

LEONARDO LUIZ OKUMURA

**“DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS ELETROANALÍTICOS PARA
DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS NITROGENADOS EM COMBUSTÍVEIS
DERIVADOS DO PETRÓLEO”**

Tese apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual
Paulista, como parte dos requisitos
para obtenção do Título de Doutor
em Química.

ORIENTADOR: PROF. DR. NELSON RAMOS STRADIOTTO

ARARAQUARA

2008

DADOS CURRICULARES

1. DADOS PESSOAIS

Nome: Leonardo Luiz Okumura
Nacionalidade: Brasileira
Nascimento: 22/07/1977 – Jaboticabal/SP – Brasil
Endereço profissional: Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Química de Araraquara
Departamento de Química Analítica – NDCOM
Rua Prof. Francisco Degni s/n – Bairro Quitandinha
Araraquara
14800–900, SP – Brasil
Telefone: (16) 33016600 – Ramal 6919
Endereço eletrônico: leotai83@gmail.com

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

- 2004 – 2008** Doutorado em Química.
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP, Araraquara, Brasil com período sanduíche (Maio – Novembro de 2007) na Universidade de Oxford (Inglaterra).
Título: Desenvolvimento de métodos eletroanalíticos para determinação de compostos nitrogenados em combustíveis derivados do petróleo
Orientador: Prof. Dr. Nelson Ramos Stradiotto
- 2001 – 2003** Mestrado em Química.
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP, Araraquara, Brasil.
Título: Desenvolvimento de método para determinação de acetaldeído em álcool etílico combustível por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção eletroquímica.
Orientador: Prof. Dr. Nelson Ramos Stradiotto
- 1996 – 2000** Graduação (Bacharelado em Química).
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP, Araraquara, Brasil.
Título: Caracterização reológica de géis obtidos a partir de soluções aquosas de oxicloreto de zircônio modificadas por ácido nítrico

3. PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

1. de OLIVEIRA, M. F.; SACZK, A. A.; OKUMURA, L. L.; STRADIOTTO, N. R. "Analytical methods employed at quality control of fuel ethanol". *Talanta*, submitted.
2. OKUMURA, L. L.; STRADIOTTO, N. R.; REES, N. V.; COMPTON, R. G. "Modifying Glassy Carbon (GC) Electrodes to Confer Selectivity for the Voltammetric Detection of Cysteine in the Presence of Homocysteine and Glutathione", *Electroanalysis*, accepted.
3. OKUMURA, L. L.; STRADIOTTO, N. R.; REES, N. V.; COMPTON, R. G.; FIETKAU, N. "Electrochemical behaviour of n-butylferrocene on PBE: hemispherical microdroplets as regular arrays", *J. Phys. Chem. C*, submitted.
4. de OLIVEIRA, M. F.; BALBO, V. R.; de ANDRADE, J. F.; SACZK, A. A.; OKUMURA, L. L.; STRADIOTTO, N. R. "Quantitative Assay of Copper, Iron, Nickel and Zinc in Fuel Ethanol Samples by Flame", *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, accepted.
5. OKUMURA, L. L.; STRADIOTTO, N. R. "Simultaneous determination of neutral nitrogen compounds in gasoline and diesel by differential pulse voltammetry", *Talanta*, v. 72, p. 1106–1113, 2007.
6. OKUMURA, L. L.; STRADIOTTO, N. R. "Simultaneous determination of quinoline and pyridine compounds in gasoline and diesel by differential pulse voltammetry", *Electroanalysis*, v. 19, p. 709–716, 2007.
7. SACZK, A. A.; OKUMURA, L. L.; de OLIVEIRA, M. F.; STRADIOTTO, N. R. "A method for simultaneous determination of aldehydes and ketones in fuel ethanol by high-performance liquid chromatography with UV-Vis detection", *Analytical Letters*, accepted.
8. SACZK, A. A.; OKUMURA, L. L.; de OLIVEIRA, M. F.; ZANONI, M. V. B.; STRADIOTTO, N. R. "Determination of Aldehydes and Ketones in Fuel Ethanol by High-Performance Liquid Chromatography with Electrochemical Detection", *Chromatographia*, v. 63, p. 45–51, 2006.
9. RODGHER, V.; OKUMURA, L. L.; SACZK, A. A.; ZANONI, M. V. B. "Electroanalysis and Determination of Acetaldehyde in Fuel Ethanol Using the Reaction with 2,4-Dinitrophenylhydrazine", *Journal of Analytical Chemistry*, v. 61, p. 889–895, 2006.
10. OKUMURA, L. L.; SACZK, A. A.; de OLIVEIRA, M. F.; ZANONI, M. V. B.; STRADIOTTO, N. R. "Determination of acetaldehyde in fuel ethanol by high-performance liquid chromatography with electrochemical detection", *Analytical*

Sciences, v. 21, p. 441–444, 2005.

11. OKUMURA, L. L.; SACZK, A. A.; de OLIVEIRA, M. F.; ZANONI, M. V. B.; STRADIOTTO, N. R. “Rapid and sensitive method for the determination of acetaldehyde in fuel ethanol by high–performance liquid chromatography with UV–Vis detection”, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 381, p. 1619–1624, 2005.

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

13. de OLIVEIRA, A. P.; OKUMURA, L. L.; GOMES NETO, J. A.; de MORAES, M. “Avaliação do Método das Adições de Analito para a Determinação de Sódio em Álcool Combustível por Espectrometria de Emissão Atômica em Chama”, *Eclética Química*, v. 27, p. 285–291, 2002.

14. SACZK, A. A.; OKUMURA, L. L.; de OLIVEIRA, M. F.; STRADIOTTO, N. R. “Comportamento Voltamétrico da redução de 2–furfuraldeído em etanol utilizando eletrodo de carbono vítreo”, *Eclética Química*, v. 27, p. 141–151, 2002.

15. de OLIVEIRA, M. F.; OKUMURA, L. .; SACZK, A. A.; STRADIOTTO, N. R. “Determinação de Zinco em Álcool Combustível por Voltametria de Redissolução Anódica”, *Eclética Química*, v. 27, p. 153–160, 2002.

4. COMUNICAÇÕES EM ANAIS DE CONGRESSOS.....25

5. PRODUÇÃO TÉCNICA

1. OKUMURA, L. L. “**HPLC – fundamentos e aplicação**”, 2006, Extensão, Curso de curta duração ministrado na Universidade Federal de Lavras – UFLA.

2. OKUMURA, L. L. “**Palestra na Escola – Instituto de Química / Unesp – Araraquara**”, 2004 – 2006, Fogos de Artifício: uma explosão de Química.

6. EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

1. Departamento Autônomo de Água e Esgoto de Araraquara (DAAE). Período: 2001–2006. Cargo: Técnico em Química. 44 horas semanais. Responsabilidade: tratamento, análise e emissão dos laudos de potabilidade da água de abastecimento.

2. Centro Formador de Recursos em Saúde de Araraquara e Região (CEFOR). Período: 2005. Cargo: Professor de Física. 50 horas.

DEDICATÓRIA

**Dedico esta tese à minha família e aos amigos Frei e Nilza.
À minha família, obrigado sempre por tudo.
Ao Frei e a Nilza, pela oportunidade que me proporcionaram.**

AGRADECIMENTOS

Considero que a elaboração de uma tese de doutorado é um produto coletivo embora sua redação, responsabilidade e *stress* seja predominantemente individual. Eis que chegou o momento de expressar sinceros agradecimentos a muitos e tantos adorados familiares, professores, amigos e colegas – tanto aos ‘velhos’ e queridos quanto aos que se revelaram ao longo desse tempo. Várias pessoas contribuíram para que este trabalho chegasse a bom termo e a todas elas registro minha gratidão.

Pode parecer incomum para um trabalho acadêmico, mas julgo justo encabeçar meus agradecimentos dirigindo-os a aquele que me concedeu todas as condições para que pudesse realizá-lo: DEUS. Se nesta obra há algum brilho de criatividade, se nela pode ser encontrada alguma fagulha de inteligência e se pode ser considerada como o produto de um esforço denodado; enfim, se há nesta tese algo digno de louvor ou admiração, somente a Ele devo isso.

Por chegar até aqui, responsabilizo dois grandes mestres que oportunizaram isso na minha vida. Ao prof. Valter Z. Theago e Nilza Chimello Theago meus efusivos agradecimentos e minha eterna dívida de gratidão por tudo que me concederam. Ainda lembro-me “de que tudo vale à pena quando a alma não é pequena”.

Aos meus pais, Maria Carmen e Gilberto, aos meus irmãos, Edilberto, Lidiene e Alexandre, e a todos os meus familiares, pela sólida formação dada até minha juventude, que me proporcionou a continuidade nos estudos até a chegada a este doutorado, meus eternos e sinceros agradecimentos. Adicionalmente, agradeço muito àquele que agora faz parte da minha família, sempre incentivando-me e acreditando que diante das dificuldades e desafios, o sucesso é a única recompensa.

Ao Prof. Dr. Nelson R. Stradiotto, que tive a oportunidade de conhecer na academia e descobrir que pautamos nossas vidas por trabalho, estudo e honestidade desde o mestrado. Creio ter sido esta experiência profissional que o levou a ser extremamente generoso comigo em função dos *stop and go* que ocorreram ao longo do trabalho desta tese e o respeito a minha liberdade e iniciativa. Além disso, a sua disponibilidade irrestrita, sua forma exigente, crítica e

criativa de argüir as idéias apresentadas, creio que deram norte a este trabalho, facilitando o alcance de seus objetivos.

À Prof. Hideko Yamanaka, pelas suas reflexões criativas durante o desenvolvimento deste trabalho, as quais muito nos ajudaram a compreendê-lo. Não poderia deixar de registrar também que sua encantadora presença em Oxford, durante o meu estágio, contribuiu de maneira significativa no meu desempenho profissional e pessoal. Ademais, sou muito grato por todos os momentos que vivemos lá e aqui, sempre pautados pelo respeito mútuo e compreensão. Sempre irei lembrar-me das suas sábias lições.

Ao Prof. Assis V. Benedetti, o qual tive o enorme privilégio de tê-lo como professor, tanto na graduação quanto na pós-graduação. Mesmo atarefado nas suas inúmeras responsabilidades, nunca negou um sábio conselho. Na sua “simplicidade intelectual”, minha profunda e eterna admiração.

Ao Prof. Richard G. Compton com quem partilhamos diversos interesses comuns, entre os quais a temática de estudo que abrange a eletroquímica nos seus diversos aspectos. Mesmo com toda sua formalidade, agradeço-o pela cordialidade, compreensão e pelo voto de confiança concedido.

À Prof. Maria Valnice B. Zanoni, pelo seu entusiasmo, otimismo e atitudes positivas. Com a simples palavra, o sutil “silêncio” ou a inacreditável “loucura”, minha gratidão por tanta alegria e amizade.

Aos professores do departamento de Química Analítica do Instituto de Química da Unesp, prof. Mercedes, Marisa, Anchieta, Helena, Raquel, Mary, por todos esses anos de convívio nas salas de aula e, também, nos laboratórios.

À Patrícia Alves Carneiro, Adelir A. Saczk, Adelson Araújo, Marcelo Firmimo de Oliveira, Ana Paula Sacco, Isilda Marie Ogata, Carol Venturini, Renato de Paula, Ari Braga, Luis Américo Muniz, José Luís de Andrade, Rachel I. Esteves Ramiro, Nelson Ramiro, Marina Vanderley, Ruth Esteves, Roselee Scodeler e Antonio Pupim Ferreira, Marcelo Faber, Inara C. de Pascoli, Gisele Valle, Bianca Dieille pela sinceridade de nossa amizade acima de qualquer outra coisa.

Aos meus colegas do grupo de eletroanalítica, pela compreensão relativa, sempre encorajando-me a prosseguir na execução desta tese. Aos demais colegas do IQ, pelo convívio harmonioso e momentos de descontração.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa – CNPq – que me concedeu uma bolsa durante a realização deste doutorado, fato este que muito contribuiu para viabilização desta tese. Portanto, deixo aqui expresso meus agradecimentos.

Devo reconhecer também a minha dívida de gratidão com todos os funcionários do Instituto de Química e todo o campus da UNESP em Araraquara – bibliotecários (as), técnicos (as), serventes, cozinheiras (os) e etc – durante os 12 anos que aqui permaneci, que no humilde cumprimento de seu dever criaram as condições materiais e até intelectuais para a elaboração do meu trabalho

E finalmente devo agradecer a este Brasil fantástico que me brindou tanto do seu entusiasmo e riqueza; ele foi meu lar por muito tempo, e seguirá sendo sempre.

Este trabalho é ao mesmo tempo o fim de uma etapa e o começo de outra. Não é senão um ciclo, uma porta no caminho. A todos os que me ajudaram chegar até aqui, obrigado.

“Embora ninguém possa voltar atrás e fazer um novo começo, qualquer um pode começar agora e fazer um novo fim”.

Chico Xavier

RESUMO

A presença de traços de compostos organonitrogenados (básicos e neutros), tais como, quinolina, piridina, carbazol e indol em combustíveis derivados do petróleo desempenham um importante papel no tempo de vida dos motores dos veículos. No entanto, essas substâncias podem contaminar o meio ambiente e por isso devem ser controladas, pois a maioria delas são potencialmente carcinogênicas e mutagênicas. Por estas razões, um método confiável e sensível foi desenvolvido para a determinação de compostos nitrogenados básicos e neutros em amostras de combustíveis, como a gasolina e o diesel. Este método utiliza pré-concentração com resina de troca iônica (Amberlyte® IR-120 H) e sílica gel modificada, seguido pelo uso de voltametria de pulso diferencial (DPV) em um eletrodo de carbono vítreo. O comportamento eletroquímico da quinolina, piridina, carbazol e indol estudado por voltametria cíclica (VC) sugere que a redução ocorre por meio de uma transferência eletrônica reversível seguido por uma reação química acoplada. Picos voltamétricos controlados por difusão bem resolvidos foram obtidos em N,N'-dimetilformamida (DMF) com tetrafluoroborato de tetrabutilamônio (TBABF₄ 0,1 M) para quinolina (-1,95 V), piridina (-2,52 V), carbazol (-2,67 V) e indol (- 2,27 V) vs. eletrodo de referência Ag|AgCl|KCl_{sat}. O método voltamétrico proposto (DPV) apresentou uma boa resposta linear a partir 0,10 até 300 mg L⁻¹ e um limite de detecção (L.D.) de 5,05 e 0,25 µg L⁻¹ para quinolina e piridina, e 2,66 e 7,48 µg L⁻¹ para carbazol e indol, respectivamente. Utilizando o método da adição de padrão, a determinação simultânea de quinolina e piridina na amostra de gasolina resultou em 25,0 ± 0,3 e 33,0 ± 0,7 mg L⁻¹ e na amostra de diesel 80,3 ± 0,2 e 131 ± 0,4 mg L⁻¹, respectivamente. Por outro lado, a determinação simultânea de carbazol e indol em amostra de gasolina foi 64,6 ± 0,9 e 15,8 ± 0,3 mg L⁻¹ e na amostra de diesel 142 ± 1 e 9,28 ± 1 mg L⁻¹, respectivamente. Recuperações de 94,4 ± 0,3% e 101 ± 0,5% foram obtidas para quinolina e piridina, e 88,9 ± 0,4% e 90,2 ± 0,8% para carbazol e indol, respectivamente. Este método proposto também foi comparado com medidas espectrofotométricas por UV-Vis. Os resultados obtidos pelos dois métodos concordaram entre si baseados em testes F e t.

Palavras-chave: quinolina, piridina, carbazol, indol, resina de troca iônica, sílica gel modificada, voltametria de pulso diferencial, gasolina e diesel.

ABSTRACT

The presence of trace organonitrogen compounds (basic and neutral) such as quinoline, pyridine, carbazole and indole in derivative petroleum fuels plays an important role in maintaining the engines of vehicles. However, these substances can contaminate the environment and so must be controlled because most of them are potentially carcinogenic and mutagenic. For these reasons, a reliable and sensitive method was developed for the determination of basic and neutral nitrogen compounds in fuel samples such as gasoline and diesel. This method describes the use of preconcentration on an ion-exchange resin (Amberlyte® IR-120 H) and modified silica gel followed by differential pulse voltammetry (DPV) on a glassy carbon electrode. The electrochemical behavior of quinoline, pyridine, carbazole and indole as studied by cyclic voltammetry (CV) suggests that their reduction occurs via a reversible electron transfer followed by a coupled chemical reaction. Very well resolved diffusion-controlled voltammetric peaks were obtained in N,N-dimethylformamide (DMF) with tetrabutylammonium tetrafluoroborate (TBABF₄ 0.1 M) for quinoline (-1.95 V), pyridine (-2.52 V), carbazole (-2.67 V) and indole (-2.27 V) vs. Ag|AgCl|KCl_{sat} reference electrode. The proposed voltammetric method (DPV) displayed a good linear response from 0.10 to 300 mg L⁻¹ and a limit of detection (L.O.D) of 5.05 and 0.25 µg L⁻¹ for quinoline and pyridine and 2.66 e 7.48 µg L⁻¹ for carbazole and indole, respectively. Using the method of standard additions, the simultaneous determination of quinoline and pyridine in gasoline sample yielded 25.0 ± 0.3 and 33.0 ± 0.7 mg L⁻¹ and in diesel sample yielded 80.3 ± 0.2 and 131 ± 0.4 mg L⁻¹, respectively. On the other hand, simultaneous determination of carbazole and indole in gasoline sample was 64.6 ± 0.9 and 15.8 ± 0.3 mg L⁻¹ and in the diesel sample 142 ± 1 and 9.28 ± 1 mg L⁻¹, respectively. Recoveries were 94.4 ± 0.3 % and 101 ± 0.5 % for quinoline and pyridine and 88.9 ± 0.4% e 90.2 ± 0.8% for carbazole and indole, respectively. This proposed method was also compared with UV-Vis spectrophotometric measurements. Results obtained for the two methods agreed well based on F and t student's tests.

Keywords: quinoline, pyridine, carbazole, indole, ion-exchange resin, modified silica gel, differential pulse voltammetry, gasoline and diesel.

