



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS – UFAM  
PRÓ – REITORIA DE PESQUISA E PÓS - GRADUAÇÃO  
INSTITUTO DE CIENCIAS EXATAS – ICE  
PROGRAMA DE PÓS - GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – PPGQ**

**DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE METAIS EM MEIO  
AQUOSO E ETANÓLICO, EMPREGANDO ELETRODOS DE  
DIAMANTE DOPADO COM BORO.**

**ROBSON DANTAS FERREIRA  
DOUTORANDO**

**MANAUS / AM**

**11 / 2021**

**ROBSON DANTAS FERREIRA**

**DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE METAIS EM MEIO  
AQUOSO E ETANÓLICO, EMPREGANDO ELETRODOS DE  
DIAMANTE DOPADO COM BORO.**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas exigida para o título de Doutor em Química, com ênfase na linha de pesquisa Química de Materiais e Interfaces.

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> NEILA DE ALMEIDA BRAGA  
ORIENTADORA**

**MANAUS / AM**

**11 / 2021**

### Ficha Catalográfica

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

F383d Ferreira, Robson Dantas  
Determinação voltamétrica de metais em meio aquoso e etanólico, empregando eletrodos de diamante dopado com boro /Robson Dantas Ferreira . 2021  
98 f.: il. color; 31 cm.

Orientadora: Neila de Almeida Braga  
Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Amazonas.

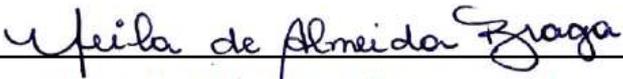
1. Voltametria. 2. Detecção. 3. Eletrodo. 4. Metais. I. Braga, Neila de Almeida. II. Universidade Federal do Amazonas III.  
Títul

Determinação voltamétrica de metais em meio aquoso e etanólico, empregando eletrodos de diamante dopado com boro

## **ROBSON DANTAS FERREIRA**

Tese de Doutorado 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 Doutor em Química.

Aprovada em 26 de março de 2021.

  
NEILA DE ALMEIDA BRAGA (DQ/UFAM)

Presidente/Orientadora



EMERSON DA COSTA RIOS (DQ/UFAM)

Membro Interno

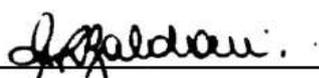


RENATO HENRIQUES DE SOUZA (DQ/UFAM)

Membro Interno

  
JOSÉ PIO IÚDICE DE SOUZA (FQ/UFPA)

Membro Externo

  
MAURÍCIO RIBEIRO BALDAN (LAS/INPE)

Membro Externo

Universidade Federal do Amazonas  
Manaus, 26 de março de 2021.

## DEDICATÓRIA

*Dedico esta Tese primeiramente a Deus, por nortear minha vida.  
Aos meus pais e irmãos, pelo exemplo incentivo e amor dedicados,  
em especial a minha mãe Rosames, que está no céu me guiando  
todos os dias. À minha esposa Flávia Argemiro, pelos momentos de  
amor, apoio e companheirismo.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a minha Orientadora Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Neila de Almeida Braga, pela orientação, dedicação e amizade que foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço à minha família, esposa, enteado e amigos, pelo carinho e incentivo nos momentos mais difíceis.

Agradeço ao Grupo de Pesquisa do Laboratório de Pesquisa em Química Inorgânica da UFAM, por todo suporte prestado durante a realização deste trabalho.

Agradeço ao Programa de Pós – Graduação em Química da UFAM por oferecer esta oportunidade de curso, fundamental para qualquer pesquisador.

Agradeço as agências de fomento, CAPES, FAPPEAM e CNPQ pelo auxílio prestado durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

## RESUMO

A presença de metais potencialmente tóxicos em corpos aquáticos e em biocombustíveis vêm aumentando consideravelmente durante os últimos anos, sendo relatado na literatura diversos aspectos prejudiciais pela presença dos mesmos nessas matrizes. A detecção destes contaminantes com seletividade adequada, sensibilidade e reprodutibilidade é essencial para que sejam impostas metodologias confiáveis na determinação desses íons metálicos. As voltametrias de redissoluções são técnicas eletroquímicas importantes na análise de metais traço. Este trabalho buscou realizar um estudo completo acerca da Técnica Voltametria de Redissolução Anódica (ASV) na determinação de metais em meio aquoso e etanólico, utilizando o eletrodo de Diamante Dopado com Boro (DDB) como eletrodo de trabalho. Dessa forma, foi realizado um estudo da otimização dos parâmetros da Técnica ASV acoplada a voltametria de onda quadrada (SWASV): Tempo de Acumulação (*Tacc*), Potencial de Acumulação (*Eacc*), Frequência (*f*) e amplitude (*a*), empregando eletrodos DDB com nível de dopagem de 5000 e 8000 ppm na determinação das espécies  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  em meio aquoso e etanólico. Após a otimização dos parâmetros, foi realizado pela primeira vez a determinação simultânea destas espécies metálicas com a utilização do eletrodo DDB em meio aquoso e etanólico. Foram elaboradas curvas analíticas para estimar os limites de detecção e quantificação, chegando a valores de limite de detecção (LD) inferiores a 2  $\mu\text{g/L}$  para todas as espécies em estudo. A metodologia otimizada foi aplicada em amostras reais de etanol combustível e valores ótimos de recuperação foram encontrados. Através destes resultados é possível inferir que o eletrodo DDB pode ser empregado para determinação destas espécies metálicas em meio aquoso e etanólico.

Palavras – chave: Voltametria, DDB, detecção, metais.

## ABSTRACT

The presence of toxic potentially metals in aquatic bodies and biofuels has been increasing considerably in recent years, and several harmful aspects have been reported in the literature due to their presence in these matrices. The detection of these contaminants with adequate selectivity, sensitivity and reproducibility is essential for reliable methodologies in the determination of these metal ions. Stripping Voltammetry are important electrochemical techniques in trace metal analysis. This work sought to carry out a complete study about the Anodic Stripping Voltammetry (ASV) Technique, in the determination of metals in aqueous and ethanoic environments, using the BDD electrode as the working electrode. In this way, a study of the optimization of the parameters of the ASV technique coupled to square wave voltammetry (SWASV) was performed: Accumulation Time ( $T_{acc}$ ), Accumulation Potential ( $E_{acc}$ ), Frequency ( $f$ ) and amplitude ( $a$ ), using BDD electrodes with level of 5000 and 8000 ppm doping in the determination of the  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  species in aqueous and ethanoic environments. After parameter optimization, the simultaneous determination of these metallic species was performed for the first time using the DDB electrode in aqueous and ethanolic media. Analytical curves were developed to estimate detection and quantification limits, reaching detection limit values (LD) of less than  $2 \mu g / L$  for all species under study. The optimized methodology was applied to real fuel ethanol samples and optimal recovery values were found. Through these results it is possible to infer that the BDD electrode can be used for the determination of these metal species in aqueous and ethanoic environments.

Keywords: Voltammetry, BDD, detection, metals.

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

**DDB** – Eletrodo de Diamante Dopado com Boro  
**CV**- Cyclic Voltammetry  
**SW** – Square Wave  
**T<sub>acc</sub>** – Tempo de acumulação  
**E<sub>cc</sub>** – Potencial de acumulação  
**f** – Frequência  
**a** – Amplitude  
**ASV** – Anodic Stripping Voltammetry  
**SWASV** – Square Wave Anodic Stripping Voltammetry  
**LD** – Limite de Detecção  
**LQ** – Limite de Quantificação  
**E<sub>pa</sub>** – Potencial de Pico Anódico  
**E<sub>pc</sub>** – Potencial de Pico Catódico  
**I<sub>pa</sub>** – Corrente de Pico Anódica  
**I<sub>pc</sub>** – Corrente de Pico Catódica  
**CVD** – Chemical Vapour Deposition  
**MEV** – Microscopia Eletrônica de Varredura  
**DRX** – Difratoograma de Raios X  
**ICP-OES** - Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry  
**ICP-MS** - Inductively coupled plasma mass spectrometry  
**INAA** - Instrumental Neutron Activation Analysis  
**AAS** - Atomic Absorption Spectroscopy  
**HGAAS** - Hydride generation atomic absorption Spectroscopy  
**GFAAS** - Graphite furnace atomic absorption spectroscopy  
**SPA-MLR** - Successive Projections Algorithm - Multiple Linear Regression  
**BIA** - Batch- Injection Analysis  
**SPGEs** - Screen-printed gold electrodes  
**DRX** - Difração de raios X  
**FWHM** – Full width at half maximum  
**3DCB-PLA** - 3D printing using carbon black/polylactic acid  
**MF-GCE** - Mercury film on glassy carbon electrode  
**GE** - Golden electrode  
**HMDE** - Hanging mercury drop electrode  
**MC-SPE** - Modified screen-printed electrodes  
**GME** - Golden microelectrode  
**NCN-CGE** - Glassy carbon electrode - Nafion/Carbon-nanotubes  
**LSASV** - Linear-sweep anodic stripping voltammetry  
**DPASV** - Differential pulse anodic-stripping voltammetry  
**BIA-ASV** - Batch injection analysis-anodic stripping voltammetry  
**MLR-AdSV** - Multiple linear regression – adsorptive stripping voltammetry.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 01:** Forma de onda de potencial triangular empregada em voltametria cíclica.  $E_{\max}$  e  $E_{\min}$  são os potenciais de inversão.  $t_{\lambda}$  é o tempo de inversão.  $E_i$  é o potencial inicial. Adaptado de (FORSTER et al., 2018)..... 23
- Figura 02:** Voltamograma cíclico para uma reação redox reversível de um elétron.  $E_{pa}$ : Potencial de Pico Anódico,  $E_{pc}$ : Potencial de Pico Catódico. Adaptado de (FORSTER; WALSH; ADAMSON,2018) ..... 24
- Figura 03:** (a) Forma de onda potencial em voltametria cíclica. A inserção mostra a duração do passo potencial e o incremento de varredura do potencial da escada ( $\Delta E$ ); (b) a modulação potencial em voltametria de onda quadrada; (c) ciclo potencial único em voltametria de onda quadrada; (d) Voltamograma típico de onda quadrada. Adaptado de (MIRCESKI; SKRZYPEK; STOJANOV,2018) ..... 25
- Figura 04:** Etapas na medição da ASV de um íon metálico. O procedimento envolve o processo de acumulação em potencial constante e a oxidação do metal acumulado no eletrodo. Adaptado de (ABOLLINO; GIACOMINO; MALANDRINO, 2018) ..... 28
- Figura 05:** Desenho esquemático sobre a utilização do eletrodo DDB em um suporte para análises eletroquímicas..... 36
- Figura 06:** Desenho esquemático sobre o aparato utilizado nos ensaios eletroquímicos: célula eletroquímica convencional de três eletrodos conectada a um Potenciostato/ Galvanostato e a um microcomputador..... 38
- Figura 07:** Imagem obtida por MEV da superfície do filme de diamante crescido sobre substrato de silício com nível de dopagem de (A) 5000 e (B) 8000 ppm..... 42
- Figura 08:** Espectro Raman de filme DDB crescido em substrato de silício com nível de dopagem de (A) 5000 ppm e (B) 8000 ppm..... 43
- Figura 09:** Espectro de raios X do filme DDB com nível de dopagem de 5000 ppm (A) e 8000 ppm (B)..... 44
- Figura 10:** Voltamograma cíclico para o DDB (A) 5000 ppm e (B) 8000 ppm em  $H_2SO_4$   $0.5 \text{ mol. L}^{-1}$ , com velocidade de varredura de  $30 \text{ mV}$ ..... 44
- Figura 11:** Voltamogramas cíclicos  $K_3Fe(CN)_6$   $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  em  $H_2SO_4$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  em diferentes velocidades de varredura para os eletrodos de (A) 5000 ppm e (B) 8000 ppm..... 45

**Figura 12:** Relação entre  $\Delta EP$  e velocidade de varredura dos eletrodos obtidos em solução  $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 / \text{H}_2\text{SO}_4 0.5 \text{ M}$ . (A) 5000 ppm e (B) 8000 ppm..... 46

**Figura 13:** Relação entre corrente de pico anódica e raiz quadrada da velocidade de varredura dos eletrodos obtidos em solução  $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ..... 47

**Figura 14:** Voltamogramas SWASV do pico de oxidação das espécies  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  na superfície do eletrodo DDB com nível de dopagem de 5000 e 8000 ppm, para diferentes eletrólitos suportes: (1)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , (2)  $\text{HCl}$  (3) Tampão Britton-Robinson, (4)  $\text{KCl}$ , (5) Tampão Acetato e (6) Tampão Fosfato. Condições experimentais:  $T_{\text{acc}}=60\text{s}$ ,  $f=10\text{Hz}$ ,  $a=100\text{mV}$  e  $\Delta E_s=1\text{mV}$ ..... 49

**Figura 15:** Voltamogramas SWASV do pico de oxidação das espécies  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  na superfície do eletrodo DDB com nível de dopagem de 5000 e 8000 ppm, para diferentes valores de potencial de acumulação. Condições experimentais:  $T_{\text{acc}}=60\text{s}$ ,  $f=10\text{Hz}$ ,  $a=100\text{mV}$  e  $\Delta E_s=1\text{mV}$ ..... 52

**Figura 16:** Voltamogramas SWASV do pico de oxidação das espécies  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  na superfície do eletrodo DDB com nível de dopagem de 5000 e 8000 ppm, para diferentes valores de tempo de acumulação. Condições experimentais:  $f=10\text{Hz}$ ,  $a=100\text{mV}$  e  $\Delta E_s=1\text{mV}$ ..... 55

**Figura 17:** Voltamogramas SWASV do pico de oxidação das espécies  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  na superfície do eletrodo DDB com nível de dopagem de 5000 e 8000 ppm, para diferentes valores de tempo frequência. Condições experimentais:  $a=100\text{mV}$  e  $\Delta E_s=1\text{mV}$ ..... 57

**Figura 18:** Voltamogramas SWASV do pico de oxidação das espécies  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  na superfície do eletrodo DDB com nível de dopagem de 5000 e 8000 ppm, para diferentes valores de amplitude..... 59

**Figura 19:** Curvas analíticas das espécies  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  na superfície do eletrodo DDB com nível de dopagem de 5000 e 8000 ppm, com condições experimentais otimizadas da Técnica SWASV (Tabela 01)..... 62

**Figura 20:** Voltamogramas SWASV das curvas analíticas da determinação simultânea das espécies  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  em meio aquoso. Condições experimentais ver na Tabela 02..... 63

**Figura 21:** Voltamogramas SWASV do pico de oxidação das espécies  $\text{Fe}^{3+}$  (Figura 21a),  $\text{Cu}^{2+}$  (Figura 21b),  $\text{Zn}^{2+}$  (Figura 21c),  $\text{Pb}^{2+}$  (Figura 21d) e  $\text{Cd}^{2+}$  (Figura 21e)  $250 \mu\text{g. L}^{-1}$  para diferentes eletrólitos suportes. Gráfico com todos os valores para todas as espécies em estudo (Figura 21f) ..... 65

<b>Figura 22:</b> Voltamogramas SWASV do pico de oxidação das espécies Fe <sup>3+</sup> (Figura 22a), Cu <sup>2+</sup> (Figura 22b), Zn <sup>2+</sup> (Figura 22c), Pb <sup>2+</sup> (Figura 22d) e Cd <sup>2+</sup> (Figura 22e) 250 µg. L <sup>-1</sup> para o estudo da proporção etanol / água. Gráfico com todos os valores para todos as espécies em estudo (Figura 22f) .....	67
<b>Figura 23:</b> Voltamogramas SWASV do pico de oxidação das espécies Fe <sup>3+</sup> (Figura 23a), Cu <sup>2+</sup> (Figura 23b), Zn <sup>2+</sup> (Figura 23c), Pb <sup>2+</sup> (Figura 23d) e Cd <sup>2+</sup> (Figura 23e) para o estudo potencial de acumulação. Gráfico com todos os valores para todos as espécies em estudo (Figura 23f) .....	68
<b>Figura 24:</b> Voltamogramas SWASV do pico de oxidação das espécies Fe <sup>3+</sup> (Figura 24a), Cu <sup>2+</sup> (Figura 24b), Zn <sup>2+</sup> (Figura 24c), Pb <sup>2+</sup> (Figura 24d) e Cd <sup>2+</sup> (Figura 24e) para o estudo do tempo de acumulação. Gráfico com todos os valores para todos as espécies em estudo (Figura 24f) .....	70
<b>Figura 25:</b> Voltamogramas SWASV do pico de oxidação das espécies Fe <sup>3+</sup> (Figura 25a), Cu <sup>2+</sup> (Figura 25b), Zn <sup>2+</sup> (Figura 25c), Pb <sup>2+</sup> (Figura 25d) e Cd <sup>2+</sup> (Figura 25e) para o estudo da frequência. Gráfico com todos os valores para todos as espécies em estudo (Figura 25f) .....	71
<b>Figura 26:</b> Voltamogramas SWASV do pico de oxidação das espécies Fe <sup>3+</sup> (Figura 26a), Cu <sup>2+</sup> (Figura 26b), Zn <sup>2+</sup> (Figura 26c), Pb <sup>2+</sup> (Figura 26d) e Cd <sup>2+</sup> (Figura 26e) para o estudo de amplitude. Gráfico com todos os valores para todos as espécies em estudo (Figura 26f) .....	72
<b>Figura 27:</b> Voltamogramas SWASV das curvas analíticas das espécies Fe <sup>3+</sup> (Figura 27a), Cu <sup>2+</sup> (Figura 27b), Zn <sup>2+</sup> (Figura 27c), Pb <sup>2+</sup> (Figura 27d) e Cd <sup>2+</sup> (Figura 27e). Condições experimentais ver na Tabela 05.....	73
<b>Figura 28:</b> Voltamogramas SWASV das curvas analíticas da determinação simultânea das espécies Fe <sup>3+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> e Cd <sup>2+</sup> . Condições experimentais ver na Tabela 04.....	76
<b>Figura 29:</b> Voltamogramas SWASV das adições de 2, 20 e 40 µg. L <sup>-1</sup> das espécies Fe <sup>3+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> e Cd <sup>2+</sup> em amostra de etanol combustível. Condições experimentais ver na Tabela 05.....	79

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 01:</b> Parâmetros otimizados e selecionados da Técnica SWASV e Limites de Detecção e Quantificação para todas as espécies em estudo.....	60
<b>Tabela 02:</b> Parâmetros otimizados através da técnica SWASV para análise de metais simultaneamente em meio aquoso .....	63
<b>Tabela 03:</b> Parâmetros otimizados através da técnica SWASV para análise de metais individualmente.....	74
<b>Tabela 04:</b> Parâmetros otimizados através da técnica SWASV para análise de metais simultaneamente.....	75
<b>Tabela 05:</b> Comparação entre o método proposto e outros métodos eletroanalíticos relatados na literatura para a determinação das espécies metálicas em estudo em etanol combustível.....	77
<b>Tabela 06:</b> Recuperação obtida através de amostras de etanol combustível pelo método proposto .....	80

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	15
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	17
2.1 Contaminação de metais em meio aquoso	17
2.2 Contaminação de metais em meio etanólico	20
2.3 Técnicas Voltamétricas	22
2.3.1 Voltametria Cíclica	23
2.3.2 Voltametria de Onda Quadrada	25
2.3.3 Voltametria de Redissolução Anódica	26
2.3.4 Aplicações das técnicas de redissolução na determinação de metais em meio aquoso e etanólico	28
2.4 Eletrodo de Diamante Dopado com Boro	32
<b>3 OBJETIVOS</b>	35
3.1 Objetivo Geral	35
3.2 Objetivos específicos	35
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b>	36
4.1 Eletrodos DDB	36
4.2 Caracterizações morfológicas e estruturais	36
4.3 Reagentes e soluções	37
4.4 Célula Eletroquímica	38
4.5 Caracterização eletroquímica do eletrodo DDB	39
4.5.1 Janela de Potencial	39
4.5.2 Reversibilidade	39
4.6 Estudo da Técnica ASV em meio aquoso e Etanólico	40
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	42
5.1 Caracterizações morfológicas e estruturais	42
5.2 Caracterização Eletroquímica	44
5.2.1 Janela de Potencial	44
5.2.2 Área ativa e reversibilidade do eletrodo DDB	45
5.3 Estudo da Técnica ASV em meio aquoso	47
5.3.1 Estudo do Eletrólito Suporte	48
5.3.2 Estudo do Potencial de Acumulação	50
5.3.3 Estudo do Tempo de Acumulação	54
5.3.4 Estudo da Frequência	56
5.3.5 Estudo da Amplitude	58
5.3.6 Determinação individual de $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ e $\text{Cd}^{2+}$ em meio aquoso	61
5.3.7 Determinação simultânea de $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ e $\text{Cd}^{2+}$ em meio aquoso	62
5.4 Estudo da Técnica ASV em meio etanólico	64
5.4.1 Estudo do Eletrólito Suporte	64
5.4.2 Estudo do Teor de Etanol	66
5.4.3 Estudo do Potencial de Acumulação	67
5.4.4 Estudo do Tempo de Acumulação	69
5.4.5 Estudo da Frequência	71
5.4.6 Estudo da Amplitude	72
5.4.7 Determinação individual de $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ e $\text{Cd}^{2+}$ em meio etanólico	73
5.4.8 Determinação Simultânea de $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ e $\text{Cd}^{2+}$ em meio etanólico	75

5.4.9 Aplicação do método proposto em amostras de etanol combustível-----	78
<b>6 CONCLUSÕES</b> -----	81
<b>7 REFERÊNCIAS</b> -----	87
<b>8 ANEXO A</b> -----	98

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente, um dos graves problemas que o Brasil enfrenta diz respeito à contaminação por metais potencialmente tóxicos no meio aquático (ANA, 2019; CABRINI et al., 2018; CASTILHOS; HU; MARQUEZE, 2019; MACHADO; RODRIGUES, 2018). Embora vestígios desses íons metálicos sejam fundamentais para os organismos vivos para uma vida normal e saudável, níveis excessivos no ambiente podem causar diversos danos (BAY, 2019; LIU et al., 2019a; RAI et al., 2019).

O desenvolvimento dos biocombustíveis, em especial o etanol, está diretamente relacionado com o fato de ser uma forma de energia renovável e que pode ser produzida a partir de matérias-primas agrícolas (ARSHAD; ABBAS; IQBAL, 2019; LAREO; FERRARI, 2019; YU et al., 2019). Sua contaminação por íons metálicos pode ser introduzida durante processos corrosivos. Dentre outros, pelas colunas de destilação, reservatórios das destilarias e de postos de combustíveis, gerando diversos danos aos motores automotivos (C. PEREIRA; S. LIMA; O. DA SILVA, 2016). Portanto, é fundamental o desenvolvimento de técnicas de detecção eficazes para determinar os níveis de contaminação por íons metálicos nos mais diferentes meios.

Pesquisas recentes vêm aperfeiçoando as técnicas e os métodos para a determinação de íons metálicos em quantidades muito pequenas nos mais diferentes meios. A análise dessas espécies é realizada principalmente por técnicas espectroscópicas (ALMEIDA; SOUZA; TEIXEIRA, 2018; CHENG et al., 2019; COSTA et al., 2019; FEIST; SITKO, 2019; LIU et al., 2019b; VINHAL; CASSELLA, 2019), que são altamente sensíveis e seletivas, entretanto, exigem instrumentos relativamente caros, e a aplicação de procedimentos operacionais complexos e longos períodos de detecção.

As técnicas voltamétricas têm sido constantemente utilizadas para a determinação de íons metálicos principalmente para análises em amostras ambientais. Essa intensa utilização se deve a vantagens, como: baixos limites de detecção, alta sensibilidade, possibilidade de especiação química, análise multielementar, além dos custos relativamente baixos (LU et al., 2018).

Dentre as técnicas voltamétricas destacam-se a Voltametria de Redissolução Anódica (ASV, do inglês *Anodic Stripping Voltammetry*) (PATTADAR et al., 2019; SUN

et al., 2019) que é particularmente atraente, devido aos baixos limites de detecção obtidos, à elevada sensibilidade, possibilidade de especificação e determinação multielementar.

Essa intensa utilização das técnicas voltamétricas têm impulsionado o desenvolvimento e a utilização de eletrodos alternativos para detecção desses íons metálicos (DUTTA; STRACK; KURUP, 2019; HWANG et al., 2019; PALISOC et al., 2019; ROMERO-CANO et al., 2019). Filmes finos de Diamante Dopado com Boro (DDB) possuem propriedades eletroquímicas que os distinguem de outros eletrodos carbonosos comumente usados como eletrodos. Tais como: ampla janela de potencial em soluções aquosas e não aquosas (~3V); baixas correntes de fundo e sensibilidade ao oxigênio dissolvido e extraordinária estabilidade morfológica e microestrutural a altas temperaturas (FALONE et al., 2019; KOWALCZE; JAKUBOWSKA, 2019; LUKÁČOVÁ-CHOMISTEKOVÁ et al., 2018; NIEDZIAŁKOWSKI et al., 2019; TYSZCZUK-ROTKO; JAWORSKA; JEĐRUCHNIEWICZ, 2019b; YUAN et al., 2019).

Baseado nas vantagens das técnicas voltamétricas e nas excelentes propriedades dos eletrodos DDB, aliado ao fato de não haver na literatura relatos de estudos que tenham realizado a determinação simultânea das espécies  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  em meio aquoso e etanólico, empregando eletrodos DDB com diferentes níveis de dopagem, este trabalho se propôs a esta finalidade. Após a otimização dos procedimentos voltamétricos da técnica, foram encontrados os limites de detecção e quantificação LD e LQ para todas as espécies em estudo. A determinação simultânea em amostras reais de etanol combustível foi realizada e valores ótimos de recuperação foram encontrados.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Contaminação de metais em meio aquoso

O estudo pela acumulação de metais nos ecossistemas aquáticos se baseia principalmente no destino e nos possíveis efeitos desses contaminantes, e verifica-se que os mesmos estão distribuídos nos mais diferentes compartimentos desse ecossistema como por exemplo, água, sedimento e organismos, podendo atingir dessa forma o ser humano tanto por processos de bioacumulação, como por consumo de água contaminada. A ausência de um mecanismo eficaz de excreção tornou os metais potencialmente tóxicos um agente extremamente prejudicial para o corpo humano, mesmo em baixas concentrações (JAN et al., 2015). Considerando a necessidade do monitoramento dos ecossistemas aquáticos, diversos trabalhos vêm realizando estudos para determinar a presença desses metais, seus efeitos e as principais fontes desses contaminantes.

Vareda, Valente e Durães (2019) demonstraram através de um trabalho de revisão sobre a poluição de metais pesados provenientes das atividades antrópicas, que a extração e processamento de minério e as indústrias metalúrgicas estão no topo das fontes mais poluentes. No entanto, os autores mostram que a poluição significativa por metais potencialmente tóxicos ocorre não apenas nesses locais. Atividades antrópicas regulares, como o tráfego rodoviário e atividades industriais mistas, também contribuem para a poluição por metais potencialmente tóxicos.

Bouzekri et al. (2019) realizaram um estudo acerca da contaminação por metais (As, Cd, Pb, Zn e Cu) em sedimentos de riachos superficiais ao redor da mina de Zaida no Marrocos, diferentes índices de poluição além de algumas análises estatísticas foram utilizadas para avaliar os níveis de poluição e os riscos associados a estes contaminantes, o estudo revelou uma alta concentração de Pb nos rejeitos da mineração e um potencial risco de contaminação extrema por As, as possíveis fontes são diferentes para estes determinados metais, sendo os rejeitos de mineração os principais responsáveis.

Zhang et al. (2018) determinaram a presença de metais (Sb, Cd, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As e Pb) em amostras do rio Zijiang na China através da Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente ICP-OES (do inglês, *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*), e mostraram que sua presença em

quantidades acima do permitido tem representado impactos prejudiciais no ecossistema da região. Baseando-se na análise de correlação e componente principal de Pearson, foram identificadas três fontes principais. Os contaminantes de Co, Zn, Cd e Cu eram principalmente derivados de atividades da Agricultura; As, Sb, Mn e Pb vieram de atividades de mineração e fundição e Cr e Ni foram principalmente de fontes naturais.

Borrely et al. (2018) avaliaram a presença de metais pesados ao longo do rio Cubatão, uma das principais vias fluviais do litoral de São Paulo - Brazil, empregando as técnicas Análise Instrumental por Ativação com Nêutrons – INAA (do inglês, *Instrumental Neutron Activation Analysis*) e Espectrometria de Absorção Atômica – AAS (do inglês, *Atomic Absorption Spectroscopy*). As, Br, Cr, Hf, Pb, Sb e Zn foram os elementos encontrados em quantidades preocupantes, especialmente As, Br, Cr e Zn que auxiliam na perda da qualidade da água em todo o sistema, suas fontes principais derivam da descarga contínua de efluentes domésticos e industriais, visto que ao redor do rio ocorrem atividades relacionadas com Refinaria petroquímica, metalurgia, siderurgia, fertilizantes e produção química.

Da Silva et al. (2019) determinaram a presença de metais pesados e seus possíveis riscos ecológicos em sedimentos em suspensão de uma micro bacia brasileira, concentrações de Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn foram determinadas por ICP-OES, enquanto Hg e As foram analisados com Espectroscopia de absorção atômica por geração de hidretos HGAAS (do inglês, *Hydride generation atomic absorption Spectroscopy*), verificaram através das análises que os sedimentos suspensos da porção a montante do rio Ipojuca eram moderadamente contaminados, especialmente com Mn e As. Por outro lado, os sedimentos da seção a jusante estão altamente contaminados, principalmente com Zn, Pb e As, demonstrando um risco ecológico considerável para os organismos que habitam esses sedimentos, as principais fontes desses contaminantes são naturais e atividades antropogênicas que circundam o local.

Duarte et al. (2021) avaliaram teores de As, Cd, Cu, Ni, Pb e Zn por ICP-OES no Rio Doce, após o rompimento da barragem de Fundão, sudeste do Brasil, que ocasionou a adição de rejeito de minério de ferro nesse meio aquático. A comparação entre os níveis de metais traço nas situações antes e depois do desastre mostra que a lama de mineração é a fonte de cádmio enquanto o arsênio estava presente antes do desastre ambiental, e sua concentração aumentou devido à remobilização de sedimentos. Os rejeitos de minério de

ferro também afetaram os parâmetros físicos do ambiente sedimentar, formando uma crosta ferruginosa que pode impermeabilizar a superfície terrestre e pode liberar gradativamente metais tóxicos quando expostos ao clima e ao retrabalho do rio.

De Souza et al. (2021) avaliaram a presença Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V e Zn através do grau de contaminação de sedimentos em ambientes salinos por ICP-OES, foram coletadas 340 amostras de sedimentos superficiais coletadas na região da Costa Verde (Rio de Janeiro, Brasil), incluindo as enseadas de Mangaratiba, Angra dos Reis e Ribeira e baías Ilha Grande e Sepetiba. Os autores verificaram que esta região é influenciada por atividades industriais, portuárias, urbanas e turísticas e acabou sendo prejudicada por um episódio de rompimento de barragem que possivelmente liberou material contaminado no local. Os resultados mostraram heterogeneidade na distribuição e amplitude das concentrações de metais na área de estudo em função do fornecimento de metais de origem natural e antropogênica, e sugeriram que precisa haver uma padronização na concentração dos metais empregada pelos órgãos regulamentadores.

Dos Santos et al. (2020) determinaram a concentração de metais (Cd, Pb, Cr, Cu, Fe, Zn e Ni) em água do Rio Ivinhema (bacia do Alto Rio Paraná, MS, Brasil) através de AAS. Foi possível aferir que nos locais analisados, Cd, Cu, Fe e Ni apresentaram altas concentrações, acima dos valores de referência estabelecidos pela legislação. Os resultados indicaram que as águas do Rio Ivinhema estão sendo afetadas por algum tipo de contaminante, provavelmente devido a atividades antrópicas realizadas no entorno do Parque Estadual das Várzeas do Rio Ivinhema (PEVRI) ou transportadas das porções superiores da bacia pelo sistema de drenagem.

