamente.

3.4 Métodos Eletroanalíticos para detecção de Metais em Combustível

A Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA) é uma técnica analítica baseada na capacidade da absorção de radiação por átomos de elementos químicos, apresenta alta sensibilidade e boa seletividade. Na fotometria de chama a excitação dos átomos acontece por meio de uma chama, onde a energia emitida pelo átomo é medida, é um método rápido e seletivo, mas pode apresentar alguns erros devido à interferências espectrais, auto absorção e ionização (SANTOS *et al.*, 2012).

Alternativamente, a detecção de metais também é realizada através das técnicas eletroanalíticas, pois são ferramentas analíticas muito atrativas pela sua capacidade de fornecer análises rápidas com limites de detecção baixos e requisitos mínimos para o pré-tratamento da amostra além do fácil manuseio, podendo desta forma ser utilizadas em análises de rotina.

A detecção dos metais através das técnicas eletroanalíticas baseia-se nas atividades mensuráveis como, (diferença de potenciais, corrente elétrica, acúmulo interfaciais de carga, entre outros), a partir de fenômenos nos quais um íon (presente em solução) interage química e/ou fisicamente com os demais componentes presentes ao meio. Essas interações são observadas e identificadas por meio da medida do sinal eletroanalítico e da diferença de potencial que é aplicada entre os eletrodos imersos em uma solução. Uma grande variedade de técnicas eletroanalíticas tem sido empregada para

diversas finalidades como monitoramento ambiental, controle de qualidade de produtos, processos industriais e análises biomédicas (PACHECO *et al.*, 2013).

Segundo (SHRIVASTAVA, SHARMA & SONI, 2013), métodos eletroquímicos sempre proporcionaram técnicas analíticas caracterizadas pela simplicidade instrumental, custo moderado e portabilidade. São facilmente utilizadas para resolver vários problemas de interesse analítico com um alto grau de exatidão, precisão, sensibilidade e seletividade, e em muitas vezes alcançando uma reprodutibilidade espetacular.

3.4.1 Voltametria Cíclica (VC)

A voltametria cíclica (VC) é vastamente empregada em muitos trabalhos onde os processos de redox, adsorção às superfícies e também mecanismos de transferência de elétrons estão em estudo. Normalmente é a primeira etapa a ser realizada para o entendimento do comportamento eletroquímico do analito. A técnica se inicia com uma varredura de potencial em um sentido, ao término desta varredura, outra se inicia, mas desta vez de direção oposta, porém com a mesma velocidade, gerando assim um ciclo inteiro na forma onda triangular de potencial (Figura 4).

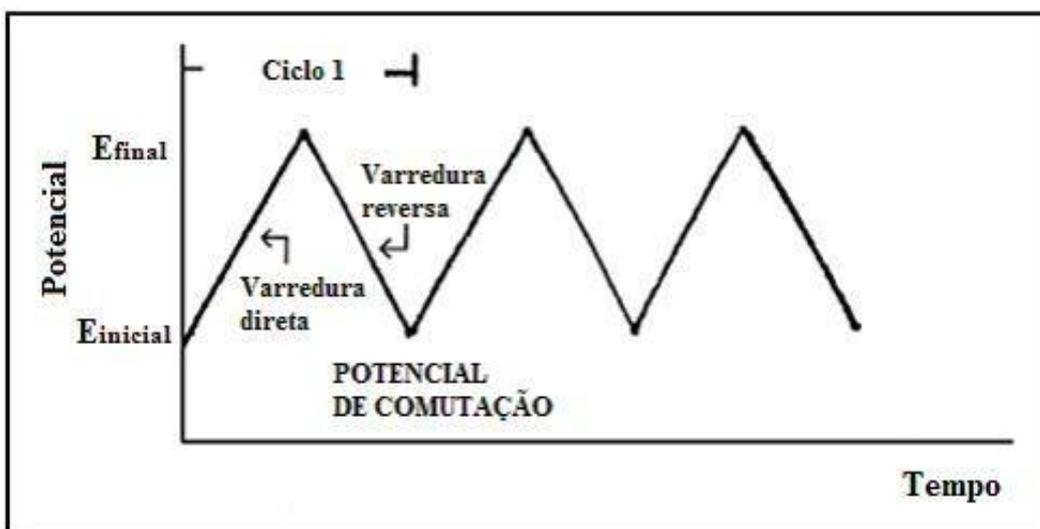


Figura 4. Curva da onda de potencial triangular vs o tempo. Adaptado (SKOOG, 2013).

O potenciostato é o equipamento responsável pela medição da resultante entre corrente versus potencial aplicado e o valor obtido gera um voltamograma cíclico (Figura 5). A imagem também apresenta os parâmetros importantes em um voltamograma cíclico que são: E_{pa} e E_{pc} (Potenciais Anódico e Catódico respectivamente) e I_{pa} e I_{pc} (Corrente de pico Anódica e Catódica respectivamente) onde, em uma reação eletroquímica reversível, os picos catódico e anódico tem que ser aproximadamente iguais em valores absolutos mas, com sinais opostos (PACHECO *et al.*, 2013).

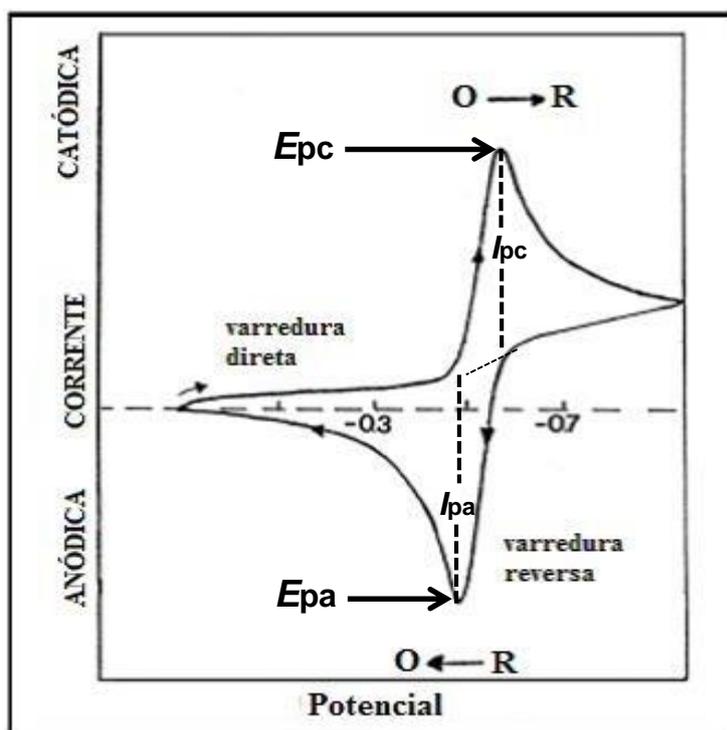


Figura 5. Voltamograma hipotético resultante da voltametria Cíclica (VC), varredura direta (redução) e reversa (oxidação). Adaptado (SKOOG, 2013).

A relação em uma reação eletroquímica reversível a 25 °C é descrita pela diferença entre os potenciais de pico ΔE_p (Equação 1).

$$\Delta E_p = | E_{pa} - E_{pc} | = 0,059/n \quad \text{Equação 1}$$

Onde n é o número de elétrons envolvidos na semi-reação. Contudo a forma de se detectar cinéticas lentas de transferência de elétrons é através da (Equação 2) de Randles-Sevcik.

$$I_p = 2,686 \times 10^5 n^{3/2} A c D^{1/2} \nu^{1/2} \quad \text{Equação 2}$$

3.4.2 – Voltametria de Redissolução Anódica - VRA

A boa sensibilidade de VRA está relacionada a uma etapa de pré-concentração do analito na superfície do eletrodo (Figura 6), por isso é muito utilizada em análise de traços podendo alcançar coeficientes de concentração abaixo de $10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$.

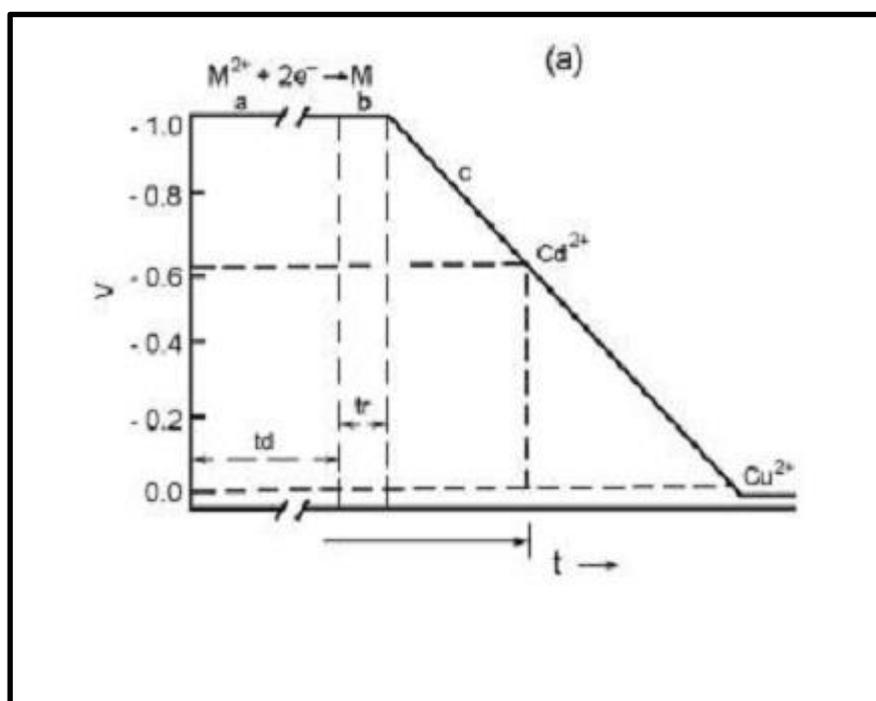


Figura 6: Etapas envolvidas na VRA. (a) Tempo de deposição (T_d); e potenciais de deposição E_d , para Cd^{2+} e Cu^{2+} . (b) Tempo de equilíbrio (T_{eq}) e (c) etapa de redissolução. Adaptado (SKOOG, 2013).

Na Figura 6, a etapa (a) corresponde à redução de uma parte do metal presente na solução e conseqüentemente sua deposição na superfície do eletrodo, na etapa (b) o potencial de deposição se encerra para que ocorra a homogeneização da concentração do metal depositado, gerando o equilíbrio na superfície do eletrodo. A etapa (c) mostra a varredura de potencial na direção anódica onde o voltamograma será registrado, o metal depositado será redissolvido quando o seu potencial de pico for atingido (PACHECO *et al.*, 2013).

3.4.3 – Voltametria de Onda Quadrada - VOQ

A Voltametria de Onda Quadrada (VOQ) destaca-se entre as outras técnicas de pulso por sua sensibilidade e rapidez, o que lhe permite alcançar limites de detecção comparados aos obtidos pelas técnicas cromatográficas e espectroscópicas. Na VOQ, uma onda quadrada simétrica é sobreposta sobre uma rampa de potencial em forma de degraus de tal forma que o pulso direto da onda quadrada coincida com o início do degrau da rampa. O pulso reverso da onda quadrada por sua vez coincide com a metade da etapa da rampa em degraus (SKOOG, 2013). Os parâmetros tempo e potencial aplicado são mostrados na Figura 7.

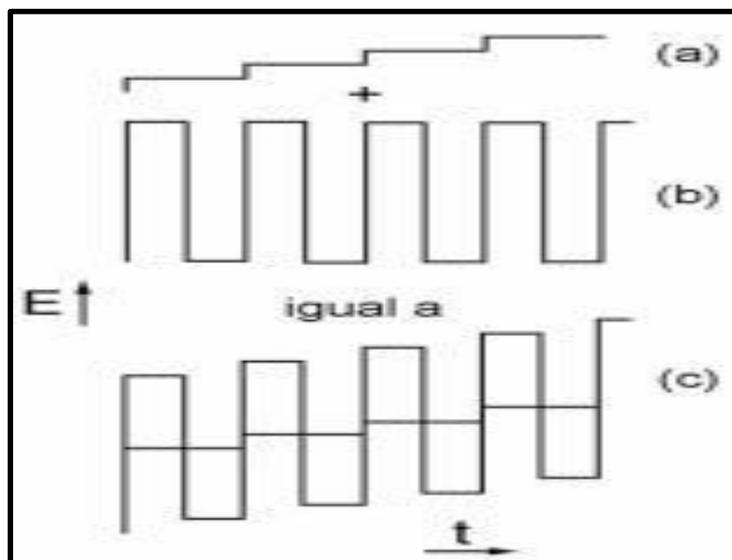


Figura 7: Representação esquemática do potencial de escada na VOQ onde: a) Rampa de potência; b) Pulso em forma de onda quadrada; c) Resultante da sobreposição da rampa de potencial (a) no pulso de onda quadrada (b). Adaptado (SKOOG, 2013).

Alguns trabalhos a respeito da VRA foram encontrados, onde os autores a utilizaram para a quantificação de metais em combustíveis, porém sem o uso do eletrodo DDB como eletrodo de trabalho.

TORMIN *et al.*, (2014), quantificaram chumbo, cobre e cádmio em amostras de etanol combustível utilizando a voltametria de redissolução anódica. Os limites de detecção ficaram na faixa de ($\leq 1 \mu\text{g.L}^{-1}$), os autores também

sugerem que essa metodologia pode ser utilizada para a quantificação de outros metais em amostras de etanol.

TRINDADE *et al.*, (2012) utilizaram a VRA para a determinação simultânea de Zn^{+2} , Cu^{+2} , Pb^{+2} e Cd^{+2} em gasolina. Os valores de LD foram: $0,24 \mu g L^{-1}$ para o Zn^{+2} , $8,58 \mu g.L^{-1}$ para o Cd^{+2} , $0,13 \mu g.L^{-1}$ para o Pb^{+2} e $0,87 \mu g.L^{-1}$ para o Cu^{+2} . O método desenvolvido apresentou boa confiabilidade, sugerindo o seu emprego em análise de rotina para a determinação desses íons em gasolina.

CARDOSO *et al.*, (2010) desenvolveram um procedimento analítico para a determinação do íon chumbo (II) em amostras de gasolina através da VRA/VOQ utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado. O limite de detecção (LD) encontrado pelo procedimento em amostras reais foi de $3,8 \times 10^{-8} mol.L^{-1}$.

Segundo (LIMA *et al.*, 2014), eles desenvolveram o primeiro método eletroanalítico para determinação de manganês em etanol através VRA/VOQ. O método proposto apresentou desvio padrão relativo baixo, em torno de 5,6 %, e limite de detecção (LD) de $16 \mu g.L^{-1}$.

ALMEIDA *et al.*, (2014) detectaram chumbo, cobre e mercúrio em etanol utilizando a VRA. O método proposto foi aplicado em amostras reais do combustível, os valores de LD foram de 1,2, 1,0 e 1,7 para Pb, Cu e Hg respectivamente e o LQ de 4,0, 3,3 e 5,7 $\mu g.L^{-1}$ para Pb, Cu e Hg respectivamente.