LISTA DE FIGURAS

- Fig. 1** – Distribuição das refinarias e das centrais petroquímicas que processam o petróleo no Brasil.29
- Fig. 2** – Bases de distribuição e logística da produção de combustíveis no Brasil. ...30
- Fig. 3** – Esquema de blocos apresentando o panorama completo da produção, armazenamento e distribuição dos combustíveis no Brasil.....31
- Fig. 4** – Torres de fracionamento em uma destilaria de petróleo com os diferentes produtos obtidos.....37
- Fig. 5** – Principais classes de compostos aromáticos nitrogenados presentes como contaminantes nos combustíveis derivados de petróleo: (A) Básicos e (B) Neutros.46
- Fig. 6** – Etapas reacionais envolvidas na redução eletroquímica do nitrobenzeno...50
- Fig. 7** – Extração líquido-líquido de compostos nitrogenados em gasolina e diesel. F. O. = fase orgânica e F. Aq. = fase aquosa.....64
- Fig. 8** – Extração sólido-líquido de compostos nitrogenados em gasolina e diesel empregando-se resina de troca iônica.65
- Fig. 9** – Extração sólido-líquido de compostos nitrogenados em gasolina e diesel utilizando-se sílica gel modificada.67
- Fig. 10** – Voltamograma cíclico registrado em ACN / TBABF₄ 0,1 M na (.....) ausência e (—) presença de 3 mM de quinolina sobre eletrodo de carbono vítreo ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).69
- Fig. 11** – Voltamogramas cíclicos obtidos para 3 mM de quinolina em ACN/TBABF₄ 0,1 M sobre eletrodo de carbono vítreo em diferentes velocidades de varredura.70

Fig. 12 – Variação da função corrente para a oxidação de 3 mM quinolina em ACN/TBABF ₄ 0,1 M.....	71
Fig. 13 – Voltamogramas cíclicos sucessivos para a oxidação de 3 mM quinolina em ACN / TBABF ₄ 0,1 M sobre eletrodo de carbono vítreo com velocidade de varredura de 100 mV s ⁻¹	73
Fig. 15 – Voltamograma cíclico registrados em ACN / TBABF ₄ 0,1 M na (.....) ausência e (—) presença de 3 mM de quinolina sobre eletrodo de carbono vítreo (v = 100 mV s ⁻¹).	77
Fig. 16 – Voltamogramas cíclicos registrados em DMF / TBABF ₄ 0,1 M na (.....) ausência e (—) presença de 3 mM de quinolina sobre eletrodo de carbono vítreo (v = 100 mV s ⁻¹).	77
Fig. 17 – Voltamograma cíclico registrado em DMSO / TBABF ₄ 0,1 M na (.....) ausência e (—) presença de 3 mM de quinolina sobre eletrodo de carbono vítreo (v = 100 mV s ⁻¹).	78
Fig. 18 – Voltamogramas cíclicos obtidos para solução 3 mM de quinolina em DMF/TBABF ₄ 0,1 M sobre eletrodo de carbono vítreo em diferentes velocidades de varredura.....	80
Fig. 19 – Variação da função corrente para a etapa de redução da quinolina em DMF / TBABF ₄ 0,1 M.....	80
Fig. 20 – Voltamogramas cíclicos sucessivos para a redução da quinolina 3 mM em DMF / TBABF ₄ 0,1 M sobre eletrodo de carbono vítreo (v = 100 mV s ⁻¹).	82
Fig. 21 – Cronoamperograma referente à redução de 3 mM de quinolina em DMF / TBABF ₄ 0,1 M em eletrodo de carbono vítreo em função da (a) corrente catódica e (b) comportamento de $i \times t^{1/2}$ em função do tempo.	83

Fig. 22 – Mecanismo proposto para a redução da quinolina em eletrodo de carbono vítreo vs. Ag/AgCl _{sat} em DMF/TBABF ₄ 0,1 M.	84
Fig. 23 – Voltamograma cíclico registrado em ACN / TBABF ₄ 0,1 M na (.....) ausência e (—) presença de 3 mM de piridina sobre eletrodo de carbono vítreo ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).	85
Fig. 24 – Voltamogramas cíclicos obtidos para 3 mM de piridina em ACN/TBABF ₄ 0,1 M sobre eletrodo de carbono vítreo em diferentes velocidades de varredura.	86
Fig. 25 – Variação da função corrente para a etapa de oxidação da piridina 3 mM em ACN/TBABF ₄ 0,1 M.	86
Fig. 26 – Voltamogramas cíclicos sucessivos para a oxidação da piridina 3 mM em ACN / TBABF ₄ 0,1 M sobre eletrodo de carbono vítreo com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1}	88
Fig. 27 – Cronoamperograma referente a oxidação de 3 mM de piridina em ACN / TBABF ₄ 0,1 M em eletrodo de carbono vítreo em função da (a) corrente anódica e (b) comportamento de $i \times t^{1/2}$ em função do tempo.	89
Fig. 28 – Mecanismo de oxidação proposto para a piridina em eletrodo de grafite pirolítico vs. Ag/Ag ⁺ em ACN / TEAP 0,1 M.	90
Fig. 29 – Voltamogramas cíclicos registrados em DMF / TBABF ₄ 0,1 M na (.....) ausência e (—) presença de 3 mM de piridina sobre eletrodo de carbono vítreo ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).	91
Fig. 30 – Voltamogramas cíclicos registrados em DMSO / TBABF ₄ 0,1 M na (.....) ausência e (—) presença de 3 mM de piridina sobre eletrodo de carbono vítreo ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).	91

Fig. 31 – Voltamogramas cíclicos obtidos para 3 mM de piridina em DMF / TBABF ₄ 0,1 M sobre eletrodo de carbono vítreo em diferentes velocidades de varredura.	93
Fig. 32 – Variação da função corrente para a etapa de redução da piridina em DMF / TBABF ₄ 0,1 M.	93
Fig. 33 – Voltamogramas cíclicos sucessivos para a redução da piridina 1 mM em DMF / TBABF ₄ 0,1 M sobre eletrodo de carbono vítreo ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).	95
Fig. 34 – Cronoamperograma referente à redução de 3 mM de piridina em DMF / TBABF ₄ 0,1 M em eletrodo de carbono vítreo em função da (a) corrente catódica e (b) comportamento de $i \times t^{1/2}$ em função do tempo.	96
Fig. 35 – Mecanismo de redução proposto para a piridina em eletrodo de mercúrio vs. Ag/Ag ⁺ em ACN / TEAP 0,1 M.	97
Fig. 36 – Influência da velocidade de varredura de potencial para a determinação de quinolina e piridina $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ em solução de DMF/TBABF ₄ 0,1 M utilizando-se a modalidade de pulso diferencial. $E_{\text{pulso}} = 100 \text{ mV s}^{-1}$ e $t_p = 2 \text{ ms}$ com v : (a) 2; (b) 3; (c) 4; (d) 5; (e) 10; (f) 15 e (g) 20 mV s^{-1}	99
Fig. 37 – Dependência da velocidade de varredura de potencial em relação à corrente de pico catódica para quinolina e piridina.	99
Fig. 38 – Influência da magnitude do potencial de pulso para a determinação de quinolina e piridina em solução de DMF / TBABF ₄ 0,1 M utilizando-se a modalidade de pulso diferencial. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ e $t_p = 2 \text{ ms}$ com E_{pulso} : (a) 5; (b) 10; (c) 25; (d) 50; (e) 75; (f) 100 e (g) 150 mV.	100
Fig. 39 – Dependência do parâmetro magnitude do potencial de pulso e da largura a meia altura dos picos catódicos para a análise de (a) quinolina e (b) piridina.	100

Fig. 40 – Influência do tempo de pulso para a determinação de quinolina e piridina em solução de DMF / TBABF₄ 0,1 M utilizando-se a modalidade de pulso diferencial. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ e $E_{\text{pulso}} = 100 \text{ mV}$ com t_p : (a) 2; (b) 5; (c) 7; (d) 10; (e) 15 e (f) 20 ms. 101

Fig. 41 – Dependência do tempo de pulso em relação à corrente de pico catódica para quinolina e piridina. 102

Fig. 42 – Influência da magnitude de pulso para a determinação de quinolina e piridina $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ em solução de DMF / TBABF₄ 0,1 M utilizando-se a modalidade de onda quadrada. $f = 80 \text{ Hz}$ e $SI = 0,00105 \text{ V}$ com E_{sw} : (a) 5; (b) 10; (c) 25; (d) 50; (e) 75; (f) 100 e (g) 150 mV. 103

Fig. 43 – Dependência da magnitude de pulso em relação à corrente de pico catódica para a determinação de quinolina e piridina. 104

Fig. 44 – Influência da freqüência de pulso para a análise de quinolina e piridina em solução de DMF / TBABF₄ 0,1 M utilizando-se a modalidade de onda quadrada. $E_{\text{sw}} = 100 \text{ mV}$ e $SI = 1 \text{ mV}$ com f : (a) 10, (b) 25, (c) 50, (d) 75, (e) 100, (f) 150 e (g) 200 Hz. 105

Fig. 45 – Dependência da freqüência de pulso em relação à corrente de pico catódica para a quinolina e piridina. 106

Fig. 46 – Dependência da freqüência de pulso em relação a largura de pico a meia altura para a quinolina e piridina. 106

Fig. 47 – Análise voltamétrica da gasolina (tipo C) utilizando-se DPV no estudo de contaminantes nitrogenados em solução de DMF/TBABF₄ 0,1 M. 109

Fig. 48 – Análise voltamétrica do extrato básico obtido como simulação da extração líquido-líquido da gasolina na ausência (----) e presença (—) de diclorometano em DMF / TBABF₄ 0,1 M. 113

Fig. 49 – Análise voltamétrica do extrato básico obtido após extração líquido-líquido da gasolina na ausência (----) e presença (—) do extrato em DMF / TBABF ₄ 0,1 M.	114
Fig. 50 – Reações de síntese da resina catiônica fortemente ácida com grupo funcional sulfônico.....	117
Fig. 51 – Ilustração do transporte de massa e as etapas de troca iônica em uma resina.	119
Fig. 52 – Compostos nitrogenados básicos presentes na gasolina.	121
Fig. 53 – Procedimento proposto para a extração dos compostos nitrogenados básicos em derivados do petróleo, empregando-se resina de troca iônica para as diferentes etapas do procedimento: (a) ativação, (b) eluição da amostra e (c) limpeza e regeneração.	122
Fig. 54 – Análise voltamétrica da fração básica, obtida após extração com resina de troca iônica, dos compostos nitrogenados presentes na gasolina do tipo A utilizando DPV em meio de DMF / TBABF ₄ 0,1 M.....	123
Fig. 55 – Análise voltamétrica da fração básica, obtida após extração com resina de troca iônica dos compostos nitrogenados presentes na gasolina do tipo A e C, utilizando DPV em meio de DMF / TBABF ₄ 0,1 M.....	124
Fig. 56 – Estudo voltamétrico referente à solução extratora (—) utilizada no procedimento de pré-concentração com resina de troca iônica em meio de (----) DMF / TBABF ₄ 0,1 M por DPV.	126
Fig. 57 – Avaliação da etapa de redução de volume da fração básica após extração com resina de troca iônica da gasolina C utilizando (a) fluxo de ar atmosférico e (b) rotaevaporador em meio de DMF / TBABF ₄ 0,1 M por DPV.	128

Fig. 58 – Volume de amostra empregado para a obtenção do extrato básico após extração com resina de troca iônica da gasolina (a) tipo C e (b) tipo A em meio de DMF / TBABF ₄ 0,1 M por DPV.	130
Fig. 59 – Avaliação da etapa de recuperação na extração da fração básica de nitrogenados da gasolina tipo C com resina de troca iônica em meio de DMF / TBABF ₄ 0,1 M por DPV.	132
Fig. 60 – Análise voltamétrica da fração básica obtida após extração com resina de troca iônica dos compostos nitrogenados presentes no óleo diesel utilizando DPV em meio de DMF / TBABF ₄ 0,1 M.	134
Fig. 61 – Ilustração da aplicação do método da adição de analito utilizada em voltametria.	136
Fig. 62 – Voltamogramas de pulso diferencial na ausência (---) e na presença (—) de 1×10^{-5} M de quinolina (I) e piridina (II). Condições: velocidade de varredura (v) de 5 mV s^{-1} , amplitude (a) de 100 mV, tempo de pulso de 2 ms em meio de DMF / TBABF ₄ 0,1 M.	137
Fig. 63 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para a redução de quinolina (I) e piridina (II) em diferentes concentrações (0,10 a 300 mg L^{-1}) utilizando eletrodo de carbono vítreo em meio de DMF / TBABF ₄ 0,1 M. Condições experimentais são as mesmas que aquelas apresentadas na Fig. 62.	139
Fig. 64 – Determinação simultânea de quinolina (I) e piridina (II), pelo método da adição de padrão, em gasolina tipo C utilizando eletrodo de carbono vítreo em DMF / TBABF ₄ 0,1 M empregando-se análise voltamétrica para quatro adições sucessivas de 50 mg L^{-1} . Condições voltamétricas idênticas da Fig. 62.	143
Fig. 65 – Determinação simultânea de quinolina (I) e piridina (II), pelo método da adição de padrão, em diesel utilizando eletrodo de carbono vítreo em DMF / TBABF ₄ 0,1 M empregando-se análise voltamétrica para quatro adições sucessivas de 50 mg L^{-1} . Condições voltamétricas idênticas da Fig. 62.	144

Fig. 66 – Curva analítica obtida para a análise espectrofotométrica simultânea de quinolina (312 nm) e piridina (272 nm) em meio de DMF.	145
Fig. 67 – Determinação simultânea de quinolina e piridina, pelo método da adição de padrão, em a) gasolina e b) diesel empregando-se análise espectrofotométrica. Quatro adições sucessivas de 50 mg L ⁻¹	147
Fig. 68 – Voltamograma cíclico registrado em ACN / TBABF ₄ 0,1 M na (.....) ausência e (—) presença de 3 mM de carbazol sobre eletrodo de carbono vítreo ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).	149
Fig. 69 – Voltamograma cíclico registrado em DMF / TBABF ₄ 0,1 M na (.....) ausência e (—) presença de 3 mM de carbazol sobre eletrodo de carbono vítreo ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).	149
Fig. 70 – Voltamograma cíclico registrado em DMSO / TBABF ₄ 0,1 M na (.....) ausência e (—) presença de 3 mM de carbazol sobre eletrodo de carbono vítreo ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).	150
Fig. 71 – Voltamograma cíclico registrado em ACN / TBABF ₄ 0,1 M para a oxidação de 3 mM de carbazol sobre eletrodo de carbono vítreo com varredura interrompida durante 30 segundos ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).	152
Fig. 72 – Voltamogramas cíclicos obtidos para 3 mM de carbazol em ACN / TBABF ₄ 0,1 M sobre eletrodo de carbono vítreo em diferentes velocidades de varredura. ...	153
Fig. 73 – Variação da função corrente para a (a) primeira e (b) segunda etapa de oxidação do carbazol em ACN / TBABF ₄ 0,1 M.	154
Fig. 74 – Voltamogramas cíclicos sucessivos para a oxidação de 3 mM carbazol em ACN / TBABF ₄ 0,1 M sobre eletrodo de carbono vítreo com velocidade de varredura de 100 mV s ⁻¹	155

- Fig. 75** – Cronoamperograma referente a oxidação de 3 mM de carbazol em ACN / TBABF₄ 0,1 M em eletrodo de carbono vítreo em função da (a) corrente anódica e (b) comportamento de $i \times t^{1/2}$ em função do tempo. 156
- Fig. 76** – Mecanismo proposto para a oxidação do carbazol em eletrodo de carbono vítreo vs. Ag/AgCl_{sat} em ACN / TBABF₄ 0,1 M. 157
- Fig. 77** – Voltamograma cíclico registrado em DMF / TBABF₄ 0,1 M na (.....) ausência e (—) presença de 3 mM de carbazol sobre eletrodo de carbono vítreo ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$). 158
- Fig. 78** – Voltamogramas cíclicos obtidos para 3 mM de carbazol em DMF / TBABF₄ 0,1 M sobre eletrodo de carbono vítreo em diferentes velocidades de varredura... 159
- Fig. 79** – Variação da função corrente para a etapa de redução do carbazol em DMF / TBABF₄ 0,1 M. 160
- Fig. 80** – Voltamogramas cíclicos sucessivos para a redução de 3 mM carbazol em DMF / TBABF₄ 0,1 M sobre eletrodo de carbono vítreo ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$). 162
- Fig. 81** – Cronoamperograma referente à redução de 3 mM de carbazol em DMF / TBABF₄ 0,1 M em eletrodo de carbono vítreo em função da (a) corrente catódica e (b) comportamento de $i \times t^{1/2}$ em função do tempo. 163
- Fig. 82** – Mecanismo proposto para a redução do carbazol em eletrodo de carbono vítreo vs. Ag/AgCl_{sat} em DMF / TBABF₄ 0,1 M. 164
- Fig. 83** – Voltamogramas cíclicos registrados em ACN / TBABF₄ 0,1 M na (.....) ausência e (—) presença de 3 mM de indol sobre eletrodo de carbono vítreo ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$). 165

Fig. 84 – Voltamogramas cíclicos registrados em DMF / TBABF ₄ 0,1 M na (.....) ausência e (—) presença de 3 mM de indol sobre eletrodo de carbono vítreo ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).	166
Fig. 85 – Voltamogramas cíclicos registrados em DMSO / TBABF ₄ 0,1 M na (.....) ausência e (—) presença de 3 mM de indol sobre eletrodo de carbono vítreo ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).	167
Fig. 86 – Voltamogramas cíclicos obtidos para 3 mM de indol em DMF / TBABF ₄ 0,1 M sobre eletrodo de carbono vítreo em diferentes velocidades de varredura.	169
Fig. 87 – Variação da função corrente para a etapa de oxidação do indol em DMF / TBABF ₄ 0,1 M.	169
Fig. 88 – Voltamogramas cíclicos sucessivos para a oxidação de 3 mM indol em DMF / TBABF ₄ 0,1 M sobre eletrodo de carbono vítreo ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).	171
Fig. 89 – Cronoamperograma referente à oxidação de 3 mM de indol em DMF / TBABF ₄ 0,1 M em eletrodo de carbono vítreo em função da (a) corrente anódica e (b) comportamento de $i \times t^{1/2}$ em função do tempo.	172
Fig. 90 – Mecanismo proposto para a oxidação do indol em eletrodo de carbono vítreo vs. Ag/AgCl _{sat} em DMF / TBABF ₄ 0,1 M.	173
Fig. 91 – Voltamograma cíclico registrado em DMF / TBABF ₄ 0,1 M na (.....) ausência e (—) presença de 3 mM de indol sobre eletrodo de carbono vítreo ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).	174
Fig. 92 – Voltamogramas cíclicos obtidos para 3 mM de indol em DMF / TBABF ₄ 0,1 M sobre eletrodo de carbono vítreo em diferentes velocidades de varredura.	175
Fig. 93 – Variação da função corrente para a etapa de redução do indol em DMF / TBABF ₄ 0,1 M.	175

Fig. 94 – Voltamogramas cíclicos sucessivos para a redução de 3 mM indol em DMF / TBABF ₄ 0,1 M sobre eletrodo de carbono vítreo com velocidade de varredura de 100 mV s ⁻¹	177
Fig. 95 – Cronoamperograma referente à redução de 3 mM de indol em DMF / TBABF ₄ 0,1 M em eletrodo de carbono vítreo em função da (a) corrente catódica e (b) comportamento de $i \times t^{1/2}$ em função do tempo.	178
Fig. 96 – Influência da velocidade de varredura de potencial para a determinação de indol (I) e carbazol (II) 1×10^{-5} M em solução de DMF / TBABF ₄ 0,1 M utilizando-se a modalidade de pulso diferencial. $E_{\text{pulso}} = 100 \text{ mV s}^{-1}$ e $t_p = 2 \text{ ms}$ com v : (a) 2; (b) 5; (c) 8; (d) 10; (e) 15 e (f) 20 mV s ⁻¹	180
Fig. 97 – Dependência do parâmetro velocidade de varredura de potencial em relação à corrente de pico catódica para o indol e carbazol.	180
Fig. 98 – Influência da magnitude do potencial de pulso para a determinação de indol e carbazol em solução de DMF / TBABF ₄ 0,1 M utilizando-se a modalidade de pulso diferencial. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ e $t_p = 2 \text{ ms}$ com E_{pulso} : (a) 5; (b) 10; (c) 25; (d) 50; (e) 75; (f) 100 e (g) 150 mV.	181
Fig. 99 – Dependência do parâmetro magnitude do potencial de pulso em relação à corrente de pico catódica para o indol e carbazol.	182
Fig. 100 – Dependência do parâmetro da largura de pico a meia altura em relação à magnitude do potencial de pulso para o indol e carbazol.....	182
Fig. 101 – Dependência do parâmetro tempo de pulso em relação à corrente de pico catódica para indol e carbazol em uma solução de DMF / TBABF ₄ 0,1 M utilizando-se a modalidade de pulso diferencial.	183
Fig. 102 – Influência da magnitude de pulso para a determinação de indol e carbazol em solução de DMF / TBABF ₄ 0,1 M utilizando-se a modalidade de onda quadrada.	