Ferreira et al. (2020) avaliaram os teores de Ba, Cr, Mn, Zn, Ni e Cu por ICP – OES em amostras de águas de rios e riachos localizados em áreas urbanas da cidade de Manaus – AM – Brasil, com diferentes graus de urbanização em duas diferentes temporadas. A presença destas espécies metálicas nos locais analisados está diretamente relacionada com as atividades antrópicas e os efluentes industriais e domésticos. Os autores mostram através dos resultados que a longa exposição humana à água contaminada por oligoelementos pode causar efeitos adversos à saúde das populações que vivem no entorno dos rios estudados, principalmente em crianças. O principal elemento que contribui para o risco não cancerígeno foi o Cr, embora o Mn e o Ni também contribuíram para o risco não cancerígeno.

Briffa, Sinagra e Blundell. (2020) realizaram uma revisão que mostra como os metais entram no meio ambiente junto com seu destino. Em relação a contaminação das águas o trabalho cita como duas principais origens dessa contaminação a urbanização e a industrialização. Os autores descrevem que os metais são transportados pelos escoamentos de vilas, cidades e indústrias que se acumulam nos sedimentos dos corpos d'água, e mesmo que esse transporte seja realizado na forma de traços, eles ainda podem ser muito tóxicos para seres humanos e outros ecossistemas. Dessa forma o trabalho faz a descrição dos processos farmacocinéticos e toxicológicos em humanos para cada metal.

## 2.2 Contaminação de metais em meio etanólico

O desenvolvimento dos biocombustíveis, em especial o etanol, está diretamente relacionado com o fato deste ser uma forma de energia renovável produzido à partir de matérias-primas agrícolas (LIU et al., 2020; MOHANTY; SWAIN, 2019; ZABED et al., 2016). Além disso, o etanol encontra-se fortemente vinculado à questões ambientais como, por exemplo, a redução das emissões de gases do efeito estufa (GEE) (WANG; CHENG, 2018). A intensa utilização do etanol em motores automotivos vem aumentando consideravelmente na última década (DE ANDRADE JUNIOR et al., 2019; DE LIMA; BACCHI, 2018; PESSOA; REZENDE; ASSUNÇÃO, 2019). Dentre suas propriedades destaca-se o fato dele oferecer uma alta octanagem, devido à emissão global neutra de carbono. Além disso, o número alto de octanagem permite aumentar a taxa de compressão do motor para melhorar a eficiência térmica (GARCÍA et al., 2020; MORGANTI et al., 2018).

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, por isso ocupa uma posição de destaque na produção mundial de etanol. A estimativa da produção para o etanol total, que contempla a soma do etanol fabricado a partir da cana-de-açúcar e também do milho, deverá atingir 35,5 bilhões de litros, apresentando evolução de 7,2% em relação à safra 2019/2020 (CONAB, 2019). Um resultado que pode estar relacionado com o grande aumento do consumo doméstico deste combustível em função do alto preço da gasolina (DAVID et al., 2020; LAURINI, 2017; RODRIGUES; LOSEKANN; SILVEIRA FILHO, 2018).

O etanol é um produto resultante do processo de fermentação dos açúcares produzidos de diversas fontes vegetais, tais como, cana-de-açúcar, milho ou mandioca. O processo de contaminação por espécies inorgânicas, não só do etanol como de combustíveis em geral, se dá através de diferentes caminhos; seja durante a etapa de cultivo da cana de açúcar, através da absorção da planta pelo solo rico em substâncias inorgânicas ou devido ao seu transporte e/ou estocagem (PEREIRA; LIMA; DA SILVA, 2016).

Uma das principais fontes de espécies metálicas, capaz de alterar as características originais deste combustível, são os tanques de armazenamento, existentes nas refinarias e nos postos de abastecimento, que acabam por contaminar o produto, através de fenômenos de oxidação dos contêineres (TAKEUCHI et al., 2007). Daí a importância do controle de qualidade, sobretudo porque o Brasil atualmente não é apenas um produtor, mas também um grande exportador de etanol (ANP, 2017).

Para Belincanta, Alchorne e Da Silva (2016) no sistema de transporte, o etanol pode ser contaminado por produtos remanescentes nos tanques e linhas, problemas com sistemas de vedação, incorporação de sólidos por corrosão de linhas, realocação de navios de carga e adulteração de produtos. Devido à alta solvência do etanol, quando é transportado por dutos ou armazenado em tanques metálicos, pode arrastar algumas impurezas (depósitos de metal, produtos de corrosão) das paredes internas.

A presença de espécies metálicas nesse tipo de matriz, pode provocar a sua deposição nos componentes metálicos dos veículos, gerando entupimentos em seus sistemas de lubrificação, alimentação e escape. Quando presentes em altas concentrações, estas espécies, apresentam comportamento conflitante com o etanol, passando a interagir com partes não metálicas do veículo, como anéis, juntas e conectores, que em sua maioria são constituídos de borrachas, poliuretanos, fibras em geral e demais polímeros sintéticos (NIVEN, 2005).

Assim, quando as espécies metálicas se depositam sobre esses materiais, um processo de degradação dos mesmos é iniciado, podendo ocorrer através de processos catalíticos e/ou oxidativos, comprometendo a vida útil desses materiais, afetando o desempenho do automóvel e gerando vazamento dos líquidos de circulação interna, tudo isso, pode vir a causar um aumento no consumo do motor, bem como, coloca em risco a segurança dos passageiros (FILHO et al., 1995). A presença de espécies metálicas no

etanol combustível pode influenciar negativamente no desempenho do motor, uma vez que estas espécies podem acelerar a corrosão dos motores ou promover a formação de gomas e sedimentos (TAYLOR; SYNOVEC, 1993).

O conhecimento dos tipos de contaminantes inorgânicos presentes no etanol torna-se fundamental, tendo em vista que alguns destes metais potencialmente tóxicos, podem se tornar extremamente prejudiciais aos automóveis, e conseqüentemente aos seus usuários. As técnicas voltamétricas surgem como alternativas atraentes para esta etapa de determinação pois apresentam excelente sensibilidade, seletividade e reprodutibilidade para as detecções destas espécies.

### 2.3 Técnicas Voltamétricas

Historicamente, o campo da voltametria desenvolveu-se a partir da polarografia, que foi descoberta em 1922 pelo químico checo Jaroslav Heyrovsky, pelo qual recebeu o Prêmio Nobel em Química de 1959. O declínio da polarografia foi em grande parte resultado de preocupações com o uso não apenas em laboratórios, mas também no meio ambiente de grandes quantidades de mercúrio. Desde o início dos anos 1960, enquanto a polarografia declinou em importância, a voltametria cresceu a um ritmo surpreendente (BONTEMPELLI; DOSSI; TONIOLO, 2018).

Os primeiros métodos voltamétricos experimentaram uma série de dificuldades, tornando-os menos que ideal para uso analítico de rotina. Contudo, nos anos 60 e 70, avanços significativos foram feitos em todas as áreas de voltametria (teoria, metodologia e instrumentação), que aumentaram a sensibilidade e expandiram o repertório de métodos analíticos (GUPTA et al., 2011). A voltametria compreende um grupo de técnicas eletroquímicas, nas quais as informações sobre o analito se baseiam na medição da corrente resultante de uma oxidação ou redução na superfície de um eletrodo indicador ou de trabalho, durante a aplicação de uma diferença de potencial na célula eletroquímica (PACHECO et al., 2013).

Os métodos voltamétricos variam de acordo com as etapas utilizadas antes ou durante a medida do sinal, tais como a pré - concentração de analito (proveniente da capacidade do analito em reagir ou adsorver com o material do eletrodo de trabalho) ou direção ou inversão da direção da varredura de potencial. A escolha da técnica voltamétrica

a ser utilizada está relacionada com o tipo e a qualidade de informação quantitativa e qualitativa que se quer obter a respeito do analito ou do processo que envolve a interação entre o analito e o eletrodo de trabalho (BONTEMPELLI; DOSSI; TONIOLO, 2018; FORSTER et al., 2018).

Dentre as técnicas voltamétricas mais aplicadas em estudos eletroquímicos e desenvolvimento de métodos eletroanalíticos, destacam-se a Voltametria Cíclica (CV do inglês, *Cyclic Voltammetry*) e Voltametria de Onda Quadrada (SWV do inglês, *Square Wave Voltammetry*), esta última mais usada para estudos de redissolução por apresentar maior sensibilidade.

### 2.3.1 Voltametria Cíclica

A CV fornece uma visão profunda e direta sobre a energia das reações redox, a dinâmica e reversibilidade da transferência de elétrons, bem como as taxas de reações químicas, é a técnica mais comumente usada para adquirir informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos. A Figura 01 mostra a forma de onda de potencial triangular empregada na voltametria cíclica.

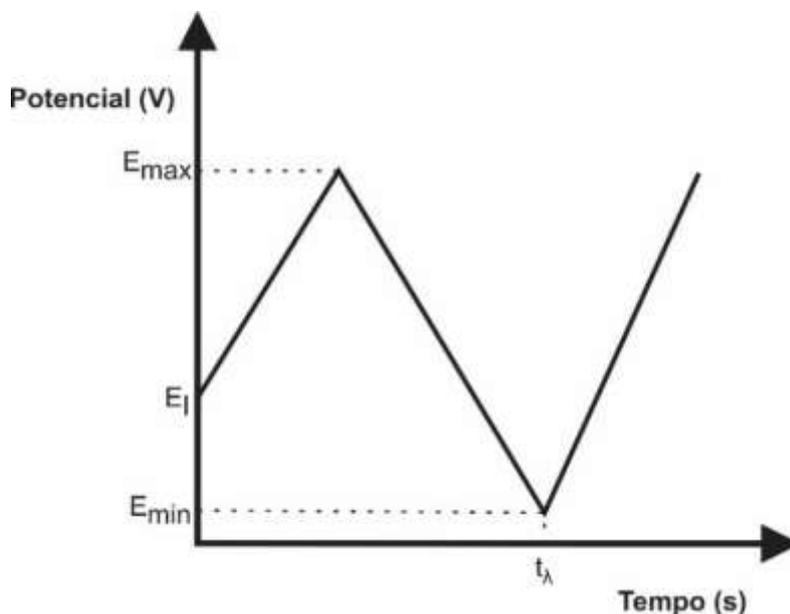


Figura 01: Forma de onda de potencial triangular empregada em voltametria cíclica.  $E_{max}$  e  $E_{min}$  são os potenciais de inversão.  $t_\lambda$  é o tempo de inversão.  $E_I$  é o potencial inicial. Adaptado de (FORSTER et al., 2018).

Normalmente, o potencial é aplicado linearmente de um potencial inicial,  $E_i$ , ao potencial de inversão,  $E_{max}$ . A direção da varredura de potencial é então invertida e a varredura continua até que  $E_{min}$  seja alcançado. O potencial de varredura pode ser terminado no final do primeiro ciclo ou pode continuar por um número sucessivo de ciclos. Os parâmetros experimentais principais são o potencial inicial, os potenciais de inversão e o potencial de varredura (FORSTER et al., 2018).

A Figura 02 mostra um voltamograma cíclico resultante de uma única oxidação e redução de elétrons (Equação 01), sendo possível observar primeiramente uma varredura de potenciais no sentido positivo, originando um potencial de pico anódico ( $E_{pa}$ ), que é atingido quando todo o substrato na superfície do eletrodo foi oxidado. Na sequência o sentido da varredura de potenciais é invertido seguindo para valores menos positivos, resultando em um potencial de pico catódico ( $E_{pc}$ ) que é atingido quando todo o substrato na superfície do eletrodo foi reduzido (ELGRISHI et al., 2018).



Equação 01

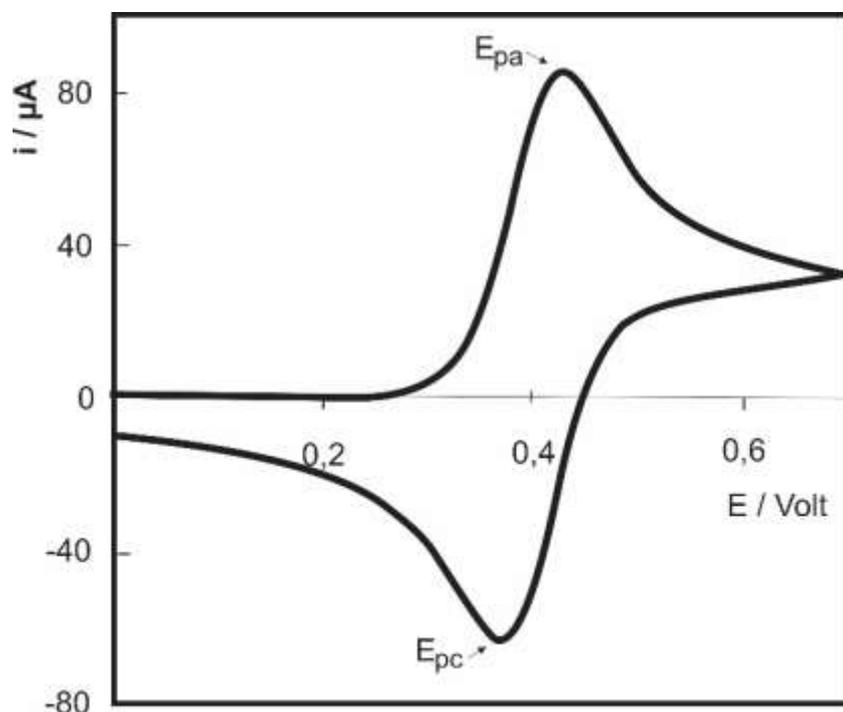


Figura 02: Voltamograma cíclico para uma reação redox reversível de um elétron.  $E_{pa}$ : Potencial de Pico Anódico,  $E_{pc}$ : Potencial de Pico Catódico. Adaptado de (FORSTER et al., 2018).

Os testes diagnósticos da CV são baseados na dependência do potencial de pico e da corrente de pico em função do estudo da variação da velocidade de varredura, e a eficiência desta técnica resulta de sua habilidade de rapidamente fornecer informações sobre a termodinâmica de processos redox, da cinética de reações heterogêneas de transferência de elétrons e sobre reações químicas acopladas a processos adsorptivos (FERREIRA; CONRADIE; CONRADIE, 2019; SCHINDLER; BECHTOLD, 2019; XU et al., 2019).

### 2.3.2 Voltametria de Onda Quadrada

A SWV é uma técnica em que a variação de potencial é realizada na forma de uma escada, onde pulsos de potencial ( $\Delta E$ ) (Figura 03a) de igual amplitude são sobrepostos a uma escada de potenciais de altura constante ( $E_{sw}$ ) (Figura 03b). As correntes elétricas são medidas ao final dos pulsos direto e reverso, originando um pico simétrico (Figura 03d) com posição, largura e altura característicos do sistema avaliado, que é um sinal obtido diferencialmente, e apresenta excelente sensibilidade e alta rejeição a correntes capacitivas (MIRCESKI; SKRZYPEK; STOJANOV, 2018).

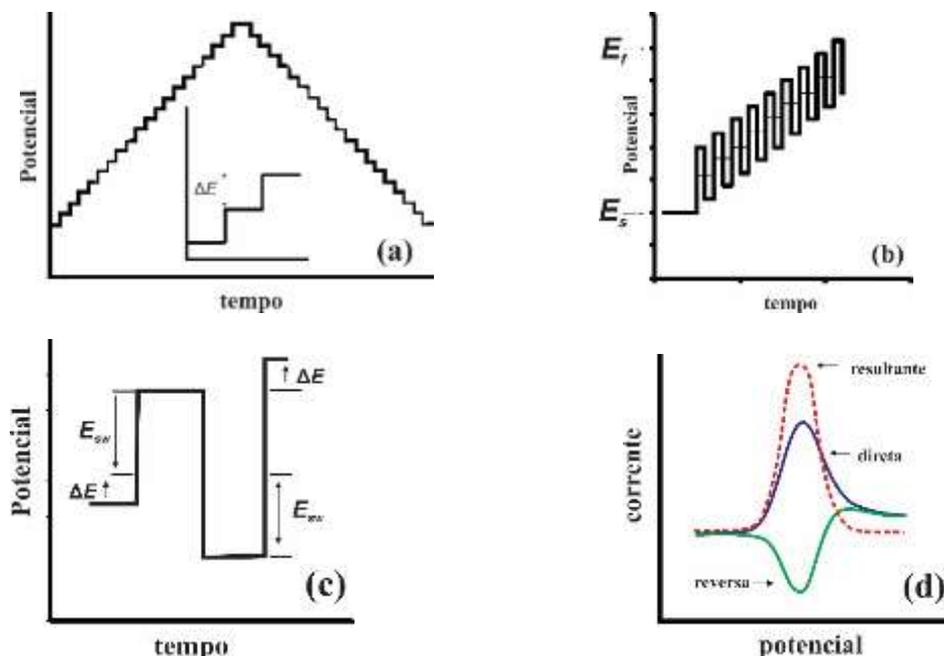


Figura 03: (a) Forma de onda potencial em voltametria cíclica. A inserção mostra a duração do passo potencial e o incremento de varredura do potencial da escada ( $\Delta E$ ); (b) a modulação potencial em voltametria de onda quadrada; (c) ciclo potencial único em voltametria de onda quadrada; (d) Voltamograma típico de onda quadrada. Adaptado de (MIRCESKI; SKRZYPEK; STOJANOV, 2018).

A SWV tem sido incorporada em diversos instrumentos comerciais. É uma das técnicas voltamétricas de pulso mais rápidas e sensíveis. Os limites de detecção podem ser comparados aos das técnicas cromatográficas e espectroscópicas. Além disso, a análise dos parâmetros característicos desta técnica também possibilita a avaliação cinética e mecanística do processo eletródico em estudo (BONAZZOLA; GORDILLO, 2016; GÓMEZ AVILA et al., 2019; VETTORELO; GARAY, 2018; WANG; LABORDA; COMPTON, 2012).

Esta técnica pode ser usada para realizarem-se experimentos de um modo bem mais rápido do que se usando a técnica de pulso diferencial, com sensibilidade semelhante ou superior, pois nela também ocorrem compensações da corrente capacitiva. Um experimento típico que requer vários minutos para ser feito pela voltametria de pulso diferencial pode ser realizado por um curto período de tempo pela voltametria de onda quadrada (MOGHADDAM et al., 2019; OH et al., 2018; RODRÍGUEZ; CASTAÑEDA; LIZCANO, 2018; YILMAZ et al., 2018).

### 2.3.3 Voltametria de Redissolução Anódica

A Voltametria de Redissolução forma uma subdivisão de voltametria e constitui um dos mais importantes grupos de técnicas em química eletroanalítica. Baseia-se em duas etapas: (i) uma etapa de pré-concentração, em potencial constante, na qual o analito é acumulado sobre ou no eletrodo de trabalho; (ii) uma etapa de redissolução, envolvendo uma varredura em potencial durante a qual o analito é redissolvido de volta para a solução, dando origem a um pico, em um gráfico de potencial-corrente (voltamograma), cuja altura ou área é proporcional à concentração do analito na amostra (ABOLLINO; GIACOMINO; MALANDRINO, 2018).

Uma das técnicas que se utiliza desses processos de pré-concentração é a voltametria de redissolução anódica (Figura 04), na qual, o analito é acumulado por redução eletrolítica em potencial constante, de acordo com a reação da equação 02:



onde, M= íon metálico, (S) eletrodo de substrato.

A etapa de redissolução é realizada aplicando uma varredura potencial em direção a valores positivos, durante os quais os elementos reduzidos são reoxidados, dando origem a picos anódicos de acordo com a reação da equação 03:

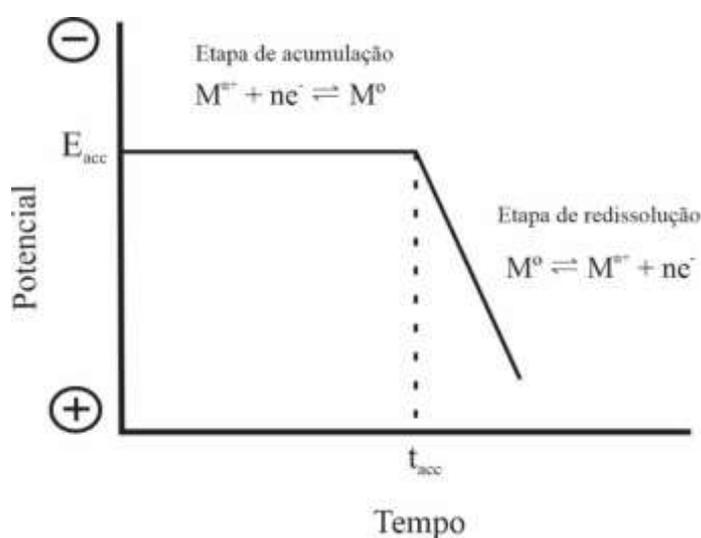


Figura 04: Etapas na medição da ASV de um íon metálico. O procedimento envolve o processo de acumulação em potencial constante e a oxidação do metal acumulado no eletrodo. Adaptado de (ABOLLINO; GIACOMINO; MALANDRINO, 2018).

A técnica ASV é muito utilizada na determinação de íons metálicos uma vez que vários deles podem ser depositados no eletrodo de trabalho através de eletrólise de soluções de seus íons (DALI et al., 2018; JAYADEVIMANORANJITHAM; NARAYANAN, 2018; JOVANOVSKI; HRASNIK, 2019; PIZARRO et al., 2019; ZHAI et al., 2018a). Nesta técnica a etapa de pré-concentração consiste de uma eletrodeposição com potencial constante e controlado da espécie eletroativa sobre um eletrodo estacionário. Esta etapa é seguida por uma etapa de repouso e uma de determinação, sendo que esta última consiste na redissolução de volta à solução da espécie anteriormente eletrodepositada (BARÓN-JAIMEZ; JOYA; BARBA-ORTEGA, 2013).

### 2.3.4 Aplicações das técnicas de redissolução na determinação de metais em meio aquoso e etanólico

Por apresentarem excelente seletividade, sensibilidade e reprodutibilidade, as técnicas voltamétricas de redissolução vem sendo bastante utilizadas na determinação de espécies metálicas em meio aquoso e etanólico. Gai et al. (2018) empregaram a técnica ASV para determinação de  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Cu^{2+}$ , com a utilização de um eletrodo a base de um filme de nanoplaca de grafite/diamante, no processo de detecção a metodologia proposta através da técnica apresentou boa resposta e limites de detecção de  $1.72 \mu g.L^{-1}$ ,  $0.47 \mu g.L^{-1}$ ,  $4.86 \mu g.L^{-1}$  e  $0.45 \mu g.L^{-1}$  para as respectivas espécies metálicas.

Thanh et al. (2019) realizaram determinação simultânea de  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  em solução aquosa empregando a técnica ASV com o eletrodo de carbono vítreo de filme de bismuto. Após a otimização dos parâmetros da técnica uma boa relação linear foi encontrada entre a corrente e a concentração das espécies, na faixa entre 5.0 e 110.0  $\mu g.L^{-1}$ , chegando a limites de detecção de  $1.07 \mu g.L^{-1}$  para  $Zn^{2+}$ ,  $0.93 \mu g.L^{-1}$  para  $Cd^{2+}$ ,  $0.65 \mu g.L^{-1}$  para  $Pb^{2+}$  e  $0.94 \mu g.L^{-1}$  para  $Cu^{2+}$ . A metodologia otimizada foi aplicada com sucesso na determinação destas espécies metálicas em amostras de rios, e os resultados estão em boa concordância com aqueles determinados com espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS do inglês, *Graphite furnace atomic absorption spectroscopy*).

Baghayeri et al. (2019) empregaram a técnica ASV na determinação simultânea de  $Pb^{2+}$  e  $Cd^{2+}$  em meio aquoso, tendo como eletrodo de trabalho um eletrodo de carbono vítreo funcionalizado com dendrímero. Após a otimização dos parâmetros da técnica juntamente com o estudo e otimização de eletrólito suporte, pH do meio e interferentes, foram alcançados limites de detecção de  $0,13 \mu g. L^{-1}$  para  $Pb^{2+}$  e  $0,07 \mu g.L^{-1}$  para  $Cd^{2+}$ . A metodologia otimizada foi empregada para a detecção simultânea de ambos as espécies metálicas em amostras reais de água, e os resultados obtidos foram verificados por Espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS do inglês, *Inductively coupled plasma mass spectrometry*).

Kokkinos, Economou e Giokas (2018) desenvolveram um dispositivo analítico baseado em papel eletroquímico microfabricado (ePAD) para a determinação voltamétrica simultânea de  $Cd^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ . O ePAD integra um canal microfluídico estampado em cera e,

no verso do papel, filmes finos de Sn, Pt e Ag aplicados como eletrodos de trabalho, contraeletrodo e referência, respectivamente. A ASV foi utilizada para a determinação de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , e após a otimização dos parâmetros da técnica, os limites de detecção foram de  $0.9 \mu\text{g L}^{-1}$   $\text{Cd}^{2+}$  e  $1.1 \mu\text{g L}^{-1}$   $\text{Zn}^{2+}$ .

Pérez-Ràfols et al. (2017) propuseram um filme de antimônio revestido em um eletrodo de carbono estampado para determinação de  $\text{Pb}^{2+}$  em amostras ambientais, empregando a técnica AdSV e a Dimetilglioxima como agente quelante. A utilização da técnica proporcionou aos autores chegarem a um limite de detecção de  $2,7 \mu\text{g L}^{-1}$ , tendo um bom comportamento linear na ampla faixa de concentração examinada ( $1 - 100 \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $R = 0,998$ ). Após otimizada a técnica foi aplicada em amostras de água de torneira, com alta reprodutibilidade e resultados equivalentes a técnica ICP-MS.

Nascimento et al. (2014) propuseram a determinação simultânea de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  em amostras de etanol combustível através da técnica AdSV com eletrodo de mercúrio e diferentes agentes quelantes. Foi avaliada a regressão linear multivariada auxiliada pelo algoritmo de projeções sucessivas (SPA-MLR do inglês *Successive Projections Algorithm - Multiple Linear Regression*), um excelente desempenho analítico foi obtido com a otimização da técnica, chegando a valores de limites de detecção inferiores a  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  para todas as espécies em estudo.

Saciloto, Cervini e Cavalheiro (2014) empregaram a técnica ASV na determinação simultânea de  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Hg}^{2+}$  em etanol combustível, através de um dispositivo descartável impresso por tela contendo eletrodos de trabalho, auxiliares e de referência, para o aumento da sensibilidade do eletrodo o mesmo foi impresso usando uma tinta modificada com 2-benzotiazol-2-tiol organofuncionalizado SBA-15 sílica. Após a otimização dos parâmetros da técnica, a metodologia foi aplicada em amostras de comerciais de etanol combustível, os limites de detecção foram  $0.30$ ,  $0.065$ ,  $0.030$  e  $0.046 \mu\text{mol. L}^{-1}$  para  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Hg}^{2+}$ , respectivamente.

Silva, Paim e Stradiotto (2014) apresentaram o desenvolvimento de um método analítico para determinação de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  em etanol combustível, utilizando a técnica ASV com um eletrodo de carbono vítreo modificado com Nafion/nanotubos de carbono. Após a otimização da técnica foi encontrado os valores de limites de detecção de  $7,1 \times 10^{-7}$  mol.  $\text{L}^{-1}$  para  $\text{Fe}^{3+}$  e  $5,1 \times 10^{-8}$  mol.  $\text{L}^{-1}$  para  $\text{Cu}^{2+}$ . O estudo mostrou que o método tem boa

precisão e repetibilidade, com recuperação de 108 e 103% para  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  respectivamente.

Tormin (2016) utilizou a técnica ASV com a Análise por Injeção em Batelada (BIA, do inglês, Batch- Injection Analysis) para desenvolvimento de métodos eletroanalíticos para determinação de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  em amostras de etanol combustível. A utilização da técnica com o uso de eletrodos de Au e filme de Hg, permitiu encontrar valores de limites de detecção na faixa de 0,6 a  $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ , faixa linear de 12,5 a  $200 \mu\text{g.L}^{-1}$  e valores de recuperação entre 87 e 109% em 1 mL de amostra e tempo de deposição de 90 s.

Almeida, Richter e Munoz (2014) empregaram a técnica ASV para a determinação de traços de  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Hg}^{2+}$  em etanol combustível, em eletrodos comerciais de ouro impressos em tela (SPGEs do inglês, *screen-printed gold electrodes*). Após a otimização dos parâmetros da técnica, foram encontrados limites de detecção baixos ( $< 2 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) para um tempo de deposição de 240 s, intervalo linear entre 5 e  $300 \mu\text{g.L}^{-1}$  e valores de recuperação adequados (96-104%) para amostras enriquecidas.

Hassan et al. (2020) determinaram de forma individual e simultânea as espécies  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  em meio aquoso, um eletrodo de filme bimetálico de mercúrio e bismuto (Hg-Bi) foi incorporado com um eletrodo de poli (1,2-diaminoantraquinona) / carbono vítreo. A ASV foi utilizada e diferentes parâmetros foram otimizados, como o método de deposição de metal, tempo de pré-concentração e diferentes valores de pH para solução tampão de acetato. O sensor preparado forneceu uma boa resposta reprodutível, alta sensibilidade com uma faixa linear de 0,0–50,0  $\mu\text{g.L}^{-1}$  para  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  com um limite de detecção baixo de 0,107 e 0,037  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , respectivamente. Para a espécie  $\text{Pb}^{2+}$  foi encontrado um limite de detecção de 0,003  $\mu\text{g.L}^{-1}$ .

Xiao et al. (2020) utilizaram a ASV para determinação de  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  em amostras de águas com um eletrodo de carbono vítreo modificado com ácido piridina-2-sulfônico (ou carboxílico). O método otimizado apresentou excelentes resultados referentes a limites de detecção, alcançando valores de 0,007 e 0,004  $\mu\text{g.L}^{-1}$  para  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  respectivamente. O eletrodo modificado foi usado para análises destas espécies metálicas em amostras reais de água com resultados satisfatórios.

Zhang et al. (2020) empregaram a ASV na determinação de  $\text{Cu}^{2+}$  em meio aquoso, os autores utilizaram um eletrodo vibratório, que consiste de eletrodo de trabalho

de filme de ouro evaporado em um diafragma ressonante piezoelétrico. A sensibilidade dos sensores sob vibração é melhorada em 4 vezes, em comparação com aqueles em condições estáticas. O limite de detecção com e sem vibração é de 0,37 e 1,66  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , respectivamente, em um tempo de deposição de 5 min. Além disso, os resultados experimentais neste estudo também indicam que a corrente de pico de redissolução é influenciada pela velocidade de vibração e a forma modal do diafragma piezoelétrico.

Zhang et al. (2020b) utilizaram a ASV para determinação simultânea de  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  em meio aquoso, com o emprego de um eletrodo de carbono vítreo modificado com oxicarbeto de bismuto. Após a otimização dos parâmetros da técnica, valores referentes a limites de detecção foram encontrados para as espécies  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ , sendo 4,30  $\mu\text{g.L}^{-1}$  e 3,97  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , respectivamente. Os autores relatam que o estudo apresenta boa seletividade e confiabilidade para a detecção das espécies citadas e grande potencial para detecção das mesmas em amostras reais de água.