3.5 Eletrodos de Diamante Dopado com Boro (DDB)

Para diminuir a resistividade do diamante e poder fazer uso de suas propriedades, é necessário produzi-lo de forma sintética e durante o processo de fabricação dota-lo com características semicondutoras por meio da inserção de um dopante. Quando ocorre o aumento da temperatura em um material semicondutor os elétrons da banda de valência absorvem energia e passam para a banda de condução. Para que o elétron faça a transição da banda de valência para a banda de condução ele necessita transpor uma "lacuna" que se encontra entre essas duas bandas, em inglês essa lacuna é conhecida como gap de energia ou band gap. O gap do diamante possui um valor de 5,7 eV, um

valor bem alto quando comparado a outros semicondutores. Ao se incorporar o boro que possui três elétrons em sua camada de valência ao filme de diamante, este cria lacunas que aceitam um elétron de um átomo vizinho da rede promovendo a condução da corrente.

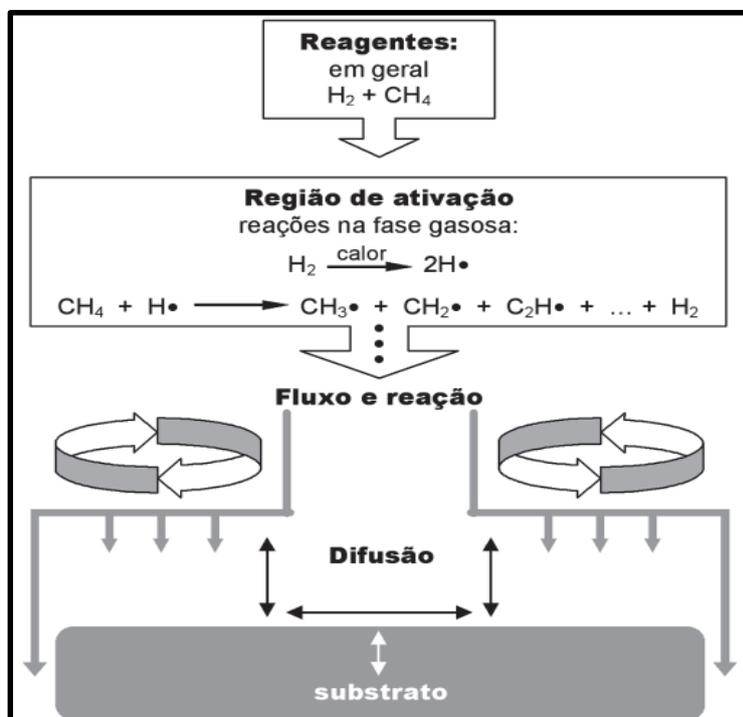


Figura 8. Esquema simplificado do processo de síntese de filmes de diamante com deposição de dopante a partir da fase gasosa, método CVD. Adaptado (BARROS 2005).

Segundo (HIPPAUF *et al.*, 2014), o diamante sintético dopado com boro (DDB), tem sido intensivamente investigado como um material promissor para eletrodos devido à sua baixa corrente de fundo e estabilidade eletroquímica comparada com outros eletrodos tais como carbono vítreo, grafite pirolítico e pasta de carbono. A baixa corrente fundo proveniente da alta cristalinidade e sua superfície plana permite que o eletrodo DDB ofereça uma alta relação sinal / ruído quando utilizado como sensor eletroquímico em aplicações de eletroanálises. Outra importante vantagem do eletrodo DDB é o fato de ele possuir uma extensa janela de potencial de trabalho (~ 3 V), o que lhe permite fazer a identificação de reações redox em determinados potenciais que estariam fora do intervalo de trabalho de eletrodos convencionais (MARTON *et al.*, 2014). Os dois métodos básicos para a síntese de diamante são a deposição química a partir da fase vapor (do inglês “chemical vapor

deposition”, sigla CVD) (Figura 8), e o crescimento a alta-pressão/alta-temperatura (do inglês “high-pressure/high-temperature”, sigla HPHT), sendo este último o que mais se assemelha ao processo de formação do diamante natural. Ambos os métodos foram desenvolvidos quase ao mesmo tempo, na década de 50 (OHASHI *et al.*, 2011).

EINAGA, (2014) ressalta o amplo campo de aplicações para o eletrodo DDB especificamente no campo da eletroquímica, como tratamento de águas, geração de ozônio, sínteses orgânicas e eletroanálises.

A seguir serão resenhados alguns trabalhos utilizando o eletrodo DDB na detecção de metais.

FERREIRA, (2012) desenvolveu um ensaio para a determinação direta de ferro em amostras de gasolina usando o eletrodo DDB. Ele utilizou uma solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ como eletrólito suporte, as amostras de gasolinas analisadas foram contaminadas artificialmente com ferrocianeto de potássio $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, conseguindo identificar a presença do íon em concentrações de $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

FERREIRA, (2013) desenvolveu uma metodologia para detecção de cobre, ferro e zinco em águas do igarapé do 40 do município de Manaus/Am utilizando o eletrodo DDB. Os metais foram quantificados por voltametria de redissolução anódica. Os limites de detecção encontrados foram de 0,005, 0,12 e 0,169 ppm para cobre, zinco e ferro respectivamente. As análises também apresentaram boa repetitividade e baixo erro.

NEODO *et al.*, (2013) detectaram o íon Ni^{2+} em meio ácido utilizando a VRA e o eletrodo DDB. A detecção foi realizada em uma solução de ácido clorídrico, o potencial de deposição foi de +1,3 V e o tempo de deposição variou em um intervalo de 30 a 240 s, o limite de quantificação encontrado foi de $2,6 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

HONÓRIO *et al.*, (2014) desenvolveram uma metodologia para a determinação simultânea de Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} em amostras de mel através da VRA com eletrodo DDB. Os limites de detecção encontrados foram de 0.37, 0.40, 1.28 e 0.16 mg para Cu, Pb, Cd e Zn respectivamente.

FIERRO *et al.*, (2012) avaliaram a alta sensibilidade do eletrodo DDB na detecção do Cr^{6+} , o estudo foi baseado na redução eletroquímica do Cr^{6+} para Cr^{3+} a curva de calibração forneceu o $R = 99$, a sensibilidade foi determinada de 10 ppb e 5 ppm, o limite de detecção ficou em torno de 3 ppb, e a reprodutibilidade mostrou um excelente desempenho.

ARANTES *et al.*, (2014) determinaram chumbo em amostras de água utilizando a VRA e o eletrodo DDB. As análises foram realizadas com dois eletrodos de nanodiamante dopado com boro nas concentrações de 2.000 e 20.000 ppm e um eletrodo de diamante microcristalino dopado com boro na concentração de 20.000 ppm, os limites de detecção encontrados foram de 0,98, e 0,57 para os eletrodos de nanodiamante e $0,77 \mu\text{g.L}^{-1}$ para o eletrodo microcristalino de diamante, os limites de quantificação encontrados foram de 3,20, e 1,70 para os eletrodos de nanodiamante e $2,65 \mu\text{g.L}^{-1}$ para o eletrodo microcristalino de diamante.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os trabalhos eletroanalíticos foram todos desenvolvidos no Laboratório de Pesquisa em Química Inorgânica – LPQI, situado no Departamento de Química da Universidade Federal do Amazonas - UFAM.

As amostras de etanol foram cedidas pelo Laboratório de Pesquisas e Ensaio de Combustíveis – LAPEC coordenado pelo Prof. Dr. Jamal da Silva Chaar, da Universidade Federal do Amazonas – UFAM.

As medidas de pH foram realizadas em um pHmetro digital Quimis modelo Q400A, com eletrodo combinado de vidro à uma temperatura de 25°C .

Todas as vidrarias utilizadas nos experimentos foram previamente lavadas com detergente neutro e água do tipo 1 e posteriormente deixadas em repouso por 24 h em solução de HNO_3 5 %.

Em relação as análises, quatro etapas distintas estiveram envolvidas no procedimento experimental:

Etapa 1: foi realizado o tratamento da superfície do eletrodo DDB, através da cronoamperometria com potencial anódico (+3,0 V) em solução de H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹ por um período de 1860 s.

O objetivo deste procedimento foi o de melhorar a performance eletroquímica do eletrodo DDB, pois a polarização anódica fará com que o DDB apresente terminações de oxigênio em sua superfície o que promoverá o aumento adicional de sua molhabilidade e conseqüentemente irá potencializar o aumento na eletrodeposição dos íons na superfície do eletrodo (TROUILLON *et al.*,2014).

Etapa 2: foi promovida a desaeração da solução a ser analisada através da aplicação de gás N_2 por cerca de 10 min. O objetivo desse procedimento foi o de promover a remoção do O_2 dissolvido na solução, pois o O_2 pode ser reduzido (Figura 10) na superfície do eletrodo em potenciais que variam de 0,05 a -0,90 V a presença do oxigênio dissolvido causa interferência no sinal eletroanalítico devido a oxidação da superfície do eletrodo e reação com os reagentes presentes na solução.

Meio Ácido	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$ $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$
Meio Alcalino	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}_2$ $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{OH}^-$

Figura 9. Reação de redução e do O_2 em meio ácido e alcalino.

Etapa 3: foi feita a aplicação de um potencial em condições de onda quadrada com capacidade de promover a redução dos íons presentes na solução.

Etapa 4: Foi feita a limpeza do eletrodo ao final de cada análise, a solução analisada era substituída por uma solução contendo apenas H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, e em seguida um potencial anódico (+3,0 V) era aplicado por cerca de 60 s. O objetivo desta etapa foi o de promover a remoção de possíveis resíduos de íons que não tenham sido redissolvidos durante a eletroanálise.

Os parâmetros experimentais relacionados à VRA/VOQ como potencial de deposição (E_p), tempo de deposição (t_d), frequência (f) e amplitude (a) foram avaliados e otimizados para cada metal, o procedimento foi realizado da seguinte forma: eletrodo DDB imerso em uma célula eletroquímica contendo solução hidroalcoólica na proporção 90:10 v/v, eletrólito suporte específico para o metal onde Na^+ , Zn^{2+} e Cu^{2+} utilizaram uma solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e Fe^{2+} utilizou uma solução de tampão Britton-Robinson $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ com pH $\sim 1,8$, a presença dos metais em solução foi na concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e a variação do parâmetro em estudo.

4.1 Reagentes e Soluções

Todos os produtos e reagentes químicos utilizados foram de qualidade analítica, sem nenhuma purificação adicional. As soluções aquosas foram preparadas com água do tipo 1.

Os reagentes usados no preparo das soluções foram: ácido sulfúrico 99 % (Sigma), ácido clorídrico 37 % (Neon), etanol P.A (Cromoline), ácido acético 99,8 % (Sigma), acetato de sódio (Vetec), ácido bórico (Vetec), sulfato de cobre, sulfato de zinco, sulfato de ferro e sulfato de sódio todos (LabSynth), ácido fosfórico 85 % (Sigma), soluções de padrão de ferro, sódio, zinco e cobre todos 1.000 mg.L^{-1} (Dinâmica), todos padrão analítico.

4.2 Eletrólito Suporte

Com o objetivo de se avaliar a melhor resposta eletroquímica, foi realizado o estudo do eletrólito suporte em soluções de H_2SO_4 , HCl, Tampão Acetato (pH $\sim 4,5$) e Tampão Britton Robinson (pH $\sim 1,8$), todos na concentração de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Cada metal apresentado neste trabalho foi testado individualmente em

cada eletrólito mencionado, a tabela 2 relaciona os metais aos eletrólitos que apresentaram melhor resposta eletroquímica.

Tabela 2. Relação dos metais com o eletrólito suporte de melhor resposta eletroquímica.

METAL	ELETRÓLITO 0,5 mol.L ⁻¹
Na ⁺ , Zn ²⁺ , Cu ²⁺	H ₂ SO ₄
Fe ²⁺	Tampão Briton Robinson pH-1,8

4.3 Solução Hidroalcoólica

A influência da diluição do etanol em água na redução dos íons Na⁺, Zn²⁺, Fe²⁺ e Cu²⁺ foi verificada pela contribuição da diluição na intensidade dos sinais faradaicos (ASHRAFI, 2012, TORMIN e LIMA, 2014). O estudo foi realizado variando-se a quantidade de etanol P.A de 10 a 30 % diluídos em água.

4.4 Sistema Eletroquímico

As análises voltamétricas foram realizadas em uma célula eletroquímica de vidro com capacidade para 50 mL. Na parte superior da célula foi uma tampa acrílica com quatro orifícios para o encaixe de três eletrodos sendo eles o de trabalho composto pelo eletrodo DDB, o contra eletrodo confeccionado com um fio de platina e o de referência Ag/AgCl da marca Analyser, e uma tubulação de gás N₂. O sistema de eletrodos foi conectado a um potenciostato/galvanostato Autolab (Metrohm) modelo PGSTAT 302N gerenciado pelo software GEPS.

4.5 Métodos de Caracterização do Eletrodo DDB

4.5.1 Caracterização Morfológica

A primeira etapa experimental realizada no eletrodo DDB, foi a aquisição de informações a respeito da qualidade do eletrodo. Aspectos como pureza e cristalinidade foram investigados através da varredura linear, espectroscopia raman, e difração de raios X, na qual segue abaixo um breve relato a respeito dessas técnicas.

4.5.1.1 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises foram realizadas em um microscópio da marca QUANTA modelo 250 localizado no Laboratório de Técnicas Mineralógicas situado no Departamento de Geologia da Universidade Federal do Amazonas – UFAM.

As imagens foram captadas ao longo de toda a superfície do eletrodo DDB. O objetivo desse procedimento foi o de verificar possíveis imperfeições no filme principalmente na parte central que é a parte utilizada nas análises.

4.5.1.2 Análise por Difração de Raios X (DRX)

A técnica DRX forneceu informações a respeito da cristalinidade do filme do eletrodo DDB bem como aquisição de informações a respeito da inclusão do dopante na rede cristalina do diamante. A análise foi realizada em um equipamento da marca Shimadzu, modelo Labx-XRD 6000 Diffractometer localizado no Laboratório de Técnicas Mineralógicas, situado no Departamento de Geologia da Universidade Federal do Amazonas – UFAM.

4.5.1.3 Análise de Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram utilizados para identificar as formas cristalinas presentes no eletrodo DDB. A qualidade do filme, o nível de dopagem e a pureza do eletrodo também foram investigados através da espectroscopia Raman. A análise foi realizada por um microscópio da marca HORIBA Jobin y Von, modelo M.F.O., que fica situado no Laboratório de Instrumentos Ópticos do Departamento de Física da Universidade Federal do Amazonas – UFAM.

4.5.2 Caracterização Eletroquímica

Como mencionado no item 3.4.1, a voltametria cíclica (VC) é muito utilizada como técnica exploratória do comportamento de compostos eletroativos e do mecanismo de oxidação e redução permitindo diagnosticar a reversibilidade de sistemas, assim como detectar a presença de processos químicos associados à transferência de carga e verificar a ocorrência de adsorção do reagente ou produtos nos eletrodos. Esse processo foi realizado após a etapa de caracterização morfológica e estrutural do eletrodo DDB utilizando a técnica de voltametria cíclica (VC).

4.5.2.1 Janela de Potencial

O estudo da janela de potencial do eletrodo foi realizado através da voltametria cíclica (VC) em solução de KCl 1 mol.L⁻¹ com velocidade de varredura de 30 mV.s⁻¹. A faixa de trabalho do eletrodo DDB foi (~ 3.0V), o que permite a detecção de potenciais de oxi-redução que estão fora da faixa de trabalho de outros eletrodos convencionais, como a platina, o carbono vítreo e o grafite.