$f = 80$ Hz e $SI = 0,00105$ V com E_{sw} : (a) 5; (b) 10; (c) 25; (d) 50; (e) 75; (f) 100 e (g) 150 mV..... 184

Fig. 103 – Dependência do parâmetro magnitude de pulso em relação à corrente de pico catódica para o indol e carbazol. 185

Fig. 104 – Influência da frequência de pulso para a determinação de indol e carbazol em solução de DMF / TBABF₄ 0,1 M utilizando-se a modalidade de onda quadrada. $E_{sw} = 100$ mV e $SI = 0,00105$ V com f : (a) 10; (b) 25; (c) 50; (d) 75; (e) 100 e (f) 150 Hz..... 186

Fig. 105 – Dependência do parâmetro frequência de pulso em relação à corrente de pico catódica para o indol e carbazol. 186

Fig. 106 – Dependência do parâmetro largura do pico a meia altura em relação à frequência de pulso para o indol e carbazol. 187

Fig. 107 – Análise voltamétrica do extrato neutro obtido como simulação da extração líquido-líquido da gasolina na ausência (----) e presença (—) de hexano-clorofórmio-metanol em DMF / TBABF₄ 0,1 M. 189

Fig. 108 – Análise voltamétrica do extrato neutro obtido após extração líquido-líquido da gasolina na ausência (----) e presença (—) do extrato em DMF / TBABF₄ 0,1 M. 191

Fig. 109 – Representação dos tipos de grupos terminais encontrados na superfície da sílica gel (a) silanóis e (b) siloxanos..... 193

Fig. 110 – Estrutura esquemática da sílica gel. 194

Fig. 111 – Procedimento proposto para a extração dos compostos nitrogenados neutros, presente em derivados do petróleo, empregando-se sílica gel modificada

para as diferentes etapas do procedimento: (a, c) ativação, (b, d) eluição da gasolina para obtenção dos extratos básicos e neutros e (e) limpeza e regeneração. 196

Fig. 112 – Análise voltamétrica da fração neutra, obtida após extração com sílica gel modificada dos compostos nitrogenados presentes na gasolina do tipo A, utilizando DPV em meio de DMF / TBABF₄ 0,1 M..... 197

Fig. 113 – Análise voltamétrica da fração neutra, obtida após extração com sílica gel modificada dos compostos nitrogenados presentes na gasolina do tipo A e C, utilizando DPV em meio de DMF / TBABF₄ 0,1 M..... 198

Fig. 114 – Estudo voltamétrico referente à solução extratora (—) utilizada no procedimento de pré-concentração com sílica gel modificada em meio de (----) DMF / TBABF₄ 0,1 M por DPV..... 199

Fig. 115 – Avaliação da etapa de redução de volume da fração neutra, após extração com sílica gel modificada da gasolina C, utilizando (a) fluxo de ar atmosférico e (b) rotaevaporador em meio de DMF / TBABF₄ 0,1 M por DPV.....200

Fig. 116 – Volume de amostra de gasolina tipo C empregado para a obtenção do extrato neutro após extração com sílica gel modificada em meio de DMF / TBABF₄ 0,1 M por DPV.....202

Fig. 117 – Avaliação da etapa de recuperação, na extração da fração neutra de nitrogenados da gasolina tipo C, com sílica gel modificada em meio de DMF / TBABF₄ 0,1 M por DPV.....204

Fig. 118 – Análise voltamétrica da fração neutra, obtida após extração com sílica gel modificada, dos compostos nitrogenados presentes no óleo diesel utilizando DPV em meio de DMF / TBABF₄ 0,1 M.....205

Fig. 119 – Voltamogramas de pulso diferencial na ausência (---) e na presença (—) de 1×10^{-5} M de indol (I) e carbazol (II). Condições: velocidade de varredura (v) de 5

mV s⁻¹, amplitude (a) de 100 mV, tempo de pulso de 2 ms em meio de DMF / TBABF₄ 0.1 M.207

Fig. 120 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para a redução de indol (I) e carbazol (II) em diferentes concentrações (0,10 a 300 mg L⁻¹) utilizando eletrodo de carbono vítreo em meio de DMF / TBABF₄ 0,1 M. Condições experimentais são as mesmas que aquelas apresentadas na Fig. 117.....208

Fig. 121 – Determinação simultânea de indol (I) e carbazol (II), pelo método da adição de padrão, em gasolina tipo C utilizando eletrodo de carbono vítreo em DMF / TBABF₄ 0,1 M empregando-se análise voltamétrica para quatro adições sucessivas de 50 mg L⁻¹. Condições voltamétricas idênticas da Fig. 117.....212

Fig. 122 – Determinação simultânea de indol (I) e carbazol (II), pelo método da adição de padrão, em diesel utilizando eletrodo de carbono vítreo em DMF / TBABF₄ 0,1 M empregando-se análise voltamétrica para quatro adições sucessivas de 50 mg L⁻¹. Condições voltamétricas idênticas da Fig. 117.....213

Fig. 123 – Curva analítica obtida para a análise espectrofotométrica simultânea de indol (288 nm) e carbazol (324 nm) em meio de DMF.214

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação dos tipos de combustíveis.....	27
Tabela 2 – Parâmetros eletroquímicos referentes à oxidação da quinolina em ACN/TBABF ₄ 0,1 M.....	72
Tabela 3 – Parâmetros voltamétricos obtidos em diferentes sistemas de eletrólito de suporte para a redução da quinolina ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).....	79
Tabela 4 – Parâmetros eletroquímicos referentes à etapa de redução da quinolina em DMF / TBABF ₄ 0,1 M.....	81
Tabela 5 – Parâmetros eletroquímicos referentes à etapa de oxidação da piridina em ACN / TBABF ₄ 0,1 M.....	87
Tabela 6 – Parâmetros voltamétricos obtidos em diferentes sistemas de eletrólito de suporte para a redução da piridina ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).	92
Tabela 7 – Parâmetros eletroquímicos referentes à etapa de redução da piridina em DMF / TBABF ₄ 0,1 M.....	94
Tabela 8 – Parâmetros voltamétricos otimizados obtidos por voltametria de pulso diferencial e onda quadrada na determinação de compostos nitrogenados básicos.	107
Tabela 9 – Tipos de resinas e a faixa de pH em que atuam.....	116
Tabela 10 – Parâmetros obtidos a partir do ajuste linear aplicado às curvas analíticas	139
Tabela 11 – Quantificação dos compostos nitrogenados básicos por DPV e UV-Vis e análise de variância (ANOVA).....	147

Tabela 12 – Parâmetros voltamétricos obtidos em diferentes sistemas de eletrólito de suporte para a oxidação do carbazol ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).	151
Tabela 13 – Parâmetros eletroquímicos referentes à oxidação do carbazol em ACN / TBABF ₄ 0,1 M.	154
Tabela 14 – Parâmetros eletroquímicos referentes à redução do carbazol em DMF / TBABF ₄ 0,1 M.	161
Tabela 15 – Parâmetros voltamétricos obtidos em diferentes sistemas de eletrólito de suporte para a oxidação do indol ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).	168
Tabela 16 – Parâmetros eletroquímicos referentes à oxidação do indol em DMF / TBABF ₄ 0,1 M.	170
Tabela 17 – Parâmetros eletroquímicos referentes à redução do indol em DMF / TBABF ₄ 0,1 M.	176
Tabela 18 – Parâmetros voltamétricos otimizados obtidos por voltametria de pulso diferencial e onda quadrada na determinação de compostos nitrogenados neutros.	188
Tabela 19 – Parâmetros obtidos a partir do ajuste linear aplicado às curvas analíticas	209
Tabela 20 – Quantificação dos compostos nitrogenados neutros por DPV e UV-Vis e análise de variância (ANOVA).	215

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	26
1.1 Justificativa	26
1.2 Aspectos gerais dos combustíveis.....	27
1.3 Panorama dos combustíveis no Brasil.....	27
1.4 Aspectos ambientais relacionados aos combustíveis	31
1.5 Aspectos econômicos relacionado aos combustíveis	33
1.6 Petróleo e seus derivados	36
1.7 Gasolina: considerações gerais.....	38
1.8 Óleo Diesel: considerações gerais	41
1.9 Contaminantes em combustíveis.....	43
1.10 Determinação de compostos nitrogenados.....	44
1.11 Comportamento eletroquímico dos compostos nitrogenados	48
2. OBJETIVOS	56
2.1 Geral	56
2.2 Específicos	56
3. MATERIAIS E MÉTODOS	58
3.1 Reagentes	58
3.1.1 Soluções de compostos nitrogenados.....	58
3.1.2 Eletrólito de suporte	58
3.1.3 Solventes utilizados na preparação da solução eletrolítica.....	58
3.1.4 Soluções utilizadas no procedimento de extração	59
3.1.5 Adsorventes	59
3.1.6 Reconstituição do extrato bruto obtido após pré-tratamento da amostra ..	59
3.2 Equipamentos	60

3.2.1 Célula eletroquímica e eletrodos	60
3.3 Parte experimental.....	61
3.3.1 Técnicas eletroquímicas.....	61
3.3.2 Empacotamento das colunas utilizadas na etapa de extração.....	61
3.3.3 Amostras de combustíveis	62
3.3.4 Pré-tratamento das amostras de combustíveis	63
3.3.4.1 Extração líquido-líquido empregada na pré-concentração	63
3.3.4.2 Extração em fase sólida empregando resina de troca iônica	64
3.3.4.3 Extração em fase sólida empregando sílica gel modificada.....	66
3.3.5 Otimização dos parâmetros para voltametria de pulso diferencial	67
3.3.6 Otimização dos parâmetros para voltametria de onda quadrada.....	68
3.3.7 Espectrofotometria e testes estatísticos na validação dos métodos voltamétricos	68
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
4.1 Compostos Nitrogenados Básicos.....	68
4.1.1 Comportamento voltamétrico da quinolina no modo de oxidação	68
4.1.2 Comportamento voltamétrico da quinolina no modo de redução	76
4.1.3 Comportamento voltamétrico da piridina no modo de oxidação.....	84
4.1.4 Comportamento voltamétrico da piridina no modo de redução	90
4.1.5 Otimização dos parâmetros voltamétricos para a análise simultânea dos compostos nitrogenados básicos	97
4.1.5.1 Voltametria de pulso diferencial.....	97
4.1.5.2 Voltametria de onda quadrada.....	102
4.1.6 Análise do extrato de gasolina evaporada com fluxo de ar	108
4.1.7 Métodos de extração empregados na pré-concentração	110

4.1.7.1 Extração líquido-líquido	110
4.1.7.2 Extração com resina de troca iônica.....	114
4.1.8 Desenvolvimento do método eletroanalítico.....	134
4.1.9 Aplicação do método eletroanalítico.....	140
4.1.10 Validação do método.....	142
4.2 Compostos Nitrogenados Neutros.....	148
4.2.1 Comportamento voltamétrico do carbazol no modo de oxidação.....	148
4.2.2 Comportamento voltamétrico do carbazol no modo de redução	157
4.2.3 Comportamento voltamétrico do indol no modo de oxidação.....	164
4.2.4 Comportamento voltamétrico do indol no modo de redução	173
4.2.5 Otimização dos parâmetros voltamétricos para a análise simultânea dos compostos nitrogenados neutros	178
4.2.5.1 Voltametria de pulso diferencial.....	179
4.2.5.2 Voltametria de onda quadrada.....	183
4.2.6 Métodos de extração empregados na pré-concentração	188
4.2.6.1 Extração líquido-líquido	188
4.2.6.2 Extração utilizando sílica gel modificada	191
4.2.7 Desenvolvimento do método eletroanalítico.....	206
4.2.8 Aplicação do método eletroanalítico.....	209
4.2.9 Validação do método.....	210
5. CONCLUSÕES.....	215
6. PROPOSTAS FUTURAS.....	217
7.REFERÊNCIAS.....	218

1. INTRODUÇÃO

1.1 Justificativa

Nos últimos anos verificou-se o rápido crescimento da população por todo o planeta, resultando na necessidade de quantidades cada vez maiores de combustíveis, desenvolvimento da indústria química e farmacêutica, de fertilizantes e pesticidas para sustentar e melhorar a “qualidade de vida”. Embora muitas dessas substâncias químicas sejam utilizadas ou destruídas, um grande percentual é lançado na atmosfera, água e solo, representando um risco potencial para o meio ambiente e conseqüentemente um risco para a vida humana. A poluição se tornou inaceitável para a sociedade, aumentando a preocupação com os seus efeitos sobre o meio ambiente. Preocupações com a qualidade do ar, das águas e com solos contaminados são antigas, mas só se tornaram evidentes no final da década de 70. Infelizmente, é impossível reverter todos os danos causados ao ambiente utilizando técnicas de remediação. As estratégias modernas de gerenciamento têm dado ênfase a etapas de checagem (*screening*) nas matrizes de interesse para que estudos de minimização de resíduos e/ou contaminantes, reciclagem e remediação sejam realizados em preferência à deposição dos resíduos no meio ambiente.

A presente tese objetiva investigar a potencialidade das técnicas eletroanalíticas na determinação de contaminantes orgânicos presentes em derivados do petróleo, tais como, a gasolina e o diesel com intuito de avaliar novas alternativas na quantificação de compostos nitrogenados, em específico, os compostos básicos (quinolina e piridina) e os neutros (carbazol e indol) presentes nestas matrizes. Durante o desenvolvimento do projeto foi nosso objetivo inicial caracterizar o comportamento voltamétrico dessas duas classes majoritárias de contaminantes utilizando as técnicas de voltametria cíclica no modo de oxidação e redução. Adicionalmente, o emprego das técnicas eletroanalíticas de voltametria de onda quadrada e pulso diferencial seguidas por técnicas de pré-concentração, utilizando resinas de troca iônica e sílica gel modificada, foram utilizadas visando à quantificação desses compostos nitrogenados em amostras reais. Por fim, destacamos o desenvolvimento dos novos métodos analíticos para monitoramento

desses contaminantes em amostras comerciais destes combustíveis, bem como, a validação desta metodologia empregando-se análise espectrofotométrica e comparação estatística dos resultados.

1.2 Aspectos gerais dos combustíveis

O termo combustível pode ser definido como: “matéria capaz de queimar ao contato com o oxigênio ou com o gás que contenha oxigênio, produzindo uma quantidade de calor utilizável” [1].

Podemos classificar os combustíveis de acordo com a Tabela 1 e, dentre todos estes, os mais utilizados pelo homem atualmente são os provenientes do petróleo, tais como, os gases naturais, a gasolina e o óleo diesel e, mais recentemente aqueles provenientes da biomassa, como o álcool (hidratado e anidro) e o biodiesel.

Tabela 1 – Classificação dos tipos de combustíveis

SÓLIDOS		LÍQUIDOS		GASOSOS	
Naturais	Processados	Naturais	Processados	Naturais	Processados
Madeira	Carvão Vegetal	Petróleos	Derivados de petróleo	Gases naturais – metano	Hidrogênio
Turfa	Coque de carvão	Óleo de xisto	Alcatrão		Butano
Linhito	Coque de petróleo		Álcool		Propano
Antracito	Briquetes		Biodiesel		Gás de Coqueira
Hulha					Gás de óleo
					Gás de alto forno
Resíduos de fabricação e de extração	Combustíveis coloidais				

1.3 Panorama dos combustíveis no Brasil

Os combustíveis derivados de petróleo e o gás natural respondem por cerca de 30% da atual demanda energética no Brasil, sendo a fonte predominante no setor de transporte, onde atendem a quase 90% do consumo [2]. O Brasil conta com

cerca de 30 bacias sedimentares ocupando uma área de 4.650.000 km² na parte terrestre e 2.570.000 km² no mar, até o limite do mar territorial, ou seja, 200 milhas da costa. Dentre estas 30 bacias, oito são produtoras de petróleo e gás natural, com reservas da ordem de 9,9 bilhões de barris de óleo equivalente (boe). A distribuição das reservas brasileiras, como acontece mundialmente, é extremamente assimétrica, pois a Bacia de Campos detém 80% das reservas nacionais [3].

Os combustíveis derivados da biomassa podem ser considerados como alternativas em substituição ou complementares aos derivados do petróleo. No primeiro caso, temos o Programa Nacional do Álcool no Brasil (ProÁlcool), onde o etanol hidratado efetivamente passou a deslocar parte da demanda de gasolina, exigindo motores exclusivos para este combustível. No segundo caso, as bioenergias complementares, como exemplos podem ser citados a adoção de misturas gasolina–etanol anidro, como empregado no Brasil há décadas, e também a adoção dos veículos multicomcombustível (*flexible fuel*), consumindo misturas gasolina–etanol em uma ampla variação de teores em uma frota crescente.

Outra forma de energia alternativa tem chamado a atenção pelos custos relativamente baixos e tecnologia simples. O programa do biodiesel, onde ésteres de óleos vegetais vêm sendo utilizados em motores a diesel sem qualquer adaptação. Espera-se, daqui há alguns anos, que as alternativas complementares conduzam a matrizes energéticas mais limpas e mais robustas e seu maior respeito à escolha do consumidor também possa assegurar um mercado mais estável.

O mercado de combustíveis no Brasil movimenta muitos bilhões de reais por ano gerando uma receita de impostos relativamente importante. Em muitos estados da Federação, a arrecadação de ICMS sobre combustíveis é uma das principais fontes de recursos das secretarias de fazenda [4]. Mais de 34.300 postos revendedores empregam centenas de milhares de pessoas nos atendimentos de abastecimento de combustíveis, serviços de borracharia, troca de óleo e lojas de conveniência, sendo ainda células urbanizadoras em regiões ao longo de estradas estaduais e federais, agregando desenvolvimento econômico e social a diversas pequenas cidades do interior do país [4]. A especificação da gasolina tem impacto direto no mercado, pois sua produção obrigatoriamente deve atender as exigências de qualidade que visam proporcionar um bom funcionamento aos motores, a saúde dos que a manipulam, a preservação do meio ambiente e evitar práticas de adulteração e sonegação fiscal [5].

A seguir, as Figuras 1 e 2 apresentam um esquema das principais refinarias do país, bem como, as centrais petroquímicas, que operam em diversas regiões e um imenso sistema de logística para que a gasolina, o diesel, o álcool e gás natural sejam distribuídos nos postos de abastecimento [4].