João et al. (2020) empregaram a ASV na determinação de  $\text{Cu}^{2+}$  em amostras de etanol combustível com a utilização de um eletrodo de negro de fumo / polilático impresso em 3D.  $\text{HCl}$  0,1  $\text{mol.L}^{-1}$  foi utilizado como eletrólito de suporte (resultando em 30/70% v/v etanol/água). As respostas lineares estiveram na faixa entre 10 e 300  $\mu\text{g.L}^{-1}$  ( $R = 0,999$ ), e os limites de detecção e quantificação usando 180 s como tempo de deposição foram 0,097  $\mu\text{g.L}^{-1}$  e 0,323  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , respectivamente. Foram obtidos valores de recuperação entre 95 e 103% para a análise de etanol combustível enriquecido com quantidades conhecidas de Cobre.

Com relação ao eletrodo de trabalho, diferentes tipos são conhecidos e classificados segundo o material empregado na sua construção e dimensões. Atualmente, os estudos acerca de detecção de analitos sejam orgânicos ou inorgânicos requerem limites de detecção cada vez menores. Estudos recentes demonstram o desenvolvimento de novos tipos de eletrodos de trabalho para serem usados em voltametria, tais como os eletrodos sólidos e os eletrodos quimicamente modificados. Embora boa parte ainda estejam sendo pesquisados, apresentam um considerável potencial para ampliar o campo de utilização da voltametria (AMARE; BEGASHAW, 2019; DOS SANTOS; COMPTON, 2019; MUÑOZ; SILVA, 2019; SZOT-KARPIŃSKA et al., 2019; WALLANS; AMIN; COMPTON, 2019).

## 2.4 Eletrodo de Diamante Dopado com Boro

Filmes de diamante possuem propriedades eletrônicas que vão desde o isolante em baixas dopagens, para o semicondutor ou até comportamento de um semimetálico, em altos níveis de dopagem (MIGLIORINI et al., 2014). A dopagem consiste na incorporação de átomos na rede cristalina do diamante e estes podem atuar como receptores (dopagem tipo-p) ou doadores (dopagem tipo-n) de elétrons. A dopagem tipo-p no diamante é relativamente mais fácil de realizar e com uma eficiência maior que a dopagem tipo-n, por exemplo, devido ao pequeno tamanho do átomo de boro (dopagem tipo-p), ele pode ser incorporado na rede cristalina do diamante tanto por substituição, como nos interstícios (HALLIWELL et al., 2017). Os processos de dopagem, principalmente com boro, têm alcançado bons resultados, podendo ser realizado após ou durante o processo de crescimento dos filmes de diamante (LIU et al., 2018).

Quando um filme de diamante é apropriadamente dopado, ele adquire uma boa condutividade, passando a ser um excelente candidato a material de eletrodo (BRAGA et al., 2010; HALLIWELL et al., 2017; MATERIALS et al., 2019; MIGLIORINI et al., 2011; PAVLOV et al., 2019). Os eletrodos de DDB apresentam uma ampla janela de potencial em soluções aquosas (~3 V), baixas correntes de fundo, baixos efeitos de adsorção de moléculas orgânicas e baixa sensibilidade ao oxigênio dissolvido (PANIZZA, 2018; SALAZAR-BANDA et al., 2006).

O aprimoramento do método de dopagem de filmes de diamante aliado às excelentes propriedades dos eletrodos produzidos com esse material abriu um amplo leque de aplicações eletroquímicas com esses filmes. Eletrodos DDB têm uma aplicação intensa para degradação e oxidação de compostos orgânicos (CHEN et al., 2020; DA SILVA et al., 2019a; HAI et al., 2020; HE et al., 2019; SANTOS et al., 2021; TANG et al., 2020; ZHOU et al., 2018), detecção de componentes farmacêuticos (ALLAHVERDIYEVA; YARDIM; ŞENTÜRK, 2021; CASTRO et al., 2020; MIELECH-ŁUKASIEWICZ; LEONIUK, 2020; PINAR; YARDIM; ŞENTÜRK, 2020; SARAKHMAN; DUBENSKA; ŠVORC, 2020; TYSZCZUK-ROTKO; JAWORSKA; JĘDRUCHNIEWICZ, 2019a) e drogas (ALLAHVERDIYEVA et al., 2020; KOWALCZE; JAKUBOWSKA, 2020; ROCHA et al., 2020a, 2020b; TEÓFILO et al., 2020).

O eletrodo DDB também é utilizado na determinação de espécies metálicas em diferentes meios. Bezerra et al. (2014) utilizaram o DDB para determinação simultânea de  $Zn^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  em amostras de água, em uma célula eletroquímica de fluxo (EFC) termostaticada e robusta. Com otimização das melhores condições, chegaram a limites de detecção de 0,64 e 10,9  $\mu g.L^{-1}$  para as respectivas espécies metálicas.

Arantes et al. (2014) analisaram a influência das características morfológicas e do nível de dopagem em filmes de DDB micro / nanocristalinos por meio da técnica ASV na determinação de  $Pb^{2+}$  em meio aquoso. A análise de  $Pb^{2+}$  foi realizada em tampão acetato de amônio em pH 4,5, variando a concentração de  $Pb^{2+}$  na faixa de 1 a 10  $\mu g.L^{-1}$ . O melhor limite inferior de detecção e reprodutibilidade foi encontrado para eletrodos de diamante nanocristalino dopado com boro, chegando ao valor de 0,57  $\mu g.L^{-1}$ .

Sardinha et al. (2017) realizaram detecção de  $Cd^{2+}$  por medidas da técnica ASV empregando eletrodos DDB com diferentes morfologias de grãos microscópicos à nanocristalinos. Essa mudança no tamanho e na rugosidade do grão do filme afetou a forma como o cádmio era depositado nas superfícies dos eletrodos, afetando sua resposta eletroanalítica a partir das medidas ASV, bem como sua seletividade. Para todos os eletrodos, os limites de detecção de cádmio foram inferiores a 1  $\mu g.L^{-1}$ , enquanto que para o eletrodo nanocristalino, atingiram 0,016  $\mu g.L^{-1}$ .

Zazoua, Khedimallah e Jaffrezic-Renault (2018) empregaram o eletrodo DDB modificado com uma membrana de cloreto polifenol-polivinil na determinação de  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Ni^{2+}$ . Com a utilização da técnica ASV, o eletrodo modificado forneceu uma resposta estável, sensível e seletiva para as espécies metálicas em estudo. Os limites de detecção resultantes foram 0,0025, 0,25 e 0,000248  $\mu g.L^{-1}$  respectivamente.

Marton et al. (2019) investigaram o papel do nível de dopagem, morfologia e estrutura de eletrodos DDB modificados com filme de bismuto na detecção eletroquímica simultânea de  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  com a técnica ASV. A influência das propriedades do DDB no limite de detecção e sensibilidade dos eletrodos também foi investigada, chegando a valores de limite de detecção de 0,13, 0,2 e 0,1  $\mu g.L^{-1}$  para as respectivas espécies metálicas em estudo. A maior sensibilidade foi observada para os eletrodos preparados com 10.000 ppm de razão carbono-boro e menores concentrações de metano. Os resultados provam a importância de selecionar um eletrodo apropriado antes de seguir para as medidas eletroquímicas.

Rehacek et al. (2020) investigaram a influência da concentração de dopante de boro, terminação de superfície, bem como tratamento químico de superfície na cinética da reação do eletrodo DDB, o efeito da qualidade do filme de bismuto no desempenho analítico do sensor voltamétrico foi verificado em análises simultâneas de  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  por voltametria de redissolução anódica. especialmente para o eletrodo DDB tratado com plasma de oxigênio com um maior teor de boro em solução alcalina. A resposta da corrente anódica foi aumentada em 109% quando comparada com o DDB conforme crescido. Com um eletrodo DDB tratado quimicamente e altamente dopado, os limites de detecção foram estimados em 0,31, 0,37 e 0,81  $\mu g.L^{-1}$  para  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ , respectivamente.

Pei et al. (2021) avaliaram o efeito colateral duplo da relação B / C no desempenho de detecção do eletrodo DDB de forma a facilitar sua aplicação real. O eletrodo DDB com uma relação B / C de 1/500 tem a maior área de superfície ativa de 2,1  $cm^2$ , a menor resistência à difusão e a maior resposta de sinal. O tempo de acumulação, o potencial de deposição e a frequência da técnica ASV foram avaliados na determinação de  $Pb^{2+}$  em meio aquoso, o limite de detecção encontrado para a espécie em estudo foi de 1,12  $\mu g.L^{-1}$ . A qualidade da fase e a morfologia do grão afetam conjuntamente o comportamento eletroquímico dos eletrodos DDB através dos sítios ativos e variam dessa forma o desempenho de detecção.

Entretanto, não há na literatura trabalhos que realizem a determinação das espécies  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Cd^{2+}$  de forma simultânea com o emprego do eletrodo DDB em meio aquoso e etanólico. Assim, considerando as diversas aplicações desse eletrodo, principalmente no que diz respeito à detecção de metais via métodos de redissolução, este trabalho se propôs a realizar um estudo para análise eletroanalítica individual e simultânea de metais em meio aquoso e etanólico, empregando o eletrodo DDB com diferentes níveis de dopagem com a técnica ASV, visto que esta se caracteriza como uma técnicas sensível e promissora para este tipo de análise.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivo Geral:

O objetivo desta pesquisa é aperfeiçoar metodologias eletroanalíticas para determinação de metais em soluções aquosas e etanólicas, utilizando Eletrodos de Diamante Dopado com Boro.

#### 3.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar morfológica, estrutural e eletroquimicamente os eletrodos DDB.
- Aperfeiçoar parâmetros metodológicos da Voltametria de Redissolução Anódica acoplada a Voltametria de Onda Quadrada, para detecção de metais em solução aquosa e etanólica.
- Aplicar os eletrodos DDB na determinação eletroquímica das espécies de interesse (Fe, Cu, Zn, Cd e Pb) em meio aquoso e etanólico de forma individual e simultânea.
- Aplicar a metodologia otimizada em amostras reais de etanol combustível.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Eletrodos DDB

Os filmes DDB (NeoCoat®, Suíça), foram preparados pela técnica de deposição química de vapor de filamento a quente em substrato de silício monocristalino (dopado com p), com teor de boro especificado de 5000 e 8000 ppm. A área ativa efetiva do DDB foi obtida por meio do registro do teste CV com diferentes taxas de varredura. Antes de cada medição, os eletrodos DDB foram submetidos a um pré-tratamento anódico, aplicando 3,0 V por 60s e um pré-tratamento catódico de -3,0 V por 60s em solução aquosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  (SALAZAR-BANDA et al., 2006).

Os eletrodos DDB utilizados para análises eletroquímicas foram dispostos em um suporte (Figura 05) possuindo um contato em latão, o oring delimitou a área que entrou em contato com a solução.

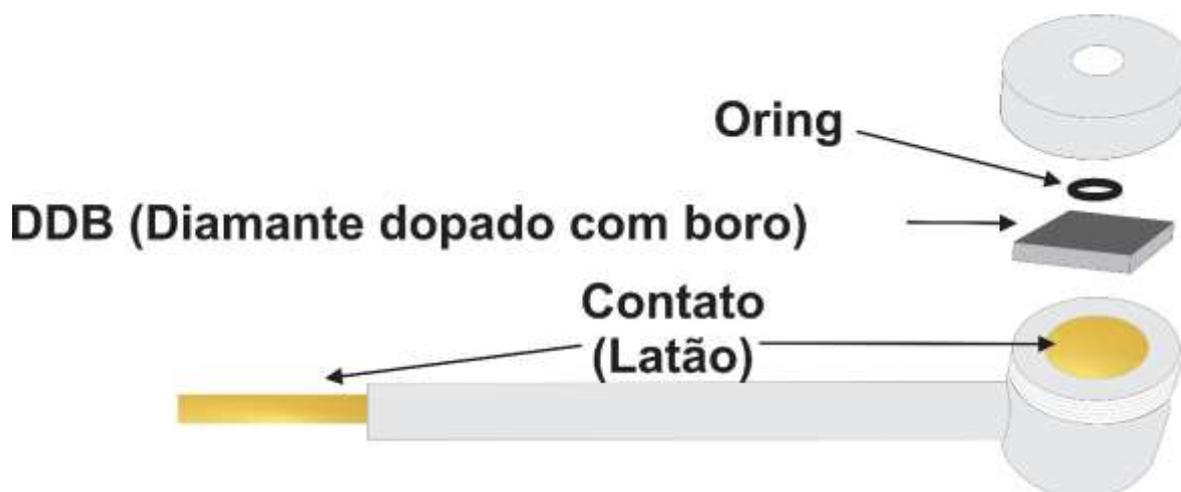


Figura 05: Desenho esquemático sobre a utilização do eletrodo DDB em um suporte para análises eletroquímicas.

### 4.2 Caracterizações morfológicas e estruturais

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas num microscópio QUANTA 250 da FEI COMPANY. As imagens foram capturadas em toda a superfície do eletrodo, bem como nas bordas, para verificar possíveis delaminações no centro, uma vez que este local é utilizado durante as análises. As capturas foram realizadas em vários aumentos sendo 24X; 30X; 1.000X e

10.000X. Para estas capturas foram utilizados os seguintes parâmetros experimentais: tensão de aceleração de 20 kV, distância de trabalho de 10 mm, abertura de 10 pontos, corrente de feixe de 60 mA.

O espectro de espalhamento Raman apresentado neste trabalho foram obtidos utilizando o sistema Micro Raman 2000 da Renishaw. A energia de excitação do laser Ar<sup>+</sup> foi de 2,41 eV, correspondendo ao comprimento de onda de 514,5 nm. A profundidade de penetração do laser foi da ordem de 5 µm. Essa técnica foi importante para a identificação de fases diamantadas e não diamantadas nos filmes depositados, bem como para avaliar a qualidade desses filmes em relação ao crescimento do diamante cristalino.

Os difratogramas de Raios X (DRX) deste trabalho foram obtidos utilizando um sistema Philips X'Pert MRD, contendo um gerador PW-1830 e um controlador difratômetro PW-1840, com monocromador de grafite e radiação CuK $\alpha$ . Os espectros foram coletados com uma etapa de integração de 0,02 ° e 2,0. As análises de DRX foram obtidas com valores de 2 $\theta$  variando entre 30° e 90°. A análise dos espectros obtidos foi feita tomando como referência os padrões coletados no banco de dados de difração de pó do JCPDS - "Joint Committee on Powder Diffraction Standards".

#### 4.3 Reagentes e Soluções

As soluções utilizadas neste estudo foram preparadas com reagentes de pureza analítica (PA) e água do tipo I que foi purificada no sistema Milli-Q (18 M $\Omega$  cm<sup>-1</sup>). A deaeração das soluções nas medidas voltamétricas foi realizada utilizando gás nitrogênio super seco 99,999%. Todo o material de vidro utilizado nos experimentos eletroquímicos, como células eletroquímicas, frascos volumétricos e béqueres, foram previamente lavados com água destilada e deixados por 24 horas em ácido nítrico 10% (v/v) e em seguida lavados com água ultrapura antes do uso. Todas as soluções de metais foram preparadas usando os padrões Sigma-Aldrich.

#### 4.4 Célula Eletroquímica

As medições eletroquímicas foram realizadas usando um Autolab PGSTAT 302N Potentiostat / Galvanostat. Foi utilizada uma célula eletroquímica com sistema convencional de três eletrodos, fio de platina como contra eletrodo, Ag / AgCl (3 M KCl) como eletrodo de referência e um filme DDB como eletrodo de trabalho. localizado no laboratório de Pesquisa em Química Inorgânica (LPQI) Setor Norte da Universidade Federal do Amazonas – UFAM. Um desenho esquemático (Figura 06) pode ser observado abaixo retratando o aparato utilizado nas medidas eletroquímicas.

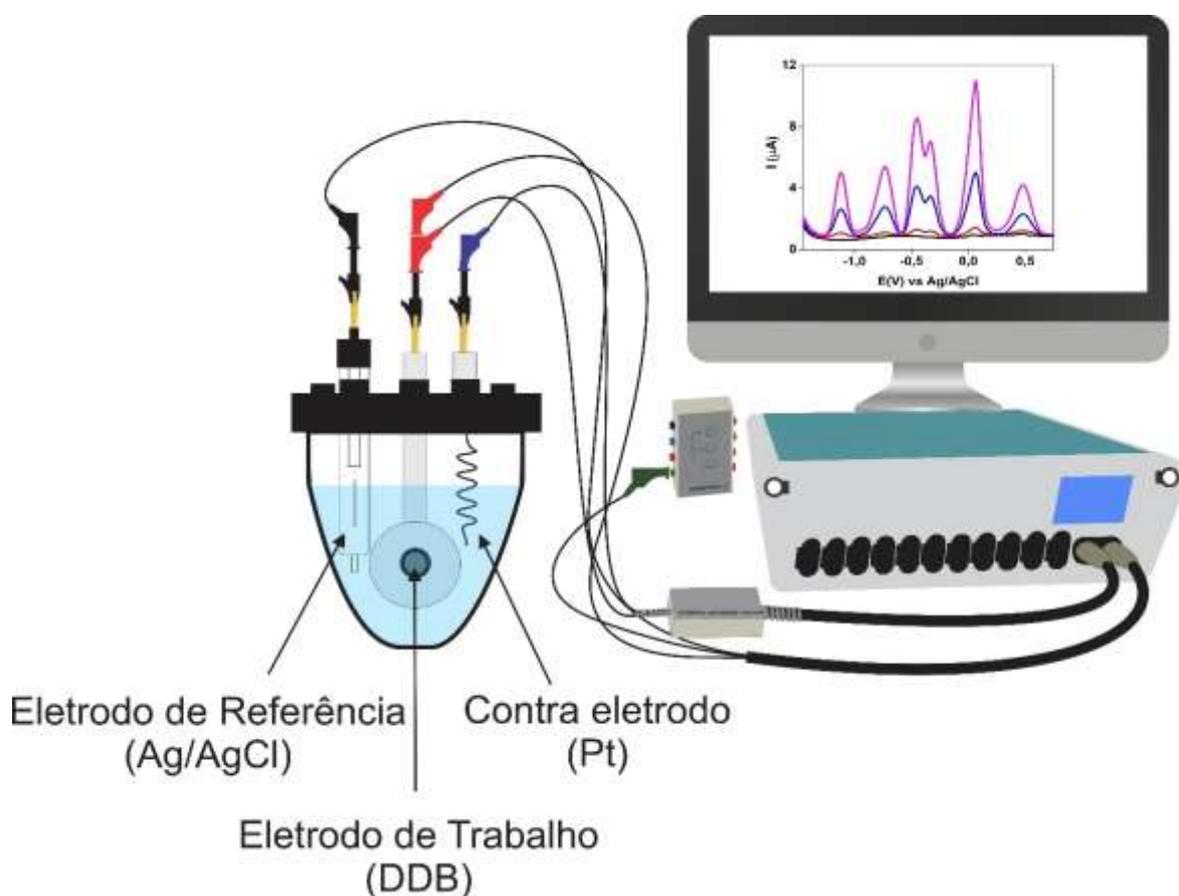


Figura 06: Desenho esquemático sobre o aparato utilizado nos ensaios eletroquímicos: célula eletroquímica convencional de três eletrodos conectada a um Potenciostato/ Galvanostato e a um microcomputador.

## 4.5 Caracterização Eletroquímica do Eletrodo DDB

Para a realização do estudo da caracterização eletroquímica do eletrodo DDB, foi utilizada a técnica Voltametria Cíclica, no qual se baseou no estudo da janela de potencial dos eletrodos e a reversibilidade das reações redox em sua superfície.

### 4.5.1 Janela de Potencial

A faixa de trabalho do eletrodo, ou seja, a janela de potencial foi estudada por Voltametria Cíclica, com 50 ml de solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol.  $\text{L}^{-1}$  como eletrólito suporte, em um intervalo de potencial de -3 a +3 V com uma velocidade de varredura igual a 30 mV/s.

### 4.5.2 Reversibilidade

As medidas eletroquímicas necessárias ao estudo da reversibilidade do eletrodo DDB foram realizadas em solução de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  1 mmol.  $\text{L}^{-1}$ . Esta solução foi preparada pela dissolução do sal em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol.  $\text{L}^{-1}$ . Os ensaios de voltametria cíclica foram obtidos em varredura de potencial no intervalo de -0,4 V a 1,2 V, além disso, foram realizados ensaios nas velocidades de varredura encontrada no intervalo de 5 a 100 mV/s.

A área efetiva ativa do eletrodo de trabalho foi calculada através da equação de Randles-Sevcik (Equação 4).

$$I_p = (2,687 \times 10^5) n^{3/2} A D_0^{1/2} \nu^{1/2} c_0^{1/2} \quad \text{Equação 4}$$

Onde  $n$  é o número de elétrons envolvidos na reação,  $A$  é a área efetiva do eletrodo,  $D_0$  é o coeficiente de difusão ( $7,6 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  para  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ),  $\nu$  é o taxa de varredura e  $c_0$  é a concentração de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (1,0 mM).

#### 4.6 Estudo da Técnica ASV em meio Aquoso e Etanólico

Foram utilizadas concentrações de 250  $\mu\text{g. L}^{-1}$  em todos os estudos de otimização da metodologia proposta. Para os ensaios eletroquímicos de determinação dos metais de forma individual em solução aquosa e etanólica primeiramente foi realizado um estudo com diferentes eletrólitos suportes empregando a técnica Voltametria de redissolução anódica acoplada a voltametria de onda quadrada (SWASV, do inglês *Square Wave Anodic Stripping Voltammetry*), vale ressaltar, que após o estudo dos eletrólitos em meio etanólico foram realizados testes com diferentes proporções de soluções hidroalcólicas na faixa de 20-80 v/v à 80-20 v/v etanol.

O desenvolvimento de uma metodologia eletroanalítica requer a otimização de parâmetros que possam influenciar a resposta do eletrodo. Portanto, foi feito um estudo dos parâmetros SWASV que pudessem influenciar o sinal de corrente obtido durante o processo de determinação, como o potencial de acumulação ( $E_{\text{acc}}$ ), tempo de acumulação ( $T_{\text{acc}}$ ), frequência ( $f$ ) e amplitude de pulso ( $a$ ).

Após a otimização dos parâmetros voltamétricos, as curvas analíticas foram obtidas pelo método de adição do padrão na faixa de concentração dos metais  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  de 2 a 40  $\mu\text{g. L}^{-1}$ . As variáveis de desempenho analítico fornecem as ferramentas necessárias para validação da metodologia analítica proposta, o limite de detecção LD e limite de quantificação LQ foram calculados usando as Equações 5 e 6 (SHRIVASTAVA; GUPTA, 2011), onde 10 voltamogramas foram registrados para estimar o desvio padrão ( $S_b$ ) da média aritmética do branco, que são extremamente importantes para avaliar a resposta da metodologia. Onde B é o valor do coeficiente angular da curva analítica.

$$\text{LD} = 3.3S_b/B \quad \text{Equação 5}$$

$$\text{LQ} = 10S_b/B \quad \text{Equação 6}$$

O mesmo estudo realizado para a determinação individual foi realizado para a determinação simultânea das espécies  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ , e após a otimização

dos parâmetros da técnica SWASV curvas analíticas foram elaboradas e limites de detecção e quantificação encontrados. Para o estudo em meio etanólico, amostras de etanol combustível foram coletadas em diferentes postos de gasolina no município de Manaus - Brasil, e a seguir armazenadas em garrafas de polietileno e posteriormente diluídas no eletrólito tampão de acetato de pH 4,5 e o método de adição padrão foi aplicado para a determinação direta das espécies metálicas sob estudo. Os testes de recuperação foram realizados analisando duas amostras de etanol combustível contendo espécies metálicas em três níveis de concentração: (a) 2, (b) 20 e (c) 40  $\mu\text{g.L}^{-1}$ .

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta secção serão apresentados os resultados e discussões das caracterizações morfológicas, estruturais e eletroquímicas dos filmes de DDB e do estudo do processo eletroquímico na superfície do DDB referentes às espécies metálicas  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  através da técnica ASV em meio aquoso e etanólico.

### 5.1 Caracterização Morfológica e Estrutural

Através da imagem SEM (Figura 07) foi possível observar que o substrato está completamente coberto e não houve delaminação ou rachaduras. O filme DDB foi formado por grãos de diamante formados por cristais orientados aleatoriamente com orientação cristalográfica preferencial (111). Estas características morfológicas favorecem a rugosidade do filme, que é um fator importante na eletroquímica, eletrodos com superfícies mais rugosas são mais reversíveis (HUTTON et al., 2013; KRAFT, 2007; MACPHERSON, 2015; ZABED et al., 2016). A rugosidade aumentada também implica em um aumento na área eletroquímica e na resposta de corrente do eletrodo (DHILLON; KANT, 2014; SHARMA; GOSWAMI; KANT, 2017).

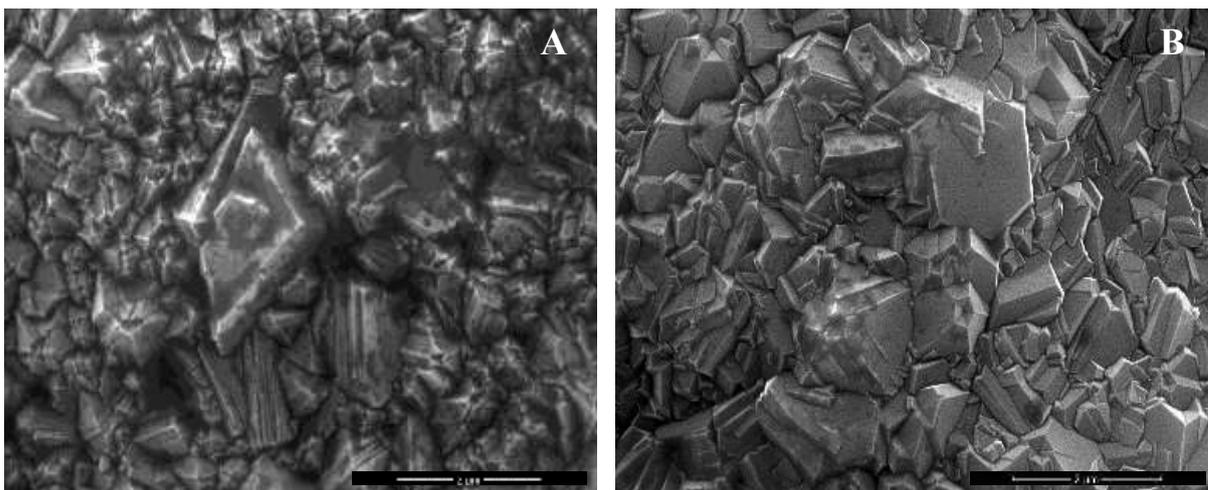


Figura 07: Imagem obtida por MEV da superfície do filme de diamante crescido sobre substrato de silício com nível de dopagem de (A) 5000 e (B) 8000 ppm.

O espectro de espalhamento Raman (Figura 08) mostra claramente a ocorrência das fases diamantadas características nos filmes depositados de 5000 ppm (Figura 08A) e 8000 ppm (Figura 08B), existe um pico Raman a  $1.332\text{ cm}^{-1}$  para ambos os eletrodos que é caracterizado como uma assinatura Raman para o diamante, correspondendo à vibração do fônons de primeira ordem do material (MORTET et al., 2018; VOLODIN et al., 2018).

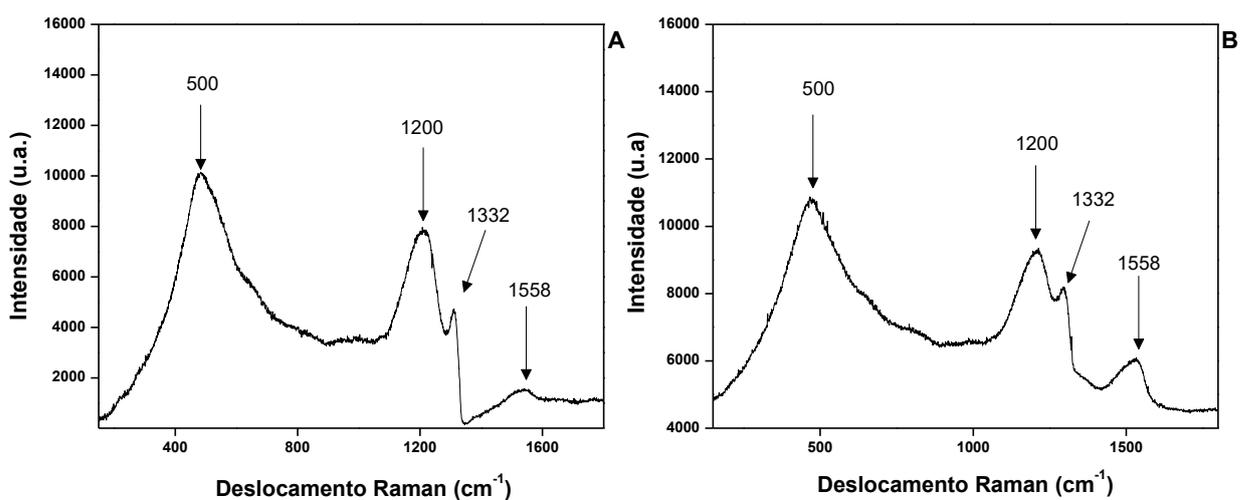


Figura 08: Espectro Raman de filme DDB crescido em substrato de silício com nível de dopagem de (A) 5000 ppm e (B) 8000 ppm.

A banda emergente a  $1200\text{ cm}^{-1}$  também foi observada, característica dos filmes de diamante dopados com boro, o que é atribuído à desordem induzida na estrutura do diamante devido à incorporação de boro (VLČKOVÁ ŽIVCOVÁ et al., 2018; WATANABE et al., 2018). Observa-se também o aparecimento de uma faixa em torno de  $500\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à vibração dos pares de boro na rede diamantífera (NAGASAKA et al., 2016). O pico em  $1.558\text{ cm}^{-1}$  é referente a grafite (NIAURA et al., 2009).

O difratograma de raios X do filme de diamante é mostrado na Figura 09. Os resultados observados concordam com o observado pelo espectro Raman do DDB. Os picos de difração do diamante em torno de  $44^\circ$  e  $75^\circ$  correspondem à difração de raios X pelos planos cristalográficos (111) e (220) respectivamente, confirmando a existência do diamante cristalino (SHAKHOV et al., 2017; SILVA et al., 2015).

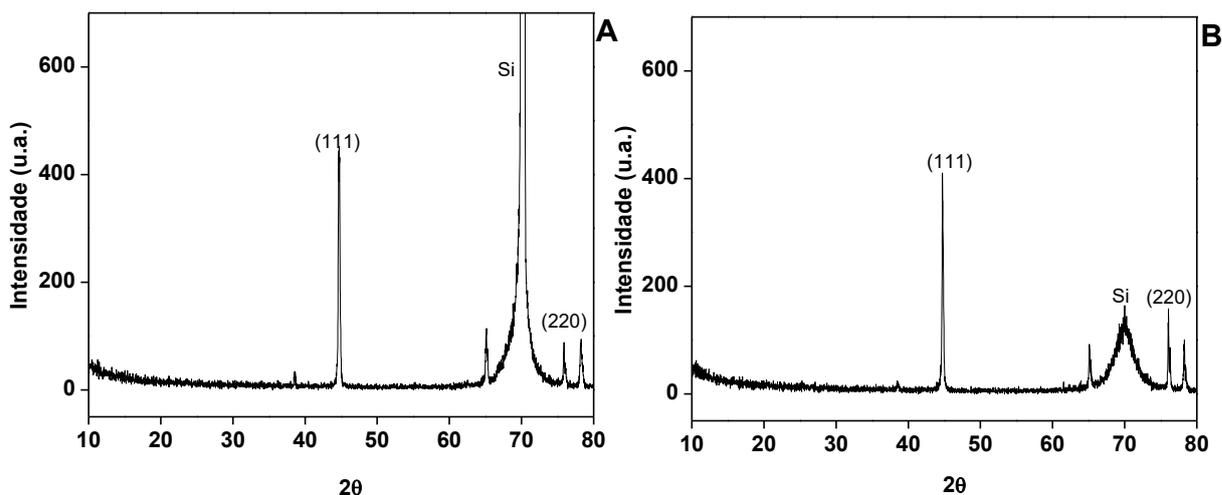


Figura 09: Espectro de raios X do filme DDB com nível de dopagem de 5000 ppm (A) e 8000 ppm (B).