4.5.2.2 Reversibilidade

As medidas eletroquímicas para o estudo da reversibilidade foram realizadas em uma solução contendo 1,0 x 10⁻³ mol.L⁻¹ K₃Fe(CN)₆ dissolvido em KCl 1 mol.L⁻¹. O intervalo da varredura de potencial foi de -0,2 a 0,70 V, as velocidades de varredura foram variadas no intervalo de 5 a 10 mVs.

4.5.2.3 Determinação da Área Ativa do DDB

A área efetiva ativa do eletrodo de trabalho foi calculada através de experimentos eletroquímicos utilizando o sistema redox ferricianeto/ferrocianeto. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em uma solução 1,0 x 10⁻³ mol L⁻¹ de K₃[Fe(CN)₆], em diferentes velocidades de varreduras do potencial. A averiguação do comportamento nerstiano do sistema redox sob condições de controle difusional das espécies eletroativas próximas à superfície do eletrodo, a corrente máxima de pico, *I_p* (A) foi relacionada com a velocidade de varredura do potencial *v* (V s⁻¹) através da equação Randles-Sevcik.

$$I_p = 2,687 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad \text{Equação 2}$$

Onde *n* é o número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica, *A* (cm²) é a área do eletrodo, *D* (cm².s⁻¹) é o coeficiente de difusão e *C* (mol.cm⁻³) é a concentração das espécies eletroativas na solução.

4.6 Parâmetros de Validação

Com base em trabalhos anteriores (ALMEIDA, 2014) E (FERREIRA, 2013) a validação foi realizada conforme os procedimentos descritos no DOQ-CGCRE-

8-03/2010. Limites de detecção e quantificação foram calculados, e ensaios de repetitividade foram realizados.

5. Resultados e Discussões

5.1 Caracterização Morfológica

5.1.1 Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV)

Segundo (MIGLIORINI, 2014), a ocorrência de fissuras no filme durante o seu crescimento é prejudicial a manutenção de suas propriedades eletroquímicas. Na Figura 10A, observa-se que o filme DDB cresceu em toda a extensão do substrato sem a presença das fissuras, demonstrando que o processo de crescimento preservou as características físicas do filme. É possível notar também a orientação cristalográfica preferencial em (111), o que significa que no filme há a predominância de grãos microcristalinos de diamante, essa orientação também foi observada por (OASHI, 2011). Essas características morfológicas descritas beneficiam a rugosidade do filme que de acordo com (PLESKOV *et al.*, 2005) é importante na eletroquímica, pois, eletrodos com superfícies mais rugosas são mais reversíveis. Conseqüentemente, o aumento da rugosidade resulta na melhora da área eletroquímica e na elevação da resposta em corrente do eletrodo.

5.1.2 Difração de Raios X (DRX)

A orientação cristalina, composição e estrutura do filme foram verificadas por DRX (Figura 10B). Os padrões totais de raios X foram coletados em ângulos 2θ no intervalo de 30° a 80° . Os picos 2θ em 44° , 70° e 76° correspondem às difrações dos raios X nos planos cristalográficos com orientação preferencial em (111), (220) e (311) do diamante. A cristalinidade do filme foi confirmado por essas fases, além do mais a alta intensidade do pico no plano (111) confirma o que foi observado no MEV (Figura 10A), a existência de uma fase de alta qualidade no filme, essa fase também foi observado por (ARANTES, 2014).

5.1.3 Análise de Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica poderosa amplamente utilizada como na obtenção de informações a respeito da qualidade e estrutura dos filmes de diamantes sintéticos.

A Figura 10C apresenta o espectro de espalhamento Raman para o filme DDB, a banda observada em torno de 1332 cm^{-1} confirma uma vibração de fônon de primeira ordem do diamante no filme (KNIGHT, 1989), a banda 1200 cm^{-1} está relacionada à desordem estrutural do diamante causada pela incorporação do boro, e a respeito da banda em 500 cm^{-1} , ela está relacionada à vibração dos pares de boro na incorporados na estrutura do diamante (MIGLIORINI e colaboradores, 2014).

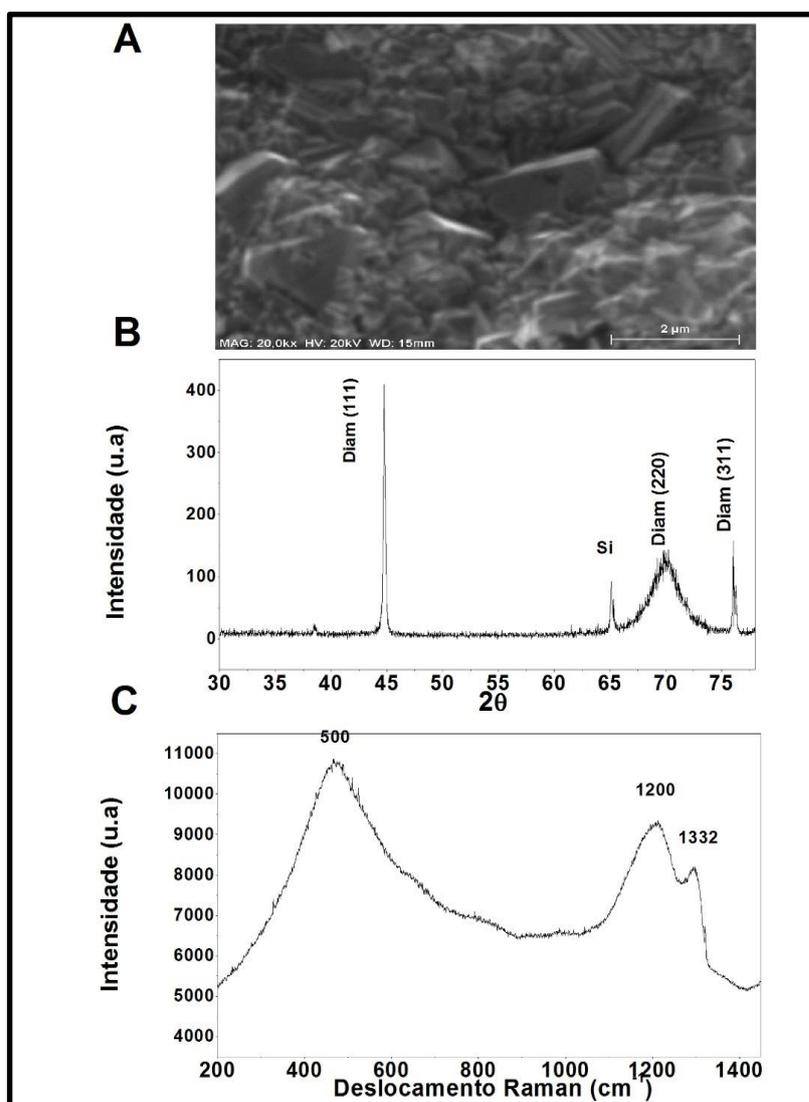


Figura 10: Caracterização morfológica e estrutural da superfície do filme DDB. (A) Imagem obtida por MEV (B) Difratoograma de Raios X e (C) Espectro de Espalhamento Raman

5.2 Caracterização Eletroquímica

5.2.1 Janela de Potencial

A Figura 11 apresenta a Janela de Potencial (JP), um importante parâmetro a ser analisado que permite investigar a região de reações de oxidação-redução. O estudo foi realizado nos intervalos de -3 a 3 V com velocidade de varredura de 30 mV/s tendo o eletrodo DDB apresentado uma janela de potencial no intervalo de -1,7 a 1,5 V que equivale aproximadamente a (~3,0 V).

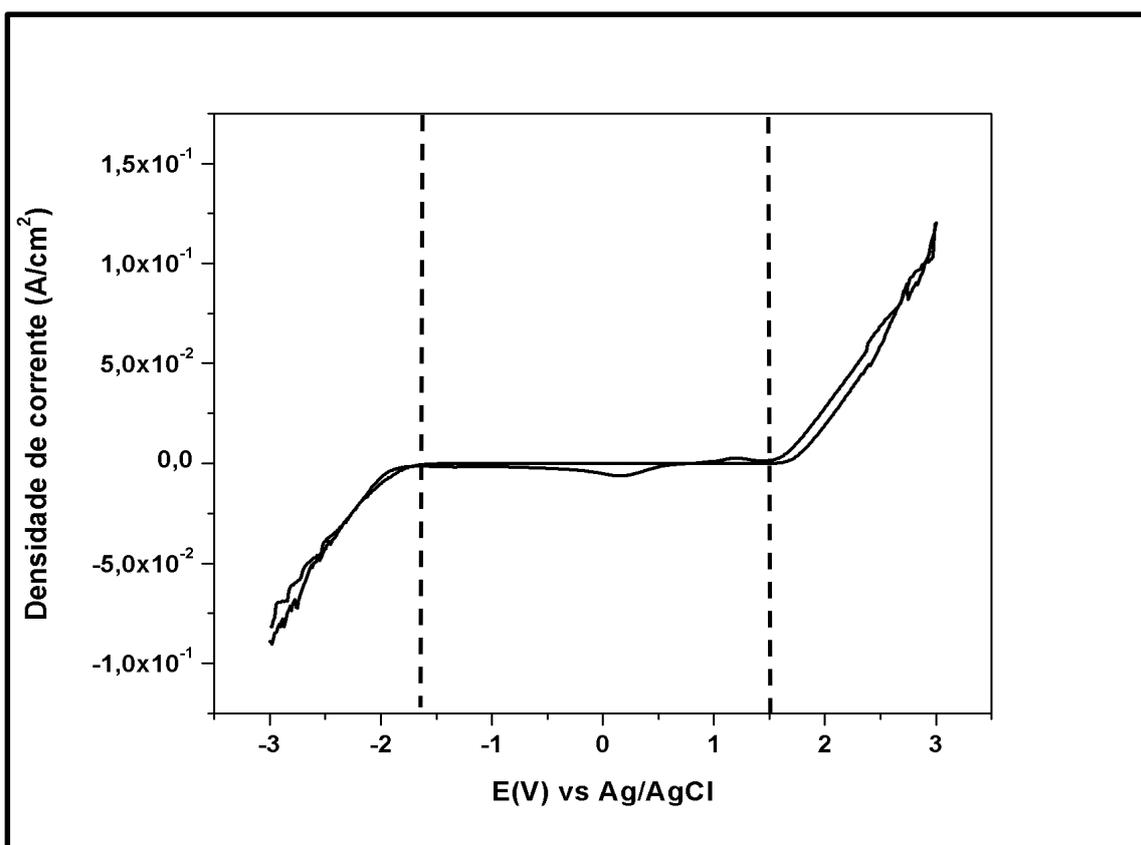


Figura 11: Voltametria cíclica VC, realizada em solução de KCl 1 M e 1×10^{-3} mol.L⁻¹ de K₃[F(CN)]₆, com velocidade de varredura de 30 mV, para o estudo da janela de potencial do eletrodo DDB.

Levando-se em conta que alguns sistemas redox apresentam potenciais dentro desse intervalo, o eletrodo DDB torna-se uma excelente opção para eletrodo de trabalho. Isso significa que o eletrodo DDB permite a detecção de substâncias que possuem potenciais bem mais positivos ou negativos sem que ocorra a interferência da eletrólise da água.

5.2.2 Cálculo da Área Ativa do DDB

A VC é muito utilizada como técnica exploratória do comportamento de compostos eletroativos e do mecanismo de oxidação e redução. Permite diagnosticar a reversibilidade de sistemas, assim como detectar a presença de passos químicos associados à transferência de carga e verificar a ocorrência de adsorção do reagente ou produtos nos eletrodos.

Na Figura 12 podemos observar as respostas voltamétricas para o eletrodo DDB em velocidades de varredura que variaram de 5 a 100 mVs^{-1} , em uma solução composta por $\text{KCl } 1 \text{ mol.L}^{-1}$ como eletrólito suporte, e $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ o par redox. Verifica-se o surgimento de um pico voltamétrico característico para o sistema $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$ em 0,23 V para a redução e 0,30 V para a oxidação, demonstrando que o eletrodo DDB tem capacidade para ser utilizado para esta finalidade.

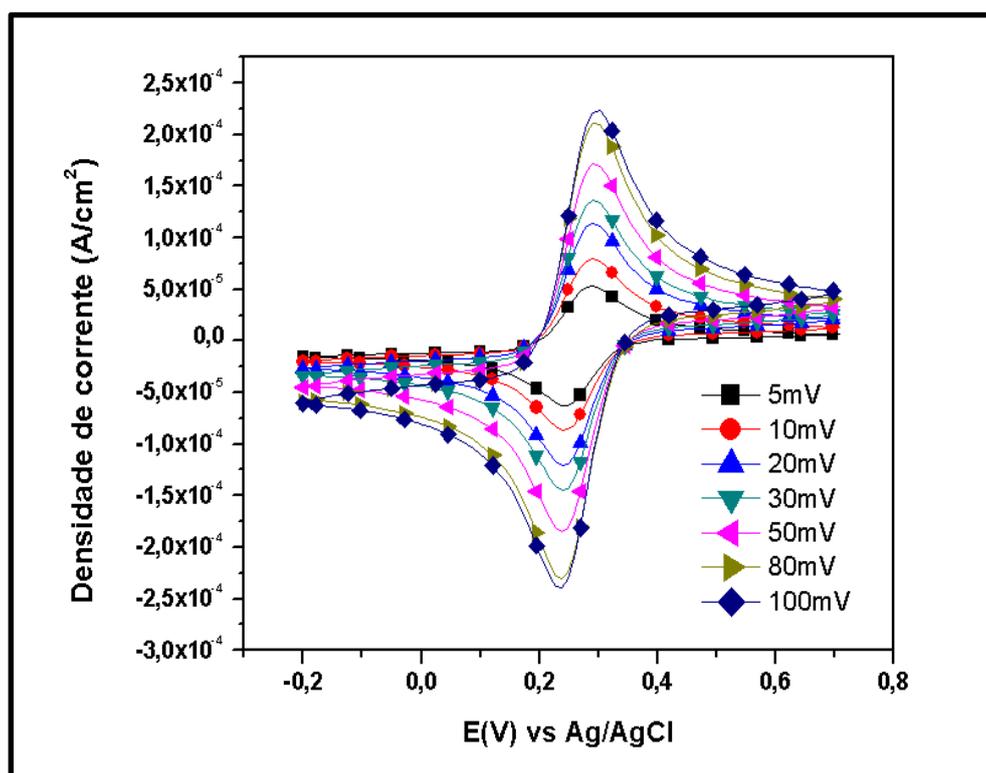


Figura 12 - Voltamograma cíclico em diferentes velocidades de varredura para o sistema ferrocianeto/ferrocianeto em uma solução de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em $\text{KCl } 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Velocidades: 5, 10, 20, 30, 50, 80 e 100 mV s^{-1} .

A Figura 13 mostra o gráfico de ΔEP com a variação da velocidade de varredura construída com valores extraídos do voltamograma exibido na figura

12. É possível notar que conforme ocorre o aumento na velocidade de varredura os valores de ΔEP também aumentam, confirmando uma relação proporcionalidade direta entre essas duas grandezas. Outra característica evidente na figura é a proximidade do valor de 0,06 V em baixas velocidades, confirmando a quase-reversibilidade do eletrodo (PLESKOV, 2005).