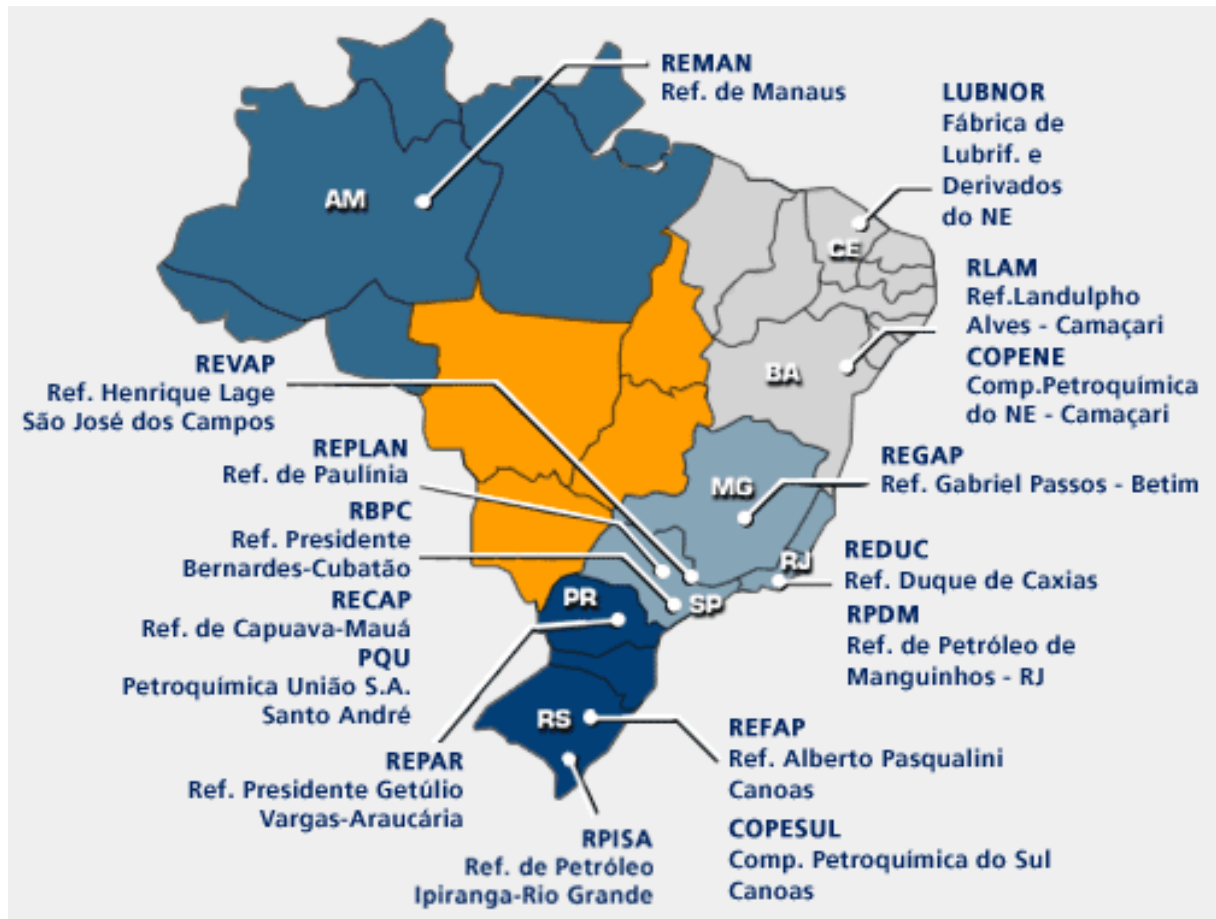


Fig. 1 – Distribuição das refinarias e das centrais petroquímicas que processam o petróleo no Brasil.



Fig. 2 – Bases de distribuição e logística da produção de combustíveis no Brasil.

A Figura 3 apresenta um resumo, na forma de esquema de blocos, evidenciando a logística, ou seja, as unidades produtoras, as unidades de distribuição e o cliente final. Desta maneira, é fácil de entender como a logística age de maneira integrada, oferecendo a todos os ramos da cadeia de produção uma alternativa no processamento, na distribuição e no abastecimento a todos os seus clientes [4].

Logística



Produção	Distribuição
014 Refinarias 003 Centrais Petroquímicas 317 Usinas de Alcool 022 Produtores de Biodiesel 214 Importadores	265 Distribuidoras
Varejo	Consumidor
34.300 Postos Revendedores 470 T.R.R. (Transportador Revendedor Retailista)	Grandes Consumidores Consumidores Rurais Pequenas Empresas Consumidoras Caminhoneiros Automobilistas

Fig. 3 – Esquema de blocos apresentando o panorama completo da produção, armazenamento e distribuição dos combustíveis no Brasil.

1.4 Aspectos ambientais relacionados aos combustíveis

O século XX testemunhou o maior e mais rápido avanço tecnológico da história da humanidade e também as maiores agressões ao meio ambiente, decorrentes de um desenvolvimento que não considerou os impactos relevantes da revolução industrial e a finitude dos recursos naturais. Por outro lado, nas últimas décadas, o conceito ecológico vem se ampliando, dentro de um modelo de desenvolvimento que busca uma relação de equilíbrio, resgatando uma nova ética na relação do homem com a natureza.

Não é possível negar a importância da energia para todas as atividades do mundo civilizado e ao mesmo tempo, não é possível negar, os impactos que sua

produção e seu uso – nas mais variadas formas – sempre produziram sobre o meio ambiente físico e social.

O sistema energético compreende as atividades de extração, processamento, distribuição e uso e é responsável pelos principais impactos ambientais da sociedade industrial. Seus efeitos nocivos não se restringem ao nível local onde se realizam as atividades de produção ou de consumo de energia, mas também possuem efeitos regionais e globais. Na escala regional pode-se mencionar, por exemplo, o problema de chuvas ácidas, ou ainda o derramamento de petróleo em oceanos, que pode atingir vastas áreas. Existem ainda impactos globais, e os exemplos mais contundentes são as alterações climáticas devidas ao acúmulo de gases na atmosfera (efeito estufa), e a destruição gradativa da camada de ozônio devida ao uso de compostos com moléculas de Cloro–Flúor–Carbono (CFCs), utilizados em equipamentos de ar condicionado e refrigeradores [6].

Segundo JANNUZZI [7] em seu artigo intitulado “Energia e Meio Ambiente”, o setor energético é responsável por 75% do dióxido de carbono (CO_2) lançado na atmosfera, 41% de metais pesados, 85% das emissões de enxofre e cerca de 76% dos óxidos de nitrogênio (NO_x). Tanto o enxofre como os óxidos de nitrogênio têm um papel importante na formação de ácidos na atmosfera que, ao precipitarem na forma de chuvas, prejudica a cobertura de solos, vegetação, agricultura, materiais manufaturados que sofrem corrosão e até mesmo a pele do homem. A constante deposição de compostos ácidos em rios e lagos afeta a vida aquática e ameaça todo os ecossistemas. Nos solos, a acidez das chuvas reduz a presença de nutrientes. Para a saúde humana, a presença de particulados contendo enxofre e óxidos de nitrogênio provoca ou agrava doenças respiratórias como bronquite e enfisema, especialmente em crianças.

O consumo de combustíveis fósseis derivados do petróleo e também aqueles derivados da biomassa apresenta um impacto significativo na qualidade do meio-ambiente [6]. A poluição do ar, as mudanças climáticas, os derramamentos de óleo e a geração de resíduos tóxicos são resultado do uso e da produção desses combustíveis. A poluição do ar das grandes cidades é, provavelmente, o mais visível impacto da queima e do uso desses combustíveis. Todas as etapas da indústria energética, até a utilização de combustíveis, provocam desta forma, algum impacto ao meio ambiente e à saúde humana. A extração de recursos energéticos seja do petróleo, carvão, biomassa ou hidroeletricidade, têm implicações em mudanças nos

padrões de uso do solo, recursos hídricos, alteração da cobertura vegetal e na composição atmosférica [6]. Mesmo no caso de fontes renováveis (hidroeletricidade, biomassa plantada, energia solar e eólica), os impactos podem ser significativos, em virtude das áreas extensas que são necessárias para a produção em grande escala. Os desafios para se continuar a expandir as necessidades energéticas da sociedade com menores efeitos ambientais são enormes. É praticamente impossível eliminar os impactos ambientais de sistemas energéticos [6].

A necessidade de conciliar desenvolvimento econômico e preservação ambiental, duas questões antes tratadas separadamente, levaram à formação do conceito de desenvolvimento sustentável, que surge como alternativa para a comunidade internacional. A consciência de que é necessário tratar com racionalidade os recursos naturais, uma vez que estes podem se esgotar mobiliza a sociedade no sentido de organizar-se para que o desenvolvimento econômico não seja predatório, mas sim, “sustentável” [7].

1.5 Aspectos econômicos relacionado aos combustíveis

A descoberta de um vetor energético como a eletricidade e a invenção das máquinas elétricas no século XIX, juntamente com a introdução dos veículos automotores, lançaram as bases para a introdução da moderna sociedade de consumo, caracterizada por uma intensidade energética nunca vista na história da humanidade. A partir dos anos 20 (século XX), o petróleo passou a ter participação crescente, até superar a parcela energética do carvão em meados dos anos 60. As formas de conversão evoluíram para a combustão interna, a geração elétrica, as turbinas a vapor e a gás, bem como diversas outras formas térmicas de conversão. O gás natural despontou no final dos anos 50 e apresenta taxas crescentes até o presente [8].

Existem diversas fontes energéticas que o homem utiliza no consumo doméstico, industrial, comercial, agrícola e nos transportes, que podem ser classificadas como renováveis e não renováveis. Podemos citar como as principais fontes não-renováveis: petróleo, gás natural, carvão mineral e energia nuclear. Entre as fontes renováveis de energia estão: a hidráulica/hidrelétrica, eólica, solar e

a biomassa. Em relação à poluição, as fontes não-renováveis, além de serem finitas, têm maior potencial de poluição e apresentam maiores riscos ambientais [6].

Iniciou-se, assim, uma nova fase da utilização dos combustíveis para extração de energia, que perdura até os dias de hoje. Não é possível negar a importância da energia para todas as atividades do mundo civilizado e ao mesmo tempo, não é possível negar, os impactos que sua produção e seu uso – nas mais variadas formas – sempre produziram sobre o meio ambiente físico e social.

De acordo com a EPE (Empresa de Pesquisa Energética) [9] a oferta total de energia utilizada no Brasil subiu 5 % em 2007 na comparação com 2006. Inclui-se nesta pesquisa a contribuição das seguintes fontes de energia, em porcentagem (%) do total da matriz energética: 38,8 % petróleo e derivados; 9,5 % gás natural; 5,8 % carvão mineral e derivados; 1,5 % urânio e derivados; 14,6 % energia hidráulica e eletricidade; 14,4 % produtos da cana-de-açúcar; 12,4 % lenha e carvão vegetal e 2,9 % outras fontes renováveis.

No ano de 2007, cumprindo sua competência, pelo disposto na Lei nº 10.847, a EPE publica os documentos relativos ao Balanço Energético Nacional (BEN). O BEN é o documento tradicional do setor energético brasileiro que divulga, anualmente, extensa pesquisa e a contabilidade relativas à oferta e consumo de energia no Brasil, contemplando as atividades de exploração e produção de recursos energéticos primários, sua conversão em formas secundárias, a importação e exportação, a distribuição e o uso final da energia.

O Capítulo 1 (Análises Energéticas e Dados Agregados) do relatório apresenta os destaques da energia em 2006, a análise energética de 1970 a 2006, e os dados consolidados de produção, consumo, dependência externa de energia, a composição setorial do consumo de energéticos e o resumo da oferta interna de energia – período 1991/2006. A produção de petróleo e LGN (líquido de gás natural), em 2006, foi de 1.761 mil bbl/d (barris por dia), montante apenas 2,5% superior ao de 2005, ano em que se verificou uma expressiva elevação de 11,5%. A produção de derivados de petróleo, de 1.810 mil bbl/d, que inclui gás de refinaria e coque de forno de craqueamento catalítico, cresceu 1,4% em 2006, com destaque para redução na produção de gás liquefeito de petróleo (GLP) (6%) e querosene de aviação (9%) e crescimento na produção de gasolina (5,9%). O consumo final de derivados de petróleo apresentou um crescimento de 2%, com expressivo

crescimento no consumo de gasolina automotiva, igual a 6,3%, e crescimento no consumo final de óleo diesel (1,3%).

Apresentaram redução no consumo o querosene de aviação (6,7%) e o óleo combustível (6,8%). Neste ano de 2006 as importações líquidas de petróleo tornaram-se negativas, significando que o país exportou mais do que importou. Em média, foram exportados 33,4 mil bbl/d em 2006, enquanto em 2005 a média de importações foi de 68,7 mil bbl/d. As importações líquidas de derivados, também com sinal negativo na linha correspondente a importações, apresentaram uma redução de quase 60%, e representaram menos de 1% da produção nacional. O balanço de produção e consumo dos principais derivados de petróleo indica ainda a necessidade de importações expressivas de óleo diesel, que apresentou crescimento de 19,3% em 2006, e de nafta, que apresentou redução de 4,3%. As importações destes energéticos correspondem, em percentuais, a respectivamente 9,2% e 48% do consumo final. No caso específico do GLP, em 2006 foi verificada uma dependência externa de 13,5% proporcionalmente ao consumo final. A situação é inversa para o óleo combustível, onde a quantidade exportada é igual a 1,46 vezes o consumo brasileiro. Já para a gasolina automotiva, também há superávit de 14,5% com relação ao consumido nacionalmente. As principais utilizações do óleo diesel estão no transporte rodoviário (78,7% do consumo total), seguido do uso agropecuário (13,9%) e geração de eletricidade (4,7%). O consumo deste combustível no transporte rodoviário apresentou um crescimento de 1,5%, revertendo a redução verificada em 2005. A redução no consumo de óleo combustível, que é verificada desde 1997, é justificada pelo crescimento da utilização de gás natural e coque de petróleo na indústria. Em termos absolutos, o óleo combustível apresentou queda anual média de 8,7%, enquanto o gás natural apresentou crescimento médio de 11,8 % ao ano.

Relativamente a todos os energéticos, o óleo combustível teve sua participação reduzida de 16,3% para 5,2% e o gás natural expandiu sua participação de 5% para 10%. O consumo residencial de GLP vem apresentando oscilações nos últimos anos, após um máximo valor registrado em 2001 quando o consumo neste setor foi de 10,4 milhões de metros cúbicos. Em 2006, o valor registrado foi de 9,3 milhões de metros cúbicos, ou 9,9% inferior ao valor máximo registrado. Em comparação a 2005, o consumo residencial permaneceu estável. Parte desta redução é justificada pela maior penetração do gás natural para uso domiciliar.

Como pode ser observado, o Brasil destaca-se no cenário mundial por ter uma matriz energética amplamente diversificada e, além disso, aposta nas fontes de energia renováveis.

1.6 Petróleo e seus derivados

Ao longo de milhares de anos, restos de animais e vegetais mortos depositaram-se no fundo de lagos e mares e, lentamente, foram cobertos por sedimentos (pó de calcário, areia etc). Mais tarde, esses sedimentos se transformaram em rochas sedimentares (calcário e arenito). As altas pressão e temperatura exercidas sobre essa matéria orgânica causaram reações químicas complexas, formando o petróleo [10]. Embora objeto de muitas discussões no passado, hoje se tem como certa a sua origem orgânica, sendo uma combinação de moléculas de carbono e hidrogênio. A idade de uma jazida pode variar de 10 a 400 milhões de anos. O petróleo é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e pode variar tanto do ponto de vista de sua composição química (petróleos de base parafínica, naftênica ou mista) como em relação a seu aspecto. Alguns são fluidos, de cor clara, outros são viscosos, com tonalidades que vão do castanho-escuro ao preto, passando pelo verde [10].

O petróleo é uma matéria-prima essencial à vida moderna, sendo o componente básico constituído por mais de 6.000 substâncias. Dele se produz o gás liquefeito de petróleo (GLP) ou gás de cozinha, gasolina, naftas, óleo diesel, gasóleos, querosenes de aviação e de iluminação, asfalto, lubrificantes, solventes, parafinas, coque de petróleo e resíduos [3, 10].

Os hidrocarbonetos do petróleo podem ser divididos em duas classes químicas, sendo uma formada pelos compostos de cadeia aberta ou alifática e que compreendem a série de parafinas normais e de isoparafinas. A outra classe se divide em compostos de cadeia fechada que compreendem a série naftênica e a série aromática ou benzênica [11].

O petróleo cru caracteriza-se pela variabilidade de sua composição e deve ser caracterizado antes da refinação. No decorrer dos anos, tornou-se usual dividi-lo em três bases. Na base parafínica encontram-se os compostos de cadeia aberta, que através do processo de destilação fornecem gasolina de baixa

octanagem e óleos lubrificantes de excelente qualidade, no entanto são cerosos. A base intermediária, formada pelo composto parafínico e naftênico, produz gasolina do tipo médio, ceras e asfalto. Já a base naftênica, formada por compostos cíclicos fornece gasolina de octanagem relativamente elevada.

O petróleo cru contém uma variedade de contaminantes indesejáveis, e precisa ser previamente purificado para então ser processado. Ao chegar em uma refinaria, o petróleo tem em primeiro lugar, removidos a maioria dos contaminantes solúveis em meio aquoso. Então é destilado em dois estágios, por fracionamento em uma torre de destilação atmosférica e então em uma torre de vácuo, de acordo com a ilustração da Figura 4. O resultado destes processos é então depositado em reservatórios ou processado novamente buscando a obtenção de derivados. Em dois estágios principais é aplicada a catálise; no tratamento de resíduos da destilação, que ainda possuem quantidades significativas de óleo combustível e no beneficiamento das frações constituídas de hidrocarbonetos leves, que são facilmente obtidos, mas necessitam passar por uma seqüência de processos secundários para serem transformados de olefinas gasosas de cadeias curtas para grandes cadeias de olefinas líquidas [3].

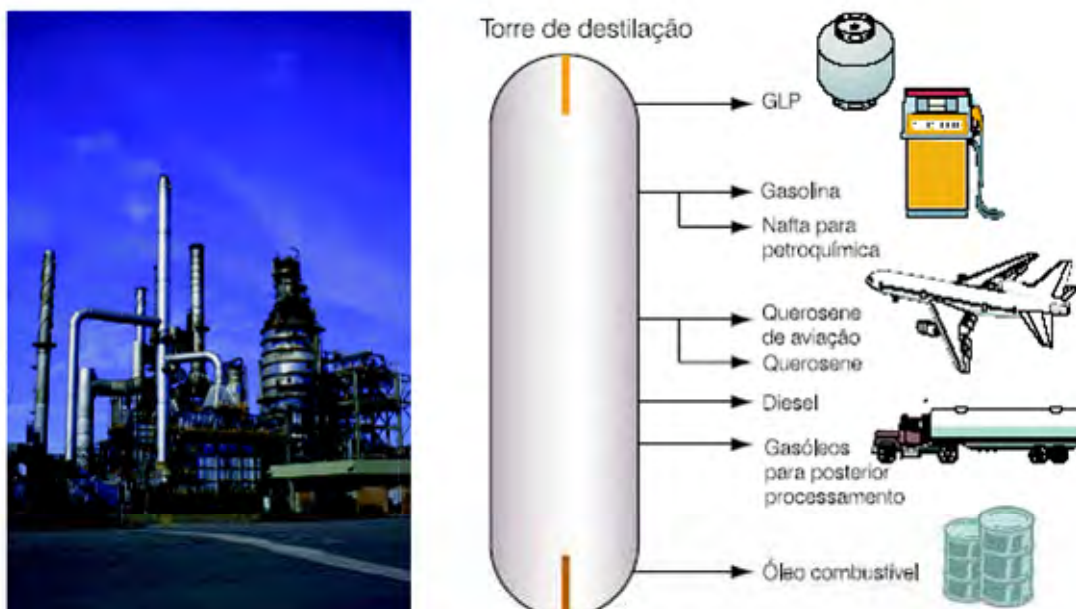


Fig. 4 – Torres de fracionamento em uma destilaria de petróleo com os diferentes produtos obtidos.