O outro pico é referente ao Si (400) (CHANDRAN et al., 2012), que está presente no difratograma pelo alcance das radiografias de profundidade durante a análise.

## 5.2 Caracterização Eletroquímica

### 5.2.1 Janela de Potencial

É possível observar na Figura 10, uma faixa de trabalho do DDB no intervalo entre  $\sim -1.8$  V e  $\sim 1.5$  V, apresentando uma janela de potencial de aproximadamente 3 V para ambos os níveis de dopagem.

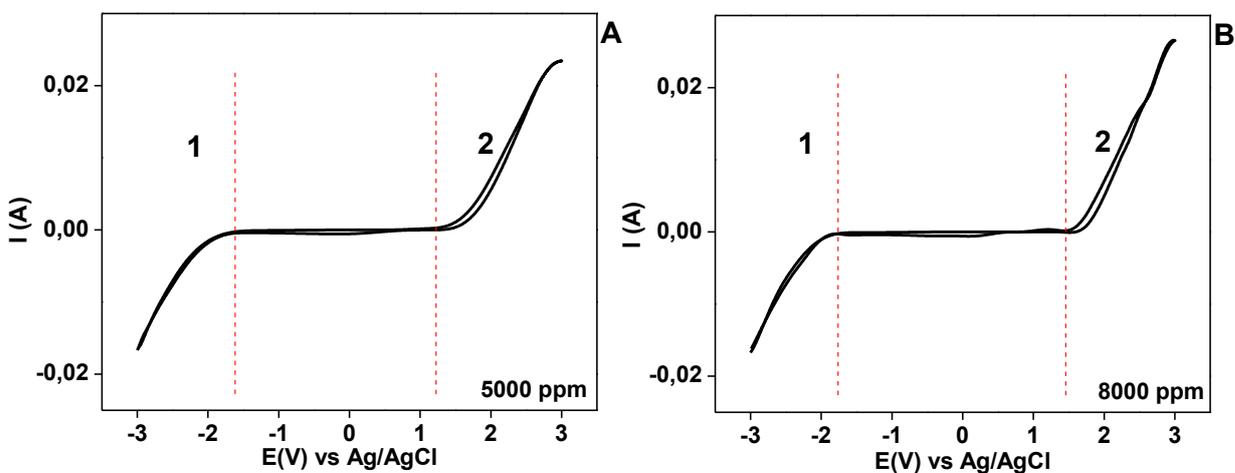


Figura 10: Voltamograma cíclico para o DDB (A) 5000 ppm e (B) 8000 ppm em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 mol.  $\text{L}^{-1}$ , com velocidade de varredura de 30 mV.

Essa ampla janela de potencial infere 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 que podem ser observados nas regiões 1 e 2. Este resultado é o que se tem observado em outros trabalhos da literatura (HE et al., 2015; LI; GOU, 2018; PANIZZA, 2018).

### 5.2.2 Área Ativa e Reversibilidade do eletrodo DDB

A Figura 11 apresenta o conjunto dos voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo DDB, obtido pela aplicação de uma diferença de potencial no intervalo de  $-0,4$  V a  $1,2$  V para o eletrodo de  $5000$  ppm e  $-0,2$  V a  $0,7$  V para o eletrodo de  $8000$  ppm, em diferentes velocidades de varredura ( $5$  a  $100$  mV). Os experimentos foram realizados em uma célula eletroquímica contendo solução de  $K_3[Fe(CN)_6] 1 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> em  $H_2SO_4$   $0,5$  mol. L<sup>-1</sup>.

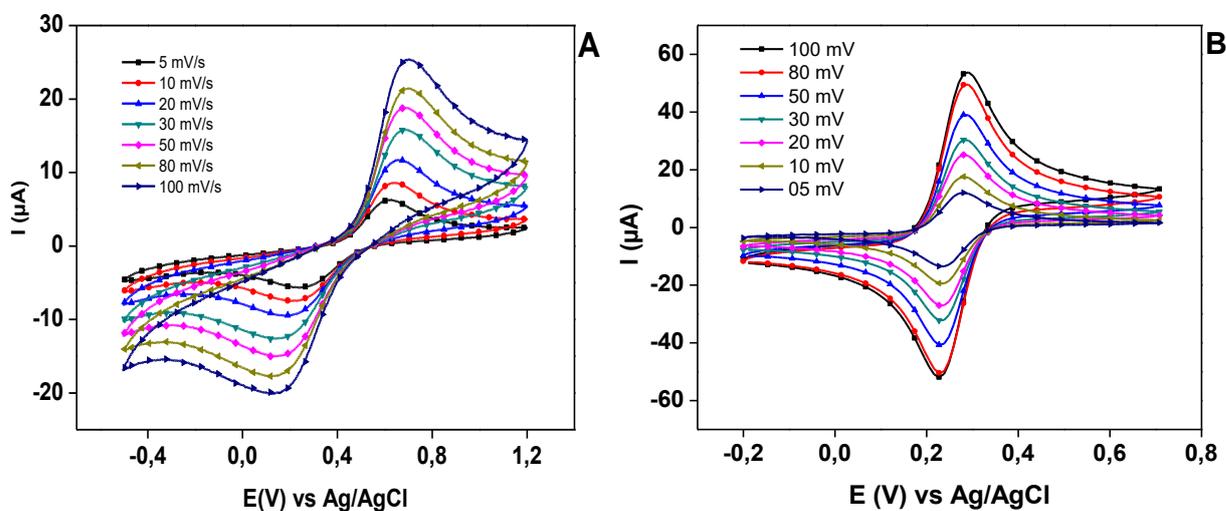


Figura 11: Voltamogramas cíclicos  $K_3Fe(CN)_6$   $1 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> em  $H_2SO_4$   $1,0$  mol.L<sup>-1</sup> em diferentes velocidades de varredura para os eletrodos de (A)  $5000$  ppm e (B)  $8000$  ppm.

A partir dos valores de corrente obtidos nos voltamogramas cíclicos a área ativa do eletrodo foi calculada utilizando a equação de Randles-Sevcik (Equação 01), encontrando uma Área eletroquímica de:  $1,17$  cm<sup>2</sup> para o eletrodo de  $5000$  ppm e  $1,31$  cm<sup>2</sup> para o eletrodo  $8000$  ppm. Desta forma, foi verificado um aumento de área do eletrodo em

comparação com a área geométrica 0,23 cm<sup>2</sup> (eletrodo 5000 ppm) e 0,24 cm<sup>2</sup> (eletrodo 8000 ppm). Este resultado pode ser justificado a partir da análise das características morfológicas observadas na imagem obtida por MEV (Figura 07), tais como a predominância dos grãos de diamante microcristalinos, aleatoriamente orientados, formados por cristais bem facetados com preferencial orientação cristalográfica (111). Estas características favorecem a rugosidade do filme, o que resulta em uma área ativa maior do que a área geométrica do mesmo.

O gráfico apresentado na Figura 12 mostra a variação de  $\Delta E_P$  com a velocidade de varredura para os filmes DDB em solução de  $1 \times 10^{-3}$  mol. L<sup>-1</sup> de  $K_3Fe(CN)_6$  em 0.5 mol.L<sup>-1</sup>  $H_2SO_4$ . É possível observar que  $\Delta E_P$  aumenta quando a velocidade de varredura é aumentada. A extrapolação da linha na Figura 12B mostra que a mesma caminha para um valor próximo de 0,06 V em baixas velocidades de varredura. Isto mostra que, nesta condição, esse eletrodo aproxima-se da quase-reversibilidade (SOUZA; AZEVEDO; FERREIRA, 2015).

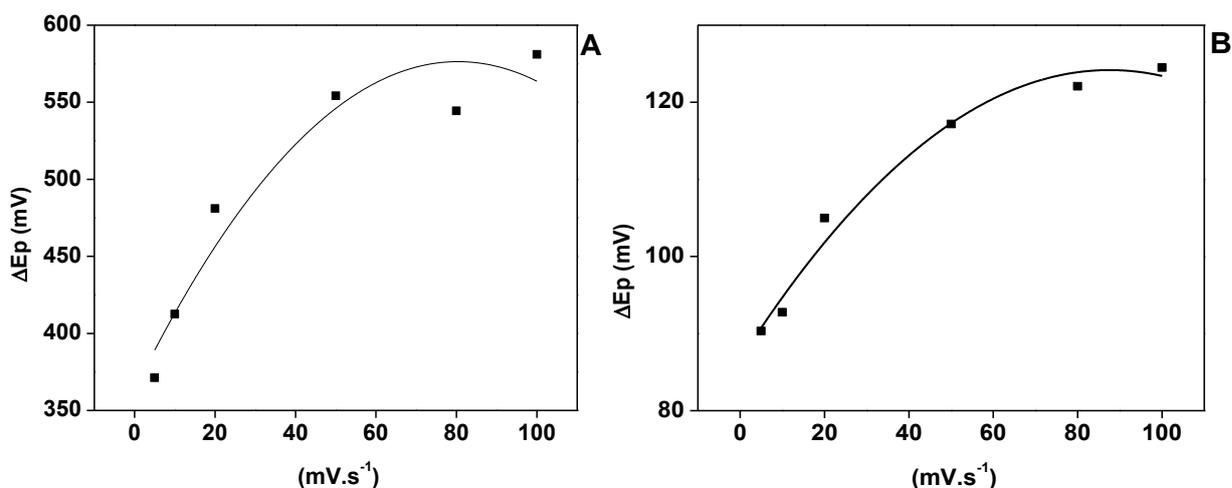


Figura 12: Relação entre  $\Delta E_P$  e velocidade de varredura dos eletrodos obtidos em solução  $1 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> de  $K_3Fe(CN)_6$  /  $H_2SO_4$  0.5 M.

O comportamento da corrente de pico anódica (IPa) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura ( $v^{1/2}$ ) para o eletrodo em solução de ferrocianeto, é mostrado na Figura 13.

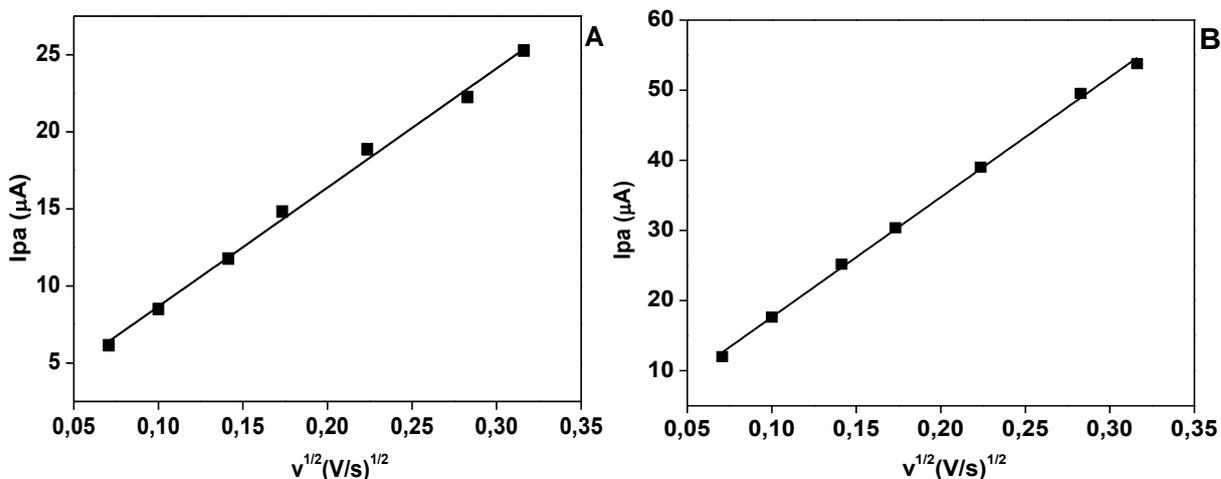


Figura 13: Relação entre corrente de pico anódica e raiz quadrada da velocidade de varredura dos eletrodos obtidos em solução  $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ / 1mmol de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

É possível observar que houve um aumento linear da corrente de pico anódica em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para ambos os eletrodos. O fato de o gráfico apresentar uma reta confirma que a relação  $I_{Pa}/v^{1/2}$  independe da velocidade de varredura, sendo este um critério de reversibilidade (BRAGA et al., 2010; MIGLIORINI et al., 2014).

### 5.3 Estudo da Técnica ASV em meio aquoso

Para o estudo do comportamento eletroquímico das espécies  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  na superfície do eletrodo DDB foram realizados ensaios voltamétricos com variação do eletrólito suporte e dos parâmetros voltamétricos da Técnica SWASV em meio aquoso, a concentração destas espécies metálicas foi de  $250 \mu\text{g.L}^{-1}$ , após a otimização destes procedimentos foram elaboradas curvas analíticas para estimar os limites de detecção e quantificação destas espécies, todas as análises foram realizadas em triplicatas.

### 5.3.1 Estudo do Eletrólito Suporte

O efeito do pH e do eletrólito suporte no comportamento eletroquímico das espécies  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$   $1.10^{-6}$   $250 \mu\text{g. L}^{-1}$  empregando o eletrodo DDB foi estudado utilizando a técnica SWASV no intervalo de pH de 1,0 a 8,0 com diferentes eletrólitos suportes (Figura 13). Os eletrólitos estudados foram: HCl  $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$  (pH 1) Tampão Britton-Robinson  $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$  (pH 3), Tampão Acetato  $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$  e KCl  $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$  (pH 6) e Tampão Fosfato  $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$  (pH-8).

Os resultados apresentados na Figura 14 mostraram que a intensidade de corrente de pico mais intensa e a melhor morfologia de pico para o processo de oxidação do  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  foram observados utilizando a solução de HCl  $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$  (pH-1). Pizarro et al. (2018) avaliaram o efeito do eletrólito suporte na determinação de  $\text{Pb}^{2+}$  e verificaram um maior aumento na corrente de pico da oxidação do  $\text{Pb}^{2+}$  com HCl, atribuíram esse resultado devido à sua maior condutividade associada à sua completa dissociação, sendo o HCl escolhido para estudos adicionais. Li et al. (2015) utilizaram o HCl  $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$  como eletrólito suporte na determinação de  $\text{Fe}^{3+}$  em águas costeiras e Miu et al. (2005) utilizaram o HCl como eletrólito suporte na determinação de  $\text{Cu}^{2+}$  em meios líquidos.

Chuanuwatanakul et al. (2008) avaliaram o efeito de diferentes eletrólitos suportes na determinação de  $\text{Pb}^{2+}$  em amostras de água, entre os vários eletrólitos suportes estudados o que apresentou a maior intensidade de corrente de pico foi o HCl, atribuíram esse resultado à não redução desse eletrólito suporte na etapa de acumulação da técnica ASV, sendo o mesmo selecionado para estudos posteriores.

O HCl tem a capacidade de aumentar a corrente devido à reação de complexação entre as espécies metálicas e o íon cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) dando uma força eletromotriz extra para a oxidação (MOJICA et al., 2007). Assim, para as análises subsequentes o HCl  $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$  foi utilizado como eletrólito suporte para estas determinadas espécies  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  em estudo.

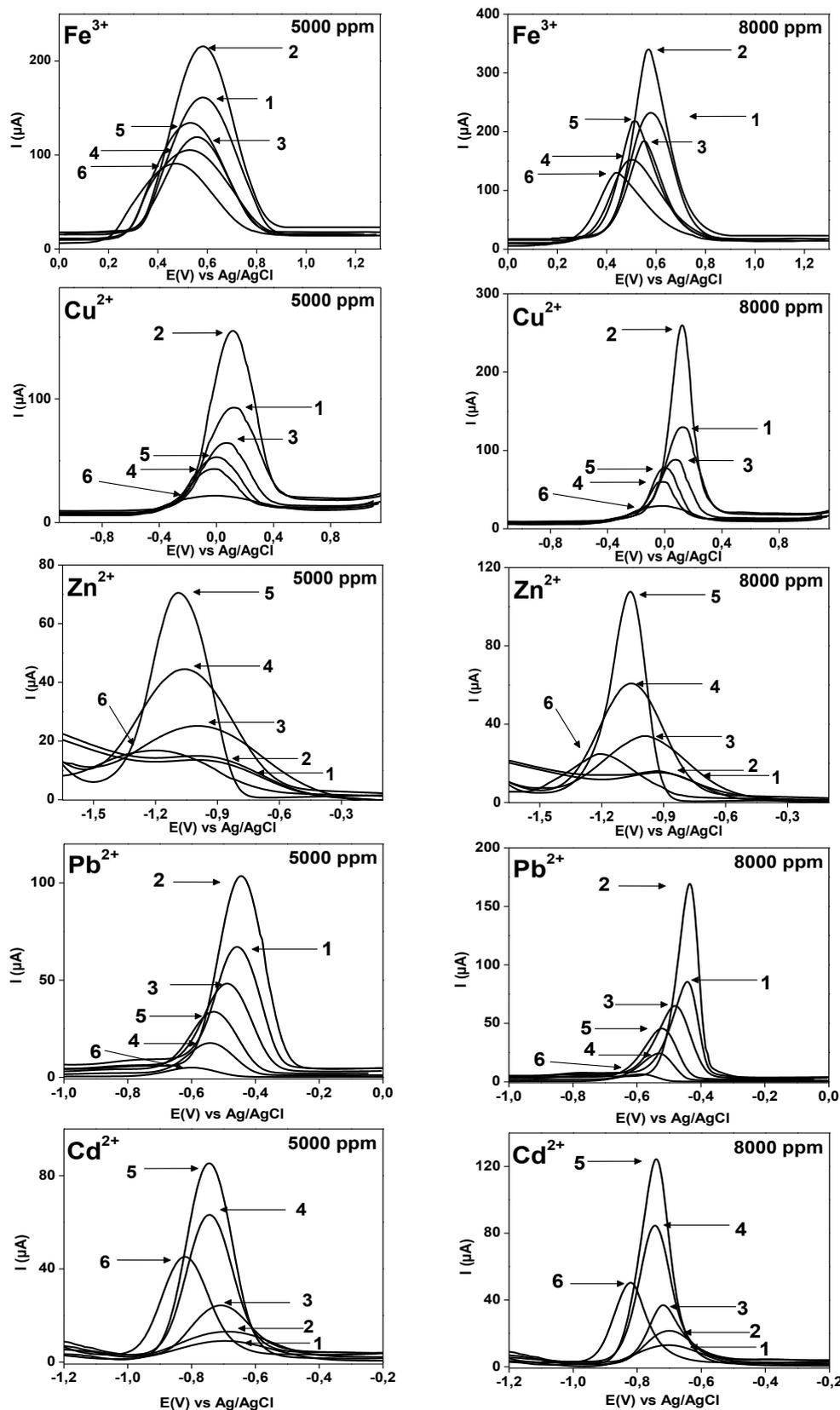


Figura 14: Voltamogramas SWASV do pico de oxidação das espécies  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$   $250 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  na superfície do eletrodo DDB com nível de dopagem de 5000 e 8000 ppm, para diferentes eletrólitos suportes: (1)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , (2)  $\text{HCl}$  (3) Tampão Britton-Robinson, (4)  $\text{KCl}$ , (5) Tampão Acetato e (6) Tampão Fosfato. Condições experimentais:  $T_{\text{acc}}=60\text{s}$ ,  $f=10\text{Hz}$ ,  $a=100\text{mV}$  e  $\Delta E_s=1\text{mV}$ .

Para as espécies  $Zn^{2+}$  e  $Cd^{2+}$  o tampão acetato  $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$  (pH 6) apresentou melhor resposta em relação a intensidade de corrente de pico, referentes aos seus processos de oxidação. Marton et al. (2019) utilizaram o tampão acetato na determinação de  $Zn^{2+}$  e  $Cd^{2+}$  empregando o eletrodo DDB com filme de bismuto. Dahaghin, Kilmartin e Mousavi (2018) em seu estudo, avaliaram diferentes eletrólitos suportes na determinação de  $Cd^{2+}$ , o eletrólito que apresentou melhor intensidade de corrente de pico foi o tampão acetato.

Zhai et al. (2018) em seu trabalho, verificaram um aumento de intensidade de corrente de pico quando o valor de pH era aumentado para as espécies  $Zn^{2+}$  e  $Cd^{2+}$ , atingindo um valor máximo em pH 5,5. Atribuíram a diminuição da intensidade de corrente de pico para soluções mais ácidas devido a sua protonação, que compete com a redução dos íons metálicos durante a etapa de acumulação da técnica ASV. O tampão acetato foi selecionado para o decorrer do trabalho.

Em relação ao nível de dopagem observa-se uma maior intensidade de sinal de pico e um melhor perfil voltamétrico para o eletrodo com maior nível de dopagem, para todas as espécies em estudo. Os resultados observados na caracterização eletroquímica, estrutural e morfológica favorecem esse cenário de maior sensibilidade e resposta para estas espécies metálicas para o eletrodo com maior nível de dopagem (MARTON et al., 2019).

É possível também observar um deslocamento de pico para valores menos positivos quando o valor de pH é aumentado, essa dependência do pH no processo eletroquímico mostra o envolvimento de prótons no mecanismo de oxidação, como é mencionado por alguns autores na literatura (EZHIL VILIAN et al., 2014; NIEDZIAŁKOWSKI et al., 2019; SATPATI et al., 2011).

### 5.3.2 Estudo do Potencial de Acumulação

A Figura 15 apresenta os voltamogramas referentes aos processos de oxidação das espécies metálicas na superfície do eletrodo DDB frente ao estudo da aplicação de diferentes valores de potencial de acumulação. Todas as análises foram

realizadas em triplicatas com obtenção de desvio padrão, foi utilizada a concentração de 250  $\mu\text{g. L}^{-1}$  para todas as espécies metálicas neste estudo.

O processo de oxidação das espécies  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  na superfície do eletrodo DDB foi estudado nesta etapa variando-se os valores de potencial de acumulação entre -0,2V e -0,8V, foi possível verificar um aumento significativo de intensidade de corrente de pico em um valor de -0,4V, em ambos os valores de dopagem do eletrodo DDB. Para a espécie  $\text{Cu}^{2+}$  a diminuição na intensidade de pico não foi tão acentuada em valores mais negativos, dessa forma a escolha do valor ideal baseou-se no melhor perfil voltamétrico, que leva em consideração não somente a intensidade, mas também as características de largura e meia altura do pico. Sendo o valor de -0,4V selecionado para o decorrer das análises.

Guo et al. (2016) avaliaram o efeito da variação do potencial de acumulação na determinação de  $\text{Cu}^{2+}$ , os potenciais de acumulação foram alterados em um intervalo de -0,3 V para -0,6 V. Foi verificado que a corrente de pico anódica aumenta com o aumento do potencial de acumulação e, em seguida, uma queda rápida quando o potencial de acumulação muda de -0,4 V para -0,6 V. O valor máximo da corrente de pico anódico foi alcançado no potencial de acumulação de -0,4 V, sendo este valor selecionado para o decorrer das análises realizadas no determinado trabalho.

Segura, Toral e Arancibia (2008) verificaram o efeito do potencial de acumulação na determinação de  $\text{Fe}^{3+}$  através da variação do potencial em um intervalo de -0,3 V para -1,1 V, a maior intensidade de corrente de pico foi observada para o valor de -0,4 V, sendo selecionada para todas as medições posteriores.

Para a espécie  $\text{Pb}^{2+}$ , realizou-se o estudo do potencial de acumulação em um intervalo de -0,4V a -0,8 V, e foi possível verificar uma melhor resposta para o processo de oxidação de  $\text{Pb}^{2+}$  na superfície do eletrodo DDB em um valor de -0,6 V, apresentando uma maior intensidade de pico e um melhor perfil voltamétrico em ambos os níveis de dopagem do eletrodo, sendo este valor selecionado para análises subsequentes.

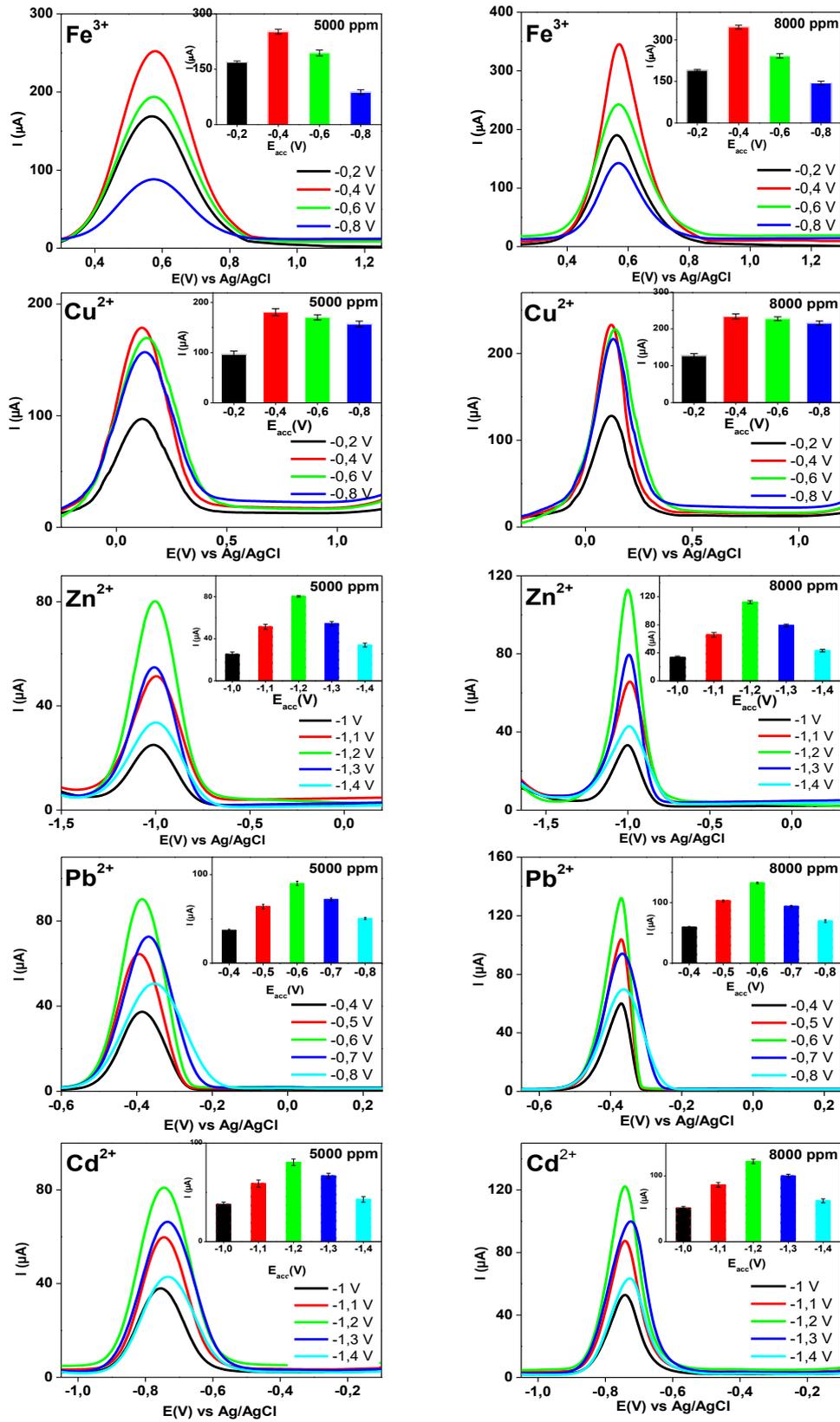


Figura 15: Voltamogramas SWASV do pico de oxidação das espécies  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$   $250 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  na superfície do eletrodo DDB com nível de dopagem de 5000 e 8000 ppm, para diferentes valores de potencial de acumulação. Condições experimentais:  $T_{\text{acc}}=60\text{s}$ ,  $f=10\text{Hz}$ ,  $a=100\text{mV}$  e  $\Delta E_s=1\text{mV}$ .

Pérez-Ràfols et al. (2017) em seu estudo, avaliaram o efeito do potencial de acumulação na determinação de  $Pb^{2+}$  variando o potencial em um intervalo de -0,2 V a -0,9 V. Os autores observaram um aumento significativo na intensidade da corrente de pico até um valor de -0,6V, para valores mais negativos uma diminuição na intensidade de corrente de pico foi progressivamente observada. Portanto, o valor de potencial de acumulação de -0,6V foi selecionado para as análises subsequentes.

Para as espécies  $Zn^{2+}$  e  $Cd^{2+}$  realizou-se o estudo do potencial de acumulação em um intervalo de -1,0 V a -1,4 V, foi possível obter um aumento máximo de intensidade de corrente de pico no valor de -1,2V, e uma diminuição gradual em valores mais negativos, portanto, este valor foi avaliado como ideal para estas espécies frente ao processo de oxidação das mesmas na superfície do eletrodo DDB em diferentes níveis de dopagem.

Sardinha et al. (2017) realizaram em seu estudo uma variação na aplicação do potencial de acumulação em um intervalo de -0,8 V a -1,3 V na determinação de  $Cd^{2+}$ . Os autores selecionaram o valor de potencial de acumulação de -1,2 V como ideal para análises posteriores, pois apresentou uma melhor relação intensidade de corrente de pico com sua largura total.

Zinoubi et al. (2017) avaliaram em seu estudo o efeito da variação do potencial de acumulação na determinação de  $Cd^{2+}$  e outros metais. O potencial de acumulação foi variado em um intervalo de -0,9 V a -1,4 V. Com os resultados os autores indicam que a intensidade de corrente de pico aumenta notavelmente quando se muda de -0,9 V para -1,2 V, em seguida quando o potencial de acumulação se torna mais negativo a intensidade de corrente de pico se torna mais pobre, pois a evolução de hidrogênio começava a ser significativas em tais valores de potenciais. Dessa forma, o valor de -1,2V foi selecionado como ideal e utilizado no decorrer das análises.

Dahaghin, Kilmartin e Mousavi (2018) na determinação de espécies metálicas incluindo o  $Cd^{2+}$  realizaram um estudo sobre o emprego de diferentes valores de potenciais de acumulação, em um intervalo de -0,9 V a -1,4 V. A intensidade de corrente de pico para  $Cd^{2+}$  aumentou gradualmente com um potencial aplicado de -0,9 V e atingiu um máximo no potencial de -1,2 V. No entanto, quando o potencial de acumulação foi mais negativo do que -1,2 V, a intensidade de corrente diminuiu. Segundo os autores a evolução do hidrogênio foi perceptível no meio em potenciais

mais negativos, e metais acumulados na superfície do eletrodo podem ser afetados pela presença de bolhas de hidrogênio, levando a uma diminuição nos sinais de corrente em potenciais altamente negativos.

### 5.3.3 Estudo do Tempo de Acumulação

A Figura 16 apresenta o estudo da influência de diferentes valores de tempo de acumulação no processo de oxidação das espécies metálicas em estudo na superfície do eletrodo DDB com diferentes níveis de dopagem.

Para as espécies metálicas  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , foi realizado um estudo no intervalo de tempo de acumulação de 20 a 80s, sendo possível observar um aumento máximo de intensidade de corrente de pico referente aos seus processos de oxidação na superfície do eletrodo DDB em um valor de 60s, a partir desse valor, ocorre uma estabilização ou diminuição na intensidade de corrente de pico, ocasionado pela saturação da superfície do eletrodo (SARI et al., 2017). Constatou-se que o valor de 60s foi o tempo ótimo de acumulação, pois usando critérios como perfil voltamétrico e o tempo da análise, este valor foi selecionado como ideal para estas espécies em análises subsequentes.