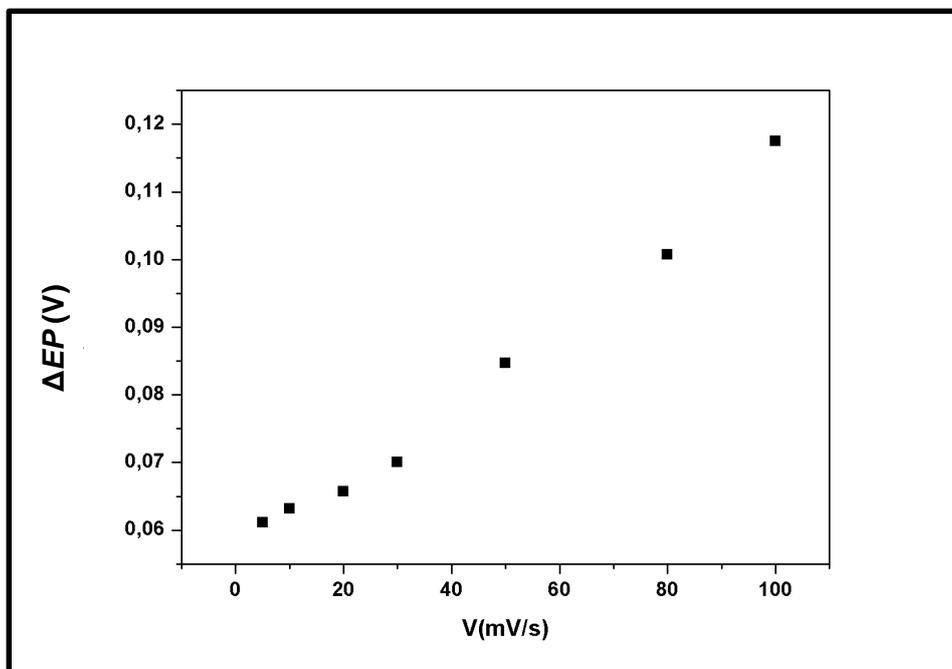


Figura 13- Relação entre ΔEP e velocidade de varredura do eletrodo DDB obtido em solução $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ e KCl 1 M.

A figura 14 mostra o comportamento da corrente de pico anódica (I_{pa}) em função da velocidade de varredura aplicada ($v^{1/2}$).

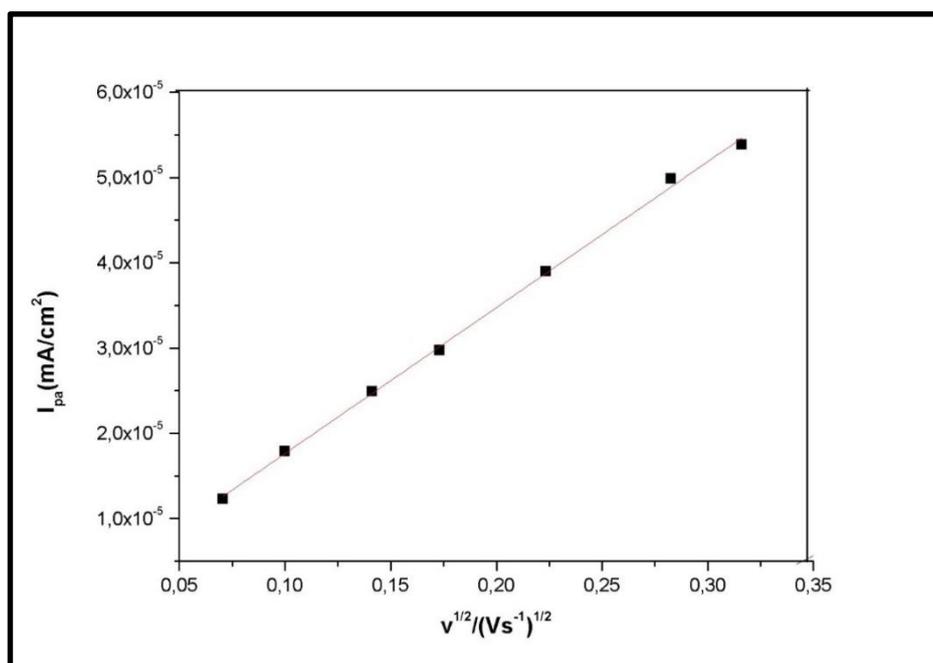


Figura 14- Variação da corrente de pico I_p em função da raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial.

É possível observar que a corrente I_{pa} apresenta um comportamento linear crescente em função da raiz quadrada da velocidade de varredura, o que demonstra a relação direta entre $I_{pa}/v^{1/2}$ independente da velocidade, sendo esse é um critério para sistemas reversíveis. O coeficiente angular resultante foi da ordem de $1,71 \times 10^{-4} \text{ A V}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}$. A partir deste valor e utilizando a equação 2 com $n = 1$, $C = 1 \times 10^{-6} \text{ mol.cm}^{-3}$ e $D = 6,32 \times 10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$, encontrou-se o valor para a área eletroativa do eletrodo na ordem de $0,242 \text{ cm}^2$.

5.3 Parâmetros VRA/VOQ

5.3.1 Solução hidroalcoolica

A Figura 15 mostra uma comparação entre as respostas eletroquímicas obtidas a partir da variação de soluções com proporções de 90:10, 80:20 e 70:30 v/v de água no etanol, onde cada solução utilizada era composta por solução de FeSO_4 $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em tampão BR.

Pode-se observar uma tendência na diminuição na intensidade do pico anódico conforme ocorria o aumento da quantidade de álcool na solução, comportamento semelhante foi observado por (TORMIN, 2014) e (ASHRAFI, 2012).

Em composições acima de 20 % de etanol a perda de sinal torna-se mais acentuada, já na composição de 10 % de etanol em água, o pico anódico apresentou melhor intensidade e definição.

ALMEIDA *et al.*, (2014) também observaram esse comportamento na detecção de Pb, Cu e Hg em etanol utilizando um eletrodo de ouro e concluíram que de alguma forma, o aumento da quantidade do etanol interfere diretamente no perfil voltamétrico do analito. Desta forma a composição da solução hidroalcoolica escolhida para dar seguimento neste trabalho foi a de proporção 90:10 v/v.

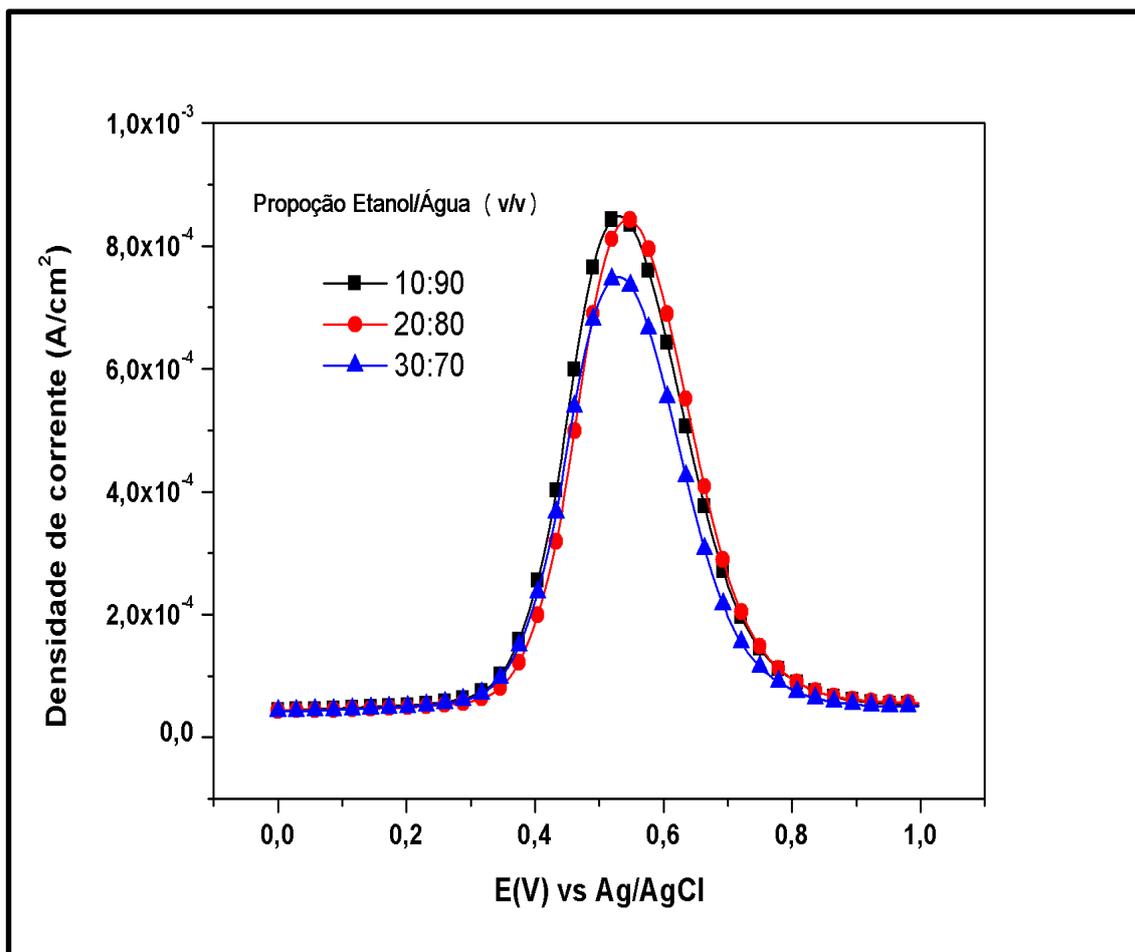


Figura 15: Estudo da variação da proporção de água na diluição de etanol em solução tampão Briton Robinson $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ pH $\sim 1,8$, $E_d = -0,1 \text{ V}$, $(t_d) = 80 \text{ s}$, $(a) = 80 \text{ mV}$ e $(f) = 60 \text{ Hz}$.

5.3.2 Potencial de Deposição

Com base em trabalhos anteriores (CARDOSO, 2010 & BORGIO, 2013), os parâmetros iniciais adotados foram 60 s (t_d), 50 Hz (f), 60 mV (a).

O estudo deste parâmetro mostra que a resposta de corrente I_{pc} cresceu com a variação dos potenciais e apresentou as correntes máximas de $0,1 \text{ V}$ para Na^+ , $0,2 \text{ V}$ para Zn^{2+} , $-0,1 \text{ V}$ para Fe^{2+} e $-0,3 \text{ V}$ para o Cu^{2+} Figura 16 (letras A, B, C e D) respectivamente. A partir dos valores de corrente encontrados, foi verificado que a variação do E_p não influenciou de forma significativa na eletrodeposição dos metais demonstrando sinal de saturação na superfície do DDB.

ALMEIDA *et al.*, (2014) também observaram o aumento linear na intensidade da corrente anódica de acordo com a variação do (Ed) com as seguintes condições experimentais: tempo de deposição (5–300 s) solução hidroalcolica 25% (v/v) e HCl 0,05 mol.L⁻¹ como eletrólito suporte.

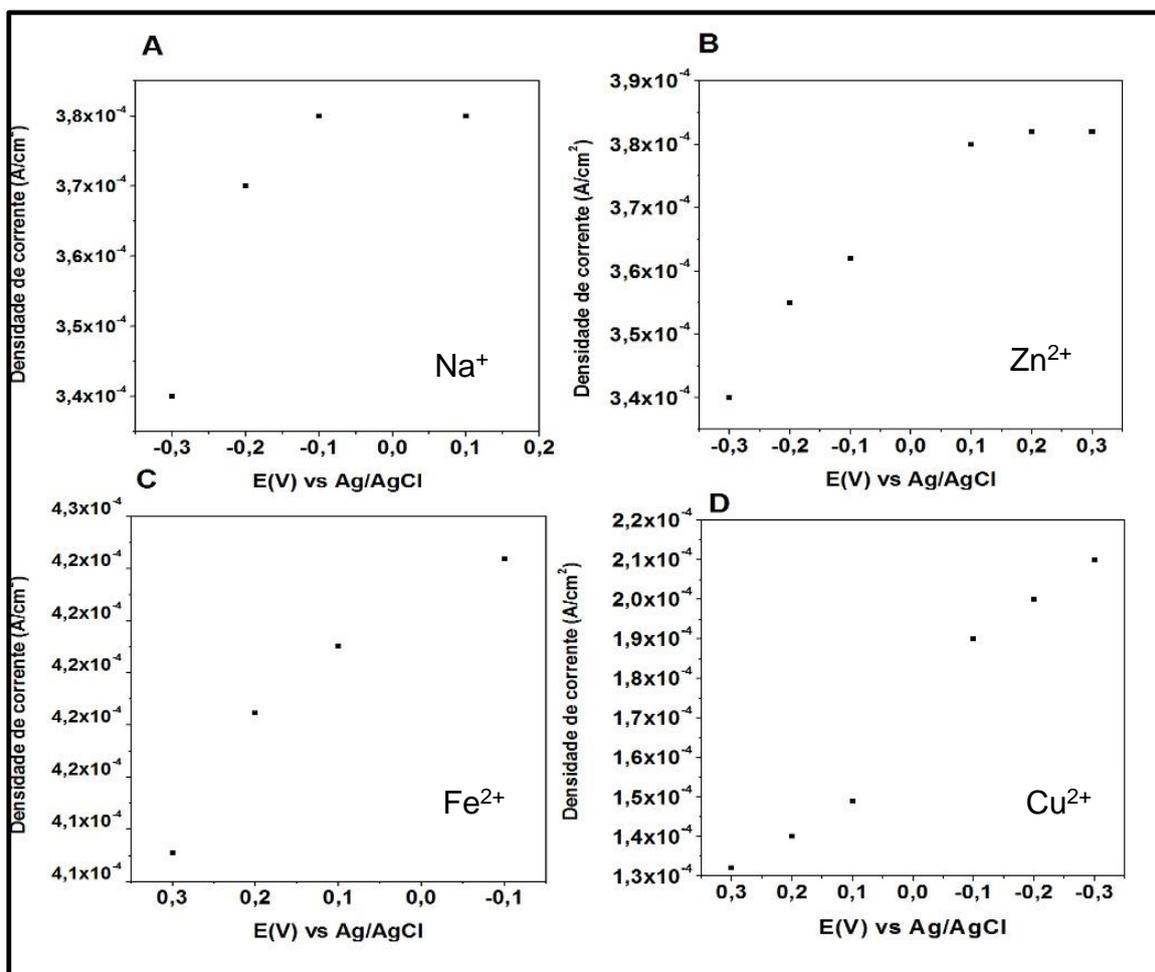


Figura 16: Estudo do potencial de deposição para Na⁺, Zn²⁺, Fe²⁺ e Cu²⁺ letras (A, B, C e D), na presença de H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ para Na⁺, Zn²⁺ e Cu²⁺ e tampão B.R pH ~1,8 para o Fe²⁺ em etanol P.A. Condições voltamétricas pré-estabelecidas: Tempo de eletrodeposição: 60 s (td), Frequência: 50 Hz (f), Amplitude 60 mV (a).

5.3.2 Tempo de Deposição

O tempo de deposição corresponde ao tempo em que ocorre a eletrodeposição dos íons na superfície do eletrodo de trabalho quando a este é aplicado um potencial. O estudo deste parâmetro foi realizado com o intuito de

se identificar o melhor tempo de deposição de cada metal descrito neste trabalho sem que ocorra a perda da sensibilidade.