1.7 Gasolina: considerações gerais

No Brasil, é utilizada uma gasolina única no mundo, pois se trata de uma mistura de gasolina e de álcool etílico anidro, onde a proporção de álcool etílico anidro pode variar entre 20 a 26 % (v/v) na composição final, dependendo de fatores internos, externos, políticos, produção e etc [5]. A gasolina é um combustível constituído basicamente por hidrocarbonetos, que são, em geral, mais "leves" do que aqueles que compõem o óleo diesel, pois são formadas por moléculas de menor cadeia carbônica, normalmente cadeias de 4 a 12 átomos de carbono e pontos de ebulição entre 30 a 225° C. Além disso, alguns contaminantes também estão presentes na sua composição final, como os contaminantes sulfurados, nitrogenados, oxigenados e metálicos.

A gasolina sem a presença dos compostos oxigenados possui uma composição complexa. A sua formulação pode se dar através do processamento do petróleo como nafta leve (produto obtido através da destilação direta do petróleo), nafta craqueada que é obtida através da quebra de moléculas de hidrocarbonetos mais pesados (gasóleos), nafta reformada (obtida de um processo que aumenta a quantidade de substâncias aromáticas), nafta alquilada (obtida de um processo que produz iso-parafinas de alta octanagem a partir de iso-butanos e olefinas) [3].

A gasolina automotiva é produzida de modo a atender requisitos definidos de qualidade. Tais requisitos visam garantir que o produto apresente condições de atender as exigências dos motores e permitir que a emissão de poluentes seja mantida em níveis aceitáveis. As características de qualidade da gasolina e seus valores limites são aqueles que constam no quadro de especificações definido pelo extinto Departamento Nacional de Combustíveis (DNC), hoje incorporado pela ANP.

As especificações para comercialização de gasolinas automotivas e o controle de qualidade do produto são diferentes em várias regiões do mundo. Cada uma tem suas próprias especificações, ou seja, EN – 228 na Europa, ASTM D4814 nos Estados Unidos, JIS K 2202 no Japão e IS 2796 na Índia. No Brasil estas especificações são estabelecidas pela ANP através da Portaria nº 309 de 2001 [5].

As características destas especificações abrangem alguns critérios, tais como:

COR: indica a tonalidade característica do produto. A gasolina tipo **A** e a tipo **C**, sem aditivo, diferem sua cor de incolor para amarelo, respectivamente. Quando a gasolina é aditivada, recebe corantes para diferenciá-la das demais, podendo apresentar qualquer cor exceto a azul (gasolina de avião) e rosa (gasolina formada pela mistura de metanol – etanol – gasolina, MEG);

ASPECTO: é um teste de indicação visual, portanto de possível contaminação do produto. A gasolina deve apresentar-se límpida e isenta de materiais em suspensão (água, poeira, ferrugem, gomas, etc);

TEOR DE ENXOFRE E CHUMBO: indica a concentração de substâncias contendo enxofre e chumbo na gasolina. O enxofre é indesejável em qualquer combustível, devido à sua ação corrosiva de seus compostos e a formação de gases tóxicos durante a combustão incompleta do produto (SO_2 e SO_3);

CURVA DE DESTILAÇÃO: este processo avalia as características de volatilidade da gasolina. Pode ser usado no controle de produção e na identificação de ocorrência de contaminação por derivados mais pesados como óleo diesel, óleo lubrificante, querosene, etc.;

PRESSÃO DE VAPOR REID (PVR): da mesma forma que o teste de destilação, a PVR tem o objetivo de avaliar a tendência da gasolina evaporar-se. Quanto maior a PVR, mais facilmente a gasolina evapora. Este ensaio indica as exigências necessárias para o transporte e armazenamento do produto;

OCTANAGEM: indica a resistência da gasolina à detonação, em comparação com uma mistura contendo iso-octano (número de octano igual a 100) presente em uma mistura com n-pentano (número de octano igual a zero). O uso deste teste é válido pela necessidade de garantir que o produto atenda às exigências dos motores nos tempos de compressão e de expansão sem entrar em auto-ignição;

ÍNDICE ANTIDETONANTE (IAD): é definido pela média entre as octanagens “research octane number” (RON) e “motor octane number” (MON);

PORCENTAGEM DE GOMA ATUAL: avalia a quantidade de goma presente na gasolina devido suas características químicas. A formação dessas gomas ocorre pela oxidação dos produtos olefínicos pelo oxigênio do ar, pela reação entre eles, pela reação com outros hidrocarbonetos e contaminantes sulfurados e nitrogenados, na presença de luz e calor. Quando ocorre formação de goma, ocorre alteração de coloração, passando de amarelo claro para castanho;

PERÍODO DE INDUÇÃO: é a garantia do produto quanto à estocagem e o mínimo de resistência para não ocorrer a formação de borra e gomas;

PORCENTAGEM DE ÁLCOOL ETÍLICO ANIDRO: é a garantia do aumento da octanagem da gasolina;

DENSIDADE A 20 / 4 °C: é a relação entre a massa específica da gasolina a 20 °C (g/cm^3) e massa específica da água a 4 °C (g/cm^3). É uma avaliação do caráter corrosivo do produto.

As gasolinas comercializadas no Brasil, classificadas com base na octanagem e na utilização de aditivos, são: *Gasolina A*, isenta de aditivos, e a *Gasolina C*, constituída basicamente da mistura da gasolina A com álcool etílico anidro [5]. Dentre a classe de gasolinas do tipo C, destacam-se a ocorrência de gasolina comum, gasolina premium e gasolina comum aditivada, esta última com octanagem superior às anteriores, a qual difere apenas pela presença de aditivo detergente/dispersante [5].

A Gasolina Comum Tipo C encontra-se disponível no mercado sendo comercializada nos postos revendedores e utilizada em automóveis, motos, embarcações aquáticas, etc. Esta gasolina é preparada pelas companhias distribuidoras que adicionam álcool etílico anidro à gasolina comum tipo A. Esta gasolina apresenta uma octanagem, de no mínimo 80 MON e IAD de 87 [3].

A Gasolina Comum Aditivada é obtida quando as companhias distribuidoras adicionam a uma parte da Gasolina Comum Tipo A, além do álcool etílico como o oxigenado, aditivos que conferem à gasolina características especiais. O pacote de aditivos multifuncionais adicionados à gasolina possui características detergentes e dispersantes e têm a finalidade de melhorar o desempenho do produto final, além de minimizar a formação de depósitos no carburador e nos bicos injetores, assim como no coletor e nas hastes das válvulas de admissão [3].

A Gasolina Premium Tipo C é a gasolina que se encontra disponível no mercado sendo comercializada nos postos revendedores. Esta gasolina é preparada pelas companhias através da adição de álcool etílico anidro à gasolina Premium Tipo A nas mesmas porcentagens praticadas para a gasolina comum (entre 20 a 26 % conforme legislação em vigor). Difere da gasolina comum pela maior octanagem (IAD de, no mínimo, 91). É especialmente indicada para veículos cujos

motores possuem alta taxa de compressão (>10:1) e recebe também a adição do mesmo pacote de aditivos utilizado na Gasolina Comum Aditivada [3, 5].

1.8 Óleo Diesel: considerações gerais

A partir do refino do petróleo obtém-se, pelo processo inicial de destilação atmosférica, entre outras, as frações denominadas de óleo diesel leve e pesadas, básicas para a produção de óleo diesel. A elas podem ser agregadas outras frações como a nafta, o querosene e o gasóleo leve de vácuo resultando no produto conhecido como óleo diesel. A incorporação destas frações e de outras obtidas por outros processos de refinação, dependerá da demanda global de derivados de petróleo pelo mercado consumidor [3].

O óleo diesel é um derivado da destilação do petróleo bruto usado como combustível nos motores diesel, constituído basicamente por hidrocarbonetos. O óleo diesel é um composto formado principalmente por átomos de carbono, hidrogênio e em baixas concentrações por enxofre, nitrogênio e oxigênio e selecionados de acordo com as características de ignição e de escoamento adequadas ao funcionamento dos motores diesel. É um produto pouco inflamável, medianamente tóxico, pouco volátil, límpido, isento de material em suspensão e com odor forte e característico. Recebeu este nome em homenagem ao engenheiro alemão Rudolf Diesel que inventou um meio mecânico para explorar a reação química originada da mistura de óleo e oxigênio puro [5].

O óleo diesel pode ser classificado, de acordo com sua aplicação, nos seguintes tipos: tipo "Interior" ou tipo D (máximo 0,2% de enxofre) e tipo "Metropolitano" ou tipo B (máximo de 0,05% de enxofre) [5]. O óleo diesel tipo "Metropolitano" é utilizado nas regiões com as maiores frotas em circulação e condições climáticas adversas à dispersão dos gases resultantes da combustão do óleo diesel, necessitando de maior controle das emissões. Para as demais regiões do país é utilizado o óleo diesel tipo "Interior". A partir de 2005 nas grandes metrópoles brasileiras, o diesel "Metropolitano" passou a ser comercializado adequando-se às tendências internacionais de redução da emissão de enxofre na atmosfera [5]. Esse diesel tem no máximo 0,05% de enxofre.

O Extra Diesel Aditivado é um óleo diesel que contém um pacote multifuncional de aditivos com objetivo de manter limpo o sistema de alimentação de

combustível, reduzir o desgaste dos bicos injetores, reduzir a formação de sedimentos e depósitos, proporcionar melhor separação da água eventualmente presente no diesel e conferir maior proteção anticorrosiva a todo o sistema de alimentação [5]. A utilização continuada do Extra Diesel Aditivado garante uma pulverização mais eficaz do combustível na câmara de combustão, permitindo uma mistura mais homogênea do combustível com o ar, melhorando o rendimento do motor, evitando o desperdício de óleo diesel e reduzindo as emissões, contribuindo para uma melhor qualidade do ar. A utilização do Extra Diesel Aditivado acarreta, como consequência, a redução da frequência de manutenção dos componentes do sistema de alimentação e o aumento da vida útil do motor [3, 5].

O chamado Óleo Diesel de Referência é produzido especialmente para as companhias montadoras de veículos a diesel, que o utilizam como padrão para a homologação, ensaios de consumo, desempenho e teste de emissão. Também ocorrem subdivisões no caso do Óleo Diesel Marítimo de forma a se dispor da qualidade requerida pelo usuário. Todos esses tipos devem conservar o mesmo ponto de fulgor, uma característica do óleo diesel que impede explosões nos motores dos veículos/embarcações [5].

O consumo do diesel no Brasil pode ser dividido em três grandes setores: o de transportes, representando mais de 75% do total consumido; o agropecuário, representado cerca de 16% do consumo; e o de transformação, que utiliza o produto na geração de energia elétrica e corresponde à cerca de 5% do consumo total de diesel [2]. O biodiesel entra fortemente como combustível substituto nos três setores, podendo ser utilizado puro (B100) no setor de transformação (em geradores) e agropecuário (em tratores). Pode ser utilizado como aditivo no setor de maior consumo de óleo diesel, o de transportes. Pesquisas realizadas com motores de ciclo diesel demonstraram que misturas até 5% de biodiesel funcionam perfeitamente, como um aditivo ao combustível mineral, e não comprometem a eficiência e a durabilidade do motor. A Anfavea – Associação Nacional de Fabricantes de Veículos Automotores – reconheceu o resultado das pesquisas e informou que manterá a garantia para os motores abastecidos com a mistura, que começará em 2%, com a perspectiva de chegar a 5% em 2010 [5].

1.9 Contaminantes em combustíveis

A utilização do petróleo como principal fonte de combustíveis no mundo, bem como, matéria-prima para diversos processos industriais tem impulsionado significativamente a pesquisa na determinação de seus contaminantes inorgânicos e orgânicos, seja na composição original ou na forma de derivados.

Nesse contexto, o petróleo ainda contribui como sendo a fonte energética mais poluente e seus derivados apresentam compostos de enxofre, compostos de nitrogênio e compostos metálicos, todos estes em baixas concentrações, os quais constituem seus principais contaminantes [12–14]. Estes constituintes, considerados como impurezas, podem aparecer em toda a faixa de ebulição das frações do petróleo, mas tendem a se concentrar nas frações mais pesadas. O petróleo contém, em média, 0,094 % de nitrogênio em massa, sendo que os compostos nitrogenados apresentam-se quase em sua totalidade na forma orgânica e são termicamente instáveis durante o processo de estocagem do produto [15].

Estas substâncias comumente presentes em derivados de petróleo apresentam importância ambiental e tecnológica. Ambientalmente, são compostos potencialmente carcinogênicos e mutagênicos e, por esta razão, representam um grande risco associado às plantas de refino–craqueamento–tratamento de petróleo e a dispersão destes poluentes para a atmosfera [16]. Economicamente, quando presentes em grandes quantidades, podem provocar danos nos processos de craqueamento e transformação, devido ao envenenamento de catalisadores e a formação de compostos secundários indesejados em motores que os utilizam.

Os compostos nitrogenados presentes nos combustíveis derivados de petróleo apesar de não terem sido estudados como a classe predominantemente majoritária de contaminantes, tem sua importância relacionada aos problemas que poderão acarretar no produto final, tais como: estabilidade das substâncias presentes no combustível durante eventual estocagem, formação de gomas através da polimerização destes compostos ocasionando possíveis problemas ao motor dos veículos, envenenamento do catalisador utilizado nos carros e a possível formação de compostos nitro–hidrocarboneto policíclicos aromáticos (NHPA) ou mesmo um aumento de NO_x provenientes da combustão incompleta desses combustíveis fósseis.

Trabalhos relatados na literatura relacionam a instabilidade dos combustíveis a reações de oxidação, auto-oxidação e condensação dos seus contaminantes. Reações químicas como polimerização envolvendo hidrocarbonetos insaturados e compostos aromáticos reativos contendo átomos de enxofre, nitrogênio e oxigênio são os exemplos principais de como estes processos podem ocorrer [17–22].

Os compostos nitrogenados presentes nos derivados de petróleo têm sido classificados em duas classes distintas, ou seja, compostos básicos e neutros (Figura 5). Piridinas, quinolinas, pirróis substituídos têm sido identificados como sendo a classe básica. Por outro lado, a classe de compostos neutros é formada basicamente por compostos de indol e carbazol e estão presentes em menores quantidades [23].

O controle de qualidade dos combustíveis produzidos e disponíveis comercialmente requer métodos analíticos cada vez mais sensíveis para análise de seus contaminantes inorgânicos e orgânicos e também para acompanhar a modificação do combustível que em determinado estágio pode apresentar um contaminante em grau majoritário, até teores mais baixos, após envelhecimento ou armazenamento do produto. Outro aspecto importante é a alteração da amostra pela própria interferência do recipiente que o contém. Embora estes contaminantes representem um papel quantitativamente secundário, o conhecimento e controle dessas impurezas assumem papel fundamental nas diversas etapas de seu emprego como: evitar o envenenamento de catalisadores cada vez mais sofisticados e caros nos processos industriais que utilizam esta matéria-prima e minimizar reações secundárias em motores desenvolvidos com alta tecnologia, cuja emissão de poluentes acarreta prejuízos ao meio ambiente.

1.10 Determinação de compostos nitrogenados

A abrangência e o sucesso na aplicação dos métodos eletroanalíticos para a análise de compostos orgânicos, em nível de traços, usando as mais diferentes matrizes é conhecida desde longa data. As técnicas eletroquímicas têm oferecido métodos analíticos econômicos, rápidos e simples com limites de detecção

compatíveis com as técnicas tradicionais de análise utilizando simples etapas de redução/oxidação dos compostos. Considerando ainda a ausência de trabalhos na literatura que demonstrem a aplicação destes métodos como alternativa de análise para determinação de organonitrogenados em combustíveis derivados de petróleo, seria altamente relevante investigar novos métodos de análise baseados em técnicas eletroanalíticas.

Dentre os métodos de análise de compostos nitrogenados em derivados de petróleo propostos na literatura, podemos destacar algumas contribuições significativas, embora o assunto ainda não apresente publicações de métodos oficiais adotados para a sua quantificação e determinação e, nem mesmo, o emprego de métodos voltamétricos. Embora os métodos destacados na literatura apresentem como etapa fundamental os processos de pré-concentração dessas substâncias, nenhuma publicação evidencia a quantificação desses compostos diretamente e com uso de técnicas voltamétricas. Dessa forma, as técnicas mais comumente empregadas para a identificação e posterior quantificação desses contaminantes se dão pelo emprego de titulometria, cromatografia (HPLC e GC), espectrofotometria (UV-Vis) e espectroscopia (RMN de ^{13}C e ^1H).

A extração e posterior determinação de compostos nitrogenados básicos em subprodutos da indústria do petróleo foi inicialmente proposta por Moore *et al.* [24] utilizando titulação potenciométrica com ácido perclórico em meio de ácido acético.

O sucesso na aplicação desta metodologia possibilitou a quantificação de piridina, quinolina, carbazol e indol e seus homólogos substituídos. Os resultados obtidos foram, então, analisados e posteriormente comparados com aqueles obtidos pelo método clássico de dosagem de nitrogênio total, utilizando o método de Kjeldahl.

Outra metodologia aplicada na análise de compostos nitrogenados foi desenvolvida por Snyder e Buell [25], no entanto, mais direcionada para a análise de gasolina, onde se empregou uma resina de troca catiônica para a extração desses analitos e posterior análise espectrofotométrica. Esses compostos básicos foram quantificados individualmente e sua dosagem expressa como nitrogênio total em amostras de gasolinas, com um limite de detecção da ordem de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ utilizando diferentes comprimentos de onda (intervalo 260 a 300 nm).

O emprego de resinas de troca iônica e sílica gel no pré-tratamento de amostras derivadas do petróleo foi também estudado por Caramão *et al.* [26]. Neste

estudo, empregou-se colunas contendo resinas de troca iônica específicas (Amberlyst A15 e A27) e sílica gel a fim de pré-concentrar os analitos de interesse presentes nas amostras e, assim, obter os extratos fortificados. A determinação e quantificação desses compostos foi realizada utilizando cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas, cujos resultados evidenciaram a presença de quinolinas, benzoquinolinas e tetrahydroquinolinas na fração básica e, carbazóis e seus homólogos substituídos, na fração neutra.