Wei et al. (2018) em seu estudo para determinar  $\text{Cu}^{2+}$  em amostras de água, utilizou o tempo de acumulação de 60s como sendo o ideal para a determinada espécie metálica. Deswati et al. (2016) avaliaram a influência do tempo de acumulação na determinação de espécies metálicas incluindo o  $\text{Zn}^{2+}$ , empregando um intervalo de valores de tempo de acumulação de 30 a 100s, os autores selecionaram o valor de 70s como sendo ideal para a determinação de  $\text{Zn}^{2+}$ , valor muito parecido com o que foi encontrado neste trabalho. Van den berg (1998) utilizaram o valor para o tempo de acumulação de 60s para o estudo da determinação de  $\text{Fe}^{3+}$  em água.

O estudo da influência do tempo de acumulação no processo de oxidação da espécie  $\text{Pb}^{2+}$  foi realizado em um intervalo de 20 a 100 s. Foi possível observar um aumento na intensidade de corrente de pico até um valor máximo de 100s, sendo selecionado o valor de 80s por apresentar o melhor perfil voltamétrico aliado a um

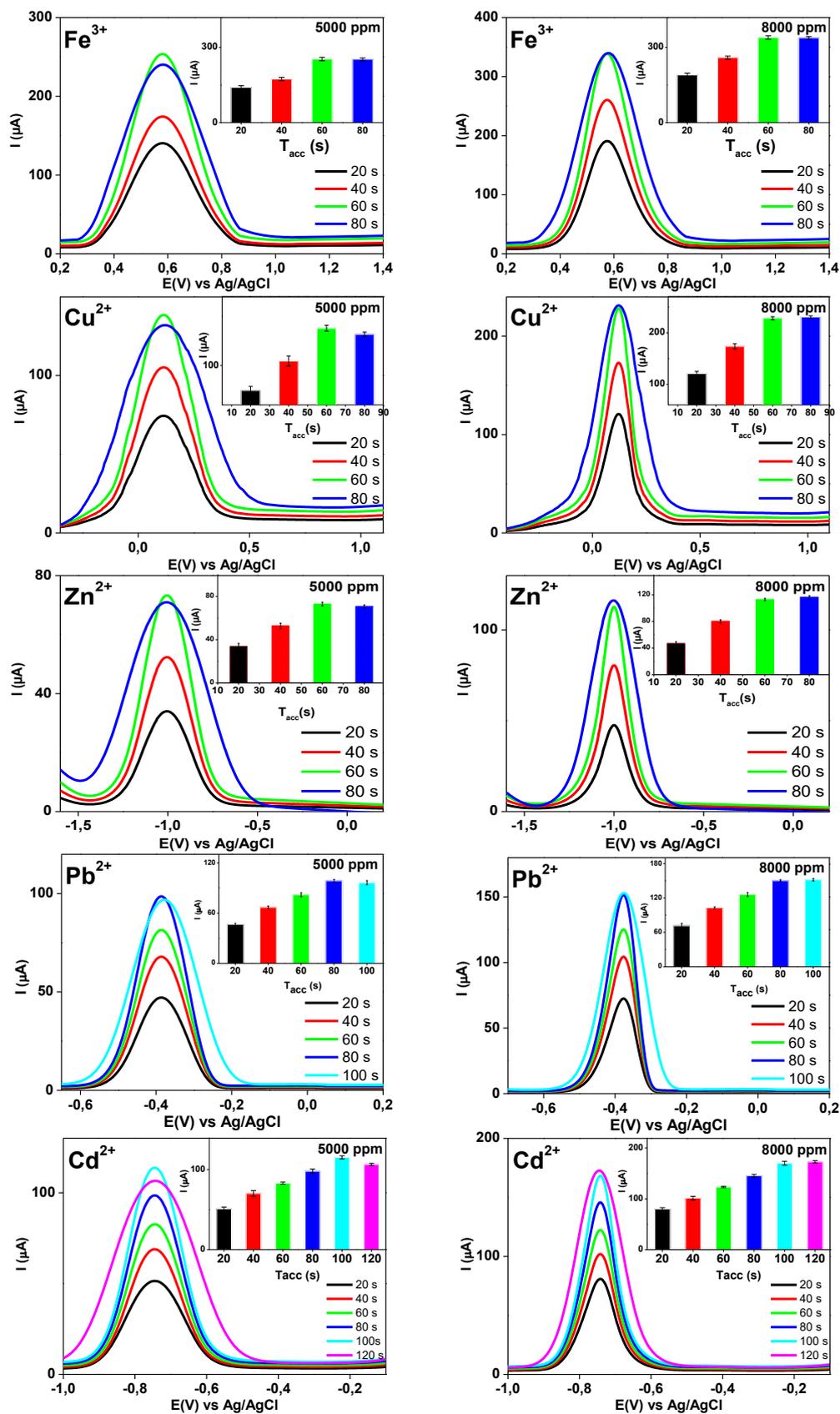


Figura 16: Voltamogramas SWASV do pico de oxidação das espécies  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  na superfície do eletrodo DDB com nível de dopagem de 5000 e 8000 ppm, para diferentes valores de tempo de acumulação. Condições experimentais:  $f=10\text{Hz}$ ,  $a=100\text{mV}$  e  $\Delta E_s=1\text{mV}$ .

menor tempo na análise para ambos os níveis de dopagem do DDB.

Para o estudo da espécie  $\text{Cd}^{2+}$  tomou-se como intervalo os valores de 20 a 120s, o valor que apresentou uma melhor influência em seu processo de oxidação na superfície do eletrodo foi o valor de 100s, por apresentar um melhor perfil voltamétrico em ambos os níveis de dopagem, este valor foi selecionado como ideal e utilizado no decorrer do trabalho.

#### 5.3.4 Estudo da Frequência

Nesta etapa, foi realizado um estudo (Figura 17) referente a influência da utilização de diferentes valores de frequência no processo de oxidação das espécies metálicas  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  na superfície do eletrodo DDB com nível de dopagem de 5000 e 8000 ppm, tendo como nos demais parâmetros a utilização da concentração de  $1.10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup> para todas as espécies.

Para as espécies  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ , o estudo foi realizado em um intervalo de 10 a 40 Hz, sendo o valor de 30 Hz selecionado como ideal pois apresentou um melhor perfil voltamétrico sem que sofra com o alargamento de pico, a maior sensibilidade para o eletrodo de 8000 ppm é referente a seu maior nível de dopagem.

Meepun, Siriket e Dejmanee (2012) realizaram um estudo acerca da determinação de  $\text{Cd}^{2+}$  e avaliaram a influência do valor de frequência na intensidade de corrente de pico da espécie metálica em estudo, os autores verificaram que não houve um aumento significativo dessa intensidade de corrente de pico para valores de frequência superiores a 30 Hz, e selecionaram o valor de 25 Hz como sendo o ideal, por apresentar um melhor perfil voltamétrico da espécie em estudo. Yi et al. (2012) utilizaram o valor de frequência de 25 Hz no estudo da determinação da espécie  $\text{Cd}^{2+}$ .

As espécies  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , apresentaram uma melhor resposta para o valor de 20 Hz em um intervalo de 10 a 40 Hz, valores superiores tendem a apresentar uma maior largura de pico, prejudicando a sensibilidade da análise. Dessa forma, a utilização de valores mais baixos de frequência foi selecionada para este estudo, visto

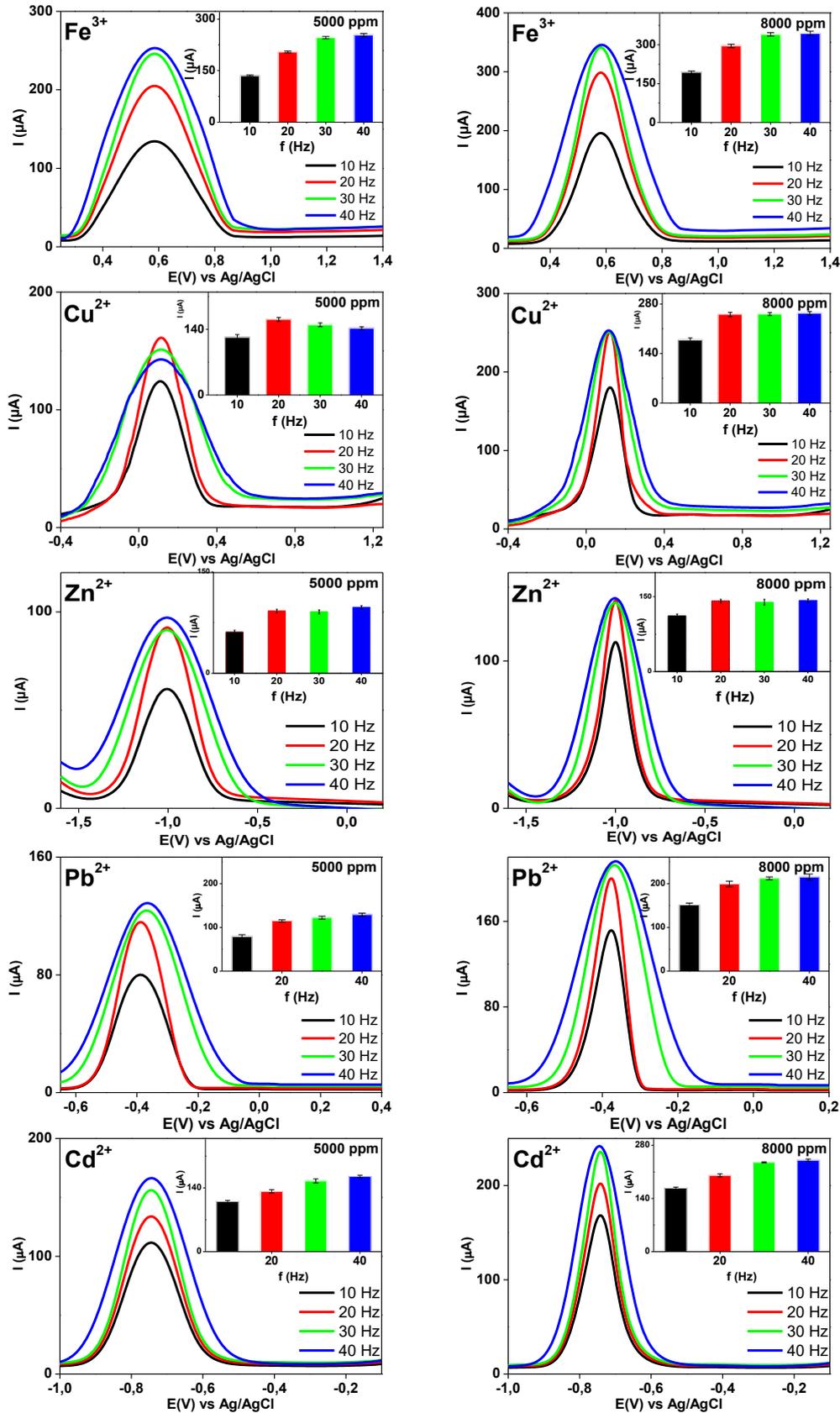


Figura 17: Voltamogramas SWASV do pico de oxidação das espécies  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  na superfície do eletrodo DDB com nível de dopagem de 5000 e 8000 ppm, para diferentes valores de tempo frequência. Condições experimentais:  $a=100\text{mV}$  e  $\Delta E_s=1\text{mV}$ .

que, proporcionam uma melhor resposta sem a interferência da abertura de pico e diminuição da sensibilidade da técnica (BRAININA et al., 2004; MORALES et al., 2014; SEGURA et al., 2016).

Zhao et al. (2013) utilizaram o valor de frequência de 25Hz para o estudo da determinação de  $Pb^{2+}$ . Hwang et al. (2019) verificaram através do estudo da determinação de  $Pb^{2+}$  que valores acima de 100 Hz apresentavam um decréscimo na intensidade de corrente de pico. Apesar de se observar uma maior sensibilidade para valores de frequência até 80 Hz, valores acima 40 Hz apresentaram ruídos significativos em sua resposta eletroquímica, dessa forma, foi selecionado o valor de frequência de 20Hz para o decorrer das análises por apresentar um perfil voltamétrico com resultados razoáveis, sem que sofressem com alargamento de pico e ruídos.

### 5.3.5 Estudo da Amplitude

Para o estudo da influência dos valores de amplitude no comportamento voltamétrico das espécies  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Cd^{2+}$  na superfície do eletrodo DDB, foram utilizados valores de amplitude em um intervalo de 40 a 130 mV, com concentrações de  $1,0 \times 10^{-6}$  mol.  $L^{-1}$  para todas as espécies.

Todas as espécies apresentaram um aumento na intensidade de corrente de pico referente à seus processos de oxidação até um valor máximo de 130 mV, é possível observar através da Figura 18, que o valor de 100 mV foi o que apresentou um melhor perfil voltamétrico sem que sofresse com a perda de sensibilidade e aumento da largura de pico.

A utilização de altos valores de amplitude causa um aumento na largura meia-altura da corrente de pico, influenciando na resposta voltamétrica (SARDINHA et al., 2014). Dessa forma, o valor de 100 mV foi selecionado como sendo o ideal para a processo de oxidação destas espécies na superfície do eletrodo DDB, e foi utilizado no decorrer das análises. Romero-Cano et al. (2019) utilizam o valor de amplitude de 100 mV no estudo da determinação de  $Cu^{2+}$  em água. De Tavares et al. (2012) avaliaram a influência do valor de amplitude na determinação de  $Cu^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  utilizando um

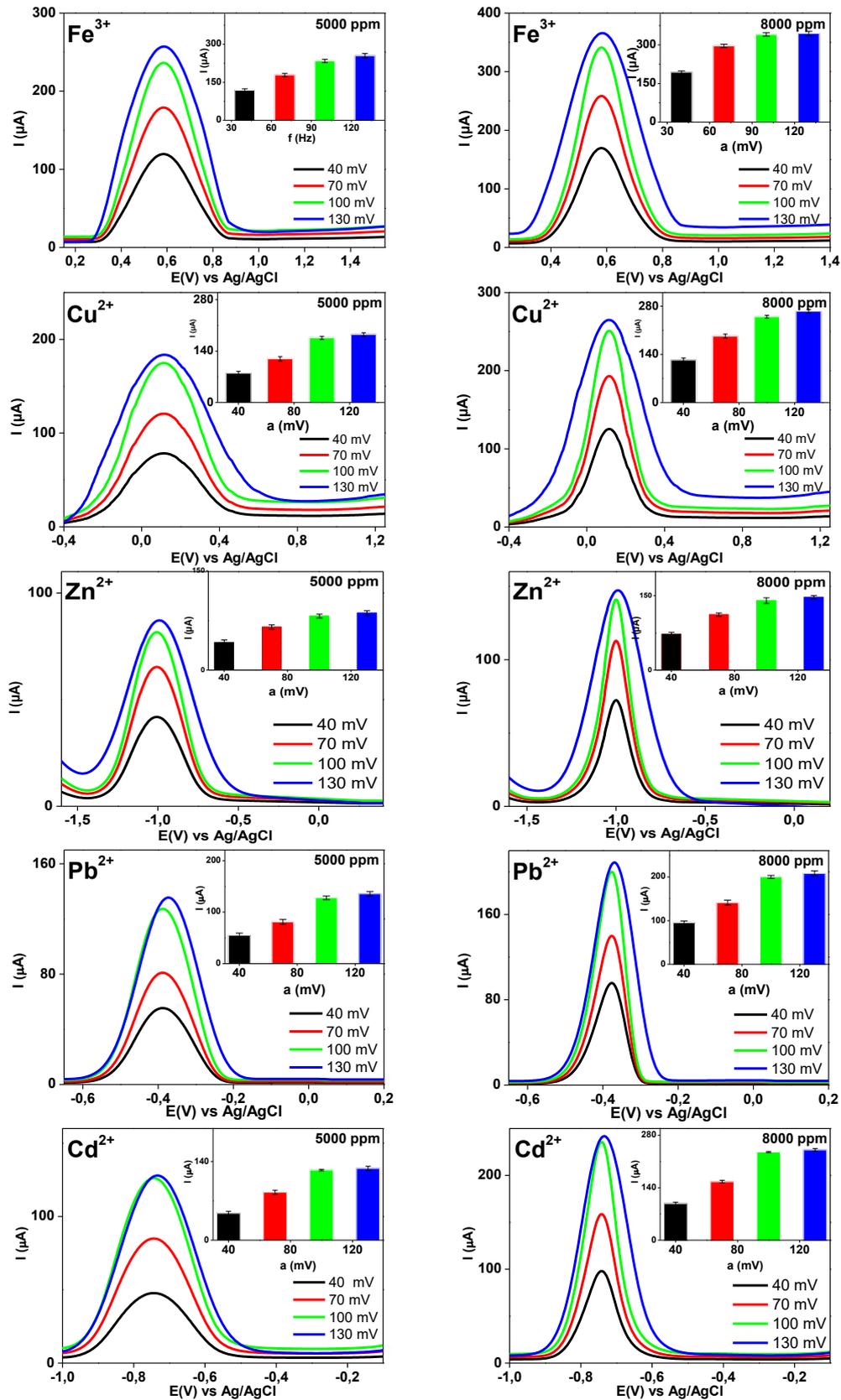


Figura 18: Voltamogramas SWASV do pico de oxidação das espécies  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  na superfície do eletrodo DDB com nível de dopagem de 5000 e 8000 ppm, para diferentes valores de amplitude.

intervalo de valores de amplitude de 10 a 100 mV, sendo selecionado o valor de 100 mV como sendo o ideal para as análises subsequentes.

Os diferentes níveis de dopagem do eletrodo apresentaram comportamento semelhante em resposta ao estudo do valor de amplitude, diferenciando apenas na intensidade de corrente de pico, o qual o eletrodo de 8000 ppm apresentou maior sensibilidade e uma menor interferência do alargamento de pico, quando comparado com o eletrodo de menor dopagem. Os valores selecionados para cada parâmetro otimizado da técnica SWASV pode ser observado na Tabela 01.

Tabela 01: Parâmetros otimizados e selecionados da Técnica SWASV e Limites de Detecção e Quantificação para todas as espécies em estudo.

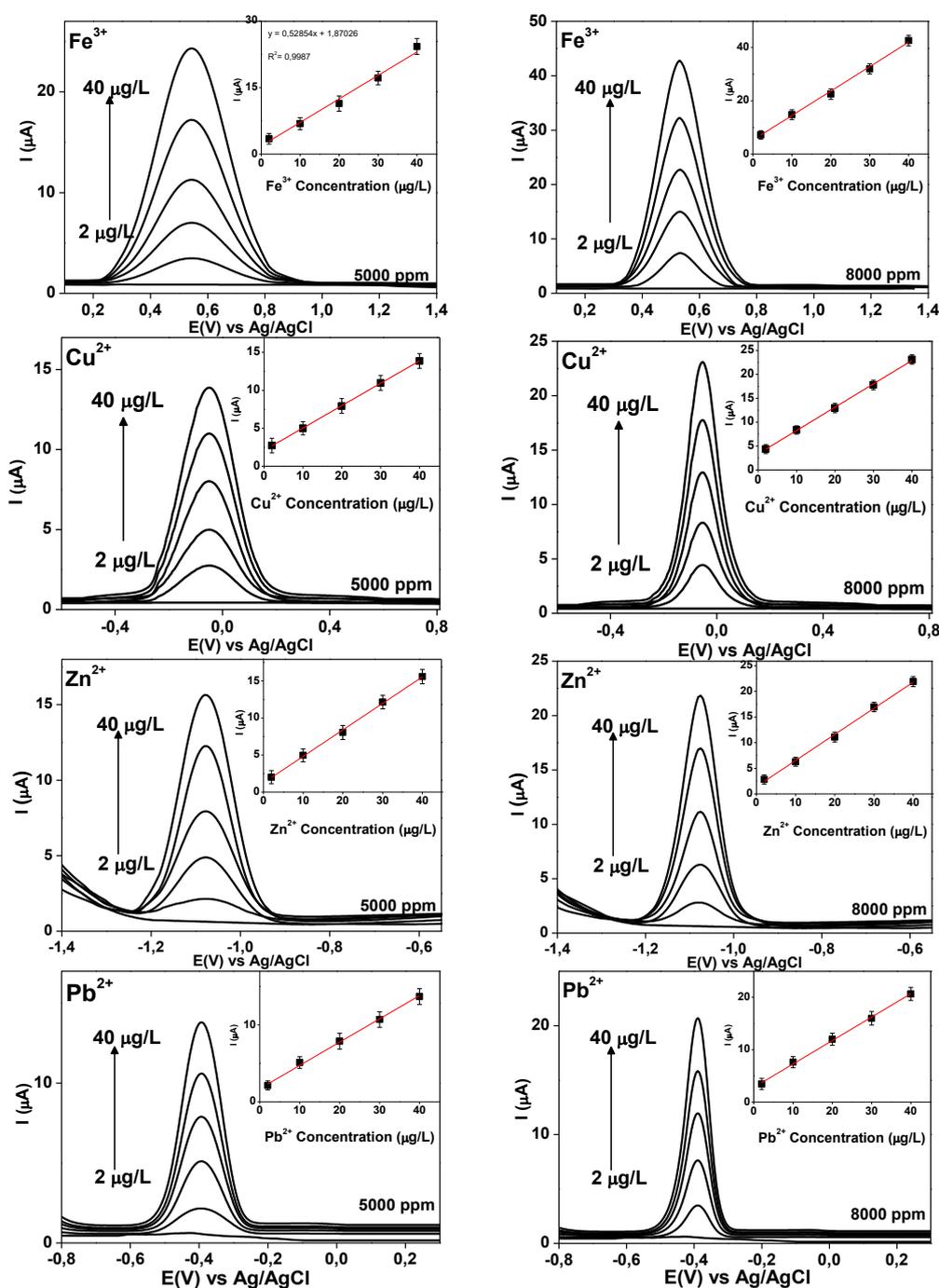
Parâmetros	Fe <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>
E <sub>acc</sub> (V)	-0,4	-0,4	-1,2	-0,6	-1,2
T <sub>acc</sub> (s)	60	60	60	80	100
f (Hz)	30	20	20	10	30
a (mV)	100	100	100	100	100
LD (µg L <sup>-1</sup> )*	0,47	0,7	0,68	0,4	1,0
LQ (µg L <sup>-1</sup> )*	1,5	2,4	2,2	3,2	3,4
LD (µg L <sup>-1</sup> )**	0,82	1,23	0,97	1,4	1,5
LQ (µg L <sup>-1</sup> )**	2,7	4,1	3,2	4,7	5,1

\*Eletrodo 8000 ppm

\*\* Eletrodo 5000 ppm

### 5.3.6 Determinação individual de $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ e $\text{Cd}^{2+}$ em meio aquoso

Após a otimização de todos os parâmetros da técnica referentes ao processo de oxidação das espécies  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  na superfície do eletrodo DDB, foram elaboradas curvas analíticas para todas as espécies em estudo através do método de adição de padrão, em um intervalo de 02 a  $40\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Através das curvas analíticas (Figura 19) foi possível estimar os valores de LD e LQ que estão apresentados, assim como os melhores valores dos parâmetros da Técnica SWASV na Tabela 01.



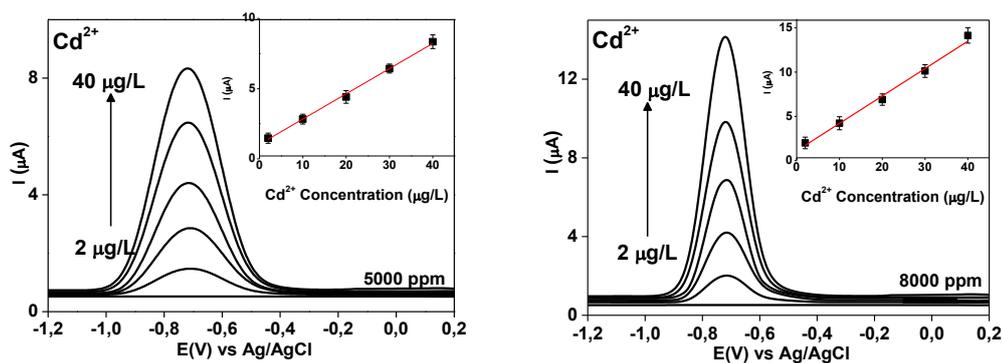


Figura 19: Curvas analíticas das espécies  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  na superfície do eletrodo DDB com nível de dopagem de 5000 e 8000 ppm, com condições experimentais otimizadas da Técnica SWASV (Tabela 01).

Os gráficos de curva de calibração mostrados nas Figura 19 apresentam um aumento proporcional, excelente linearidade e bons coeficientes de correlação. Os valores de limite de detecção apresentados na tabela 01 foram considerados excelentes, visto que, o eletrodo não precisou passar por nenhum tipo de modificação superficial ou longos tempos de sínteses, demonstrando que o eletrodo DDB é um ótimo candidato para ser utilizado na determinação de espécies metálicas em meio aquoso.

### 5.3.7 Determinação simultânea de $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ e $\text{Cd}^{2+}$ em meio aquoso

Para avaliar o desempenho analítico do eletrodo DDB na detecção simultânea de  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  em meio aquoso, ensaios foram realizados empregando a técnica SWASV na presença de todas as espécies metálicas na concentração de  $250 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ . Ensaios foram realizados para determinar o eletrólito suporte ideal para a determinação simultânea das espécies em estudo e o tampão acetato pH 4,5 apresentou os melhores resultados, parâmetros da técnica SWASV também foram otimizados. A tabela 02 apresenta a faixa estudada para os parâmetros da SWASV e os valores selecionados como ideais referentes a escolha do melhor perfil voltamétrico na determinação das espécies metálicas em estudo de forma simultânea.

Tabela 02: Parâmetros otimizados através da técnica SWASV para análise de metais simultaneamente em meio aquoso.

Parâmetros	Faixa estudada	Valor selecionado
pH	3,5 to 6,5	4,5
$E_{acc}$ (V)	-0.4 to -1.6	-1.2V
$T_{acc}$ (s)	20 to 100	60
$f$ (Hz)	5 to 50	20
$a$ (mV)	60 to 140	100

Após a otimização dos parâmetros da SWASV, voltamogramas foram obtidos (Figura 20) referentes ao processo de oxidação das espécies metálicas na superfície do eletrodo DDB 8000 ppm determinadas simultaneamente em uma faixa de 2 a 40  $\mu\text{g. L}^{-1}$ , perfis voltamétricos bem definidos (Figura 20a) e linearmente proporcionais (Figura 20b) podem ser observados.

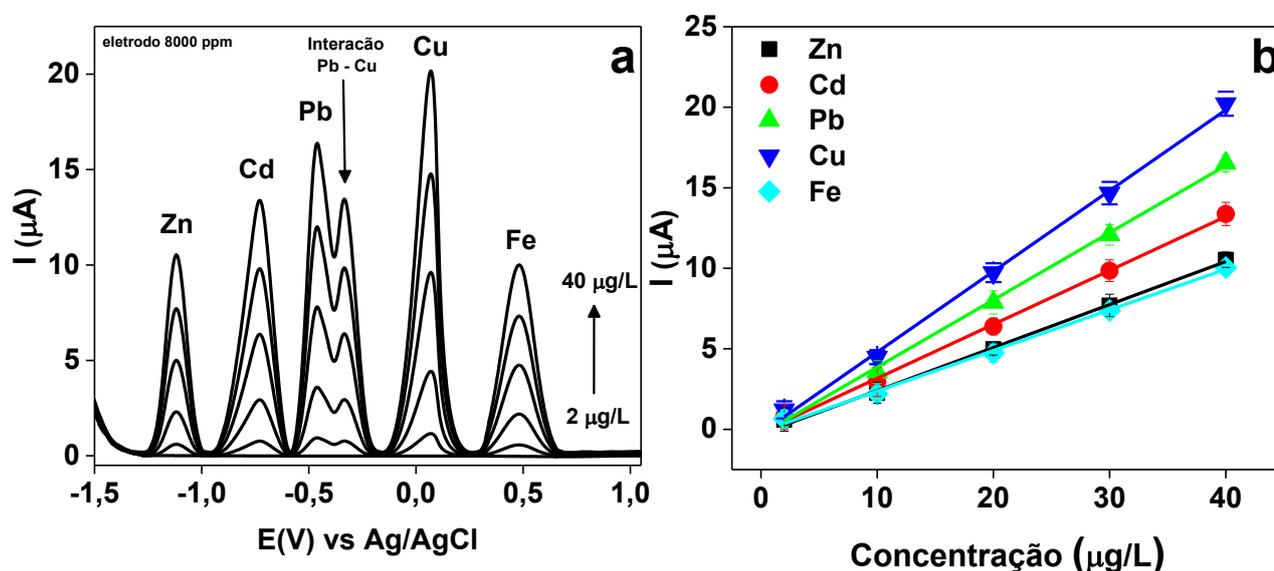


Figura 20: Voltamogramas SWASV das curvas analíticas da determinação simultânea das espécies  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  em meio aquoso. Condições experimentais ver na Tabela 02.

Através da curva analítica foi possível estimar LD e LQ para todas as espécies em estudo, encontrando valores referentes a LD de 1,32, 0,9, 1,02, 0,81 e 1,27  $\mu\text{g. L}^{-1}$  para as espécies  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  respectivamente e valores referentes a LQ de 3,57, 2,43, 3,05, 2,47, 3,42  $\mu\text{g. L}^{-1}$  para  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ , esses valores são referentes ao eletrodo DDB de 8000 ppm, que apresentou os melhores resultados frente ao eletrodo de menor dopagem. Avaliando o desempenho do eletrodo de 8000 ppm frente aos processos de oxidação das espécies metálicas em estudo, optou-se por apresentar no estudo seguinte referente a determinação destas espécies em meio etanólico os resultados com o eletrodo DDB de 8000 ppm, as características observadas nas caracterizações morfológicas, estruturais e eletroquímicas demonstram que o eletrodo com maior nível de dopagem apresenta uma melhor resposta eletroquímica para as espécies metálicas em estudo, o que foi observado na otimização dos parâmetros da Técnica SWASV e nas curvas analíticas individuais e simultâneas.

#### 5.4 Estudo da Técnica ASV em meio etanólico

Foi realizado um estudo do comportamento eletroquímico das espécies  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$   $40\mu\text{g.L}^{-1}$  na superfície do eletrodo DDB na presença de meio etanólico (Eletrólito / Etanol), foram realizados ensaios voltamétricos com variação do eletrólito suporte, estudo da proporção eletrólito/etanol e dos parâmetros voltamétricos da Técnica ASV acoplado a Voltametria de Onda Quadrada (SWASV), foram elaboradas curvas analíticas para estimar os limites de detecção e quantificação destas espécies, todas essas etapas estão descritas abaixo.

##### 5.4.1 Estudo do Eletrólito suporte

O efeito do pH e do eletrólito suporte no comportamento eletroquímico das espécies  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  empregando o eletrodo DDB foi estudado utilizando a técnica SWASV no intervalo de pH de 1,0 a 9,0 com diferentes eletrólitos suportes (Figura 21). Assim como no meio aquoso, o HCl 0,1 mol.  $\text{L}^{-1}$  apresentou uma

melhor resposta para as espécies  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  com uma maior intensidade de corrente de pico e um melhor perfil voltamétrico, o eletrodo com nível de dopagem de 5000 ppm apresentou menor sensibilidade e uma maior largura de pico quando comparado com o eletrodo de dopagem maior.

O efeito do pH e do eletrólito de suporte no processo de detecção eletroquímica das espécies  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  empregando o eletrodo DDB foi estudado utilizando a técnica SWASV no intervalo de pH de 1,0 a 9,0 com diferentes eletrólitos suportes (Figura 21). Os eletrólitos estudados foram: HCl 0,1 mol.  $\text{L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 mol.  $\text{L}^{-1}$  (pH-1), Tampão Britton-Robinson (Tampão BR) 0,1 mol.  $\text{L}^{-1}$  (pH-3), Tampão Acetato 0,1 mol.  $\text{L}^{-1}$  e KCl 0,1 mol.  $\text{L}^{-1}$  (pH-6) e Tampão Fosfato 0,1 mol.  $\text{L}^{-1}$  (pH-9).