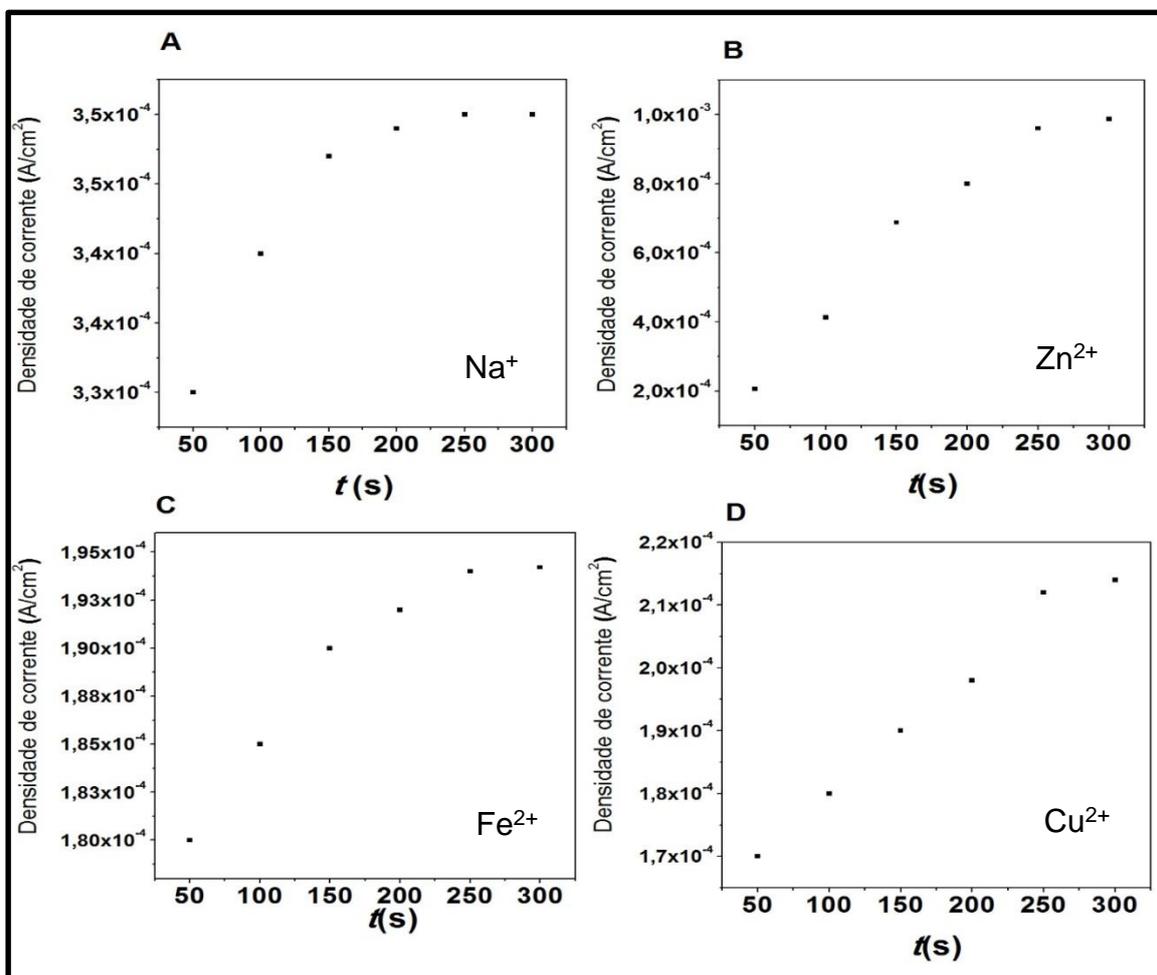


Figura 17: Estudo do tempo de eletrodeposição para Na⁺, Zn²⁺, Fe²⁺ e Cu²⁺ letras (A, B, C e D), na presença de H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ para Na⁺, Zn²⁺ e Cu²⁺ e tampão B.R pH ~1,8 para o Fe²⁺ em etanol P.A. Condições voltamétricas pré-estabelecidas: Potencial de eletrodeposição foi: 0,1 V para Na⁺, 0,2 V para Zn²⁺, -0,1 V para Fe²⁺ e -0,3 V para o Cu²⁺. Frequência: 50 Hz (f), Amplitude 60 mV (a).

A Figura 17 demonstra o comportamento da corrente (I_p) em função do tempo de deposição aplicado para os íons Na⁺, Zn²⁺, Fe²⁺ e Cu²⁺ representados pelas letras A, B, C e D, respectivamente nos intervalos de 50 a 300 s. Com base em trabalhos anteriores (CARDOSO, 2010 e BORGIO, 2013), os parâmetros adotados foram: 50 Hz (f), 60 mV (a), e com base na Figura 16A o (E_{pc}) aplicado foi de 0,1 V para Na⁺. A corrente apresentou aumento linear até o tempo de 250 s, após esse valor, não houve aumento significativo na

intensidade de íons eletrodepositados na superfície do eletrodo DDB. Escolheu-se então o tempo de 250 s para a deposição desse metal.

O resultado da análise deste parâmetro para o zinco está representado na Figura 17B, com base no item anterior 5.3.2, o potencial de deposição (E_d) adotado foi de 0,2 V, os parâmetros de frequência e amplitude foram mantidos em 50 Hz (f), 60 mV (a) respectivamente. É possível observar uma relação direta de crescimento linear dos valores de I_p com o aumento do tempo de deposição até 250 s. Após esse valor, a corrente começa apresentar uma tendência em não conseguir aumentar de forma eficaz a quantidade de íons depositados na superfície do DDB. Desta forma o tempo de deposição de 250 s foi escolhido para dar continuidade nos estudos do íon zinco.

A Figura 17C demonstra o comportamento da corrente I_p em função da variação do tempo de deposição para o íon ferro, onde o $E_d = -0,1$ V, amplitude de 60 mV e frequência de 50 Hz através da VRA/VOQ. A corrente I_p para este metal apresenta um comportamento linear crescente até 250 s. Após esse valor, a variação de tempo não atuou de forma significativa na redução do metal na superfície do DDB, sendo o tempo de 250 s é o mais indicado para ser aplicado ao ferro neste parâmetro.

Na Figura 17D observar-se o comportamento da corrente I_p em função da variação do tempo de deposição para o íon cobre com $E_d = -0,3$ V amplitude de 60 mV e frequência de 50 Hz. O desempenho da corrente I_p apresentado nesta figura demonstra que com o aumento no tempo de deposição, há também o aumento no valor da corrente I_p , sendo que em 250 s obteve-se a maior intensidade de deposição, desta forma escolheu-se este valor para o tempo máximo de eletrodeposição deste metal.

Foi possível observar neste estudo para os quatro metais, que valores superiores ao tempo máximo de redução dos íons não influenciaram de maneira significativa no aumento da quantidade de metais eletrodepositados na superfície do eletrodo DDB esse comportamento também foi observado por (BORGIO, 2013), escolheu-se então o t_d de 250 s para os quatro metais.

5.3.3 Amplitude dos Pulsos

Na VOQ, a amplitude do potencial influencia na velocidade da varredura. Nesta técnica é possível utilizar altas velocidades de varredura sem que

sensibilidade seja diminuída. O estudo deste parâmetro foi realizado em cada metal descrito neste trabalho com velocidades de 10 a 100 mV. A Figura 18 demonstra o comportamento da corrente (i_p) em função da variação da amplitude dos pulsos nos íons Na^+ (Figura 18A), Zn^{2+} (Figura 18B), Fe^{2+} (Figura 18C) e Cu^{2+} (Figura 18D).

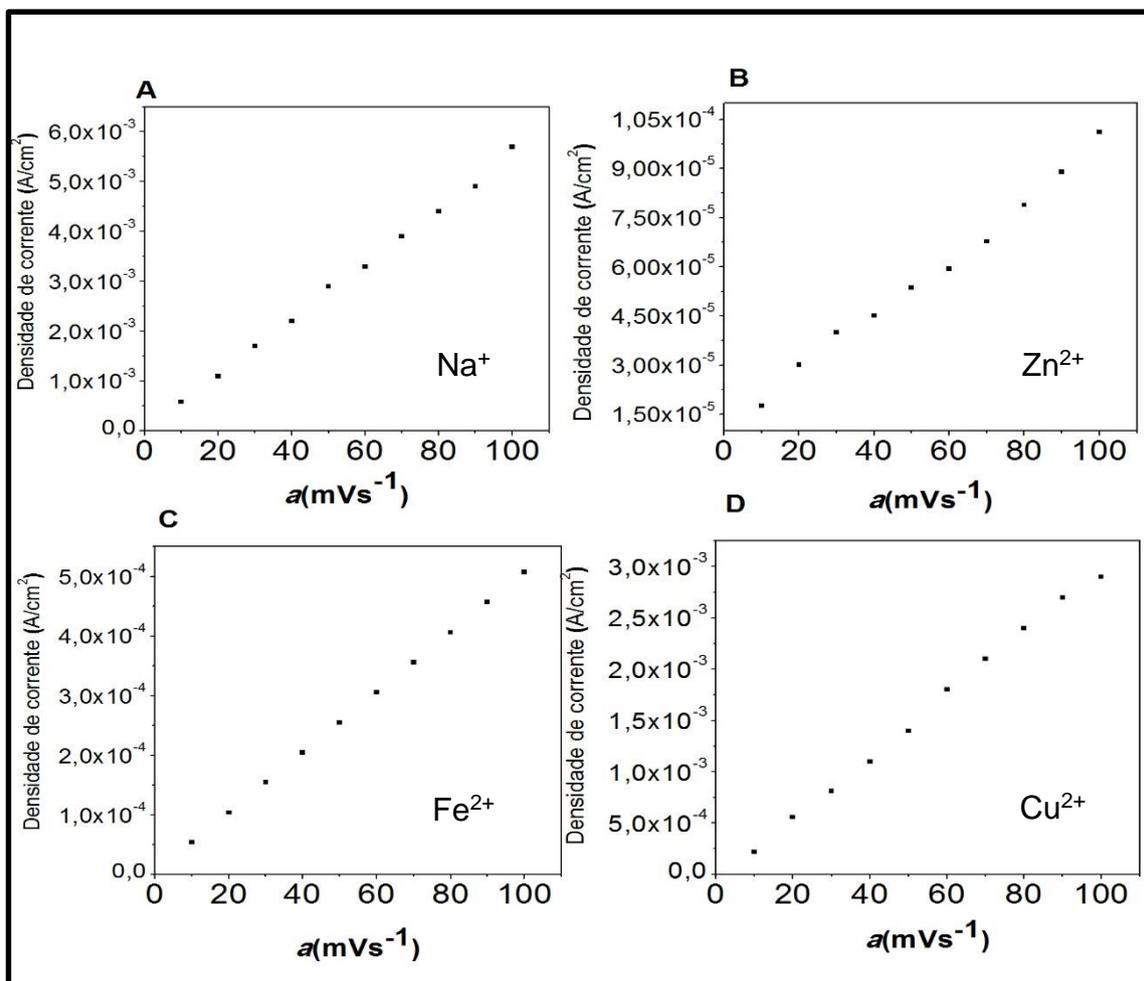


Figura 18: Estudo da amplitude para Na^+ , Zn^{2+} , Fe^{2+} e Cu^{2+} letras (A, B, C e D), na presença de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ para Na^+ , Zn^{2+} e Cu^{2+} e tampão B.R pH $\sim 1,8$ para o Fe^{2+} em etanol P.A. Condições voltamétricas pré-estabelecidas: Potencial de eletrodeposição foi: $0,1 \text{ V}$ para Na^+ , $0,2 \text{ V}$ para Zn^{2+} , $-0,1 \text{ V}$ para Fe^{2+} e $-0,3 \text{ V}$ para o Cu^{2+} . Frequência: 50 Hz (f), tempo de eletrodeposição: 200 s para Na^+ e Fe^{2+} , 250 s para Zn^{2+} e Cu^{2+} .

As condições experimentais para a elaboração do estudo foram: a) para o sódio, solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ como eletrólito suporte, NaSO_4 $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (E_d) = $0,1 \text{ V}$ e tempo de deposição = 250 s e frequência 50 Hz ; b) para o zinco, solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ como eletrólito suporte, ZnSO_4 $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ E_d = $0,2 \text{ V}$ e tempo de deposição = 250 s ; c) para o ferro, solução tampão Briton Robinson $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ pH $\sim 1,8$ como eletrólito suporte, FeSO_4 $1,0$

$\times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (E_d) = -0,1 V e tempo de deposição = 250 s; d) para o cobre, solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ como eletrólito suporte, CuSO_4 $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (E_d) = -0,3 V e tempo de deposição = 250 s, todos em solução hidroalcoólica proporção 10:90 v/v em VRA/VOQ.

A Figura 18A correspondente ao comportamento da corrente I_p para o íon sódio fica evidente que o aumento da velocidade implica no aumento linear da corrente. Com o objetivo de se evitar uma possível má formação de pico e diminuição da corrente, optou-se por utilizar a amplitude 80 mVs^{-1} ao invés do valor máximo encontrado (CARDOSO, 2014). O comportamento da corrente em função da amplitude aplicada para o íon zinco está representado na Figura 18B, nota-se que a corrente apresenta pequenas oscilações no intervalo de 10 a 50 mVs^{-1} , mas apesar disso, continua a apresentar um comportamento linear crescente. De modo a preservar as características do perfil voltamétrico, optou-se por adotar a amplitude de 80 mVs^{-1} para dar continuidade nos estudos posteriores relacionados ao zinco.

A Figura 18 nas letras C e D representam o comportamento da corrente I_p em função da amplitude aplicada aos íons ferro e cobre, em ambas, a corrente apresenta aumento linear conforme ocorre o aumento da amplitude sem a ocorrência de oscilações, sendo que a amplitude de 70 mVs^{-1} foi escolhida para dar continuidade aos estudos dos íons ferro e cobre. A tabela 4 apresenta os valores de amplitude que melhor apresentaram resultados em termos de perfis voltamétricos para os metais deste trabalho.

5.3.4 Frequência

Este parâmetro é relacionado à frequência com que os pulsos na VOQ são aplicados na varredura. Tem relação direta com a intensidade dos sinais e a sensibilidade do método.

O estudo deste parâmetro foi realizado para os metais: a) sódio, em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ como eletrólito suporte, NaSO_4 $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $E_d = 0,1 \text{ V}$, tempo de deposição de 250 s e amplitude de 80 mVs^{-1} ; b) zinco, em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ como eletrólito suporte, ZnSO_4 $1,0 \times 10^{-3}$

mol.L⁻¹, Ed = 0,2 V , tempo de deposição de 250 s e amplitude de 80 mVs⁻¹; c) ferro, solução tampão Briton Robinson 0,5 mol.L⁻¹ pH ~1,8 como eletrólito suporte, FeSO₄ 1,0 x 10⁻³ mol.L⁻¹, Ed = -0,1 V, tempo de deposição de 250 s e amplitude de 70 mVs⁻¹ ; d) cobre, solução de H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ como eletrólito suporte, CuSO₄ 1,0 x 10⁻³ mol.L⁻¹, Ed = -0,3 V, tempo de deposição de 300 s e amplitude de 70 mVs⁻¹. Onde o processo para cada metal foi realizado através da VRA/VOQ nos intervalos de 10 a 100 Hz, letras A, B, C e D, da Figura 19.