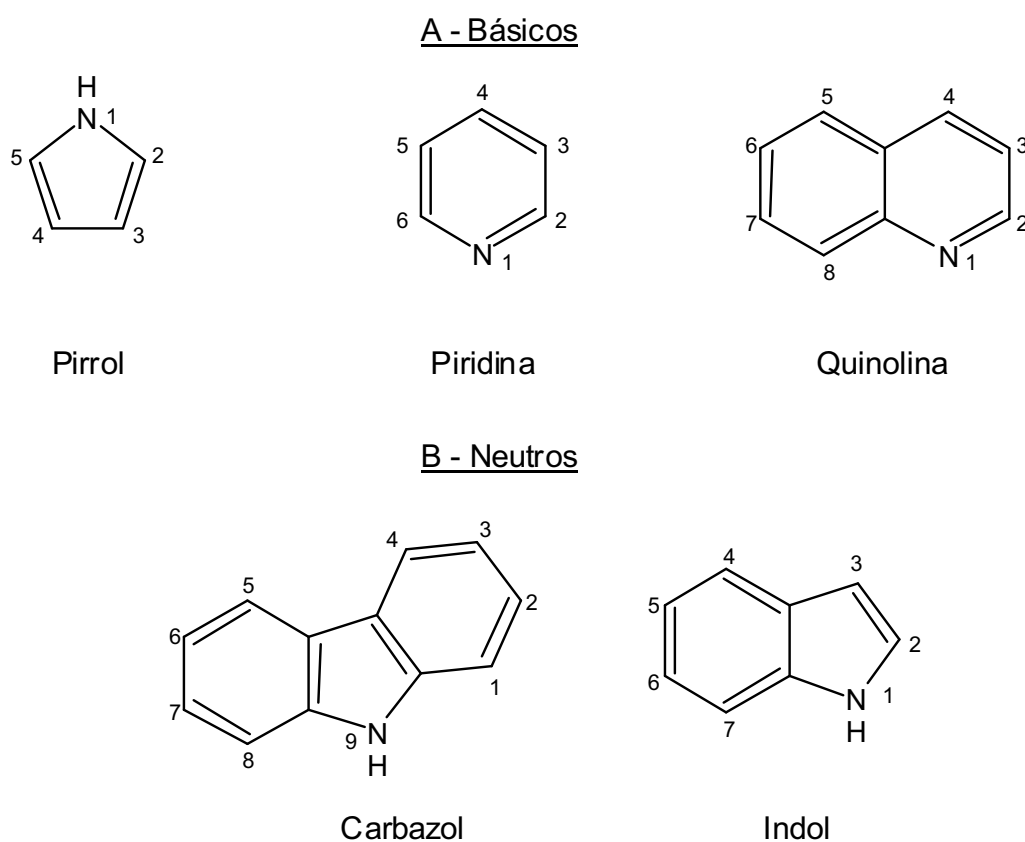


Fig. 5 – Principais classes de compostos aromáticos nitrogenados presentes como contaminantes nos combustíveis derivados de petróleo: (A) Básicos e (B) Neutros.

Métodos envolvendo extrações líquido-líquido [27–29] também foram propostos na literatura com o objetivo de simplificar as etapas de pré-tratamento da amostra utilizando extração em fase sólida, bem como, aumentar a concentração destes contaminantes presentes na amostra. Através destes procedimentos foi

possível identificar e quantificar frações básicas, não-básicas e neutras dos compostos nitrogenados presentes na gasolina.

Feng [30] propôs o estudo de diferentes metodologias para a remoção dos compostos nitrogenados em gasolina, através do uso de técnicas envolvendo extração ácida, extração em fase sólida e complexação. Em todas as metodologias empregadas, segundo o autor, houve êxito aproximado de 90%. Os resultados experimentais mostraram que para se obter a máxima eficiência na remoção destes contaminantes foram necessários alíquotas contendo 0,05 a 1,0 mol L⁻¹ de HCl, e tempo de aproximadamente 20 min para que houvesse a partição completa dos nitrogenados presentes na amostra, utilizando extração ácida. O sucesso obtido na remoção dos compostos nitrogenados quando se utilizou extração em fase sólida foi evidenciado quando se utilizou uma proporção de 1:5 entre amostra e adsorvente, enquanto para a extração envolvendo reações de complexação, a concentração otimizada foi obtida no intervalo de 15 a 20 % (v/v) de solução do agente complexante (FeCl₃).

Métodos miniaturizados, utilizando-se extração em fase sólida, foram objeto de estudo de Briker *et al.* [31] na separação e posterior quantificação de espécies nitrogenadas em derivados do petróleo. Colunas foram preparadas contendo sílica gel funcionalizada e adsorvente *extube* (Varian) e, a partir da eluição da amostra, extratos foram obtidos para a quantificação dos organonitrogenados empregando-se cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas. Carbazol, pirrol, anilina, quinolina e indol e seus derivados substituídos metil, dimetil e trimetil foram encontrados, bem como, outros contaminantes que não foram identificados.

Chawla, B. [32], desenvolveu uma metodologia cromatográfica utilizando detector baseado em quimiluminescência para a especiação de nitrogenados em gasolina e diesel. Foram separados e identificados 62 compostos, como: piridinas, pirróis, anilinas, indóis, carbazóis e outros compostos nitrogenados incluindo aminas alifáticas. Os resultados obtidos apresentaram limites de detecção e quantificação baixos, evidenciando o sucesso na aplicação deste método.

Métodos utilizados para a determinação de compostos nitrogenados presentes no petróleo cru, como as aminas aromáticas alifáticas e cíclicas [33], piridinas, quinolinas, indóis e carbazóis [34] e nitrogênio total [35] também têm sido relatados na literatura. Estes procedimentos, quando empregados na análise do petróleo recém extraído, possibilitam a dosagem dos contaminantes anteriormente a

etapa de refino, contribuindo de forma significativa no processamento desta matéria-prima.

Os nitro-hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (NHPA) constituem uma outra classe de compostos nitrogenados que podem estar presentes na composição final dos combustíveis derivados do petróleo ou mesmo presentes nos gases de exaustão liberados durante as emissões veiculares. Dependendo das condições necessárias e dos processos envolvidos no refinamento do petróleo, os NHPA dispersados na atmosfera, podem constituir uma classe de compostos instáveis e reativos entre si, que com o decorrer do processo e das etapas de armazenamento e estocagem dos combustíveis podem apresentar-se em grau minoritário ou em uma mistura de compostos. Vários trabalhos têm sido publicados na literatura, avaliando a presença destes contaminantes, e, também, a ação tóxica destes compostos, tanto no meio-ambiente quanto no homem, associando-os ao aumento da ocorrência de casos de câncer e/ou mutagênicos nos seres vivos [36–41].

Hayakawa, K. *et al.* [42] quantificaram os dinitro e nitropirenos provenientes da queima de combustíveis fósseis em emissões veiculares, entre eles a gasolina e diesel, utilizando cromatografia líquida acoplado ao detector por quimiluminescência. Dentre os compostos analisados, pode-se destacar a presença de 1,3-dinitropireno, 1,6-dinitropireno, 1,8-dinitropireno e 1-nitropireno. O método proposto apresentou resultados analíticos satisfatórios, tanto na sensibilidade quanto na seletividade do método.

A identificação de NHPA também foi investigada por Newton, D.L. *et al.* [43] em amostras de diesel utilizando metodologia que emprega a técnica de cromatografia gasosa com detecção iônica acoplada à espectrometria de massas e de infravermelho. Nitropirenos, nitroantracenos e seus isômeros foram identificados com alto grau de confiança, bem como isômeros do nitrofluorantreno e nitrofenantreno.

1.11 Comportamento eletroquímico dos compostos nitrogenados

Eletroquimicamente, podem-se classificar os compostos nitrogenados em duas classes principais: os organonitrogenados ($-\text{NO}_2$) e os compostos nitrogenados aromáticos heterocíclicos ($\text{R}-\text{N}-\text{R}'$). Além disso, o comportamento voltamétrico

desta classe de substâncias desempenhou um papel importante dentro da área de eletroquímica orgânica em meados da década 60 e na década de 70 [44].

A eletroquímica do grupamento NO_2 é susceptível de redução em meio prótico e aprótico. A reação que se sucede em meio aquoso tem sido à base dos estudos eletroquímicos desta classe de compostos sendo que em meio aprótico a eletroredução têm mostrado a formação de radicais estáveis. Em solventes apróticos, a redução destes compostos nitroaromaticos, envolve a transferência reversível de um elétron, gerando o respectivo ânion–radical $R-\text{NO}_2^{*-}$, o qual pode ser reduzido reversivelmente em potenciais mais negativos ao correspondente diânion ($R-\text{NO}_2^{--}$) [44–45]. Tanto o ânion–radical quanto o diânion são estáveis em meio aprótico, desde que impurezas de caráter eletrofílico estejam ausentes no solvente utilizado. A presença de espécies eletrofílicas confere ao pico voltamétrico, relativo à formação do diânion, o aspecto de um pico voltamétrico associado a um processo irreversível. A redução eletroquímica de nitroalcanos fornece como principal produto a respectiva alquil–hidroxilamina, a qual é reduzida à correspondente amina somente em valores de pH próximos a 7. A oxidação de grupos NO_2 é relativamente difícil, uma vez que este grupo funcional apresenta-se em uma etapa de oxidação bastante avançada.

Dentre os compostos orgânicos contendo o grupamento NO_2 , o mais estudado tem sido o nitrobenzeno. Este composto foi a primeira substância orgânica para o qual um voltamograma sobre o eletrodo gotejador de mercúrio foi relatado na literatura [44]. Em meio prótico, é bem estabelecido que compostos nitroaromaticos sejam reduzidos em uma única etapa envolvendo quatro elétrons e quatro prótons originando a respectiva hidroxilamina [46], a qual pode ser reduzida a amina em potenciais mais negativos em um processo envolvendo mais dois elétrons e mais dois prótons. As etapas envolvidas na redução eletroquímica do nitrobenzeno, o qual serve como molécula modelo para o estudo de compostos nitroaromáticos mais complexos, são apresentados na Figura 6. Alguns trabalhos têm mostrado que o grupo hidroxilamina proveniente da redução eletroquímica de compostos contendo o grupo nitro pode ser re–oxidado ao grupo nitroso. A oxidação da hidroxilamina ao grupo nitroso é um processo reversível envolvendo a transferência de dois elétrons e dois prótons. O comportamento voltamétrico de compostos nitroaromáticos não é significativamente influenciado pelo material eletródico. Tanto sobre o mercúrio

quanto sobre ouro, a redução eletroquímica destes compostos origina dois picos voltamétricos relativos à redução do grupo NO_2 à hidroxilamina e, posteriormente, da hidroxilamina à amina. Comportamento voltamétrico similar, diferindo apenas nos valores de potencial, tem sido observado sobre carbono vítreo. Sobre platina não são observados picos voltamétricos relativos à redução eletroquímica de compostos nitroaromáticos antes do processo de redução de H^+ [44].

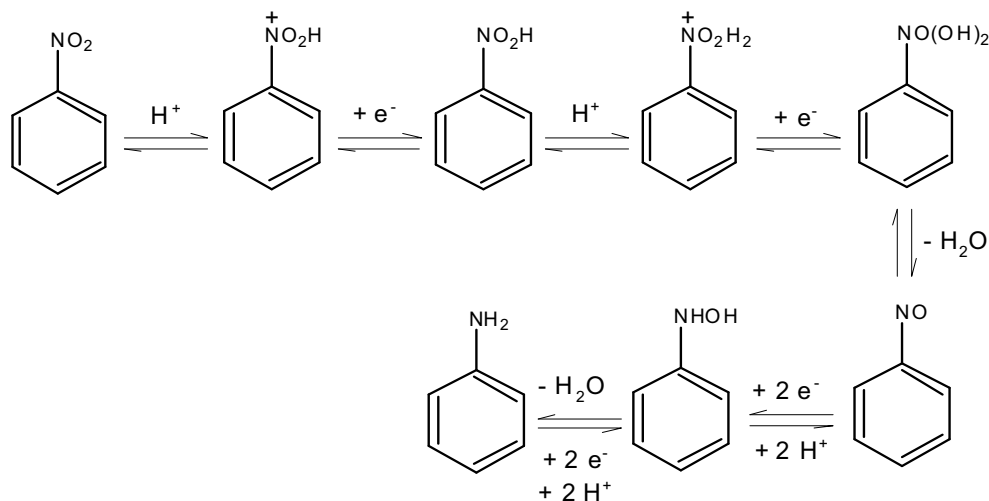


Fig. 6 – Etapas reacionais envolvidas na redução eletroquímica do nitrobenzeno.

Os compostos nitrogenados aromáticos heterocíclicos presentes na gasolina estão distribuídos em quatro grandes classes de compostos químicos, ou seja, a piridina, a quinolina, o indol e carbazol. O comportamento eletródico destas substâncias pode ser investigado do ponto de vista da redução ou oxidação e a presença do heteroátomo ($\text{R-N-R}'$) e de outros grupos substituintes na molécula pode favorecer a ocorrência de reações reversíveis. Contudo, as reações anódicas desta classe de compostos não tem sido encontrada na literatura com tanta extensão quanto os processos catódicos, evidenciando que a grande parte dos trabalhos envolve etapas de redução. Em muitos casos, pode-se observar que a oxidação desta classe de substâncias favorece o processo de polimerização e/ou posterior adsorção dos produtos gerados durante a reação na superfície do eletrodo de trabalho. Todavia, trabalhos relacionados à oxidação de pirróis [47–48], piridinas [47,49] e carbazóis [50] podem ser encontrados na literatura. Dessa forma, considerando a importância e os estudos eletroquímicos mais representativos de

cada uma dessas classes de substâncias, a seguir, são relatadas algumas contribuições significativas.

Piridina – A piridina não pode ser reduzida polarograficamente em meio não aquoso, no entanto, Taniguchi *et al.* [51] demonstrou ser possível reduzi-la em meio de acetonitrila utilizando eletrodo de platina contendo concentrações crescentes de ácido perclórico, garantindo assim a fonte doadora de prótons no processo eletroquímico, pela técnica de voltametria cíclica. Também foi verificado que piridina e seus derivados podem ser reduzidos ao seu dímero na presença de amônia [52]. Verificou-se também que a presença de substituintes na molécula de piridina torna mais fácil o processo eletroquímico, tanto na redução quanto na oxidação. Como exemplo, grupos carbetóxi facilitam o processo de redução enquanto grupos metóxi facilitam a oxidação. Adicionalmente, alquil piridinas são oxidadas ao corresponde ácido, em baixos valores de pH, em ânodo de PbO_2 [53–54]. Lund and Sharma [55] utilizaram a técnica polarográfica juntamente com medidas de eletrólise a potencial controlado mostrando que o comportamento de nitroaminopiridinas substituídas apresenta um mecanismo de reações acopladas e simultâneas para formação de nitroimidazóis em pH ácido. O comportamento polarográfico de quatro nitropiridinas em dimetil sulfóxido (DMSO) foi investigado por Cottrell [56]. De acordo com os resultados obtidos para estes compostos, pode-se observar que 3,5-dinitropiridina, 3-nitropiridina, 2-cloro-5-nitropiridina e 2-cloro-3-nitropiridina foram reduzidas em potencial mais negativo e que a formação de radicais reativos durante o processo eletroquímico favorece o deslocamento de potencial para regiões mais negativas. A presença de grupos substituintes na classe das piridinas foi relacionada com as propriedades eletroquímicas (labilidade eletroativa) utilizando vários eletrólitos suporte [57].

Indol – Indóis alquilados são reduzidos à dihidro-metil-indol em meio de tetrahidrofurano (THF) e sal de amônio quaternário, em potenciais muito negativos [58]. Em acetonitrila e em metanol, metilindol é oxidado e o radical formado apresenta relativa estabilidade [59–60]. O comportamento eletroquímico de vários isoindóis aril substituídos têm sido estudados por Zweig *et al.* [61] e suas propriedades relacionadas com o surgimento de luminescência, sendo que o

processo de redução em platina ou mercúrio envolve a transferência de dois elétrons.

Quinolina – A quinolina e seus derivados são reduzidos polarograficamente em um processo similar ao das piridinas, porém, em potenciais ainda mais negativos (aproximadamente $-2,1$ V e $-2,6$ V vs. ECS). A redução de quinolinas em diferentes eletrodos, em meio ácido, ao respectivo dihidro e tetrahydroquinolina têm sido descrita na literatura através de mecanismos do tipo ECE, onde 2 elétrons e 1 próton estão envolvidos nas etapas do mecanismo [62]. Adicionalmente, quinolinas são reduzidas, em duas etapas, na presença de dimetilformamida (DMF) utilizando uma solução de perclorato de tetraetilaminônio (PTEA) como eletrólito de suporte. A presença de ondas catódicas, em diferentes magnitudes de intensidade de corrente, evidencia que a primeira etapa de redução ocorre com deficiência de prótons enquanto que a segunda etapa leva à formação de um ânion radical mais estável que o primeiro intermediário gerado [63]. Além disso, a redução polarográfica de 8-hidroxiquinolina em DMF apresenta duas ondas catódicas em potenciais de $-1,8$ V e $-2,6$ V vs. ECS, evidenciando que a substituição α -hidróxi na molécula desloca o potencial para regiões menos negativas [64]. A redução de quinolinas em NH_3 [65] ou em N,N'-dimetilformida (DMF) [66] na presença de haletos alquilados também favorece a formação de subprodutos indesejáveis no processo eletródico. Já para a oxidação de quinolinas em platina em meio de H_2SO_4 (75 %) pode-se observar a formação de derivados ácidos que podem reagir entre si na substituição do heteroátomo no anel aromático [67–68].

Carbazol – Estes compostos apresentam na sua fórmula estrutural a presença de dois anéis aromáticos ligados entre si por um ciclopentadieno aromático contendo o heteroátomo de nitrogênio. Sua forma mais estável é alcançada pela oxidação promovida pela desprotonação do heteroátomo em meio ácido facilitando assim a dimerização destes compostos na superfície do eletrodo [69–70]. Esta classe de compostos não é facilmente reduzida em meio aquoso, mas muito provavelmente em sistemas não-aquosos. Esta observação pode ser confirmada pelos resultados apresentados por Ambrose *et al.* [71] a partir do estudo voltamétrico empregando 76 carbazóis n-substituídos. Em outro trabalho, Ambrose e Nelson [72] investigaram também o comportamento eletroquímico de alguns carbazóis do ponto de vista dos

processos anódicos. A formação do cátion reativo gerado na primeira etapa da oxidação possibilita a formação de um dímero (dicarbazol) que é mais facilmente oxidado que sua forma original e, dependendo do meio eletródico, várias proposições puderam ser feitas quanto ao mecanismo de oxidação desses compostos, como também vários produtos foram isolados e posteriormente identificados.

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

Considerando a importância dos derivados do petróleo no país como combustível (gasolina e diesel), e que a presença de contaminantes orgânicos nestas matrizes pode provocar problemas ao meio-ambiente e no desempenho dos motores automotivos, é de extrema importância a disponibilidade de metodologias analíticas capazes de analisar de maneira sensível e seletiva estas substâncias. Desta forma, este trabalho tem como objetivo geral, desenvolver uma metodologia analítica empregando as técnicas eletroquímicas acompanhada pelas técnicas de pré-concentração, utilizando resinas de troca iônica e sílica gel modificada, para monitoramento de contaminantes nitrogenados básicos (quinolina e piridina) e neutros (carbazol e indol) em amostras reais de combustíveis.