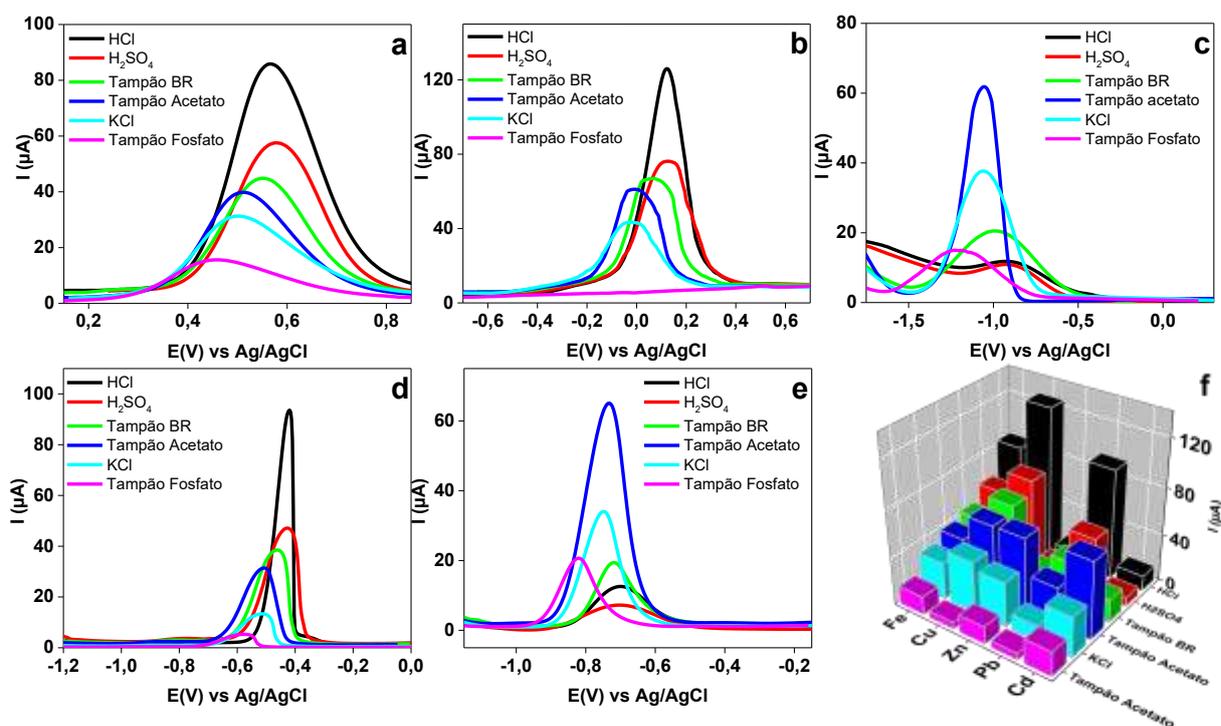


Figura 21: Voltamogramas SWASV do pico de oxidação das espécies  $\text{Fe}^{3+}$  (Figura 21a),  $\text{Cu}^{2+}$  (Figura 21b),  $\text{Zn}^{2+}$  (Figura 21c),  $\text{Pb}^{2+}$  (Figura 21d) e  $\text{Cd}^{2+}$  (Figura 21e) 250  $\mu\text{g. L}^{-1}$  para diferentes eletrólitos suportes. Gráfico com todos os valores para todas as espécies em estudo (Figura 21f).

Os resultados apresentados na Figura 21 mostraram que o  $I_p$  mais intenso e a melhor perfil voltamétrico de pico para o processo de oxidação do  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  (Fig. 2a, 2b e 2c) foram observados utilizando a solução de HCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. O HCl tem a capacidade de aumentar a corrente devido à presença de íons ( $Cl^-$ ) na solução hidroalcolica dando uma força motriz extra para o processo de oxidação (ALMEIDA; RICHTER; MUNOZ, 2014). A presença de espécies capazes de complexar o íon metálico formado durante a varredura anódica favorece a reação de oxidação (MOJICA et al., 2007).

Assim, para as análises subsequentes o HCl 0,1 mol. L<sup>-1</sup> foi utilizado como eletrólito suporte para estas determinadas espécies metálicas em estudo. Para as espécies  $Zn^{2+}$  e  $Cd^{2+}$  o eletrólito que apresentou melhor resposta foi o tampão acetato 0,1 mol. L<sup>-1</sup>. Como pode ser visto nas Figura 21c e 21e, houve uma diminuição na resposta eletroquímica destas espécies a valores de pH < 6,0. Este pode ser explicado pela reação de evolução do hidrogênio em soluções ácidas (pHs ≤ 5,0), essa reação pode ocorrer devido à maior concentração de íons  $H^+$  presentes na solução, ocasionado em uma competição entre a evolução do hidrogênio e as reações de redução destas espécies na superfície do eletrodo de trabalho, o que contribui para uma diminuição no sinal analítico (DA SILVA et al., 2020). A diminuição de sinal analítico em soluções mais alcalinas pode estar relacionado com a possível formação de compostos insolúveis destas espécies (MARDER et al., 2003; TORMIN et al., 2015).

#### 5.4.2 Estudo do Teor de Etanol

Para determinar o efeito de teor de etanol na intensidade de corrente das espécies metálicas em estudo, foram preparadas misturas de 20/80 a 80/20 v/v etanol/água em HCl 0,1 mol. L<sup>-1</sup> para as espécies  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  e Tampão Acetato 0,1 mol. L<sup>-1</sup> para as espécies  $Zn^{2+}$  e  $Cd^{2+}$ , e posteriormente realizados ensaios voltamétricos utilizando a Técnica SWASV como mostrado na Figura 22.

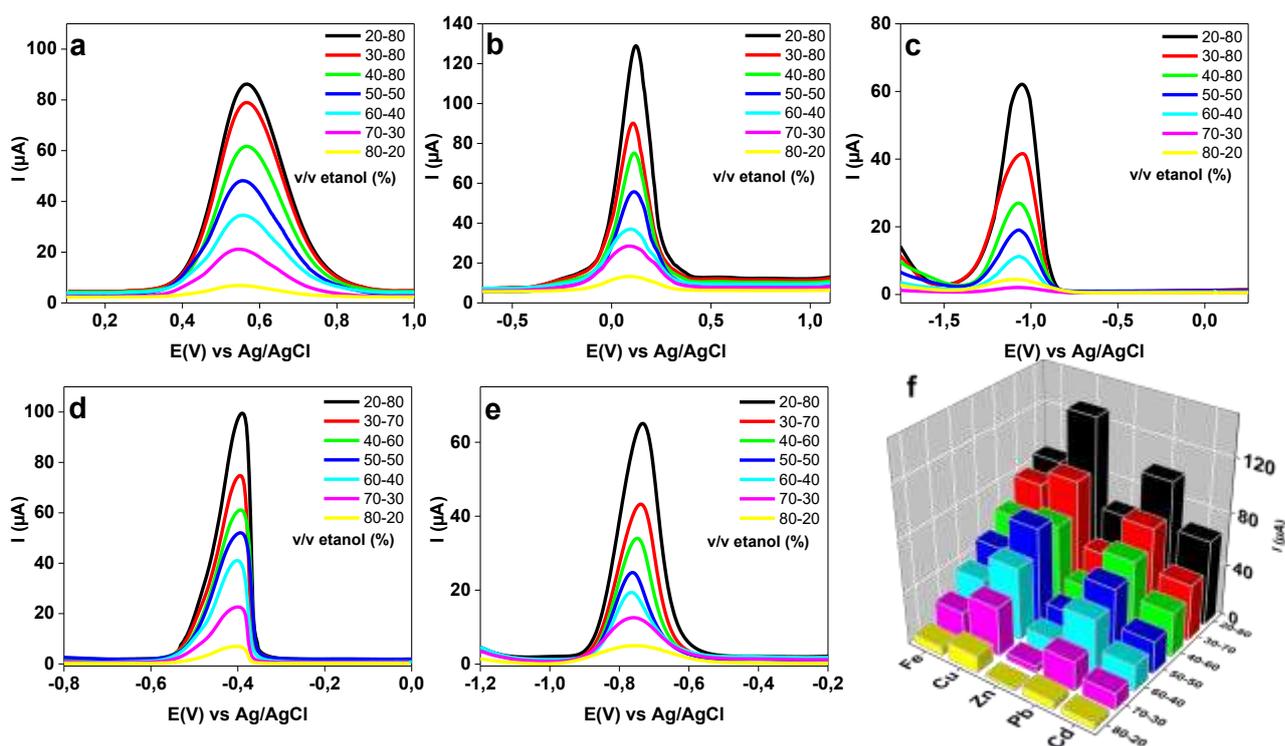


Figura 22: Voltamogramas SWASV do pico de oxidação das espécies  $\text{Fe}^{3+}$  (Figura 22a),  $\text{Cu}^{2+}$  (Figura 22b),  $\text{Zn}^{2+}$  (Figura 22c),  $\text{Pb}^{2+}$  (Figura 22d) e  $\text{Cd}^{2+}$  (Figura 22e)  $250 \mu\text{g. L}^{-1}$  para o estudo da proporção etanol / água. Gráfico com todos os valores para todas as espécies em estudo (Figura 22f).

Observou-se que, à medida que o teor de etanol aumentava, ocorreu perda de sinal referente ao processo de oxidação das espécies metálicas, o aumento da proporção de etanol tende a diminuir a constante dielétrica da solução do eletrólito suporte e, conseqüentemente, fornecer menor corrente, reduzindo a sensibilidade para a determinação das espécies metálicas (JOÃO et al., 2020). A proporção 20/80 (v/v) etanol proporcionou os melhores resultados, ou seja, a porcentagem máxima de etanol que não leva à perda de sensibilidade (DE OLIVEIRA et al., 2004; OLIVEIRA; STRADIOTTO, 2008), e foi escolhida para a sequência do trabalho.

#### 5.4.3 Estudo do Potencial de Acumulação

A Figura 23 apresenta os voltamogramas do estudo do potencial de acumulação das espécies metálicas na superfície do eletrodo DDB no intervalo de -0,2 V a -1,4 V, tendo como eletrólito suporte o HCl  $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$  para os metais  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , e Tampão Acetato  $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$  para  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ , com uma proporção de 20/80

(v/v) etanol. Foi utilizada a concentração de  $250 \mu\text{g. L}^{-1}$  para todas as espécies metálicas neste estudo.

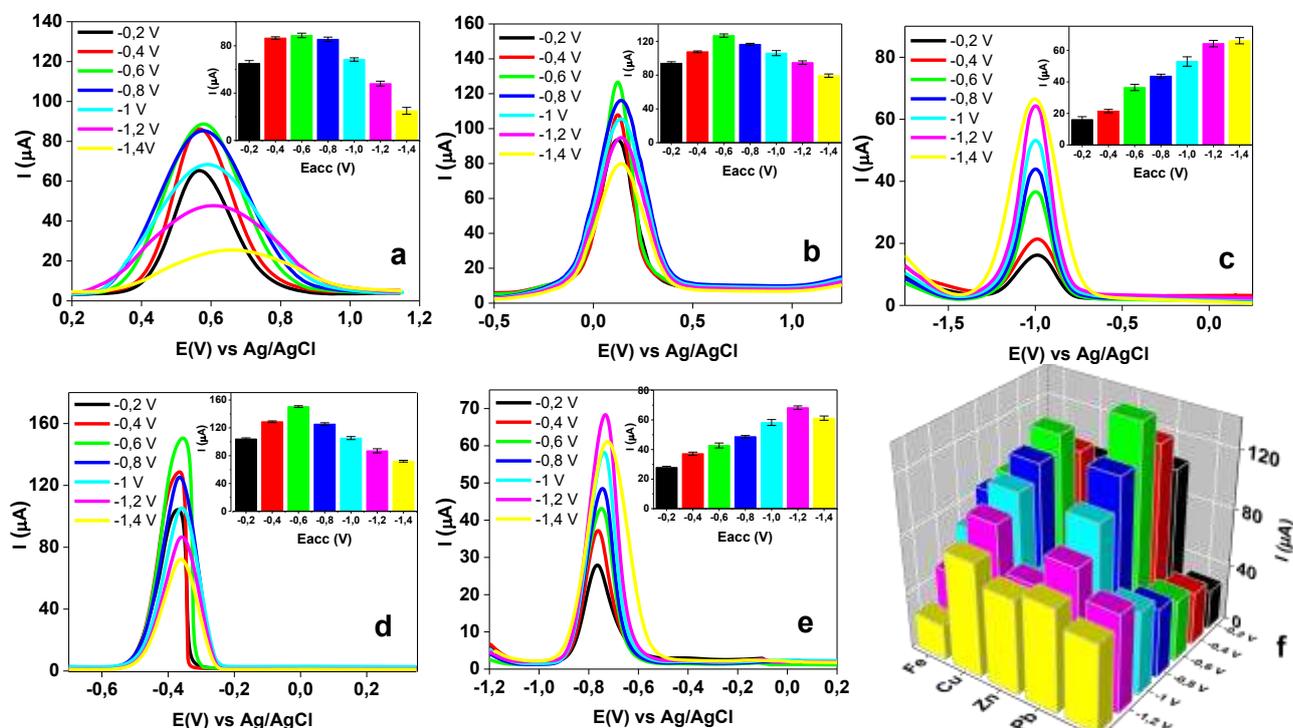


Figura 23: Voltamogramas SWASV do pico de oxidação das espécies Fe<sup>3+</sup> (Figura 23a), Cu<sup>2+</sup> (Figura 23b), Zn<sup>2+</sup> (Figura 23c), Pb<sup>2+</sup> (Figura 23d) e Cd<sup>2+</sup> (Figura 23e) para o estudo do potencial de acumulação. Gráfico com todos os valores para todas as espécies em estudo (Figura 23f).

Para o processo de oxidação das espécies Fe<sup>3+</sup> e Cu<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> (Figura 23a, 23b e 23d) na superfície do eletrodo DDB é possível observar um aumento máximo de corrente de pico até o valor de -0,6V, para valores superiores ocorre um decréscimo no valor de corrente, esse comportamento pode estar associado à descarga simultânea de solvente / eletrólito de suporte nesses valores mais negativos, o que diminui a eficiência do acúmulo destas espécies e poderia promover a desativação parcial da superfície do eletrodo (TAKEUCHI et al., 2009). Dessa forma, analisando o melhor perfil voltamétrico, como intensidade da corrente de pico e o pico máximo largura a meia altura (FWHM) (JAKUBOWSKA, 2011), o valor de potencial de acumulação de -0,4V foi selecionado como ideal para o processo de oxidação da espécie Fe<sup>3+</sup> (SEGURA; TORAL; ARANCIBIA, 2008) na superfície do eletrodo DDB.

Para as espécies  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  (Fig. 4b e 4d) o valor de potencial de acumulação de  $-0,6\text{V}$  foi escolhido como ideal, valores muito próximos foram relatados na literatura na determinação destas espécies (ALMEIDA; RICHTER; MUNOZ, 2014; MARTINIANO et al., 2013; SILVA; PAIM; STRADIOTTO, 2014). Para as espécies  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  (Fig. 4c e 4e) é possível observar um aumento máximo de corrente até o valor de  $-1,2\text{ V}$ , para valores mais negativos não ocorre um aumento significativo seguindo de um decréscimo na intensidade de corrente de pico. Esse decréscimo pode estar relacionado com a evolução de hidrogênio em potenciais mais negativos, o que pode ocasionar a presença de bolhas de hidrogênio na superfície do eletrodo de trabalho e conseqüentemente a diminuição nos sinais em corrente (DAHAGHIN; KILMARTIN; MOUSAVI, 2018; LEE et al., 2015), o melhor perfil voltamétrico escolhido para estas espécies foi com o valor de  $-1,2\text{V}$  como potencial de acumulação, sendo este utilizado no decorrer do trabalho.

#### 5.4.4 Estudo do Tempo de Acumulação

Foram realizados ensaios voltamétricos para obter os melhores valores de tempo de acumulação referente ao processo de oxidação das espécies na superfície do eletrodo, com intervalos de tempo que variaram de 20 a 140s (Figura 24). É possível observar nas Figura 24a, 24b e 24c que ocorre um aumento na intensidade de corrente de pico até um valor máximo de 60s, para valores superiores não ocorre um aumento significativo ou segue-se um decréscimo da intensidade de corrente.

Esse fato pode ser causado pela evolução do hidrogênio para valores observados acima de 60s, que pode ocasionar a formação de bolhas de hidrogênio na superfície do eletrodo, prejudicando o processo de acumulação dessas espécies na superfície do eletrodo e ocasionando um aumento do desvio padrão das correntes de pico para essas acumulações mais longas (LEE et al., 2015).

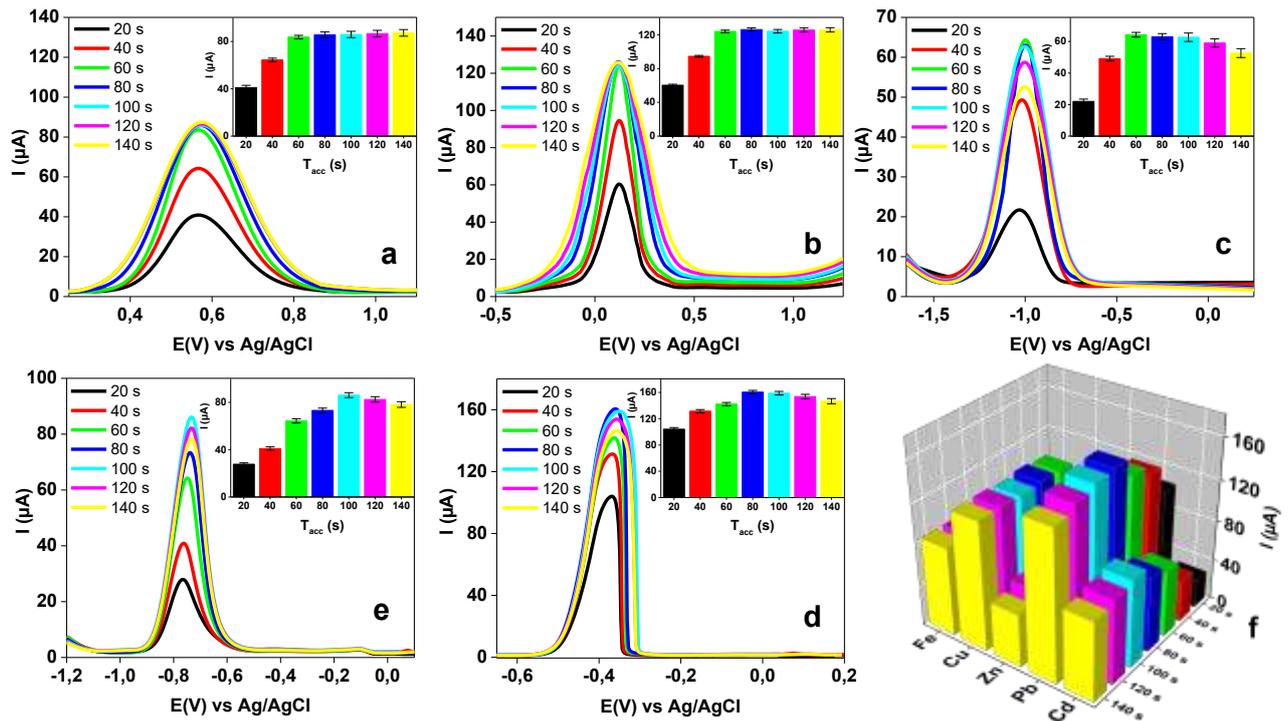


Figura 24: Voltamogramas SWASV do pico de oxidação das espécies  $\text{Fe}^{3+}$  (Figura 24a),  $\text{Cu}^{2+}$  (Figura 24b),  $\text{Zn}^{2+}$  (Figura 24c),  $\text{Pb}^{2+}$  (Figura 24d) e  $\text{Cd}^{2+}$  (Figura 24e) para o estudo do tempo de acumulação. Gráfico com todos os valores para todas as espécies em estudo (Figura 24f).

Analisando a maior intensidade da corrente de pico e o pico máximo largura a meia altura (FWHM), o valor de 60s foi selecionado como ideal para as espécies  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  (MUNOZ; ANGNES, 2004) e utilizado no decorrer do trabalho. Para as espécies  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  (Figura 24c e 24e) é possível observar um aumento de intensidade de corrente de pico até 100s, a partir deste valor segue um decréscimo em valores maiores, sugerindo uma possível saturação da superfície do eletrodo de trabalho, avaliando o melhor perfil voltamétrico o valor de 90s foi selecionado como sendo ideal para o tempo de acumulação de  $\text{Pb}^{2+}$ , e 100s foi selecionado para a espécie  $\text{Cd}^{2+}$ , diversos trabalhos na literatura utilizaram essas valores ou próximos na determinação destas espécies (MAZERIE; GENESTE, 2020; RAJ et al., 2013; TORMIN et al., 2014; VASCONCELLOS et al., 2020).

### 5.4.5 Estudo da Frequência

A Figura 25 apresenta os ensaios realizados para determinar os melhores valores de frequência na influência do processo de oxidação das espécies em estudo na superfície do eletrodo DDB, empregando uma concentração de  $250 \mu\text{g. L}^{-1}$  em um intervalo de 5 a 50 Hz.

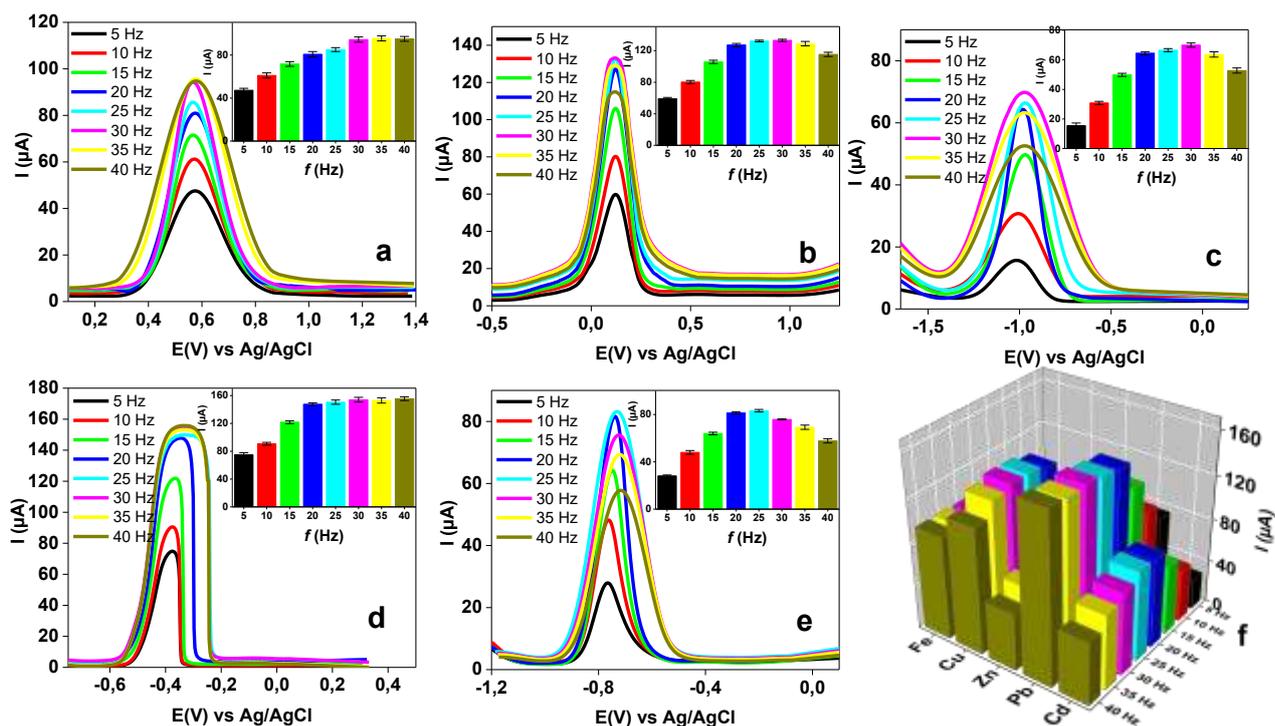


Figura 25: Voltamogramas SWASV do pico de oxidação das espécies Fe<sup>3+</sup> (Figura 25a), Cu<sup>2+</sup> (Figura 25b), Zn<sup>2+</sup> (Figura 25c), Pb<sup>2+</sup> (Figura 25d) e Cd<sup>2+</sup> (Figura 25e) para o estudo da frequência. Gráfico com todos os valores para todas as espécies em estudo (Figura 25f).

Para a espécie Fe<sup>3+</sup> (Figura 25a) é possível observar um aumento de intensidade de corrente de pico até um valor 30Hz, a partir desse valor esse aumento não é significativo, dessa forma o valor de 30Hz foi selecionado para o decorrer dos estudos com esta espécie. As espécies Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e Cd<sup>2+</sup> (Figura 25b, 25c, 25d e 25e) apresentaram um aumento proporcional de intensidade de corrente de pico até o valor de 20 Hz, a partir desse valor não houve um aumento significativo e em alguns casos apresentou uma abertura significativa da largura de pico. Avaliando o melhor perfil voltamétrico, como intensidade da corrente de pico e o pico máximo largura a meia

altura (FWHM), o valor de frequência 20Hz foi selecionado como sendo o ideal para estas espécies e utilizado no decorrer do estudo, alguns trabalhos na literatura reportam a utilização de valores baixos de frequência na determinação destas espécies (GEÇA; KOROLCZUK, 2017; HOČEVAR et al., 2002; MATTOS et al., 2008; MUNOZ; ANGNES, 2004; SILVA; PAIM; STRADIOTTO, 2014; SILVA et al., 2017; VASCONCELLOS et al., 2020).

#### 5.4.6 Estudo da Amplitude

A Figura 26 apresenta o estudo dos melhores valores de amplitude referente ao processo de oxidação das espécies em estudo na superfície do eletrodo DDB, tendo uma concentração de  $250 \mu\text{g. L}^{-1}$  para uma proporção de 20/80% v/v etanol, com um intervalo de 20 a 140 mV.

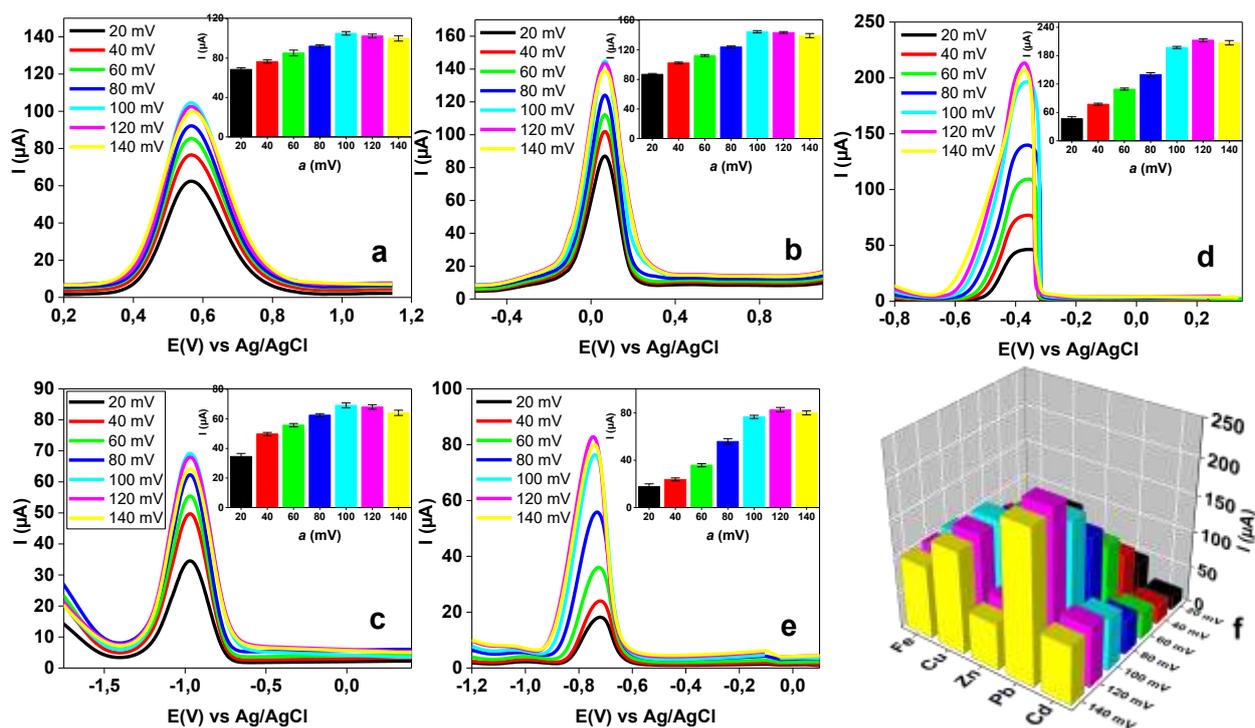


Figura 26: Voltamogramas SWASV do pico de oxidação das espécies Fe<sup>3+</sup> (Figura 26a), Cu<sup>2+</sup> (Figura 26b), Zn<sup>2+</sup> (Figura 26c), Pb<sup>2+</sup> (Figura 26d) e Cd<sup>2+</sup> (Figura 26e) para o estudo da frequência. Gráfico com todos os valores para todos as espécies em estudo (Figura 26f).

Para todas as espécies em estudo é possível observar um aumento proporcional na intensidade de corrente de pico até o valor de 100 mV, a partir desse valor não há um aumento significativo de corrente de pico. Analisando a maior intensidade de corrente de pico e o pico máximo largura a meia altura o valor de 100mV foi selecionado como ideal e utilizado no decorrer das análises. Esse valor é o mesmo utilizado por diversos outros trabalhos na literatura (CESARINO et al., 2007; DE OLIVEIRA et al., 2004; DE TAVARES et al., 2012; MEEPUN; SIRIKET; DEJMANEE, 2012; OLIVEIRA; STRADIOTTO, 2008; ZENG et al., 2002).

#### 5.4.7 Determinação individual de $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ e $\text{Cd}^{2+}$ em meio etanólico

Após a otimização de todos os parâmetros da técnica de SWASV no processo de oxidação das espécies metálicas na superfície do eletrodo DDB, foi realizada a construção das referidas curvas analíticas, referentes aos processos de oxidação das espécies  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ . Para a determinação de íons metálicos individuais, foram utilizadas soluções padrões das espécies metálicas na faixa de concentração de 02 a 40  $\mu\text{g. L}^{-1}$  (Figura 27).