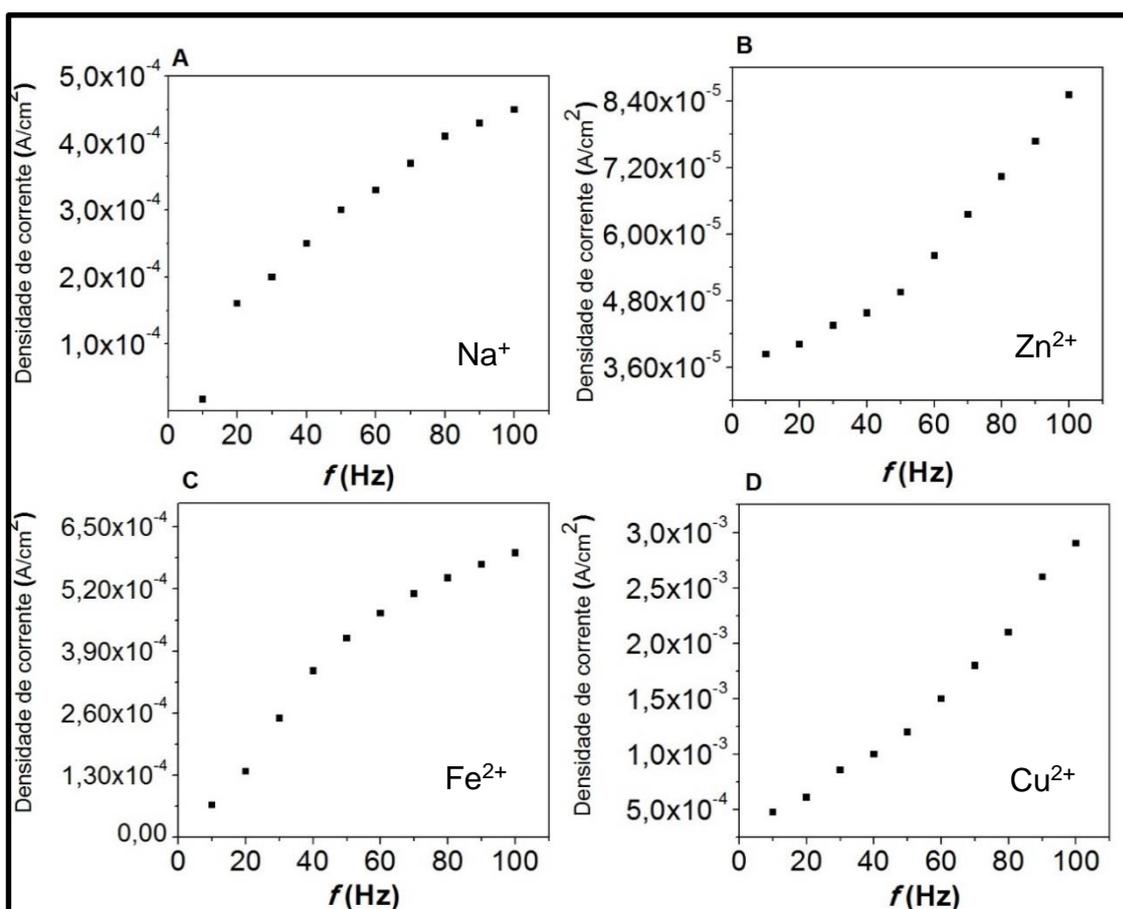


Fig. 19 Estudo da amplitude para Na⁺, Zn²⁺, Fe²⁺ e Cu²⁺ letras (A, B, C e D), na presença de H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ para Na⁺, Zn²⁺ e Cu²⁺ e tampão B.R pH ~1,8 para o Fe²⁺ em etanol P.A. Condições voltamétricas pré-estabelecidas: Com base na Fig. 3 o Potencial de eletrodeposição foi: 0,1 V para Na⁺, 0,2 V para Zn²⁺, -0,1 V para Fe²⁺ e -0,3 V para o Cu²⁺. Frequência: 50 Hz (f), tempo de eletrodeposição: 200 s para Na⁺ e Fe²⁺, 250 s para Zn²⁺ e Cu²⁺.

A leitura da corrente proveniente do íon sódio representado pela letra A apresentou aumento linear conforme ocorria o aumento da frequência, sendo adotado o valor de 80 Hz para a análise desse metal, pois após esse valor a corrente parece não corresponder.

A letra B representa o comportamento da corrente em função da aplicação da frequência para o zinco, onde é possível observar que a corrente sofre aumento linear conforme ocorre o aumento da frequência, optou-se por utilizar o valor de 80 Hz ao invés do valor máximo evitando assim possíveis perdas na sensibilidade.

Os íons ferro e cobre representados na Figura 19 pelas letras C e D respectivamente apresentaram frequência ideal em 70 Hz sem que ocorresse a perda características como (intensidade e definição) do perfil voltamétrico, todos os parâmetros otimizados podem ser observados na tabela 3.

Tabela 3: Parâmetros eletroanalíticos otimizados para os metais Na⁺, Zn²⁺, Fe²⁺ e Cu²⁺.

Metal	Ed(V)	Td(s)	A(mV)	F(Hz)
Na ⁺	0,1	250	80	80
Zn ²⁺	0,2			
Fe ²⁺	-0,1		70	70
Cu ²⁺	-0,3			

5.4 Curva Analítica

Após a otimização de todos os parâmetros VRA/VOQ para a detecção de Na⁺, Zn²⁺, Fe²⁺ e Cu²⁺ em etanol combustível foi feita construção da curva analítica para cada metal deste trabalho, Figura 20.

A curva analítica obtida para o Na⁺ através do método de adição de padrão é mostrada na Figura 20A. A célula eletroquímica onde foi realizado o procedimento continha 20 mL de solução hidroalcoólica na proporção 90:10 v/v de etanol P.A. e 20 mL de solução H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ atuando como eletrólito suporte. Alíquotas sucessivas de solução padrão de sódio foram adicionadas à célula eletroquímica, com variação na concentração do analito de 2,0 x 10⁻⁴ a 1,0 x 10⁻³ mol.L⁻¹. O coeficiente de correlação linear foi de R = 0,99137, com o valor muito próximo a 1 há uma maior probabilidade de haver uma correlação linear.

A curva analítica obtida para o Zn^{2+} através do método de adição de padrão é mostrada na Figura 20B. A célula eletroquímica onde foi realizado o procedimento continha 20 mL de solução hidroalcoólica na proporção 90:10 v/v de etanol P.A. e 20 mL de solução H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹ atuando como eletrólito suporte. Alíquotas sucessivas de solução padrão de Zn^{2+} foram adicionadas à célula eletroquímica, com variação na concentração do analito de $2,0 \times 10^{-4}$ a $1,0 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹. O coeficiente de correlação linear foi de $R = 0,98607$, com o valor muito próximo a 1 há uma maior probabilidade de haver uma correlação linear.

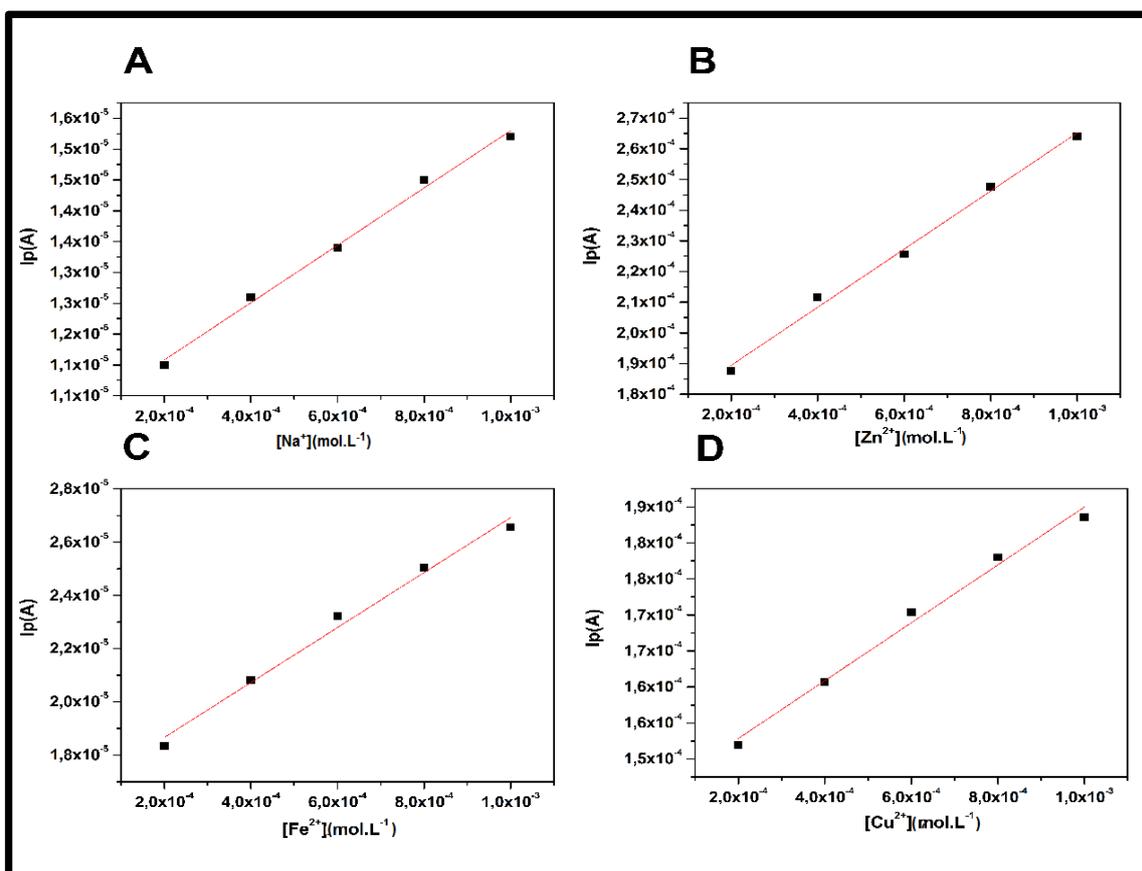


Figura 20: Curva analítica para o Na^+ , Zn^{2+} , Fe^{2+} e Cu^{2+} pelo método de adição padrão com variação de concentração de 2×10^{-4} a $1,4 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ em H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹ como eletrólito suporte para (Na^+ , Zn^{2+} e Cu^{2+}) e em tampão BR 0,5 mol.L⁻¹ pH ~1,8 para (Fe^{2+}). (Ed): 0,1 V para Na^+ , 0,2 V para Zn^{2+} , -0,1 V para Fe^{2+} e -0,3 V para o Cu^{2+} . (td): 200 s para Na^+ e Fe^{2+} , 250 s para Zn^{2+} e Cu^{2+} , (a): 80 mV para Na^+ , Zn^{2+} e Cu^{2+} , e 70 mV para o Fe^{2+} , (f): 80 Hz para Na^+ , Zn^{2+} e Cu^{2+} , e 70 Hz para o Fe^{2+} .

A Figura 20C mostra a curva analítica obtida para o Fe^{2+} através do método de adição de padrão. A célula eletroquímica onde foi realizado o procedimento continha 20 mL de solução hidroalcoólica na proporção 90:10 v/v de etanol P.A. e 20 mL de solução de tampão Briton Robinson 0,5 mol.L⁻¹

pH~1,8 atuando como eletrólito suporte. Alíquotas sucessivas de solução padrão de ferro foram adicionadas à célula eletroquímica, com variação na concentração do analito de $2,0 \times 10^{-4}$ a $1,0 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹. O coeficiente de correlação linear foi de $R = 0,99574$, com o valor muito próximo a 1 há uma maior probabilidade de haver uma correlação linear.

A Figura 20D mostra o resultado da curva analítica obtida para o Cu²⁺ através do método de adição de padrão. A célula eletroquímica onde foi realizado o procedimento continha 20 mL de solução hidroalcoólica na proporção 90:10 v/v de etanol P.A. e 20 mL de solução H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ atuando como eletrólito suporte. Alíquotas sucessivas de solução padrão de Cu foram adicionadas à célula eletroquímica, com variação na concentração do analito de $2,0 \times 10^{-4}$ a $1,0 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹. O coeficiente de correlação linear foi de $R = 0,98785$, com o valor muito próximo a 1 há uma maior probabilidade de haver uma correlação linear.

5.5 Limite de Detecção (LD)

De acordo com o Documento de Orientação sobre Validação de Métodos analíticos (DOQ-CGCRE-8-03/2010), limite de detecção é o menor valor de concentração do analito ou propriedade que pode ser detectado pelo método. O cálculo para este quesito pode ser realizado pela relação (SKOOG *et al.*,2013):

$$LD = \frac{3Sb}{B} \quad \text{Equação (3)}$$

Onde Sb é o desvio padrão e B é o valor do coeficiente angular da curva analítica. Os valores foram calculados a partir de 7 medidas das curvas que são apresentadas no item 5.4, e utilizando a equação 3.

5.6 Limite de Quantificação (LQ)

A determinação do limite de quantificação LQ seguindo os parâmetros do Documento de Orientação sobre Validação de Métodos analíticos (DOQ-

CGCRE-8-03/2010). O cálculo para este quesito pode ser realizado pela relação (SKOOG *et al.*,2013):

$$LQ = \frac{10Sb}{B} \quad \text{Equação (4)}$$

Onde Sb é o desvio padrão e B o coeficiente angular da curva analítica.

A tabela 4 relaciona os metais estudados neste trabalho com os seus respectivos LQ.

Tabela 4: Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) encontrados para a detecção dos metais ferro, sódio, cobre e zinco em etanol P.A.

Os valores foram calculados a partir de 7 medidas das curvas que são

METAL	LD(ppm)	LQ (ppm)
Na ⁺	0,1	0,19
METAL	LD(ppm)	LQ(ppm)
Fe ²⁺	0,03	0,10
Cu ²⁺	0,017	0,03
Fe ²⁺	0,03	0,10
Cu ²⁺	0,01	0,03

apresentadas no item 5.4, e utilizando a equação 4.

A resolução nº 7/2013 ANP especifica que o teor máximo para Fe²⁺ e Na⁺ em etanol EHC é de 5 e 2 mg/kg respectivamente e 0,07 mg/kg para Cu²⁺ em etanol EAC utilizando a técnica de (EAA), deste modo, os valores de limites de detecção e quantificação alcançados para esses íons neste trabalho utilizando o método alternativo de detecção conseguiu enquadrar-se às normas exigidas pela ANP em comparação à técnica de (EAA) tabela 1.

5.7 Repetitividade

A repetitividade apresenta a concordância entre os resultados em análises ou medidas consecutivas de uma metodologia em um mesmo equipamento com o mesmo operador (DOQ-CGCRE-8-03/2010). Esta etapa foi realizada com um total de 7 medidas, de uma solução composta por 20 mL de solução hidroalcoólica 90:10 v/v, 20 mL tampão Briton-Robinson 0,5 mol.L⁻¹ pH ~1,8 e 2 mL de solução padrão de ferro na concentração de 1,0 x 10⁻⁴ mol.L⁻¹ Figura 21.

Ao final do estudo chegou-se a uma média do potencial de 4,54 x 10⁻¹ E(V) e desvio padrão relativo (DPR) de 1,12 % (tabela 5), as análises mostram também pequenas variações nos potenciais, comportamento também observado para os outros metais, mesmo assim do ponto de vista analítico o procedimento apresentou uma boa repetitividade demonstrando ser viável.