2.2 Específicos

☑ Estudo do comportamento eletroquímico dos organonitrogenados (carbazol, indol, piridina e quinolina) em meio de eletrólitos de suporte apropriados, contendo solventes não aquosos (acetonitrila, N,N'-dimetilformamida e dimetilsulfóxido) e sal de amônio quaternário (tetrafluorborato de tetrabutilamônio), através da técnica de voltametria cíclica e cronoamperometria, visando caracterizar as etapas de redução e/ou de oxidação destes compostos. Também serão investigados os efeitos da composição do eletrólito de suporte, dos solventes e outros parâmetros inerentes à técnica, tais como: velocidade de varredura de potencial, intensidade da corrente de pico, potencial de pico, dentre outros, com o objetivo de definir as melhores condições experimentais.

Desenvolvimento de uma metodologia eletroanalítica para a determinação de compostos nitrogenados utilizando as técnicas voltamétricas, na modalidade de pulso diferencial e/ou onda quadrada, visando oferecer métodos alternativos simples, rápidos e econômicos adaptáveis a uma matriz tão complexa quanto à gasolina e o diesel. Nesse sentido, será avaliado e estudado o emprego de técnicas de extração líquido-líquido e extração sólido-líquido (emprego de resina de troca iônica e sílica gel modificada) afim de pré-concentrar os analitos de interesse presentes na gasolina e no diesel.

Após o desenvolvimento da metodologia eletroanalítica, pretende-se validar o método proposto através:

- de ensaios de recuperação quanto ao procedimento de extração;
- de medidas espectrofotométricas na região do UV-Vis visando à quantificação dos nitrogenados presentes em gasolina e diesel, empregando-se avaliação estatística para comparação dos dados (testes F e t).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes

3.1.1 Soluções de compostos nitrogenados

Todos os compostos nitrogenados (básicos e neutros) utilizados no preparo das soluções para os experimentos voltamétricos foram de grau analítico. Indol (99%, m/m), carbazol (96%, m/m) e quinolina (99%, m/v) foram adquiridos da Acros Organics (Bélgica), e a piridina (98%, m/v) obtida da Merck (Alemanha). As soluções de trabalho contendo os compostos nitrogenados foram preparadas pela transferência de alíquotas quantitativas destes compostos, para uma célula eletroquímica convencional de 20 mL contendo o eletrólito de suporte na temperatura ambiente.

3.1.2 Eletrólito de suporte

O eletrólito de suporte utilizado nos experimentos voltamétricos foi o tetrafluorborato de tetrabutylamônio (TBABF₄) adquirido da Acros Organics (Bélgica), com grau de pureza analítico (95%, m/m). A solução de eletrólito de suporte foi preparada pela dissolução direta do composto (0,1 M) em N,N'-dimetilformamida (DMF) ou em acetonitrila (ACN) ou em dimetilsulfóxido (DMSO), para um volume final de 20 mL. Esta solução foi previamente desaerada através de borbulhamento de gás nitrogênio (N₂) com fluxo aproximado de 100 mL min⁻¹ durante dez minutos.

3.1.3 Solventes utilizados na preparação da solução eletrolítica

A acetonitrila (ACN) utilizada neste trabalho foi grau analítico (HPLC) da J. T. Baker. A N,N'-dimetilformamida (DMF) e o dimetilsulfóxido (DMSO), ambos de grau espectrocoscópico, foram obtidos da Merck e Mallinckrodt, respectivamente.

3.1.4 Soluções utilizadas no procedimento de extração

Extração líquido-líquido: todas as soluções utilizadas neste procedimento foram preparadas com substâncias de grau analítico e/ou grau espectrocópico, sendo: hexano, diclorometano, clorofórmio, metanol provenientes da Synth (Brasil); ácido sulfúrico (95 %) e hidróxido de sódio (99%) obtido a partir da Merck (Alemanha).

Extração com resina de troca iônica: soluções metanólicas (v/v) foram preparadas e posteriormente utilizadas neste procedimento de acordo com as seguintes especificações: 1 e 5 % de etilamina e 5 % de ácido sulfúrico. Soluções contendo isooctano (Mallinckrodt, 95%) também foram utilizadas.

Extração com sílica gel: soluções aquosas e não aquosas foram utilizadas nestes experimentos, tais como: hidróxido de potássio e ácido clorídrico proveniente da Sigma (Brasil), isopropanol, dietiléter, ácido clorídrico, isopropanol, diclorometano obtidos da Synth (Brasil) e isopropilamina da Acros Organics (Bélgica).

3.1.5 Adsorventes

Os adsorventes utilizados neste trabalho foram a resina de troca iônica (fortemente catiônica – Amberlite IR-120 H) obtida da Supelco (EUA) e sílica gel 60, 70–230 mesh da Merck (Alemanha).

3.1.6 Reconstituição do extrato bruto obtido após pré-tratamento da amostra

Os extratos nitrogenados básicos (quinolina e piridina) e os neutros (carbazol e indol) obtidos após pré-tratamento da amostra foram submetidos, inicialmente, à secagem em atmosfera de N₂ em temperatura e pressão ambiente e posteriormente reconstituídos em uma solução contendo o eletrólito de suporte (DMF e TBABF₄ 0,1 M) otimizado para as medidas eletroquímicas. Após isso, as medidas eletroquímicas foram então efetuadas e os resultados obtidos analisados quanto a intensidade de corrente associada a cada substância.

3.2 Equipamentos

Todas as medidas voltamétricas foram realizadas em um Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB, modelo PGSTAT30, sendo os voltamogramas monitorados e obtidos por meio de um microcomputador acoplado ao equipamento utilizando o software GPES versão 4.9.

Empregou-se também um espectrofotômetro HP, modelo 8453, para a análise de compostos nitrogenados básicos e neutros com o objetivo de validar a metodologia voltamétrica proposta neste estudo. Uma cubeta de quartzo de caminho ótico 1 cm foi utilizada.

Colunas de vidro (30 × 2 cm) foram utilizadas para a montagem dos experimentos de pré-concentração envolvendo o emprego de resina de troca iônica e a sílica gel modificada.

Bombas peristálticas de quatro canais, marca Ismatec, modelo 78001-00 foram acopladas ao sistema de pré-tratamento das amostras com o objetivo de acelerar o fluxo nos experimentos de extração dos compostos nitrogenados e, assim, permitir uma maior frequência de análises.

O rotaevaporador (Tecnal, modelo TE – 120) empregado inicialmente no estudo da evaporação do solvente dos extratos brutos, foi adaptado e conectado a uma bomba de vácuo (Tecnal, modelo TE – 058) e a um equipamento de refrigeração termostaticado (Nova Técnica, modelo 442).

Uma estufa Odontobrás (modelo EL – 1.3) com controle de temperatura foi utilizada para os processos de ativação da sílica gel.

3.2.1 Célula eletroquímica e eletrodos

Nos experimentos voltamétricos utilizou-se uma célula eletroquímica convencional da Metrohm de aproximadamente 20 mL (referência 6.1415.220), previamente lavada com solução Extran 10 %, água Milli-Q ($\rho = 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$), obtida a partir de um sistema Millipore (modelo Simplicity 185), e posteriormente seca em estufa a 110 °C. Foram efetuadas medidas voltamétricas para as quatro classes de compostos nitrogenados em meio não aquoso. Condicionou-se o eletrodo de trabalho, pela imersão do mesmo em uma solução contendo o eletrólito de

suporte mais o analito, por 10 segundos antes do início da medida eletroquímica. Diversos eletrodos de referência foram testados inicialmente ($\text{Ag}|\text{Ag}^+$, fio de Ag, SCE e $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{sat}}$), no entanto, optou-se em utilizar o eletrodo de $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{sat}}$ do tipo junção líquida para todas as medidas eletroquímicas. Dentre os eletrodos de trabalho disponíveis para uso em nosso laboratório, como o eletrodo de ouro, o de platina, o de carbono pirolítico, ultramicroeletodos de platina e ouro e o carbono vítreo, verificou-se que os melhores resultados foram obtidos com o uso do eletrodo de carbono vítreo. Entre uma medida e outra, procedeu-se a limpeza física do eletrodo de carbono vítreo utilizando uma superfície macia e lisa de tecido contendo algumas gotas de uma solução de alumina 0,3 μm . Dessa forma, o sistema eletroquímico utilizado para análise dos compostos nitrogenados consistiu de um eletrodo de referência de $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{sat}}$ do tipo dupla junção líquida, um eletrodo auxiliar de platina ($A_{\text{geom}} = 0,400 \text{ cm}^2$) e um eletrodo de carbono vítreo ($A_{\text{geom}} = 0,0314 \text{ cm}^2$) como eletrodo de trabalho, marca Metrohm. Utilizou-se em todas as medidas borbulhamento de gás N_2 para remoção do oxigênio molecular em solução. Uma gaiola de Faraday também foi utilizada com o objetivo de eliminar ruídos externos.

3.3 Parte experimental

3.3.1 Técnicas eletroquímicas

As técnicas eletroquímicas nas modalidades de voltametria cíclica, cronoamperometria, pulso diferencial e onda quadrada, foram empregadas nos estudos realizados e na identificação dos compostos nitrogenados, tanto para a fração básica quanto neutra. A metodologia eletroanalítica proposta visa informar a presença desses contaminantes presentes nas amostras comerciais, bem como, a quantificação dessas substâncias.

3.3.2 Empacotamento das colunas utilizadas na etapa de extração

A etapa de empacotamento/preenchimento da coluna é crítica, uma vez que definirá a quantidade de adsorvente necessária para garantir a sorção quantitativa dos analitos. Além disso, o preenchimento deve ser feito de forma a evitar volumes mortos, os quais causam perda da repetibilidade dos sinais e, conseqüentemente, redução da precisão. Foram testados dois tipos de preenchimento e/ou empacotamento das colunas, com a resina/sílica gel úmida e com resina/sílica gel seca. Em ambos os casos, o objetivo foi minimizar a presença de volumes mortos no interior da coluna. No entanto, como a resina e a sílica gel requereram tratamento inicial com solventes para ativação, optou-se pelo empacotamento via úmida. Neste caso, após o pré-tratamento, a resina/sílica gel foi devidamente introduzida dentro da coluna com a ajuda de um funil e espátula. Tanto a resina de troca iônica, quanto à sílica gel não apresentaram problemas de expansão e contração dentro da coluna, mostrando que esse método pode ser empregado. Estabeleceu-se uma vazão de 3 mL min^{-1} como fluxo ótimo para as etapas de extração e na eluição das amostras de gasolina e diesel para a obtenção dos extratos brutos.

3.3.3 Amostras de combustíveis

Amostras de gasolina e diesel foram gentilmente cedidas pelo Centro de Monitoramento e Pesquisa da Qualidade de Combustíveis (CEMPEQC) localizado nas dependências do Instituto de Química. O critério adotado para amostragem foi o da aleatoriedade, sendo que gasolinas (tipo A, C e C aditivada) e também o diesel foram coletados, rotulados e armazenados em freezer à temperatura de $-5 \text{ }^{\circ}\text{C}$, conforme procedimento adotado pelo próprio CEMPEQC. Os estudos que envolveram otimização dos parâmetros instrumentais nas diversas etapas do procedimento de extração propostos foram conduzidos com uma mesma amostra, com volume aproximado de 5 L de gasolina tipo C. Após a otimização das melhores condições de extração utilizando gasolina e o diesel, aplicou-se a nova metodologia para o monitoramento desses contaminantes presentes nestas matrizes. No entanto, apesar das inúmeras análises (cerca de 20 amostras de gasolina e 10 amostras de óleo diesel) realizadas após a implementação da nova metodologia eletroanalítica para a determinação desses compostos, um número inexpressivo de amostras foram

analisadas com sucesso, evidenciando assim, que o método ainda necessita de alguns ajustes experimentais.

3.3.4 Pré-tratamento das amostras de combustíveis

A finalidade desta etapa do trabalho foi de investigar como os métodos de pré-tratamento podem influenciar na quantificação dos compostos nitrogenados, uma vez que estes procedimentos (extração líquido-líquido e a extração sólido-líquido ou em fase sólida utilizando resina de troca iônica e sílica gel modificada) foram pré-requisitos nos trabalhos descritos na literatura.

3.3.4.1 Extração líquido-líquido empregada na pré-concentração

A etapa de extração líquido-líquido [28] foi realizada de acordo com o procedimento apresentado na Figura 7. Inicialmente, uma grande quantidade de gasolina (500 mL) foi adicionada em um funil de separação contendo hexano, com capacidade para 2 litros de solução. Após a partição, a fase orgânica foi continuamente extraída para a obtenção da fração de compostos nitrogenados neutros (carbazol e indol) e a fase aquosa foi tratada com o objetivo de extrair os compostos nitrogenados básicos (quinolina e piridina), que constituem seus contaminantes majoritários.

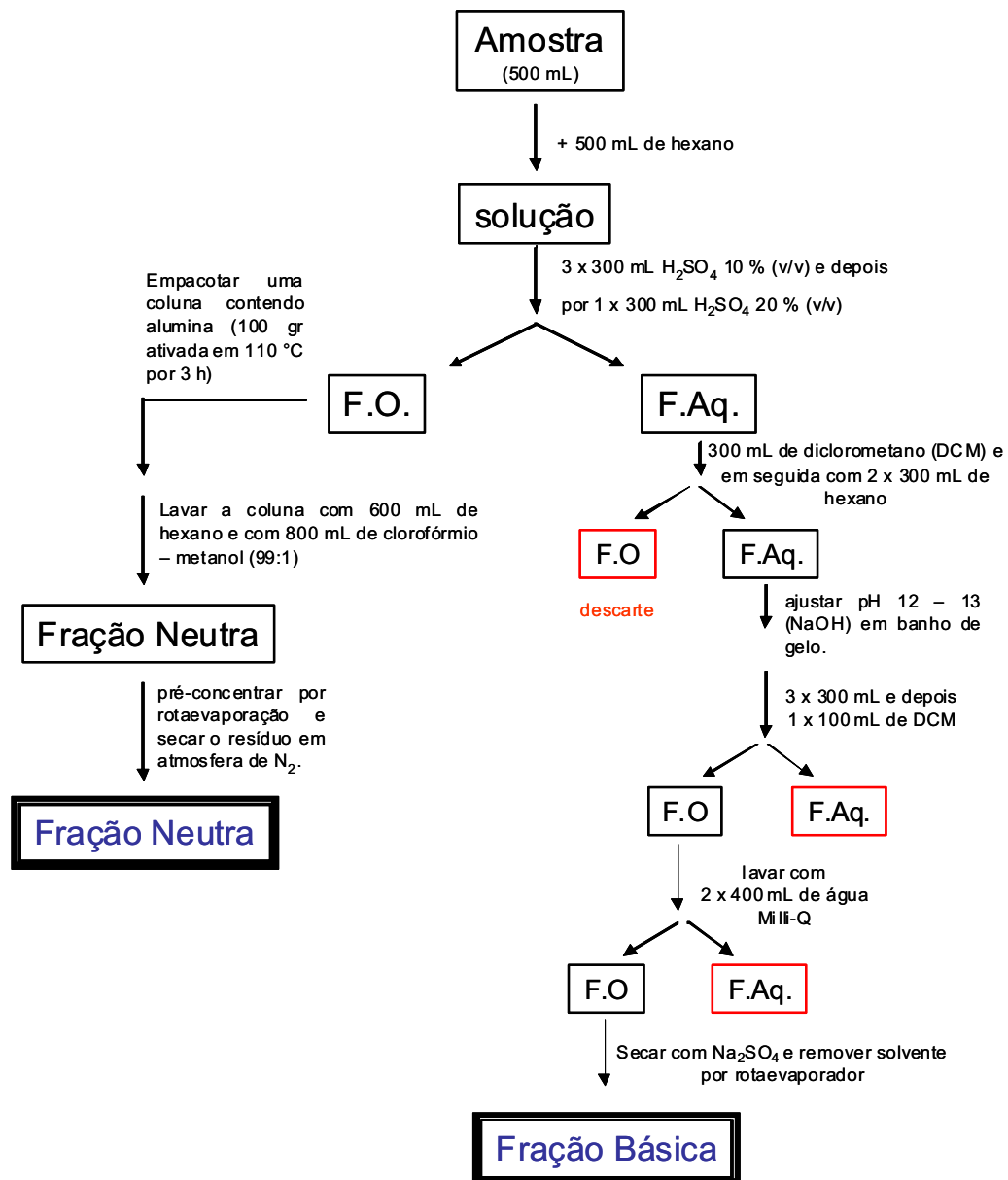


Fig. 7 – Extração líquido-líquido de compostos nitrogenados em gasolina e diesel. F. O. = fase orgânica e F. Aq. = fase aquosa

3.3.4.2 Extração em fase sólida empregando resina de troca iônica

Procedeu-se a etapa de extração dos compostos nitrogenados presente nas amostras de gasolina e diesel utilizando-se resina de troca catiônica tipo Amberlite IR-120 H de acordo com o procedimento apresentado na Figura 8 [25]. Inicialmente, foi necessária a limpeza da resina de troca iônica pela imersão da mesma em uma

solução de metanol, sob agitação magnética a 50 °C por aproximadamente 15 min. A seguir, a coluna foi empacotada utilizando massa fixa de resina de 10 gramas e soluções metanólicas foram eluídas com o objetivo de extrair os compostos nitrogenados básicos que, posteriormente, foram analisados por técnicas voltamétricas. A ordem de eluição das soluções metanólicas obedeceu aos seguintes critérios:

- ☑ etapas de 1 a 4 – ativação da resina de troca catiônica;
- ☑ etapa 5 – introdução da amostra e sua eluição pela coluna;
- ☑ etapa 6 – remoção de traços da amostra;
- ☑ etapa 7 – extração dos compostos nitrogenados;
- ☑ etapas 8 a 9 – lavagem e tratamento para recuperação da resina.

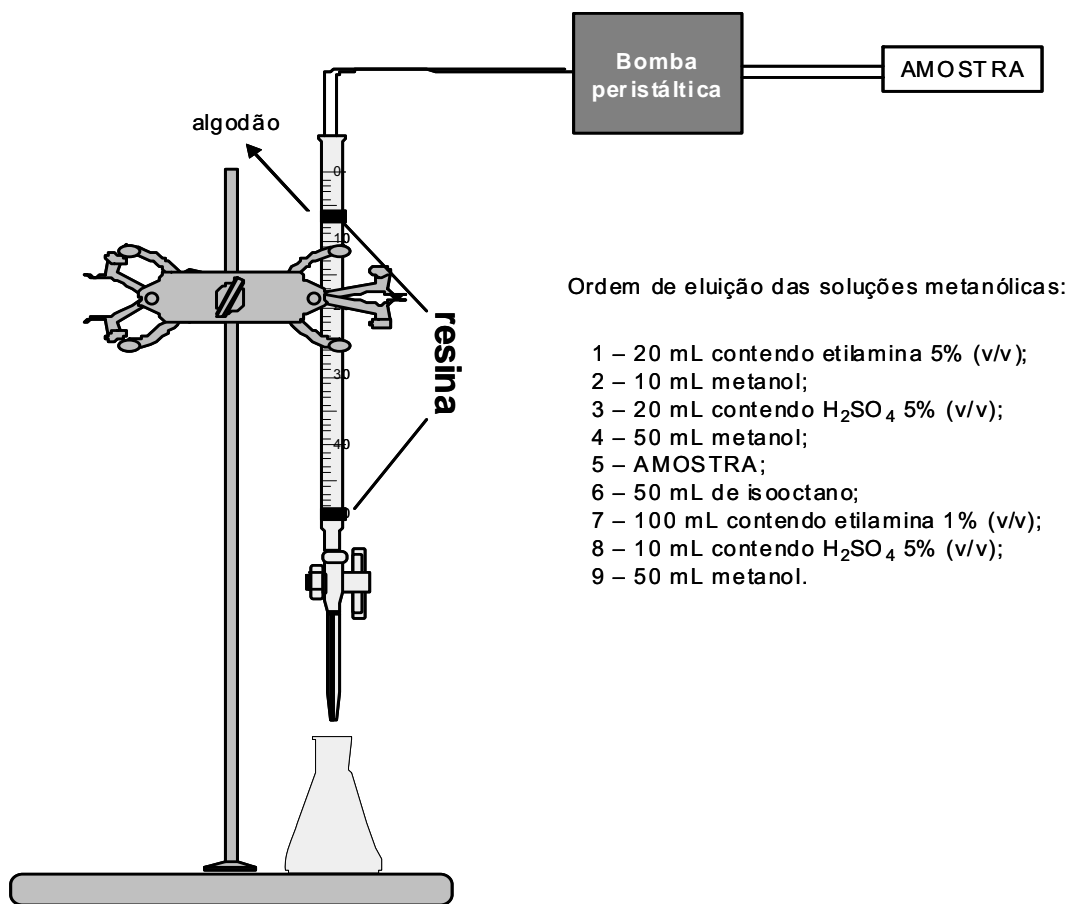


Fig. 8 – Extração sólido-líquido de compostos nitrogenados em gasolina e diesel empregando-se resina de troca iônica.