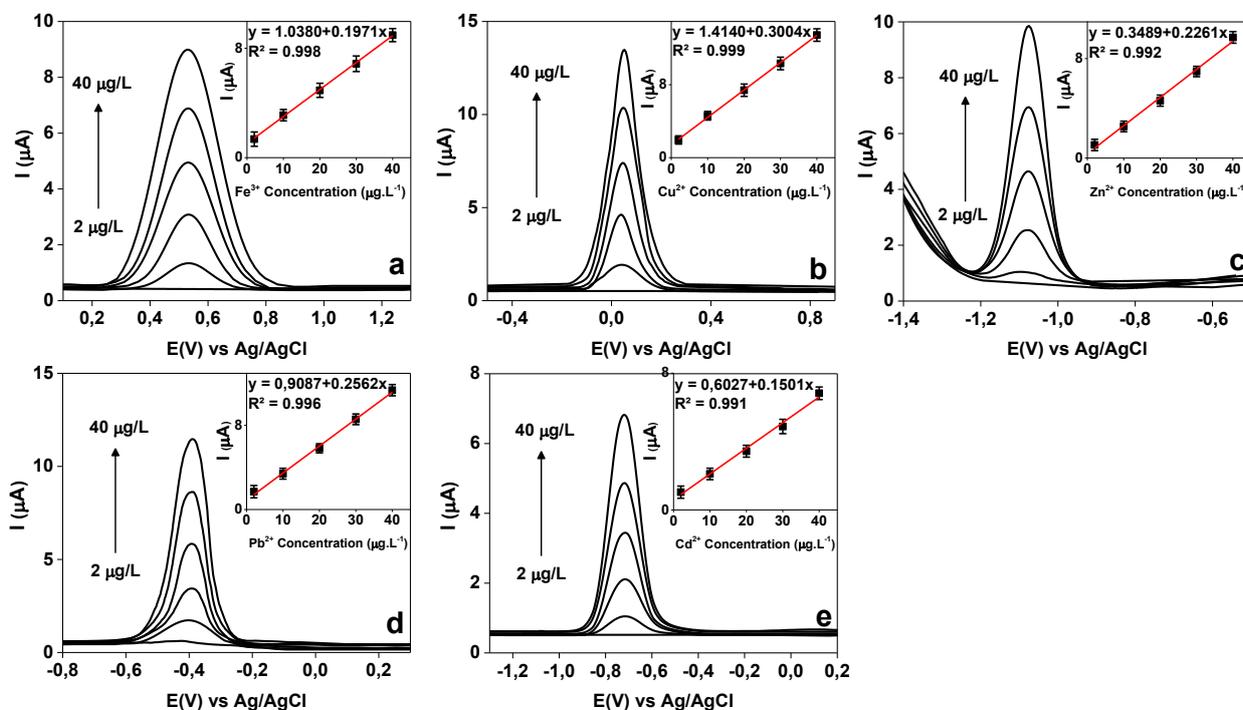


Figura 27: Voltamogramas SWASV das curvas analíticas das espécies  $\text{Fe}^{3+}$  (Figura 27a),  $\text{Cu}^{2+}$  (Figura 27b),  $\text{Zn}^{2+}$  (Figura 27c),  $\text{Pb}^{2+}$  (Figura 27d) e  $\text{Cd}^{2+}$  (Figura 27e). Condições experimentais ver na Tabela 03.

É possível observar picos bem definidos para todas as espécies em estudo, com potenciais de pico de oxidação de  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  medidos em 0,53 V, 0,05 V, -1,07 V, -0,38 V e -0,71V respectivamente. Os gráficos de curva de calibração mostrados nas Figura 27 apresentam um aumento proporcional, excelente linearidade e bons coeficientes de correlação.

Tabela 03: Parâmetros otimizados através da técnica SWASV para análise de metais individualmente.

Parâmetros	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$
$E_{\text{acc}}$ (V)	-0.4	-0.6	-1.2	-0.6	-1.2
$T_{\text{acc}}$ (s)	60	60	90	60	100
$f$ (Hz)	30	20	20	20	20
$a$ (mV)	100	100	100	100	100
LD ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	0,9	1,18	1,31	1,2	1,5
LQ ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	2.7	3.6	4	3.7	4.6

Os valores LD (listados na Tabela 03) apresentaram excelentes resultados, visto que este eletrodo não precisou de etapas trabalhosas e demoradas de preparação de superfície, e os tempos de deposição apresentados são bem inferiores a vários trabalhos relatados na literatura (Tabela 03), além do fato de antes de cada medida apenas uma etapa rápida de limpeza e ativação eletroquímica foi realizada, é um dado importante pois permite um processo de análise mais rápida e, portanto, mais amostras podem ser analisados ao longo de um dia útil. Esses resultados mostram que o eletrodo DDB possui

grande potencial como eletrodo eletroquímico na aplicação de detecção de íons metálicos em meio etanólico.

#### 5.4.8 Determinação Simultânea de $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ e $\text{Cd}^{2+}$ em meio etanólico

Para avaliar o desempenho analítico do eletrodo DDB na detecção simultânea de  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ , ensaios foram realizados empregando a técnica SWASV na presença de todas as espécies metálicas na concentração de  $250 \mu\text{g. L}^{-1}$ . Os ensaios de otimização dos parâmetros foram realizados primeiramente com o estudo do eletrólito suporte, o tampão acetato pH 4,5 foi selecionado como sendo ideal pois apresentou os melhores resultados, assim como a proporção 20/80 (v/v) etanol. A tabela 04 mostra o resumo de os intervalos estudados e as variáveis selecionadas com base no perfil voltamétrico de espécies metálicas em estudo em cada análise.

Tabela 04: Parâmetros otimizados através da técnica SWASV para análise de metais simultaneamente.

Parâmetros	Faixa Estudada	Valores Selecionados
pH	3,5 a 6,5	4,5
v/v etanol	20/80 a 80/20	20/80
$E_{\text{acc}}$ (V)	-0.4 a -1.6	-1.2V
$T_{\text{acc}}$ (s)	20 a 100	60
$f$ (Hz)	5 a 50	20
$\alpha$ (mV)	60 a 140	100

A Figura 28 apresenta os voltamogramas de redissolução atribuídos ao processo de oxidação das espécies metálicas na superfície do eletrodo DDB determinadas

simultaneamente, é possível verificar os perfis voltamétricos bem definidos e com um aumento proporcional de intensidade de corrente de pico. A Figura 28b mostra as curvas de calibração com excelentes relações lineares das concentrações das espécies metálicas que aumentam em uma faixa de 2 a 40  $\mu\text{g.L}^{-1}$ .

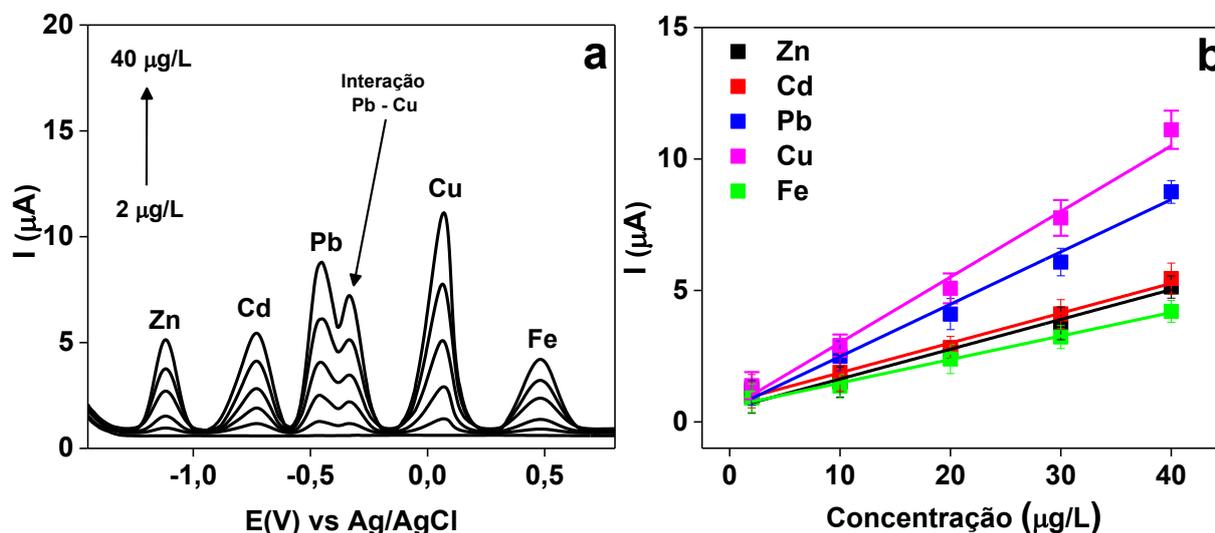


Figura 28: Voltamogramas SWASV das curvas analíticas da determinação simultânea das espécies  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ . Condições experimentais ver na Tabela 04.

É possível observar na Figura 28 que as intensidades de corrente de pico, assim como a sensibilidade da técnica quando comparada com as análises individuais das espécies metálicas diminui e os limites de detecção e quantificação chegam a valores de LD: 1,9, 1,42, 1,76, 1,6 e 1,74  $\mu\text{g.L}^{-1}$  e LQ: 6, 4,3, 5,3, 4,7 e 5,2  $\mu\text{g.L}^{-1}$  para as espécies  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  respectivamente, essa diferença está relacionada com a presença de múltiplas espécies metálicas no meio e a escolha de parâmetros experimentais da técnica diferentes das ideais para cada espécie metálica.

Pode-se verificar um pequeno deslocamento de potencial de corrente de pico para o  $\text{Pb}^{2+}$  para valores mais negativos, esse deslocamento está relacionado com o surgimento de um ombro resultante da interação de Pb-Cu, esse ombro ou em alguns casos pico ocorre devido à oxidação de uma solução sólida de Pb em Cu formado durante a etapa de acumulação no eletrodo DDB, seu surgimento está diretamente relacionado à presença de Cu, pois não existe quando o chumbo está presente sozinho, como demonstrado por outros trabalhos na literatura (PRADO et al., 2002; ZHAI et al., 2018b; ZHAO et al., 2008).

Apesar dessas interferências mútuas, a análise para determinação simultânea destas espécies apresenta picos bem definidos e favoráveis para análises analíticas, os limites de detecção são inferiores ou próximos de outros valores encontrados na literatura, e apresentam vantagens como o baixo tempo de acumulação para a determinação destas espécies metálicas que favorecem a realização de um número maior de análises rotineiras, a não necessidade de utilização de síntese de compósitos ou modificação da superfície do eletrodo, ou com a utilização de filme de mercúrio que caiu em desuso devido a sua toxicidade, é possível observar esse comparativos com demais trabalhos encontrados na literatura através dos dados apresentados na Tabela 05.

Tabela 05: Comparação entre o método proposto e outros métodos eletroanalíticos relatados na literatura para a determinação das espécies metálicas em estudo em etanol combustível.

Eletrodo	Técnica	Analito	LOD ( $\mu\text{g. L}^{-1}$ )	T <sub>acc</sub> (min)	Refs.
MF-GCE	SWASV	Cu/Zn/Pb/ Cd	0.55/0.53/3.31/ 1.09	10	(DE OLIVEIRA et al., 2004)
SPGE	SWASV	Cu/Pb	1.2/1.1	4	(ALMEIDA; RICHTER; MUNOZ, 2014)
NCN-CGE	SWASV	Fe/Cu	31.27/0.89	4.5	(SILVA; PAIM; STRADIOTTO, 2014)
GE	BIA-ASV	Fe	5	1.5	(TORMIN et al., 2015)
MF-GCE	BIA - ASV	Cu/Pb/Cd	0.6/1/1	1.5	(TORMIN et al., 2014)
GME	LSASV	Cu	1.4	5	(TAKEUCHI et al., 2009)

MC-SPE	DPASV	Cu/Zn/Pb	1.9/19.6/13.4	5	(SACILOTO; CERVINI; CAVALHEIRO, 2014b)
HMDE	MLR- AdSV	Cu/ Zn/Pb/Cd/	0.0086/0.098/0 .19/0.033	0,5	(NASCIMENTO et al., 2014b)
3DPE- CB-PLA	SWASV	Cu	0.097	3	(JOÃO et al., 2020)
DDB	SWASV	Fe/Cu/Zn/P b/Cd	1.98/1.42/1.76/ 1.74/1.6	1	Este Trabalho

3DCB-PLA: 3D printing using carbon black/polylactic acid; MF-GCE: mercury film on glassy carbon electrode; GE: Golden electrode; HMDE: hanging mercury drop electrode; MC-SPE: modified screen-printed electrodes; GME: Golden microelectrode; NCN-CGE: glassy carbon electrode - Nafion/Carbon-nanotubes; LSASV: linear-sweep anodic stripping voltammetry; DPASV: differential pulse anodic-stripping voltammetry; SWASV: square wave anodic stripping voltammetry; SWSV: square wave stripping voltammetry; BIA-ASV: batch injection analysis-anodic stripping voltammetry; MLR-AdSV: multiple linear regression – adsorptive stripping voltammetry.

#### 5.4.9 Aplicação do método proposto em amostras de etanol combustível

Após a otimização dos parâmetros da técnica, o método proposto foi aplicado para determinar simultaneamente as espécies  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  em amostras de etanol combustível coletadas em diferentes postos de combustíveis do município de Manaus-AM, utilizando o eletrodo de DDB tratado eletroquimicamente com um tratamento anódico e catódico, com potenciais de +3V e -3V durante 60s.

A preparação da amostra se baseou na diluição direta do etanol combustível no eletrólito suporte tampão acetato pH 4,5 com a proporção de 20/80 v/v etanol, após solubilizadas, as mesmas não apresentaram impurezas. As análises realizadas demonstraram que as concentrações das espécies metálicas em estudo estavam abaixo do LD do método proposto.

Dessa forma, para avaliar a precisão e exatidão do método proposto em amostras de etanol combustível foram realizadas análises de adição e recuperação de concentrações já conhecidas destas espécies metálicas nas amostras de etanol combustível, com adições de concentrações nos valores de 2  $\mu\text{g. L}^{-1}$ , 20  $\mu\text{g. L}^{-1}$  e 40  $\mu\text{g. L}^{-1}$  como observado na Fig 10. É possível observar um aumento proporcional após cada adição

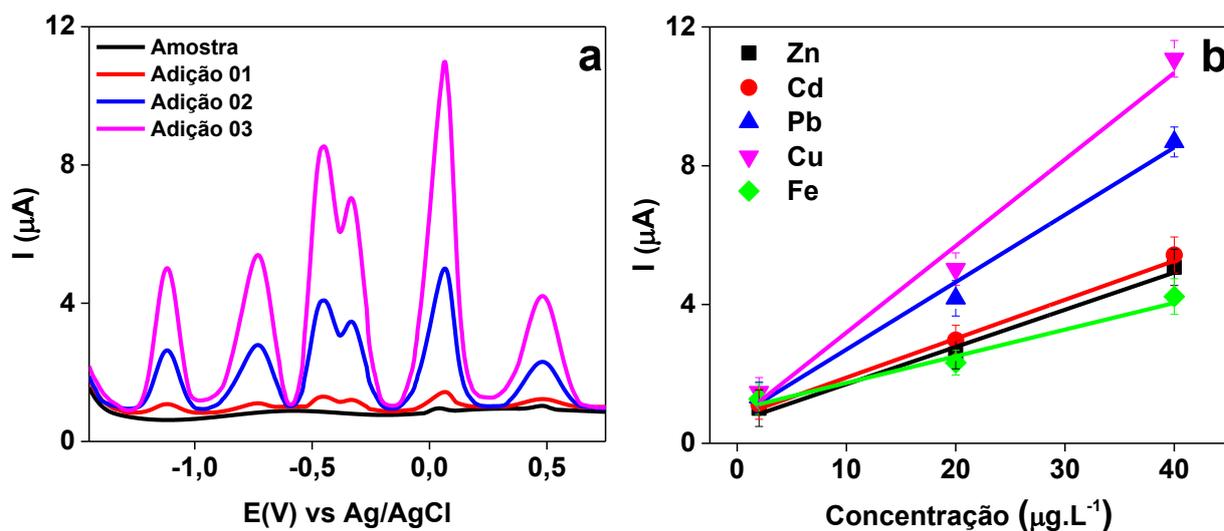


Figura 29: Voltamogramas SWASV das adições de 2, 20 e 40  $\mu\text{g. L}^{-1}$  das espécies  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  em amostra de etanol combustível. Condições experimentais ver na Tabela 05.

Tabela 06: Recuperação obtida através de amostras de etanol combustível pelo método proposto

Amostra	Metal	Adição	Concentração ( $\mu\text{g. L}^{-1}$ )		Recuperação (%)
			fortificada	encontrada	
1	Zn	1	2	1,98	99
		2	20	19,96	99,8
		3	40	39,82	99,5
	Cd	1	2	2,05	102,5
		2	20	19,73	98,6
		3	40	39,21	98
	Pb	1	2	1,92	96
		2	20	19,93	99,6
		3	40	39,89	99,7
	Cu	1	2	2,06	103
		2	20	21,08	105,4
		3	40	41,05	102,6

		1	2	2,09	104,5
	Fe	2	20	21,05	105,2
		3	40	39,86	99,6
		1	2	1,96	98
	Zn	2	20	19,87	99,3
		3	40	39,86	99,6
		1	2	2,02	101
	Cd	2	20	19,96	99,8
		3	40	39,97	99,9
2		1	2	1,97	98,5
	Pb	2	20	19,85	99,2
		3	40	39,87	99,6
		1	2	2,49	104,5
	Cu	2	20	21,54	105
		3	40	41,08	102,7
		1	2	2,05	102,5
	Fe	2	20	20,01	100,1
		3	40	39,08	97,7
	Recuperação				99,75
	Média				

O método proposto apresentou excelentes resultados e demonstra ser preciso na determinação de todas as espécies nas amostras analisadas, não sendo observável interferência do biocombustível através das condições otimizadas. De acordo com a Tabela 06, foram encontrados valores aceitáveis de recuperação (96-105,2%) para todas as espécies analisadas nas amostras de etanol combustível, demonstrando que o eletrodo de DDB é um possível candidato para ser utilizado na determinação de espécies metálicas em amostras de etanol combustível apresentando bons limites de detecção sem sofrer com a interferência da matriz.

## 6 CONCLUSÕES

Foi possível demonstrar através da caracterização morfológica e estrutural que o filme do eletrodo DDB foi apropriadamente crescido em um substrato de silício, pois não apresentou rachaduras ou fissuras em sua superfície, possuindo uma orientação cristalográfica preferencial (111) observada através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura, os espectros de raios X demonstraram a presença de planos cristalográficos característicos do diamante com orientação (111) e (220), e através da análise de espectroscopia Raman foi verificado uma banda em torno de  $1332\text{ cm}^{-1}$  que é a assinatura do diamante microcristalino, confirmando a qualidade do Filme DDB.

A caracterização eletroquímica mostrou que o eletrodo DDB possui uma ampla janela de potencial, e que apresenta boa resposta para processos de oxidação e redução de espécies eletroativas, com uma boa área eletroquímica. As caracterizações realizadas neste trabalho demonstraram que o eletrodo de maior dopagem apresenta características mais atraentes para ensaios eletroquímicos que o eletrodo de menor dopagem, os resultados encontrados nas análises eletroquímicas reforçam essa constatação.

A otimização dos parâmetros da técnica SWASV forneceu os valores ideais para a determinação individual e simultânea das espécies metálicas na superfície do eletrodo DDB em meio aquoso e etanólico, apresentando. Para determinação simultânea, e em comparação com estudos anteriores, o eletrodo DDB apresentou baixos limites de detecção para todas as espécies em estudo em meio aquoso e foi aplicado pela primeira vez com sucesso em amostras de etanol combustível, chegando a valores de recuperação de 96 - 105,2%. Este método eletroanalítico proposto, combinado com o uso do eletrodo DDB, é um excelente candidato para uso na determinação de espécies metálicas em etanol combustível, sem a necessidade de tratamento de amostras.

## 7 Referências

- ABOLLINO, O.; GIACOMINO, A.; MALANDRINO, M. Stripping Voltammetry. In: **Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering**. 3. ed. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 1–20.
- ALLAHVERDIYEVA, S. et al. First electroanalytical investigation and simple quantification of a thrombopoietin-receptor agonist drug eltrombopag in the presence of cationic surfactant at a non-modified boron-doped diamond electrode. **Diamond and Related Materials**, v. 110, p. 108146, dez. 2020.
- ALLAHVERDIYEVA, S.; YARDIM, Y.; ŞENTÜRK, Z. Electrooxidation of tetracycline antibiotic demeclocycline at unmodified boron-doped diamond electrode and its enhancement determination in surfactant-containing media. **Talanta**, v. 223, n. September 2020, 2021.
- ALMEIDA, E. S.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. On-site fuel electroanalysis: Determination of lead, copper and mercury in fuel bioethanol by anodic stripping voltammetry using screen-printed gold electrodes. **Analytica Chimica Acta**, v. 837, p. 38–43, jul. 2014.
- ALMEIDA, J. S.; SOUZA, O. C. C. O.; TEIXEIRA, L. S. G. Determination of Pb, Cu and Fe in ethanol fuel samples by high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry by exploring a combination of sequential and simultaneous strategies. **Microchemical Journal**, v. 137, p. 22–26, mar. 2018.
- AMARE, M.; BEGASHAW, M. Fe(III) doped zeolite-graphite composite modified glassy carbon electrode for selective voltammetric determination of resorcinol in water samples. **Microchemical Journal**, v. 146, p. 900–905, maio 2019.
- ANA. Informativo Nº 3 Informativo diário dos parâmetros de qualidade das águas nos locais monitorados ao longo do Rio Paraopeba , após o desastre na barragem B1 no. 2019.
- ANP. Boletim de monitoramento da qualidade dos combustíveis Boletim de monitoramento da qualidade dos combustíveis. 2017.
- ARANTES, T. M. et al. Lead detection using micro/nanocrystalline boron-doped diamond by square-wave anodic stripping voltammetry. **Talanta**, v. 128, p. 132–140, 2014.
- ARSHAD, M.; ABBAS, M.; IQBAL, M. Ethanol production from molasses: Environmental and socioeconomic prospects in Pakistan: Feasibility and economic analysis. **Environmental Technology & Innovation**, v. 14, p. 100317, maio 2019.
- BAGHAYERI, M. et al. A novel electrochemical sensor based on a glassy carbon electrode modified with dendrimer functionalized magnetic graphene oxide for simultaneous determination of trace Pb(II) and Cd(II). **Electrochimica Acta**, v. 312, n. Ii, p. 80–88, jul. 2019.
- BARÓN-JAIMEZ, J.; JOYA, M. R.; BARBA-ORTEGA, J. Anodic stripping voltammetry – ASV for determination of heavy metals. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 466,

p. 012023, 7 nov. 2013.

BAY, L. Occurrence , potential health risk of heavy metals in aquatic organisms from. **Marine Pollution Bulletin**, v. 140, n. January, p. 388–394, 2019.

BELINCANTA, J.; ALCHORNE, J. A.; TEIXEIRA DA SILVA, M. The Brazilian experience with ethanol fuel: aspects of production, use, quality and distribution logistics. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 33, n. 4, p. 1091–1102, dez. 2016.

BEZERRA, V. et al. A versatile and robust electrochemical flow cell with a boron-doped diamond electrode for. **Analytical Methods**, v. 00, p. 1–9, 2014.

BONAZZOLA, C.; GORDILLO, G. Advanced analysis for electrode kinetic studies of surface reactions by applying square-wave voltammetry. **Electrochimica Acta**, v. 213, p. 613–619, 2016.

BONTEMPELLI, G.; DOSSI, N.; TONIOLO, R. Polarography/Voltammetry. In: **Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering**. [s.l.] Elsevier, 2018.

BORRELY, S. I. et al. Metals, trace elements and ecotoxicity in sediments of the Cubatão River, Brazil. **Ecotoxicology and Environmental Contamination**, v. 13, n. 2, p. 49–61, 2018.

BOUZEKRI, S. et al. The study of metal (As, Cd, Pb, Zn and Cu) contamination in superficial stream sediments around of Zaida mine (High Moulouya-Morocco). **Journal of African Earth Sciences**, v. 154, p. 49–58, 2019.

BRAGA, N. A. et al. One-step CVD-diamond coating process on 3-D titanium substrates using reticulated vitreous carbon as a solid carbon source. **Diamond and Related Materials**, v. 19, n. 7–9, p. 764–767, jul. 2010.

BRAININA, K. Z. et al. Determination of heavy metals in wines by anodic stripping voltammetry with thick-film modified electrode. **Analytica Chimica Acta**, v. 514, n. 2, p. 227–234, 2004.

BRIFFA, J.; SINAGRA, E.; BLUNDELL, R. Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. **Heliyon**, v. 6, n. 9, p. e04691, 2020.

C. PEREIRA, F.; S. LIMA, F. J.; O. DA SILVA, A. A Brief Review about some Aspects of Alcohol Vehicle Fuel and Quantitative Analysis of Chemical Species in this Energy Matrix. **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 5, p. 1702–1720, 2016.

CABRINI, T. M. B. et al. Investigating heavy metal bioaccumulation by macrofauna species from different feeding guilds from sandy beaches in Rio de Janeiro, Brazil. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 162, p. 655–662, out. 2018.

CASTILHOS, B.; HU, T.; MARQUEZE, A. Comparative Biochemistry and Physiology , Part C Interference of heavy metals present in the water of the Lagoa Tramandaí / RS on the carbohydrate metabolism of the GURI Sea Cat fish ( *G. genidens* ) and Bay whiff ( *C. spilopterus* ). **Comparative Biochemistry and Physiology**, v. 219, n. January, p. 42–49, 2019.

- CASTRO, S. V. F. et al. Voltammetric determination of traces of 4-chloroaniline in antiseptic samples on a cathodically-treated boron-doped diamond electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 877, p. 114500, 2020.
- CESARINO, I. et al. Using the organofunctionalised SBA-15 nanostructured silica as a carbon paste electrode modifier: Determination of cadmium ions by differential anodic pulse stripping voltammetry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 4, p. 810–817, 2007.
- CHANDRAN, M. et al. Integration of perovskite PZT thin films on diamond substrate without buffer layer. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 45, n. 20, p. 202001, 23 maio 2012.
- CHEN, W. et al. Microstructure of boron doped diamond electrodes and studies on its basic electrochemical characteristics and applicability of dye degradation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, 2020.
- CHENG, H. et al. Geoderma Estimating heavy metal concentrations in suburban soils with reflectance spectroscopy. **Geoderma**, v. 336, n. November 2017, p. 59–67, 2019.
- CHUANUWATANAKUL, S. et al. Determination of trace heavy Metals by Sequential Injection-Anodic Stripping Voltammetry Using Bismuth Film Screen-printed Printed Carbon Electrode. **Analytical Sciences**, v. 24, n. 5, p. 589–594, 2008.
- CONAB. Acompanhamento da safra Brasileira de Cana-de-açúcar -Safra 2019/2020. **Monitoramento Agrícola - Cana-de-açúcar**, v. 6, n. 3, p. 58, 2019.
- COSTA, V. C. et al. Direct determination of Ca, K, Mg, Na, P, S, Fe and Zn in bivalve mollusks by wavelength dispersive X-ray fluorescence (WDXRF) and laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). **Food Chemistry**, v. 273, p. 91–98, fev. 2019.
- DA SILVA, S. M. et al. Improved anodic stripping voltammetric detection of zinc on a disposable screen-printed gold electrode. **Ionics**, 2020.
- DA SILVA, S. W. et al. Electrochemical advanced oxidation of Atenolol at Nb/BDD thin film anode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 844, p. 27–33, 2019a.
- DA SILVA, Y. J. A. B. et al. Heavy metal concentrations and ecological risk assessment of the suspended sediments of a multi-contaminated Brazilian watershed. **Acta Scientiarum - Agronomy**, v. 41, n. 1, p. 1–11, 2019b.
- DAHAGHIN, Z.; KILMARTIN, P. A.; MOUSAVI, H. Z. Simultaneous determination of lead(II) and cadmium(II) at a glassy carbon electrode modified with GO@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@benzothiazole-2-carboxaldehyde using square wave anodic stripping voltammetry. **Journal of Molecular Liquids**, v. 249, p. 1125–1132, 2018.
- DALI, M. et al. A biosensor based on fungal soil biomass for electrochemical detection of lead (II) and cadmium (II) by differential pulse anodic stripping voltammetry. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 813, p. 9–19, mar. 2018.
- DAVID, S. A. et al. Measuring the Brazilian ethanol and gasoline market efficiency using DFA-Hurst and fractal dimension. **Energy Economics**, v. 85, p. 104614, 2020.

DE ANDRADE JUNIOR, M. A. U. et al. Exploring future scenarios of ethanol demand in Brazil and their land-use implications. **Energy Policy**, v. 134, n. September, p. 110958, 2019.

DE LIMA, L. M.; BACCHI, M. R. P. Global Ethanol Market. In: **Advances in Sugarcane Biorefinery**. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 253–277.

DE OLIVEIRA, M. F. et al. Simultaneous determination of zinc, copper, lead, and cadmium in fuel ethanol by anodic stripping voltammetry using a glassy carbon–mercury-film electrode. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 380, n. 1, p. 135–140, 20 set. 2004.

DE SOUZA, A. M. et al. Metal concentrations in marine sediments of the Rio de Janeiro Coast (Brazil): A proposal to establish new acceptable levels of contamination. **Marine Pollution Bulletin**, v. 165, n. February, p. 112113, abr. 2021.

DE TAVARES, E. F. L. et al. An Alternative method for the simultaneous determination of copper and lead for quality control of sugar cane spirit using a nanotube-based sensor. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 9, p. 1614–1622, 2012.

DHILLON, S.; KANT, R. Theory of Double Potential Step Chronoamperometry at Rough Electrodes: Reversible Redox Reaction and Ohmic Effects. **Electrochimica Acta**, v. 129, p. 245–258, maio 2014.

DOS SANTOS, S. L. et al. Evaluation of the water quality in a conservation unit in Central-West Brazil: Metals concentrations and genotoxicity in situ. **Chemosphere**, v. 251, p. 126365, 2020.

DOS SANTOS, W. T. P.; COMPTON, R. G. A simple method to detect the stimulant modafinil in authentic saliva using a carbon-nanotube screen-printed electrode with adsorptive stripping voltammetry. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 285, p. 137–144, abr. 2019.

DUARTE, E. B. et al. Trace metals in Rio Doce sediments before and after the collapse of the Fundão iron ore tailing dam, Southeastern Brazil. **Chemosphere**, v. 262, p. 127879, jan. 2021.

DUTTA, S.; STRACK, G.; KURUP, P. Gold nanostar electrodes for heavy metal detection. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 281, p. 383–391, fev. 2019.

ELGRISHI, N. et al. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. **Journal of Chemical Education**, v. 95, n. 2, p. 197–206, 2018.

EZHIL VILIAN, A. T. et al. An electrocatalytic oxidation and voltammetric method using a chemically reduced graphene oxide film for the determination of caffeic acid. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 423, p. 33–40, 2014.

FALONE, M. F. et al. Electrochemical evaluation and voltammetric determination of laxative drug bisacodyl on boron-doped diamond electrode. **Measurement**, v. 137, p. 464–469, abr. 2019.

FEIST, B.; SITKO, R. Fast and sensitive determination of heavy metal ions as

batophenanthroline chelates in food and water samples after dispersive micro-solid phase extraction using graphene oxide as sorbent. **Microchemical Journal**, v. 147, p. 30–36, jun. 2019.

FERREIRA, H.; CONRADIE, M. M.; CONRADIE, J. Cyclic voltammetry data of polypyridine ligands and Co(II)-polypyridine complexes. **Data in Brief**, v. 22, n. li, p. 436–445, fev. 2019.

FERREIRA, M. DA S. et al. Risk assessment of trace elements pollution of Manaus urban rivers. **Science of The Total Environment**, v. 709, p. 134471, mar. 2020.

FILHO, N. L. D. et al. Sorption and preconcentration of metal ions in ethanol solution with a silica gel surface chemically modified with benzimidazole. **Talanta**, v. 42, n. 11, p. 1625–1630, 1995.

FORSTER, R. J. et al. Voltammetry Overview. In: **Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering**. 3. ed. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 1–10.

GARCÍA, A. et al. Potential of bio-ethanol in different advanced combustion modes for hybrid passenger vehicles. **Renewable Energy**, v. 150, p. 58–77, 2020.

GEÇA, I.; KOROLCZUK, M. Anodic stripping voltammetry following double deposition and stripping steps: Application of a new approach in the course of lead ion determination. **Talanta**, v. 171, p. 321–326, 2017.

GÓMEZ AVILA, J. et al. Theory of square-wave voltammetry for the analysis of an EC reaction mechanism complicated by the adsorption of the reagent. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 840, n. January, p. 117–124, 2019.