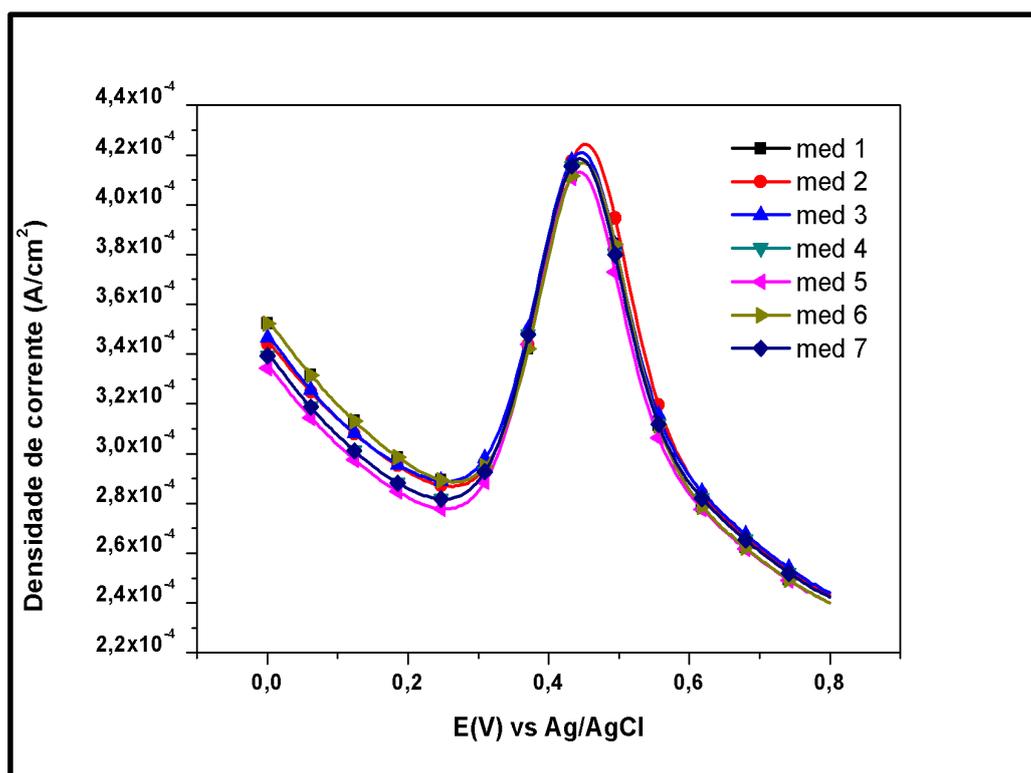


Figura 21: Repetitividade realizada em amostra de etanol P.A. contendo 1 x 10⁻⁴ mol.L⁻¹ de padrão de ferro, parâmetros VRA/VOQ: E(V): -0,1 V, t_{dep}: 200 s, a: 80 mV, f: 80 Hz.

Tabela 5. Potenciais E(V) de Fe²⁺ encontrados no estudo da repetitividade em amostra de etanol combustível.

MEDIDAS	Ip(A)
1	4,59E-04
2	4,53E-04
3	4,49E-04
4	4,45E-04
5	4,49E-04
6	4,45E-04
7	4,53E-04
VALOR MÉDIO	4,50E-04
DPR (%)	1,12

5.8 Determinação de Na⁺, Zn²⁺, Fe²⁺ e Cu²⁺ em Amostra Real de Etanol

Ao se aplicar os parâmetros VRA otimizados nas amostras de etanol cedidas pelo Laboratório de Pesquisas e Ensaio de Combustíveis – LAPEC, não foi detectado a presença dos metais Na⁺, Zn²⁺, Fe²⁺ e Cu²⁺. Contudo, para se avaliar a metodologia, as amostras foram enriquecidas com o padrão de cada metal deste trabalho, este processo também foi observado em trabalhos anteriores (ALMEIDA, 2010, ARMSTRONG, 2010 E LIMA, 2014).

A triplicata apresentou para a detecção de Na⁺ em etanol combustível (Figura 22A) um valor médio de corrente Ip de $1,81 \times 10^{-4}$ (A), o potencial E(V) encontrado está próximo de -0,53 V vs Ag/AgCl e o DPR é de 0,7 %, com valor de concentração encontrado em 1,03 ppm. A detecção de Zn²⁺ em etanol combustível realizada em triplicata (Figura 22B) apresentou um valor médio de corrente Ip de $9,6 \times 10^{-4}$, o potencial E(V) encontrado está próximo de -0,8 V vs Ag/AgCl e o DPR é de 2,6 %, e concentração encontrada de 0,35 ppm. (Nascimento S.D, et al, 2014) determinou Zn²⁺ em etanol combustível utilizando a técnica de voltametria de redissolução adsortiva e eletrodo de mercúrio com eletrodo de trabalho.

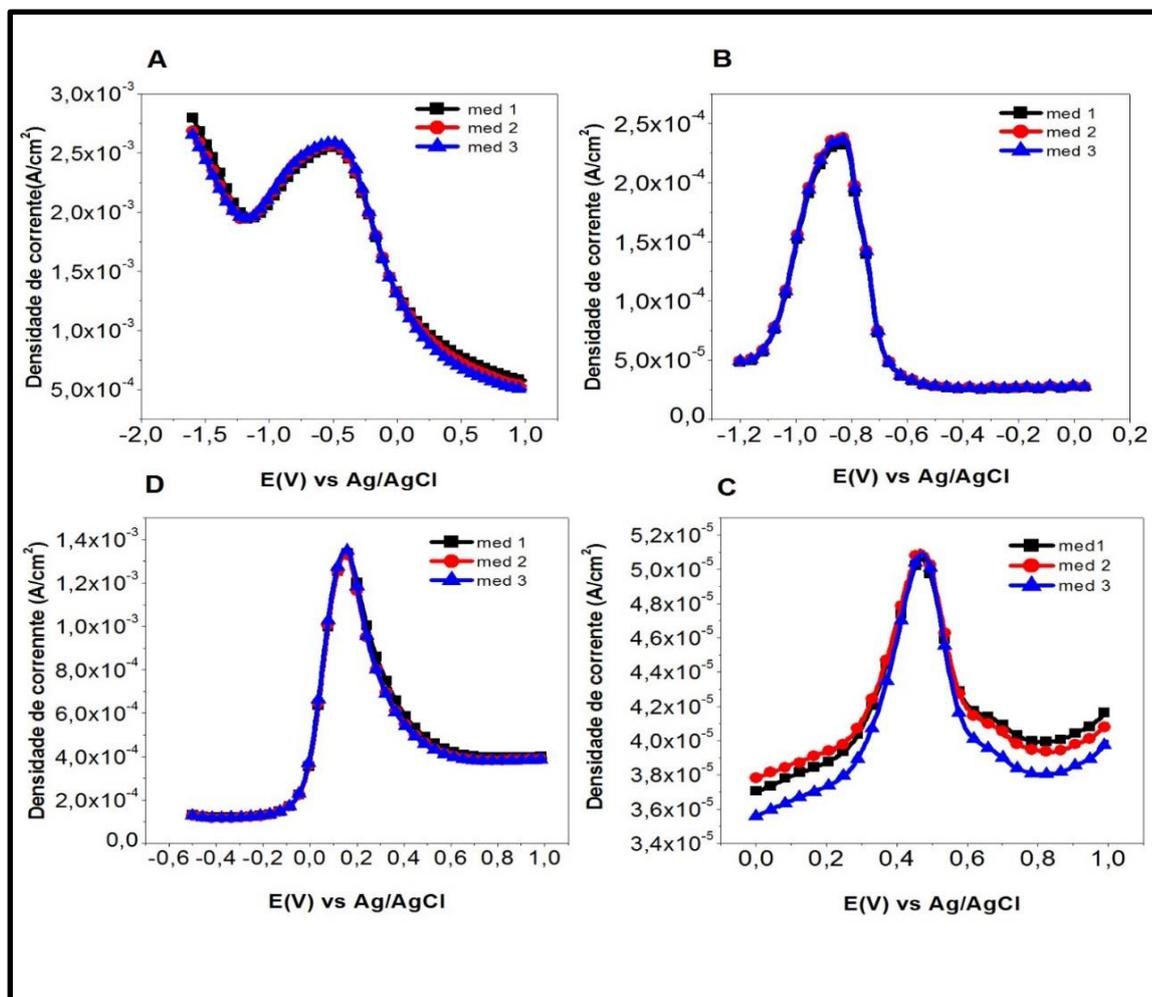


Figura 22: Detecção de Na^+ , Zn^{2+} , Fe^{2+} e Cu^{2+} em amostras de etanol em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ como eletrólito suporte para (Na^+ , Zn^{2+} e Cu^{2+}) e em tampão BR $0,5 \text{ ml.L}^{-1}$ pH $\sim 1,8$ para (Fe^{2+}) e solução hidroalcoólica 90:10 v/v. (Ed): 0,1 V para Na^+ , 0,2 V para Zn^{2+} , -0,1 V para Fe^{2+} e -0,3 V para o Cu^{2+} . (td): 200 s para Na^+ e Fe^{2+} , 250 s para Zn^{2+} e Cu^{2+} , (a): 80 mV para Na^+ , Zn^{2+} e Cu^{2+} , e 70 mV para o Fe^{2+} , (f): 80 Hz para Na^+ , Zn^{2+} e Cu^{2+} , e 70 Hz para o Fe^{2+} .

Os autores encontraram o potencial E(V) de oxidação do metal em torno de -1,10 V. Em comparação com o potencial encontrado neste trabalho para a oxidação do Zn^{2+} , há uma variação de 0,3 V. A causa dessa pequena variação pode estar relacionada à diferença entre os materiais empregados como eletrodo de trabalho.

A letra C da Figura 22 mostra o voltamograma obtido a partir da análise feita em triplicata da detecção de Fe^{2+} em etanol combustível, nota-se que apesar da medida 3 apresentar uma leve variação na corrente I_p , o pico voltamétrico está bem definido em torno de 0,44 V vs Ag/AgCl, o valor médio de I_p é de $5,01 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ com DPR de 2,22 % e a concentração encontrada de 2,3 ppm.

A letra D da figura 22 apresenta a análise em triplicata para a detecção de Cu^{2+} em etanol combustível. A partir dela, pôde-se notar um valor médio de corrente I_p em torno de $1,81 \times 10^{-4}$, também é possível observar que o potencial encontrado está em 0,02 V vs Ag/AgCl e DPR de 0,95 %, com o valor de concentração encontrado de 1,62 ppm. SAKAE, (2013) detectou íon Cu^{2+} em etanol combustível utilizando um sensor eletroquímico a base de Ni/SBA-15 aliado a VOQ, e também encontrou potencial E(V) de oxidação próximo de 0,02 V vs Ag/AgCl.

6. Conclusão

A análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) demonstrou que a superfície do eletrodo DDB não apresentou nenhuma fissura em toda a sua extensão, resguardando suas características físicas. É possível notar também a orientação cristalográfica (111) confirmando a predominância de grãos microcristalinos de diamante. Avaliando os resultados por DRX foi possível encontrar ângulos 2θ nos picos 2θ em 44° , 70° e 76° correspondentes às difrações dos raios X nos planos cristalográficos com orientação (111), (220) e (311). A análise de espectroscopia Raman apresenta as bandas em torno de 1332 cm^{-1} , 1200 cm^{-1} e 500 cm^{-1} , que relacionam-se com a presença do diamante no filme, incorporação do dopante boro e à vibração dos pares de boro na incorporados respectivamente.

Cálculos realizados a partir de dados coletados da caracterização eletroquímica mostraram que o DDB apresenta uma área eletroquímica ativa e $0,242 \text{ cm}^2$. O eletrodo também apresentou um bom desempenho em processos de redução e oxidação realizados em VC.

Os valores encontrados dos parâmetros VRA otimizados foram: (Ed): 0,1 V para Na^+ , 0,2 V para Zn^{2+} , -0,1 V para Fe^{2+} e -0,3 V para Cu^{2+} , (td): 250 s para Na^+ , Fe^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} , (a): 80 mV para Na^+ e Zn^{2+} e 70 mV para Fe^{2+} e Cu^{2+} , (f): 80 Hz para Na^+ e Zn^{2+} e 70 Hz para Fe^{2+} e Cu^{2+} .

Os limites de detecção encontrados foram: 0,10 0,20 0,03 e 0,01 ppm para Na^+ , Fe^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} respectivamente e os limites de quantificação foram: 0,19, 0,13, 0,07 e 0,03 ppm para Na^+ , Fe^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} respectivamente.

O êxito na detecção de sódio, zinco, ferro e cobre em amostras reais enriquecidas de etanol combustível, mostrou que o eletrodo DDB junto com a metodologia otimizada pode ser empregado como forma alternativa e viável na quantificação desses íons nessa matriz através da VRA/VOQ. A aplicação dos parâmetros eletroanalíticos otimizados na detecção dos metais mencionados neste trabalho em amostras de combustível conseguiu alcançar resultados exigidos pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível.

7. Referências

ALMEIDA, E. S., MONTEIRO, M. A. N. A., MONTES, R. H. O., MOSQUETA, R., COELHO, N. M.M., RICHTER, E. M., MUNOZ, R. A. A., Direct Determination of Copper in Biodiesel Using Stripping Analysis, *Electroanalysis* 2010.

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* 837 2014.

ANDRADE L.S. Degradação eletroquímica do antibiótico sulfametoxazol sobre o eletrodo de diamante dopado com boro, 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), 2011.

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis. Resolução nº. 7, de 21 de Fevereiro de 2013. Brasília: Diário Oficial da União, 21 de Fevereiro de 2013.

ARANTES M.T., SARDINHA A., BALDAN R.M., CRISTOVAN H.F., FERREIRA G.N. Lead detection using micro/nanocrystalline boron-doped diamond by square-wave anodic stripping voltammetry. *Atlanta* 128, 2014.

ARMSTRONG, K. C., TATUM, C. E., DANSBY-SPARKS, R. N., CHAMBERS, J. Q., & XUE, Z.-L. (2010). Individual and simultaneous determination of lead, cadmium, and zinc by anodic stripping voltammetry at a bismuth bulk electrode. *Talanta*, 82 (2), 675–80. doi:10.1016/j.talanta.2010.

ASHRAFI A. M., VYTRAS K. New procedures for voltammetric determination of copper (II) using antimony film-coated carbon paste electrodes. *Electrochimica Acta* 73 2012.

ASHRAFI A. M., VUTRAS K. Stripping Voltammetric Determination of Mercury (II) Atantimony-Coated Carbon paste Electrode, Talanta 85 2011.

BARROS R. C. M., RIBEIRO M. C., AN-SUMODJO P.T., JULIÃO M. S. S., E SERRANO S. H. P. Filmes de diamante cvd dopado com boro. parte I . histórico, produção e caracterização. Quim. Nova, vol. 28, nº. 2, 317-325, 2005.

BALAT M., BALAT H., Recent trends in global production and utilization of bio-ethanol fuel. Applied Energy 86 2009.

BATISTA E. C., OLIVEIRA R. T. S. Degradação eletroquímica da vinhaça usando eletrodo de diamante dopado com boro, Quim. Nova, Vol. 34, No. 9, 1517-1520, 2011.