GUO, Y. et al. Hybrid diamond/graphite films as electrodes for anodic stripping voltammetry of trace Ag<sup>+</sup> and Cu<sup>2+</sup>. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 231, p. 194–202, 2016.

GUPTA, V. K. et al. Voltammetric techniques for the assay of pharmaceuticals—A review. **Analytical Biochemistry**, v. 408, n. 2, p. 179–196, 2011.

HAI, H. et al. Electrochemical oxidation of sulfamethoxazole in BDD anode system: Degradation kinetics, mechanisms and toxicity evaluation. **Science of the Total Environment**, v. 738, p. 1–11, 2020.

HALLIWELL, S. C. et al. Investigations of the co-doping of boron and lithium into CVD diamond thin films. **Diamond and Related Materials**, v. 76, p. 115–122, 2017.

HASSAN, K. M. et al. Single and simultaneous voltammetric sensing of lead(II), cadmium(II) and zinc(II) using a bimetallic Hg-Bi supported on poly(1,2-diaminoanthraquinone)/glassy carbon modified electrode. **Sensing and Bio-Sensing Research**, v. 29, n. April, p. 100369, 2020.

HE, Y. et al. Improved electrochemical performance of boron-doped diamond electrode depending on the structure of titanium substrate. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 758, p. 170–177, dez. 2015.

- HE, Y. et al. Recent developments and advances in boron-doped diamond electrodes for electrochemical oxidation of organic pollutants. **Separation and Purification Technology**, v. 212, p. 802–821, abr. 2019.
- HOČEVAR, S. B. et al. A study on operational parameters for advanced use of bismuth film electrode in anodic stripping voltammetry. **Electroanalysis**, v. 14, n. 24, p. 1707–1712, 2002.
- HUTTON, L. A. et al. Examination of the Factors Affecting the Electrochemical Performance of Oxygen-Terminated Polycrystalline Boron-Doped Diamond Electrodes. **Analytical Chemistry**, v. 85, n. 15, p. 7230–7240, 6 ago. 2013.
- HWANG, J.-H. et al. A novel nanoporous bismuth electrode sensor for in situ heavy metal detection. **Electrochimica Acta**, v. 298, p. 440–448, mar. 2019.
- JAKUBOWSKA, M. Signal Processing in Electrochemistry. **Electroanalysis**, v. 23, n. 3, p. n/a-n/a, 1 fev. 2011.
- JAN, A. T. et al. Heavy metals and human health: Mechanistic insight into toxicity and counter defense system of antioxidants. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 16, n. 12, p. 29592–29630, 2015.
- JAYADEVIMANORANJITHAM, J.; NARAYANAN, S. S. 2,4,6-Trimercaptotriazine incorporated gold nanoparticle modified electrode for anodic stripping voltammetric determination of Hg(II). **Applied Surface Science**, v. 448, p. 444–454, ago. 2018.
- JOÃO, A. F. et al. Additive-manufactured sensors for biofuel analysis: copper determination in bioethanol using a 3D-printed carbon black/polylactic electrode. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 412, n. 12, p. 2755–2762, 13 maio 2020.
- JOVANOVSKI, V.; HRASTNIK, N. I. Insights into the anodic stripping voltammetric behaviour of copper film electrodes for determination of trace mercury. **Microchemical Journal**, v. 146, p. 895–899, maio 2019.
- KOKKINOS, C.; ECONOMOU, A.; GIOKAS, D. Paper-based device with a sputtered tin-film electrode for the voltammetric determination of Cd(II) and Zn(II). **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 260, p. 223–226, maio 2018.
- KOWALCZE, M.; JAKUBOWSKA, M. Voltammetric determination of carvacrol on Boron Doped Diamond Electrode. **Analytica Chimica Acta**, v. 1045, p. 98–107, jan. 2019.
- KOWALCZE, M.; JAKUBOWSKA, M. Voltammetric determination of nicotine in electronic cigarette liquids using a boron-doped diamond electrode (BDDE). **Diamond and Related Materials**, v. 103, n. August 2019, p. 107710, 2020.
- KRAFT, A. Doped diamond: A compact review on a new, versatile electrode material. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 2, n. 5, p. 355–385, 2007.
- LAREO, C.; FERRARI, M. D. Sweet Potato as a Bioenergy Crop for Fuel Ethanol Production: Perspectives and Challenges. In: **Bioethanol Production from Food Crops**. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 115–147.

- LAURINI, M. P. The spatio-temporal dynamics of ethanol/gasoline price ratio in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 70, n. 303738, p. 1–12, 2017.
- LEE, P. M. et al. Glassy carbon electrode modified by graphene-gold nanocomposite coating for detection of trace lead ions in acetate buffer solution. **Thin Solid Films**, v. 584, p. 85–89, 2015.
- LI, F. et al. Electrochemical determination of iron in coastal waters based on ionic liquid-reduced graphene oxide supported gold nanodendrites. **Electrochimica Acta**, v. 176, p. 548–554, 2015.
- LI, F.; GOU, L. Characterization and electrochemical behavior of spherical boron-doped diamond film electrode. **Journal of Vacuum Science & Technology B**, v. 052903, 2018.
- LIU, Q. et al. Heavy metal concentrations in commercial marine organisms from Xiangshan Bay, China, and the potential health risks. **Marine Pollution Bulletin**, v. 141, n. 36, p. 215–226, 2019a.
- LIU, Q. et al. Feasibility of ethanol production from expired rice by surface immobilization technology in a new type of packed bed pilot reactor. **Renewable Energy**, v. 149, p. 321–328, 2020.
- LIU, X. et al. Morphology and structure of Ti-doped diamond films prepared by microwave plasma chemical vapor deposition. **Applied Surface Science**, v. 442, p. 529–536, jun. 2018.
- LIU, Y. et al. Chemical Rapid and selective detection of trace  $\text{Cu}^{2+}$  by accumulation-reaction-based Raman spectroscopy. **Sensors & Actuators: B. Chemical**, v. 283, n. June 2018, p. 278–283, 2019b.
- LU, Y. et al. A review of the identification and detection of heavy metal ions in the environment by voltammetry. **Talanta**, v. 178, p. 324–338, fev. 2018.
- LUKÁČOVÁ-CHOMISTEKOVÁ, Z. et al. Voltammetric detection of antimony in natural water on cathodically pretreated microcrystalline boron doped diamond electrode: A possibility how to eliminate interference of arsenic without surface modification. **Talanta**, v. 178, p. 943–948, fev. 2018.
- MACHADO, C. A.; RODRIGUES, S. C. Environmental Contamination by Technogenic Deposits in the Urban Area of Araguaína, Brazil. In: **Urban Geomorphology**. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 114–125.
- MACPHERSON, J. V. A practical guide to using boron doped diamond in electrochemical research. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 5, p. 2935–2949, 2015.
- MARDER, L. et al. Removal of cadmium and cyanide from aqueous solutions through electro dialysis. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 4, p. 610–615, 2003.
- MARTINIANO, L. C. et al. Direct simultaneous determination of  $\text{Pb}(\text{II})$  and  $\text{Cu}(\text{II})$  in biodiesel by anodic stripping voltammetry at a mercury-film electrode using microemulsions. **Fuel**, v. 103, p. 1164–1167, 2013.

- MARTON, M. et al. Bismuth modified boron doped diamond electrode for simultaneous determination of Zn, Cd and Pb ions by square wave anodic stripping voltammetry: Influence of boron concentration and surface morphology. **Vacuum**, v. 167, n. June, p. 182–188, 2019.
- MATERIALS, H. et al. International Journal of Refractory Metals n-type large single crystal diamond with S doping and B-S co-doping grown in FeNi – C system. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, v. 81, n. February, p. 100–110, 2019.
- MATTOS, C. DOS S. et al. Voltammetric determination of total iron in fuel ethanol using a 1,10 phenanthroline/nafion carbon paste-modified electrode. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 3, n. 3, p. 338–345, 2008.
- MAZERIE, I.; GENESTE, F. Coupling of anodic stripping voltammetry with sampled-current voltammetry on an electrode array: Application to lead detection. **Sensors (Switzerland)**, v. 20, n. 5, 2020.
- MEEPUN, N.; SIRIKET, S.; DEJMANEE, S. Adsorptive stripping voltammetry for determination of cadmium in the presence of cupferron on a nafion-coated bismuth film electrode. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, n. 11, p. 10582–10591, 2012.
- MIELECH-ŁUKASIEWICZ, K.; LEONIUK, M. Voltammetric determination of natamycin using a cathodically pretreated boron-doped diamond electrode in the presence of sodium dodecyl sulfate. **Microchemical Journal**, v. 159, n. September, 2020.
- MIGLIORINI, F. L. et al. Anodic oxidation of wastewater containing the Reactive Orange 16 Dye using heavily boron-doped diamond electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, n. 3, p. 1683–1689, set. 2011.
- MIGLIORINI, F. L. et al. Doped diamond electrodes on titanium substrates with controlled sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> hybridization at different boron levels. **Thin Solid Films**, v. 564, p. 97–103, ago. 2014.
- MIRCESKI, V.; SKRZYPEK, S.; STOJANOV, L. Square-wave voltammetry. **ChemTexts**, v. 4, n. 4, p. 17, 1 dez. 2018.
- MIU, M. et al. Electrochemical sensors for heavy metals detection in liquid media. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 85, n. 9–11, p. 675–679, 2005.
- MOGHADDAM, M. R. et al. Simultaneous determination of dihydroxybenzene isomers at nitrogen-doped graphene surface using fast Fourier transform square wave voltammetry and multivariate calibration. **Microchemical Journal**, v. 145, p. 596–605, mar. 2019.
- MOHANTY, S. K.; SWAIN, M. R. Bioethanol Production From Corn and Wheat: Food, Fuel, and Future. In: **Bioethanol Production from Food Crops**. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 45–59.
- MOJICA, E. R. E. et al. Voltammetric determination of lead (II) ions at carbon paste

electrode modified with banana tissue. **Journal of Applied Sciences**, v. 7, n. 9, p. 1286–1292, 1 set. 2007.

MORALES, M. D. L. G. et al. Applicability of the bismuth bulk rotating disk electrode for heavy metal monitoring in undisturbed environmental and biological samples: Determination of Zn(ii) in rainwater, tap water and urine. **Analytical Methods**, v. 6, n. 21, p. 8668–8674, 2014.

MORGANTI, K. et al. Leveraging the benefits of ethanol in advanced engine-fuel systems. **Energy Conversion and Management**, v. 157, n. September 2017, p. 480–497, 2018.

MORTET, V. et al. Analysis of heavily boron-doped diamond Raman spectrum. **Diamond and Related Materials**, v. 88, n. July, p. 163–166, set. 2018.

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

MUÑOZ, R. A. A.; SILVA, S. G. Indirect determination of formaldehyde by square-wave voltammetry based on the electrochemical oxidation of 3,5-diacetyl-1,4-dihydrolutidine using an unmodified glassy-carbon electrode. **Talanta**, 2019.

NAGASAKA, H. et al. Growth Rate and Electrochemical Properties of Boron-Doped Diamond Films Prepared by Hot-Filament Chemical Vapor Deposition Methods. **e-Journal of Surface Science and Nanotechnology**, v. 14, n. March, p. 53–58, 2016.

NASCIMENTO, D. S. et al. Simultaneous determination of Cu, Pb, Cd, Ni, Co and Zn in bioethanol fuel by adsorptive stripping voltammetry and multivariate linear regression. **Fuel**, v. 137, p. 172–178, 2014a.

NASCIMENTO, D. S. et al. Simultaneous determination of Cu, Pb, Cd, Ni, Co and Zn in bioethanol fuel by adsorptive stripping voltammetry and multivariate linear regression. **Fuel**, v. 137, p. 172–178, dez. 2014b.

NIAURA, G. et al. Characterization of boron-doped diamond electrode by Raman spectroscopy with near infrared (785 nm) excitation. **Chemija**, v. 20, n. 2, p. 78–83, 2009.

NIEDZIAŁKOWSKI, P. et al. Comparison of the paracetamol electrochemical determination using boron-doped diamond electrode and boron-doped carbon nanowalls. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 126, p. 308–314, fev. 2019.

NIVEN, R. K. Ethanol in gasoline: environmental impacts and sustainability review article. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 9, n. 6, p. 535–555, dez. 2005.

OH, Y. et al. Tracking tonic dopamine levels in vivo using multiple cyclic square wave voltammetry. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 121, p. 174–182, dez. 2018.

OLIVEIRA, M. F. DE; STRADIOTTO, R. Voltammetric Determination of Total Iron in Fuel Ethanol Using a 1, 10 Fenantroline / Nafion Carbon Paste-Modified Electrode. **Int. J. Electrochem. Sci.**, v. 3, p. 338–345, 2008.

PACHECO, W. F. et al. **Voltammetry: A brief review about concepts** *Revista Virtual*

**de Quimica**, 2013. Disponível em: <<http://www.gnresearch.org/doi/10.5935/1984-6835.20130040>>

PALISOC, S. et al. Sensing and Bio-Sensing Research Electrochemical detection of lead and cadmium in UHT-processed milk using bismuth nanoparticles / Nafion® -modified pencil graphite electrode. **Sensing and Bio-Sensing Research**, v. 23, n. January, p. 100268, 2019.

PANIZZA, M. Boron-Doped Diamond Electrodes. In: **Encyclopedia of Interfacial Chemistry**. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 393–400.

PARDI, H.; SUYANI, H.; ZEIN, R. Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetric Method with Alizarin for the Simultaneous Determination of Cadmium, and Zinc in Water Samples. **Oriental Journal of Chemistry**, v. 32, n. 6, p. 3071–3080, 25 dez. 2016.

PATTADAR, D. K. et al. Electrochemistry Anodic stripping electrochemical analysis of metal nanoparticles. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 13, p. 147–156, 2019.

PAVLOV, S. G. et al. Dynamics of infrared excitations in boron doped diamond. **Diamond and Related Materials**, v. 92, p. 259–265, fev. 2019.

PEI, J. et al. Double-side effect of B/C ratio on BDD electrode detection for heavy metal ion in water. **Science of The Total Environment**, v. 771, p. 145430, 1 jan. 2021.

PÉREZ-RÁFOLS, C. et al. Determination of Pd(II) using an antimony film coated on a screen-printed electrode by adsorptive stripping voltammetry. **Talanta**, v. 167, p. 1–7, maio 2017.

PESSOA, J. P.; REZENDE, L.; ASSUNÇÃO, J. Flex cars and competition in fuel retail markets. **International Journal of Industrial Organization**, v. 63, p. 145–184, 2019.

PINAR, P. T.; YARDIM, Y.; ŞENTÜRK, Z. Individual and simultaneous electroanalytical sensing of epinephrine and lidocaine using an anodically pretreated boron-doped diamond electrode by square-wave voltammetry. **Diamond and Related Materials**, v. 101, n. September 2019, p. 107649, 2020.

PIZARRO, J. et al. Anodic Stripping Voltammetric Determination of Lead Using a Chemically Modified Electrode Based on Aza Crown Ether. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 62, n. 4, p. 3726–3730, 2018.

PIZARRO, J. et al. Synthesis and characterization of the first cyrhetrenyl-appended calix[4]arene macrocycle and its application as an electrochemical sensor for the determination of Cu(II) in bivalve mollusks using square wave anodic stripping voltammetry. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 281, p. 115–122, fev. 2019.

PRADO, C. et al. Simultaneous electrochemical detection and determination of lead and copper at boron-doped diamond film electrodes. **Electroanalysis**, v. 14, n. 4, p. 262–272, 2002.

RAI, P. K. et al. Heavy metals in food crops: Health risks, fate, mechanisms, and management. **Environment International**, v. 125, p. 365–385, abr. 2019.

RAJ, J. et al. Direct Determination of Zinc, Cadmium, Lead, Copper Metal in Tap Water of Delhi (India) by Anodic Stripping Voltammetry Technique. **E3S Web of Conferences**, v. 1, p. 3–6, 2013.

REHACEK, V. et al. Voltammetric characterization of boron-doped diamond electrodes for electroanalytical applications. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 862, p. 114020, 2020.

ROCHA, L. R. et al. Development of a reliable and selective voltammetric method for determination of designer drug 1-(3-chlorophenyl)piperazine (mCPP) using boron-doped diamond electrode and exploiting surfactant-mediated measurements. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 310, n. January, p. 127812, 2020a.

ROCHA, R. G. et al. Investigation of midazolam electro-oxidation on boron doped diamond electrode by voltammetric techniques and density functional theory calculations: Application in beverage samples. **Talanta**, v. 207, n. August 2019, p. 120319, 2020b.

RODRIGUES, N.; LOSEKANN, L.; SILVEIRA FILHO, G. Demand of automotive fuels in Brazil: Underlying energy demand trend and asymmetric price response. **Energy Economics**, v. 74, p. 644–655, 2018.

RODRÍGUEZ, J.; CASTAÑEDA, G.; LIZCANO, I. Electrochemical sensor for leukemia drug imatinib determination in urine by adsorptive stripping square wave voltammetry using modified screen-printed electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 269, p. 668–675, abr. 2018.

ROMERO-CANO, L. A. et al. Electrochemical detection of copper in water using carbon paste electrodes prepared from bio-template (grapefruit peels) functionalized with carboxyl groups. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 837, p. 22–29, mar. 2019.

SACILOTO, T. R.; CERVINI, P.; CAVALHEIRO, É. T. G. Simultaneous Voltammetric Determination of Zn(II), Pb(II), Cu(II), and Hg(II) in Ethanol Fuel Using an Organofunctionalized Modified Graphite-Polyurethane Composite Disposable Screen-Printed Device. **Electroanalysis**, v. 26, n. 12, p. 2664–2676, 2014a.

SACILOTO, T. R.; CERVINI, P.; CAVALHEIRO, É. T. G. Simultaneous Voltammetric Determination of Zn(II), Pb(II), Cu(II), and Hg(II) in Ethanol Fuel Using an Organofunctionalized Modified Graphite-Polyurethane Composite Disposable Screen-Printed Device. **Electroanalysis**, v. 26, n. 12, p. 2664–2676, 2014b.

SALAZAR-BANDA, G. R. et al. On the changing electrochemical behaviour of boron-doped diamond surfaces with time after cathodic pre-treatments. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 22, p. 4612–4619, jun. 2006.

SANTOS, J. E. L. et al. Removal of herbicide 1-chloro-2,4-dinitrobenzene (DNCB) from aqueous solutions by electrochemical oxidation using boron-doped diamond (BDD) and PbO<sub>2</sub> electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 402, n. September 2020, p. 123850, jan. 2021.

SARAKHMAN, O.; DUBENSKA, L.; ŠVORC, L. First voltammetric behavior study of non-narcotic analgesic drug nefopam and its reliable determination on boron-doped diamond electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 858, 2020.

- SARDINHA, A. et al. Lead detection using micro/nanocrystalline boron-doped diamond by square-wave anodic stripping voltammetry. **Talanta**, v. 128, p. 132–140, 2014.
- SARDINHA, A. F. et al. From micro to nanocrystalline boron doped diamond applied to cadmium detection. **Thin Solid Films**, v. 625, p. 70–80, 2017.
- SARI, T. K. et al. Anodic Stripping Voltammetry for the Determination of Trace Cr(VI) with Graphite/Styrene-Acrylonitrile Copolymer Composite Electrodes. **Analytical Sciences**, v. 33, n. 7, p. 801–806, 2017.
- SATPATI, A. K. et al. Electrochemical and spectroelectrochemical investigations of quercetin on unmodified and DNA-modified carbon paste electrode and its determination using voltammetry. **Analytical Methods**, v. 3, n. 6, p. 1344–1350, 2011.
- SCHINDLER, S.; BECHTOLD, T. Mechanistic insights into the electrochemical oxidation of dopamine by cyclic voltammetry. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 836, p. 94–101, mar. 2019.
- SEGURA, R. A. et al. Determination of lead and cadmium in water samples by adsorptive stripping voltammetry using a bismuth film/1-nitroso-2-naphthol/Nafion modified glassy carbon electrode. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 11, n. 2, p. 1707–1719, 2016.
- SEGURA, R.; TORAL, M. I.; ARANCIBIA, V. Determination of iron in water samples by adsorptive stripping voltammetry with a bismuth film electrode in the presence of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol. **Talanta**, v. 75, n. 4, p. 973–977, 2008.
- SHAKHOV, F. M. et al. Boron-doped diamond synthesized at high-pressure and high-temperature with metal catalyst. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 103, p. 224–237, 2017.
- SHARMA, N.; GOSWAMI, N.; KANT, R. Experimental corroboration of the theory of chronoamperometry at high roughness electrode for reversible charge transfer. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 788, p. 83–90, mar. 2017.
- SHRIVASTAVA, A.; GUPTA, V. Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods. **Chronicles of Young Scientists**, v. 2, n. 1, p. 21, 2011.
- SILVA, L. M. DA et al. Boron Doped Ultrananocrystalline Diamond Films on Porous Silicon: Morphological, Structural and Electrochemical Characterizations. **Materials Research**, v. 18, n. 6, p. 1407–1413, 24 nov. 2015.
- SILVA, J. J.; PAIM, L. L.; STRADIOTTO, N. R. Simultaneous determination of iron and copper in ethanol fuel using nafion/carbon nanotubes electrode. **Electroanalysis**, v. 26, n. 8, p. 1794–1800, 2014.
- SILVA, L. A. J. et al. Use of pyrolyzed paper as disposable substrates for voltammetric determination of trace metals. **Talanta**, v. 165, p. 33–38, 2017.
- SOUZA, F.; AZEVEDO, A.; FERREIRA, N. Filmes de Diamante Nanocristalino Dopado com Boro. **Novas Edições Acadêmicas**, 2015.

SUN, Y.-F. et al. Sensitive and anti-interference stripping voltammetry analysis of Pb(II) in water using flower-like MoS<sub>2</sub>/rGO composite with ultra-thin nanosheets. **Analytica Chimica Acta**, v. 1063, p. 64–74, jul. 2019.

SZOT-KARPIŃSKA, K. et al. Electrodes modified with bacteriophages and carbon nanofibres for cysteine detection. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 287, p. 78–85, maio 2019.

TAKEUCHI, R. M. et al. Copper determination in ethanol fuel by differential pulse anodic stripping voltammetry at a solid paraffin-based carbon paste electrode modified with 2-aminothiazole organofunctionalized silica. **Talanta**, v. 71, n. 2, p. 771–777, 2007.

TAKEUCHI, R. M. et al. Copper determination in ethanol fuel samples by anodic stripping voltammetry at a gold microelectrode. **Microchimica Acta**, v. 164, n. 1–2, p. 101–106, 15 jan. 2009.

TANG, Y. et al. Electrochemical oxidative degradation of X-6G dye by boron-doped diamond anodes: Effect of operating parameters. **Chemosphere**, v. 258, p. 127368, 2020.

TEÓFILO, K. R. et al. Electrochemical detection of 3,4-methylenedioxymethamphetamine (ecstasy) using a boron-doped diamond electrode with differential pulse voltammetry: Simple and fast screening method for application in forensic analysis. **Microchemical Journal**, v. 157, n. June, p. 105088, 2020.

THANH, N. M. et al. Simultaneous Determination of Zn(II), Cd(II), Pb(II), and Cu(II) Using Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry at a Bismuth Film-Modified Electrode. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2019, n. Cd, 2019.

TORMIN, T. F. et al. Batch-injection stripping voltammetry of metals in fuel bioethanol. **Fuel**, v. 117, n. PARTB, p. 952–956, jan. 2014.

TORMIN, T. F. et al. Batch-injection stripping voltammetry of zinc at a gold electrode: application for fuel bioethanol analysis. **Electrochimica Acta**, v. 164, p. 90–96, maio 2015.

TORMIN, T. F. **Desenvolvimento de procedimentos eletroanalíticos para a determinação de metais em biocombustíveis empregando a análise por injeção em batelada (BIA)**. [s.l.] Universidade Federal de Uberlândia, 2016.

TYSZCZUK-ROTKO, K.; JAWORSKA, I.; JEĐRUCHNIEWICZ, K. Application of unmodified boron-doped diamond electrode for determination of dopamine and paracetamol. **Microchemical Journal**, v. 146, n. November 2018, p. 664–672, 2019a.

TYSZCZUK-ROTKO, K.; JAWORSKA, I.; JEĐRUCHNIEWICZ, K. Application of unmodified boron-doped diamond electrode for determination of dopamine and paracetamol. **Microchemical Journal**, v. 146, p. 664–672, maio 2019b.

VAN DEN BERG, C. M. G. Determination of metal speciation in seawater using cathodic stripping voltammetry. **Electroanalysis**, v. 10, p. 133–153, 1998.

VAREDA, J. P.; VALENTE, A. J. M.; DURÃES, L. Assessment of heavy metal pollution from anthropogenic activities and remediation strategies: A review. **Journal of**

**Environmental Management**, v. 246, n. May, p. 101–118, 2019.

VASCONCELLOS, M. et al. Electroanalytical Method for Determination of Trace Metals in Struvite Using Electrochemically Treated Screen-Printed Gold Electrodes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 00, n. 00, p. 1–10, 2020.

VETTORELO, S. N.; GARAY, F. Theory of square-wave catalytic adsorptive stripping voltammetry. How to obtain mechanistic information from experimental data. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 826, p. 125–132, 2018.

VINHAL, J. O.; CASSELLA, R. J. Novel extraction induced by microemulsion breaking for Cu, Ni, Pb and V determination in ethanol-containing gasoline by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 151, p. 33–40, jan. 2019.

VLČKOVÁ ŽIVCOVÁ, Z. et al. Electrochemical characterization of porous boron-doped diamond prepared using SiO<sub>2</sub> fiber template. **Diamond and Related Materials**, v. 87, n. January, p. 61–69, ago. 2018.

VOLODIN, V. A. et al. Raman scattering in boron doped nanocrystalline diamond films: Manifestation of Fano interference and phonon confinement effect. **Solid State Communications**, v. 276, n. April, p. 33–36, ago. 2018.

WALLANS, T. P.; AMIN, H. M. A.; COMPTON, R. G. Sensors and Actuators B : Chemical A nano-carbon electrode optimized for adsorptive stripping voltammetry : Application to detection of the stimulant selegiline in authentic saliva. **Sensors & Actuators: B. Chemical**, v. 279, n. July 2018, p. 433–439, 2019.

WANG, Y.; CHENG, M.-H. Greenhouse gas emissions embedded in US-China fuel ethanol trade: A comparative well-to-wheel estimate. **Journal of Cleaner Production**, v. 183, p. 653–661, maio 2018.

WANG, Y.; LABORDA, E.; COMPTON, R. G. Electrochemical oxidation of nitrite: Kinetic, mechanistic and analytical study by square wave voltammetry. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 670, p. 56–61, 2012.

WATANABE, T. et al. The local structure in heavily boron-doped diamond and the effect this has on its electrochemical properties. **Carbon**, v. 137, p. 333–342, 2018.

WEI, H. et al. Voltammetric determination of copper in seawater at a glassy carbon disk electrode modified with Au@MnO<sub>2</sub> core-shell microspheres. **Microchimica Acta**, v. 185, n. 5, p. 258, 21 maio 2018.

XIAO, H. et al. Pyridine-2-sulfonic (or carboxylic) acid modified glassy carbon electrode for anodic stripping voltammetry analysis of Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup>. **Analytica Chimica Acta**, v. 1135, p. 20–28, 2020.

XU, X. et al. Revisiting the factors influencing gold electrodes prepared using cyclic voltammetry. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 283, p. 146–153, mar. 2019.

YI, W. J. et al. Determination of cadmium(II) by square wave anodic stripping voltammetry using bismuth-antimony film electrode. **Sensors and Actuators, B:**

**Chemical**, v. 166–167, p. 544–548, 2012.

YILMAZ, Ü. T. et al. Determination of carnosic acid in *Rosmarinus officinalis* L. using square wave voltammetry and electrochemical behavior. **Journal of Food and Drug Analysis**, v. 26, n. 1, p. 300–308, jan. 2018.

YU, J. et al. Process integration for ethanol production from corn and corn stover as mixed substrates. **Bioresource Technology**, v. 279, p. 10–16, maio 2019.

YUAN, X. et al. Nanopyramid boron-doped diamond electrode realizing nanomolar detection limit of 4-nonylphenol. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 281, p. 830–836, fev. 2019.

ZABED, H. et al. Fuel ethanol production from lignocellulosic biomass: An overview on feedstocks and technological approaches. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 66, p. 751–774, 2016.

ZAZOUA, A.; KHEDIMALLAH, N.; JAFFREZIC-RENAULT, N. Electrochemical Determination of Cadmium, Lead, and Nickel Using a Polyphenol–Polyvinyl Chloride—Boron-Doped Diamond Electrode. **Analytical Letters**, v. 51, n. 3, p. 336–347, 11 fev. 2018.

ZENG, A. et al. Stripping voltammetric analysis of heavy metals at nitrogen doped diamond-like carbon film electrodes. **Electroanalysis**, v. 14, n. 18, p. 1294–1298, 2002.

ZHAI, Z. et al. A diamond / graphite nanoplatelets electrode for anodic stripping voltammetric trace determination of Zn ( II ), Cd ( II ), Pb ( II ) and Cu ( II ). **Applied Surface Science**, v. 457, n. June, p. 1192–1201, 2018a.

ZHAI, Z. et al. A diamond/graphite nanoplatelets electrode for anodic stripping voltammetric trace determination of Zn(II), Cd(II), Pb(II) and Cu(II). **Applied Surface Science**, v. 457, n. December, p. 1192–1201, 2018b.

ZHAI, Z. et al. A diamond/graphite nanoplatelets electrode for anodic stripping voltammetric trace determination of Zn(II), Cd(II), Pb(II) and Cu(II). **Applied Surface Science**, v. 457, p. 1192–1201, nov. 2018c.

ZHANG, T. et al. A vibrating membrane working electrode for highly sensitive anodic stripping voltammetry. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 311, n. January, p. 127948, 2020a.

ZHANG, Y. et al. Simultaneous detection of trace Cd(II) and Pb(II) by differential pulse anodic stripping voltammetry using a bismuth oxycarbide/nafion electrode. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 111, n. Ii, p. 107672, jan. 2020b.

ZHANG, Z. et al. Assessment of heavy metal contamination, distribution and source identification in the sediments from the Zijiang River, China. **Science of the Total Environment**, v. 645, p. 235–243, 2018.

ZHAO, G. et al. Electrochemical costripping models and mutual interferences of multi-transition metal systems on the surface of boron-doped diamond. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 12, p. 4283–4292, 2008.

ZHAO, Q. et al. Square wave anodic stripping voltammetry determination of lead based on the Hg(II) immobilized graphene oxide composite film as an enhanced sensing platform. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 178, p. 379–384, 2013.

ZHOU, B. et al. Effect of the B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> ratios on the structure and electrochemical properties of boron-doped diamond electrode in the electrochemical oxidation process of azo dye. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 2018.

ZINOUBI, K. et al. Determination of trace heavy metal ions by anodic stripping voltammetry using nanofibrillated cellulose modified electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 799, n. March, p. 70–77, 2017.

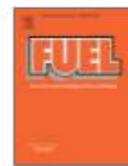
## ANEXO A

### ARTIGO PUBLICADO

FERREIRA, R. et al. Simultaneous voltammetric detection of  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  in fuel ethanol using anodic stripping voltammetry and boron-doped diamond electrodes. **Fuel**, v. 291, n. February, p. 120104, maio 2021.



Fuel  
Volume 291, 1 May 2021, 120104



Full Length Article

# Simultaneous voltammetric detection of $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ e $\text{Cd}^{2+}$ in fuel ethanol using anodic stripping voltammetry and boron-doped diamond electrodes

Robson Ferreira <sup>a</sup>  , Jamal Chaar <sup>a</sup>, Maurício Baldan <sup>b</sup>, Neila Braga <sup>a</sup> 