BERGAMINI, M. F.; VITAL, S. I.; SANTOS, A. L.; STRADIOTTO, N. R. Determinação de chumbo em álcool combustível por voltametria de redissolução anódica utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado com resina de troca iônica Amberlite IR 120. Eclética Química,v. 31, n. 2, 2006.

BECKER E., RAMPAZZO T. R., DESSUY B.M., VALE R.G.M. , DA SILVA M.M. ,WELZ B. ,KATSKOV A.D. Direct determination of arsenic in petroleum derivatives by graphite furnace atomic absorption spectrometry: A comparison between filter and platform atomizers. Spectrochimica Acta Part B 66 2011.

BORGIO D. S, JOVANOVSKI V., HOCEVAR S.B. Antimony film electrode for stripping voltammetric measurement of Hg (II) in the presence of Cu (II). Electrochimica Acta 88 2013.

BORSARI V., ASSUNÇÃO J.V. As emissões de gases de efeito estufa por veículos automotores leves. Revista de Gestão Integrada em Saúde do Trabalho e Meio Ambiente. SENAC. sp 2010.

CAETANO L.G., TAKEUCHI R.M, SANTOS A.L, DE OLIVEIRA M.F, STRADIOTTO N.R. Voltammetric determination of ethyl acetate in ethanol fuel using a Fe³⁺/Nafion-coated glassy carbon electrode. Fuel 106 2013.

CARDOSO W.S. New Pb²⁺ Carbon Paste electrode based on Organically Modified Silicate and its Square Wave Anodic Stripping Voltammetric Response for Pretreated Gasoline Samples, J. Braz. Chem. Soc., Vol. 21, No. 9, 1733-1738, 2010.

COELHO, N. M. M., ALMEIDA, I. L. S., Direct Determination of Inorganic Mercury in Ethanol Fuel by Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry, Energy Fuels 2012.

CHAIYO S., CHAILAPAKUL O., SIANGPROH W. Highly sensitive determination of mercury using copper enhancer by diamond electrode coupled with sequential injection–anodic stripping voltammetry. Analytica Chimica Acta 852 2014.

CUNHA A.S.F., SOUSA A.R., HARDING P.D., CADORE S., ALMEIDA F. L., ARAÚJO C.U.M. Automatic microemulsion preparation for metals determination in fuel samples using a flow-batch analyzer and graphite furnace atomic absorption spectrometry. Analytica Chimica Acta 727 2012.

DOQ-CGCRE-008. Orientação Sobre Validação De Métodos Analíticos. Revisão 03 – FEV. 2010.

DO CARMO N. S., DAMÁSIO Q.F., ALVES N. V., MARQUES L. T., COELHO M.M. N. Direct determination of copper in gasoline by flame atomic absorption spectrometry after sorption and preconcentration on Moringa oleifera husks. Microchemical Journal 110 2013.

DANCSAK E.S., SILVA G.S., NÓBREGA A.J., JONES T.B., DONATI L.G. Direct determination of sodium, potassium, chromium and vanadium in biodiesel fuel by tungsten coil atomic emission spectrometry. Analytica Chimica Acta 806 2014.

EINAGA Y. Electrochemical Application of Diamond Electrodes. Comprehensive Hard Materials 3 2014.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGETICA – EPE, Balanço Energético Nacional 2011: Ano base 2010. Rj EPE 2011.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGETICA – EPE :Análise de Conjuntura de Biocombustíveis, Empresa de Pesquisa Energética-EPA, 2013.

FERREIRA, LIDIANE MARTINS MOURA - Desenvolvimento de metodologia eletroanalítica para determinação de Cu, Fe e Zn em água empregando eletrodo de diamante dopado com boro. Dissertação, 2013.

FERREIRA Q.F. - Desenvolvimento de um ensaio para determinação direta de ferro em gasolina usando o eletrodo de diamante em interface gasolina/eletrólito. 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2012.

FIERRO S., WATANABE T., AKAI K., EINAGA Y. Highly sensitive detection of Cr⁶⁺ on boron doped diamond electrodes. *Electrochimica Acta* 82, 2012.

FRENA M.S, CAMPESTRINI I., DE BRAGA C. O, SPINELLI A. In situ bismuth-film electrode for square-wave anodic stripping voltammetric determination of tin in biodiesel. *Electrochimica Acta* 56 (2011).

GIBBON-WALSH, K., SALAÜN, P., UROIC, M. K., FELDMANN, J., MCARTHUR, J. M., VAN DER BERG, C. M. G., Voltametric determination of arsenic in high iron and manganese ground waters, *Talanta* 2011.

GIBBON-WALSH, K., SALAÜN, P., VAN DEN BERG, C. M. G., Determination of manganese and zinc in coastal Waters by anodic stripping voltammetry with a vibrating gold microwire electrode, *Environ. Chem* 2011.

GOLDEMBERG, J.; GUARDABASSI, P. The potential for first-generation ethanol production from sugarcane. *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*, New York, v. 4, 17-24, 2010.

GUO Z., LI S., LIU X.M., GAO Y.P., ZHANG W.W., XIANG-PING DING X.P. Mesoporous carbon-polyaniline electrode: Characterization and application to determination of copper and lead by anodic stripping voltammetry. *Materials Chemistry and Physics* 128, 2011.

Haidar, M., Dirany, A., Sirés, I., & et.al. (2013). Electrochemical degradation of the antibiotic sulfachloropyridazine by hydroxyl radicals generated at a BDD anode. *Chemosphere*, 91(9), 1304–9. doi:10.1016/j.chemosphere, 2013.

Hippauf F., Susanne Dörfler S., Zedlitz R., Vater A., Stefan Kaskel S. Continuous electrooxidation of sulfuric acid on boron-doped Diamond electrodes. *Electrochimica Acta* 147, 2014.

Honório G.G., Azevedo C.G., Matos C.A.M., Oliveira L.A.M., Matos C.R. Use of boron-doped diamond electrode pre-treated cathodically for the determination of trace metals in honey by differential pulse voltammetry. *Food Control* Volume 36, 2014.

Klaassen, C. D. (ed). *Casarett e Doull's Toxicology: The basic science of poisons*. Texas: McGraw Hill Medical, 2008.

Knight, D. S.; White, W. B. Characterization of diamond films by Raman spectroscopy. *Journal of Materials Research*, v. 4(2), p. 385-393, 1989. DOI: <http://dx.doi.org/10.1557/JMR.1989.0385>

Levent A., Yardim Y., Sentürk Z. Electrochemical performance of boron-doped diamond electrode insurfactant-containing media for amroxol determination. *Sensors and Actuators B* 203, 2014.

Lima F.F, Tormin F.T, Richter E.M, Munoz R.A.A. Stripping voltammetric determination of manganese in bioethanol. *Microchemical Journal* 116, 2014.

LI B. L., WU Z. L., XIONG C. H., LUO H. Q., LI N. B. Anodic stripping voltammetric measurement of trace cadmium at tin-coated carbon paste electrode, *Talanta* 88, 2012.

LOCATELLI C., Simultaneous determination of osmium, ruthenium, copper and lead by electrocatalytic voltammetry Application to superficial Waters. *Microchemical Journal* 102, 2011.

MAYNAR T., M.C., FERREIRA R. Q.E SUFFREDINIH. B., Eletrodos de diamante como ferramentas de detecção em interfaces água/óleo, 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química SBQ, 2011.

MAGARELLI G., SILVA J. G., FILHO S. A. I., LOPES I. S. D., SOUZA J.R. , HOFFMANN L.V.E CASTRO C.S.P., Development and validation of a voltammetric method for determination of total phenolic acids in cotton cultivars, *Microchemical Journal* 109, 2013.

MARTON M., VOJS M., KOTLÁR M., MICHNIAK P., VANĀCO L., VESEL'Y M., REDHAMMER R. Deposition of boron doped diamond and carbon nanomaterials on graphite foam electrodes. *Applied Surface Science* 312, 2014.

MARTINIANO, L.C., ABRANTES, V.R., NETO, S.Y., MARQUES, E. P., FONSECA, T. C. O., PAIM, L. L., SOUZA, A. G., STRADIOTTO, N. R., AUCELIO, R. Q., CAVALCANTE, G. H. R., MARQUES, A. L. B., Direct simultaneous determination of Pb (II) and Cu (II) in biodiesel by anodic stripping voltammetry at a mercury-film electrode using microemulsions, *Fuel*, 2013.

MATSUSHIMA J.T., SANTOS L. C. D., COUTO A. B., BALDAN M. R. E FERREIRA N. G. Influência do eletrólito na eletrodeposição de nanopartículas de Cu sobre eletrodo de diamante dopado com boro *Quim. Nova*, Vol. 35, No. 1, 11-16, 2012.

MEDEIROS R. A., CARVALHO A. E., FILHO R. C. R., FILHO E O. F., Determinação voltamétrica de ciclamato de sódio em produtos dietéticos empregando um eletrodo de diamante dopado com boro, *Quim. Nova*, Vol. 31, No. 6, 1405-1409, 2008.

MIGLIORINI F.L., ALEGRE M.D., BALDAN M.R., LANZA M.R.V., FERREIRA N.G. Doped diamond electrodes on titanium substrates with controlled sp^2/sp^3 hybridization at different boron levels. *Thin Solid Films*, 2014.

MIRCESKI, V., SEBEZ, B., JANCOVSKA, M., OGOREVC, B., HOCEVAR, S. B., Mechanisms and kinetics of electrode processes at bismuth and antimony film and bare glassy carbon surfaces under square-wave anodic stripping voltammetry conditions, *Electrochimical Acta*, 2013.

MOHADESI A., SALMANIPOUR A., MOHAMMADI S. Z., POURHATAMIB A., AND TAHERCM. A., Stripping voltammetric determination of copper (II) on an over oxidized polypyrrole functionalized with nitroso-r *J.Braz. Chem. Soc.*, Vol. 19, No. 5, 956-962, 2008.

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* 137, 2014..

NEODO S., NIE M., WHARTON J.A., STOKES K.R. Nickel-ion detection on a boron-doped diamond electrode in acidic media. *Electrochimica Acta* 88, 2013.

NDLOV U, T., AROTIBA, O. A., SAMPATH, S., KRAUSE, R. W., & MAMBA, B. B. (2012). Electroanalysis of copper as a heavy metal pollutant in water using cobalt oxide modified exfoliated graphite electrode. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 127–131, 2012.

NOGUEIRA M. A., MONTEIRO A., R. MUÑOZ A. A. Método voltamétrico para determinação de cobre em biodiesel após extração em banho ultrassom. *Horizonte científico*, 5, 1, 2011.

OHASHI T., ZHANG J., TAKASU T., SUGIMOTO W. Steam activation of boron doped diamond electrodes. *Electrochimica Acta* 56 (2011) 5599–5604.

PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G. K.; RITTA, A. G. S. L.; AUCÉLIO, R. Q. Voltamétrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. *Rev. Virtual Quim.* 5(4), 516-537, 2013.

PALMA-GOYES, R. E., GUZMÁN-DUQUE, F. L., PEÑUELA, G., & Et.al. (2010). Electrochemical degradation of crystal violet with BDD electrodes: effect of electrochemical parameters and identification of organic by-products. *Chemosphere*, 81(1), 26–32, 2010.

PINHEIRO S.N.T., Especificação de cobre e zinco em fluidos biológicos por voltametria de redissolução com eletrodo de filme de bismuto, Dissertação de Mestrado, Universidade Fernando Pessoa, Porto, 2011.

PLESKOV, Y.V.; EVSTEFEEVA, Y.E.; KROTOVA, M.D.; LIM, P.Y.; SHIH, H.C.; VARNIN, V.P.; TEREMETSKAYA, I.G.; VLASOV, I.I.; RALCHENKO, V.G. Synthetic diamonds electrodes: The effect of surface microroughness on the electrochemical properties of CVD diamond thin films on titanium. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 35, n. 9, p. 857-864, 2005.

QUADROS P.C.D., RAU M., IDREES M., CHAVES S.E., CURTIUS J.A., BORGES L.G.D. A simple and fast procedure for the determination of Al, Cu, Fe and Mn in biodiesel using high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta* 66, 2011.

RIBEIRO M.L.N. A questão política das mudanças climáticas. *Revista Brasileira de Ciência e Sociedade*, 2, 1, 211-225, 2011.

ROTKO K.T, BĘCZKOWSKA I., KOSIOR M.W., SOWA I. Simultaneous voltammetric determination of paracetamol and ascorbic acid using a boron-doped Diamond electrode modified with Nafion and lead films. *Talanta* 129, 2014.

SANTOS,T.A.D , BARRETO,L.M., RITTA, A.G.S.L.,MENESES,W.S., NUNES R.S.; SEMAAN,F.S, Cost-effective Composite Electrode for the Fast Voltammetric Screening and Determination of Riboflavin (B2) and Pyridoxine (B6) in Pharmaceuticals, Rev. Virtual Quim., 2013

SANTOS, A. L., TAKEUCHI, R. M., MUNOZ, R. A. A., ANGNES, L., STRADIOTTO, N. R., Electrochemical Determination of Inorganic Contaminants in Automotive Fuels, Electroanalysis 2012.

SANTOS M.A., LUNA S., QUINTELLA C.M. Prospecção tecnológica sobre o cenário brasileiro no que tange o petróleo e seus derivados com a substituição pelos biocombustíveis. Cadernos de Prospecção - ISSN 1983-1358. Salvador, BA/BR, vol.6, n.3, p.337-346, 2013.

SILVA, JOSIEL JOSÉ DA, Determinação simultânea de ferro e cobre em etanol combustível utilizando eletrodo de nanotubos de carbono modificados. Dissertação Mestrado, Universidade Estadual Paulista – USP, 2013.

SHRIVASTAVA A., SHARMA J., SONI V., Various electroanalytical methods for the determination of uranium in different matrices. Bulletin of Faculty of Pharmacy, Cairo University 2013.

SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., WEST, D. M., & CROUCH, S. R. Fundamentos de Química Analítica. (C. Learning, Ed.9) (Tradução. pp. 629–699). São Paulo, 2013.

SVORCA L., KALCHERB K., Flow-injection amperometric determination of yohimbine alkaloid in dietary supplements using a boron-doped diamond electrode. Sensors and Actuators B 205, 2014.

SUN, J., LIN, H., HUANG, W., & et.al. (2012). Boron doped diamond electrodes based on porous Ti substrates. Materials Letters, 83, 112–114, 2012.

TORMIN T.F., NARCISO L.C.D., RICHTER E.M., MUNOZ R. A. A. Batch-injection stripping voltammetry of metals in fuel bioethanol. *Fuel* 117 (2014) 952–956.

TRINDADE J. M., MARTINIANO L.C., GONÇALVES V.R.A., SOUZA A. G., MARQUES A. L. B., BAUGIS G. L., FONSECA T. C. O. , SONG C., ZHANG J., EDMAR P. MARQUES E.P. Anodic stripping voltammetry coupled with design of experiments for simultaneous determination of Zn^{+2} , Cu^{+2} , Pb^{+2} , and Cd^{+2} in gasoline. *Fuel* 91, 2012 .

TROUILLON R., EINAGA Y., GIJS A.M.M. Cathodic pretreatment improves the resistance of boron-doped diamond electrodes to dopamine fouling. *Electrochemistry Communications* 47, 2014.