3.3.4.3 Extração em fase sólida empregando sílica gel modificada

A utilização da sílica gel nos processos de pré-concentração [26] foi semelhante àquela empregada no procedimento envolvendo a resina de troca iônica. Etapas de ativação, introdução da amostra, extração e lavagem/recuperação também foram necessários e a mesma aparelhagem foi utilizada. Inicialmente, duas porções contendo 10 gramas de sílica gel foram ativadas com o objetivo de preparar as colunas para a extração. Dessa forma, a ativação da sílica se deu antes do empacotamento das colunas, ou seja, porções individuais foram tratadas termicamente em estufa a 140 °C por 4 horas. Posteriormente a ativação, uma porção de sílica foi tratada quimicamente com uma solução de KOH (2,5 g) em 40 mL de isopropanol mais 40 mL de dietiléter sob agitação magnética por 10 min., na temperatura ambiente. A outra porção de sílica gel obtida após tratamento térmico sugerido foi tratada com uma solução contendo HCl concentrado (5,5 mL) em 40 mL de isopropanol mais 40 mL de dietiléter sob agitação e temperatura ambiente. Dessa forma, duas colunas foram empacotadas e o esquema apresentado na Figura 9 ilustra o procedimento realizado. O diferencial deste experimento foi que tanto a fração básica quanto a neutra puderam ser isoladas para a quantificação, mediante coleta das frações separadamente. A ordem de eluição das soluções obedeceu aos seguintes critérios:

☑ Primeira Coluna: etapas de 1 a 2 – lavagem e remoção de possíveis interferentes/contaminantes presentes na coluna; etapa 3 – introdução da amostra; etapa 4 – obtenção e coleta do extrato bruto misto (básicos e neutros) de compostos nitrogenados. A seguir, esta fração foi pré-concentrada com fluxo de ar sintético até volume final de 5 mL e introduzida novamente na segunda coluna descrita no procedimento de extração em fase sólida.

☑ Segunda Coluna: etapas de 5 a 6 – lavagem e remoção de possíveis interferentes/contaminantes presentes na coluna; etapa 7 – introdução do extrato bruto misto (obtido a partir da primeira coluna); etapa 8 – extração da fração neutra dos compostos nitrogenados e etapa 9 – obtenção do extrato referente à composição básica dos nitrogenados.

A seguir, cada extrato foi submetido à evaporação do solvente proveniente da etapa de extração com o uso de fluxo de ar atmosférico na temperatura ambiente

até volume final de 5 mL. Finalmente, cada fração foi submetida às análises voltamétricas.

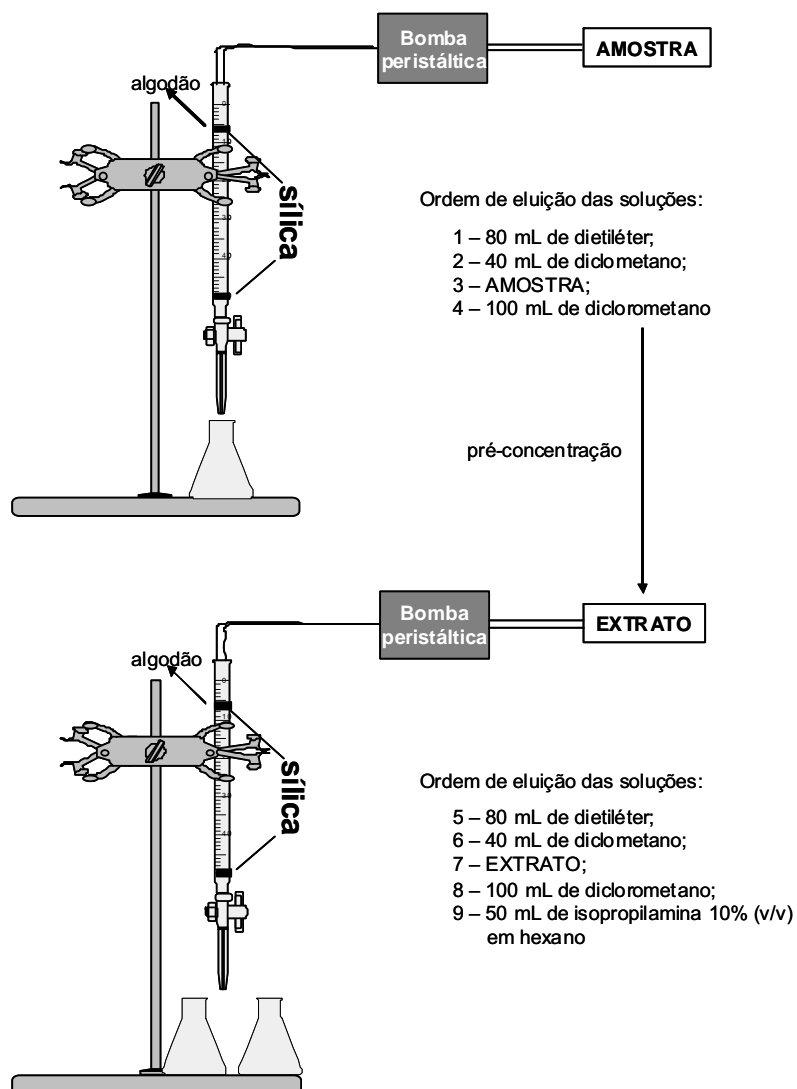


Fig. 9 – Extração sólido-líquido de compostos nitrogenados em gasolina e diesel utilizando-se sílica gel modificada.

3.3.5 Otimização dos parâmetros para voltametria de pulso diferencial

Inicialmente estudou-se a influência da velocidade de varredura (v) na determinação dos compostos nitrogenados básicos e neutros padrões, mantendo-se os outros parâmetros constantes. O intervalo de medidas estudado variou de 4 a 20

mV s⁻¹. Após a otimização deste parâmetro, procedeu-se o estudo quanto à influência da magnitude de pulso (E_{pulso}) e do tempo de pulso (t_p) na determinação desses compostos ainda em soluções padrões. O intervalo estudado quanto ao E_{pulso} foi de 5 a 150 mV e para o parâmetro t_p explorou-se o intervalo de 2 a 20 ms. Para esta técnica foi possível obter valores otimizados de v , E_{pulso} e t_p que foram, então, empregados para o estudo das frações básicas e neutras obtidas após os procedimentos de pré-concentração. Quanto à concentração das soluções dos organonitrogenados básicos e neutros construiu-se uma curva analítica no intervalo de 0,10 a 300 mg L⁻¹ e posterior quantificação das amostras comerciais através do método da adição de analito, visando diminuir o efeito de matriz proveniente desta amostra.

3.3.6 Otimização dos parâmetros para voltametria de onda quadrada

Os parâmetros voltamétricos investigados a partir do uso desta técnica foram: magnitude de pulso (E_{sw}) e a frequência de pulso (f) em soluções contendo os compostos nitrogenados. A E_{sw} e a f variaram no intervalo de 5 a 150 mV e de 10 a 200 Hz, respectivamente. Para essa técnica foi possível obter valores otimizados de E_{sw} e f que foram, então, empregados para o estudo das frações básicas e neutras obtidas após os procedimentos de pré-concentração.

3.3.7 Espectrofotometria e testes estatísticos na validação dos métodos voltamétricos

Com o objetivo de validar os métodos voltamétricos, fez-se a análise espectrofotométrica dos compostos nitrogenados básicos e neutros e a posterior quantificação destes através da técnica de adição de analito. Monitorou-se estes compostos através do comprimento de onda (λ) de máxima absorção, sendo a quinolina monitorada a 312 nm, a piridina a 272 nm, o indol a 288 nm e o carbazol a 324 nm. Os resultados obtidos para ambos os métodos foram comparados aplicando-se os testes estatísticos t e F [73], com nível de confiança de 95 %.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Compostos Nitrogenados Básicos

4.1.1 Comportamento voltamétrico da quinolina no modo de oxidação

A voltametria cíclica (VC), um caso particular da voltametria, é largamente utilizada como critério de diagnóstico dos processos que acontece na interface eletrodo-solução. Utilizando como variáveis a velocidade de varredura (v) e os potenciais de pico (E_p), é possível identificar processos de oxidação, redução e de adsorção/dessorção, além de determinar se eles acontecem em uma ou várias etapas ou ainda se correspondem a um processo reversível e/ou irreversível. Pode-se dizer que a técnica consiste em medir a corrente faradáica que flui por um sistema quando se aplica uma rampa de potencial. Esta corrente que flui em cada tempo é a medida direta da velocidade da reação na superfície do eletrodo, que depende de dois processos: a chegada ou saída de material na superfície (transporte de massa) e a velocidade de transferência de carga.

O comportamento eletroquímico da quinolina, no modo de oxidação, foi estudado utilizando a técnica de VC em diferentes soluções de eletrólito de suporte, contendo tetrafluorborato de tetrabutilamônio (TBABF₄) em acetonitrila (ACN) ou em N,N'-dimetilformamida (DMF) ou em dimetilsulfóxido (DMSO). Avaliou-se, também, o número de elétrons envolvidos no processo eletródico pelo uso da técnica de cronoamperometria.

A oxidação eletroquímica da quinolina, em meio não aquoso foi investigada em eletrodo de carbono vítreo visando caracterizar o comportamento eletroquímico deste composto. Somente para o sistema contendo uma mistura de ACN/TBABF₄ 0,1 mol L⁻¹ foi possível observar uma onda anódica irreversível e bem definida no intervalo de potenciais de 0 a +2,4 V vs. Ag/AgCl_{sat}. Neste intervalo, verificou-se a presença do pico anódico referente à oxidação do composto ($E_p = +2,14$ V vs. Ag/AgCl_{sat}) e ausência do pico catódico na varredura reversa de potencial, utilizando a velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹ (Figura 10). Este

resultado sugere que o organonitrogenado é oxidado em uma única etapa com transferência de carga irreversível ou um processo eletródico com transferência de carga reversível com reação química acoplada.

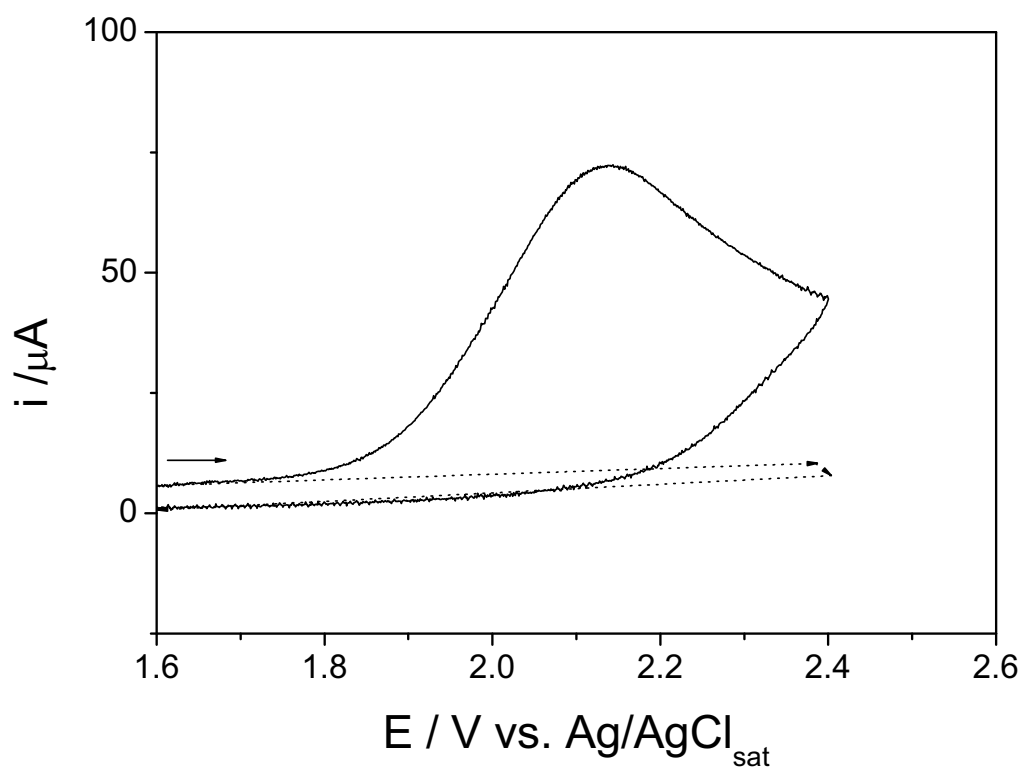


Fig. 10 – Voltamograma cíclico registrado em ACN / TBABF₄ 0,1 M na (.....) ausência e (—) presença de 3 mM de quinolina sobre eletrodo de carbono vítreo ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

Influência da velocidade de varredura de potencial

O estudo da variação da velocidade de varredura de potencial da quinolina em meio de ACN / TBABF₄ permitiu uma análise do comportamento redox deste composto, tornando-se um parâmetro experimental extremamente útil no entendimento dos processos envolvidos no seu mecanismo de oxidação. Verifica-se para a quinolina uma relação linear entre a intensidade da corrente de pico (i_p) e a raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$) conforme mostra a Figura 11, para o intervalo de 10 até 500 mV s^{-1} . Este comportamento sugere um controle difusional do transporte de massa, de acordo com a equação de Randles e Sevcik [74]:

$$i_p = (2,687 \times 10^5) \times n^{3/2} \times A \times D_o^{1/2} \times C_o \times v^{1/2} \quad (1)$$

onde n é o número de elétrons, D_o é coeficiente de difusão em cm^2/s , A é a área do eletrodo em cm^2 e C_o é a concentração da espécie eletroativa mol/dm^3 . Observa-se, também, no gráfico que mostra a relação linear entre i_p e $v^{1/2}$ que a reta afasta-se um pouco em relação à origem, evidenciando contribuição da fraca adsorção destas espécies no eletrodo de trabalho e possíveis contribuições de queda ôhmica.

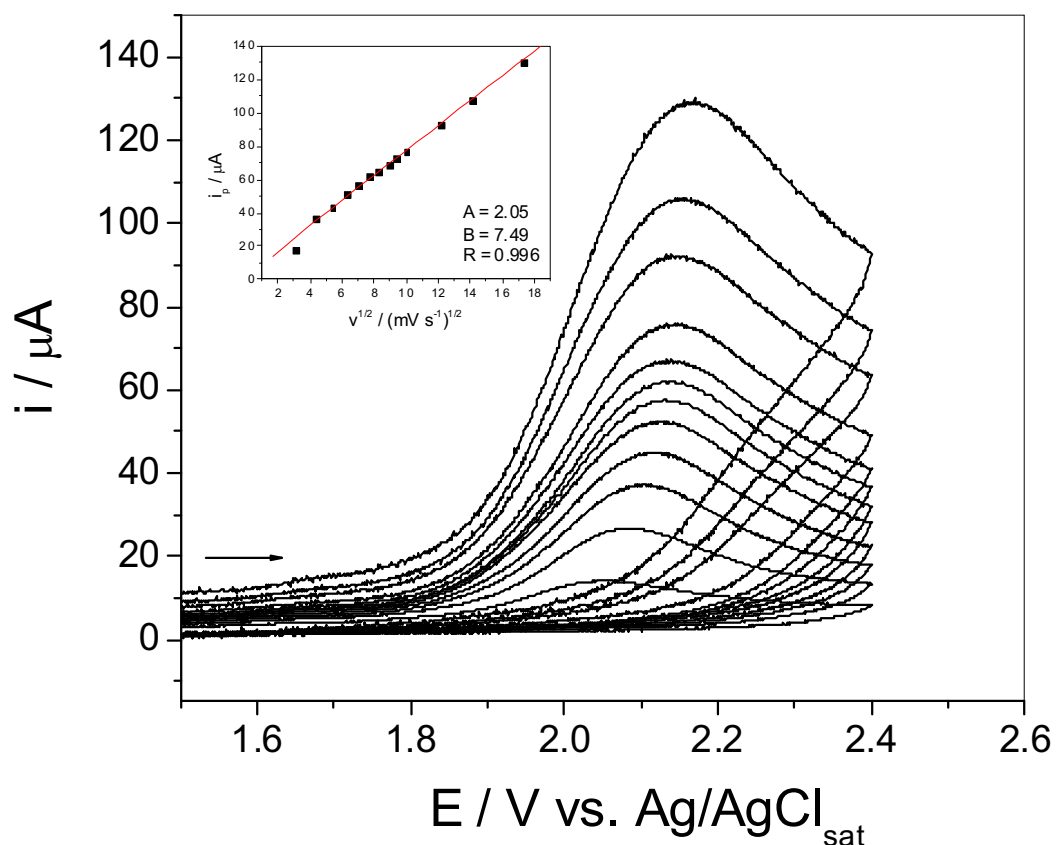


Fig. 11 – Voltamogramas cíclicos obtidos para 3 mM de quinolina em $\text{ACN}/\text{TBAPF}_4$ 0,1 M sobre eletrodo de carbono vítreo em diferentes velocidades de varredura.

Um critério bastante útil para determinar se a irreversibilidade do processo eletródico é devido à uma transferência eletrônica lenta ou a alguma reação química acoplada é a análise da variação da função corrente ($i_p / v^{1/2}$) com a velocidade de varredura de potencial (v). De acordo com Nicholson e Shain [75], um gráfico de $i_p / v^{1/2}$ vs. v para processos onde a transferência eletrônica é irreversível e, sem complicações químicas, deve apresentar-se constante durante toda a faixa de velocidade de varredura investigada. Contudo, caso a irreversibilidade seja

provocada por complicações químicas acopladas ao processo de transferência eletrônica, deve-se observar inicialmente uma diminuição (ou variação) da relação $i_p / v^{1/2}$ vs. v até um valor constante. Através da análise da Figura 12, verifica-se que a dependência da função corrente em função da velocidade de varredura, para a oxidação da quinolina, varia inicialmente e depois se mantém em um patamar de valores, indicando a possível presença de uma transferência de carga reversível com complicações cinéticas.

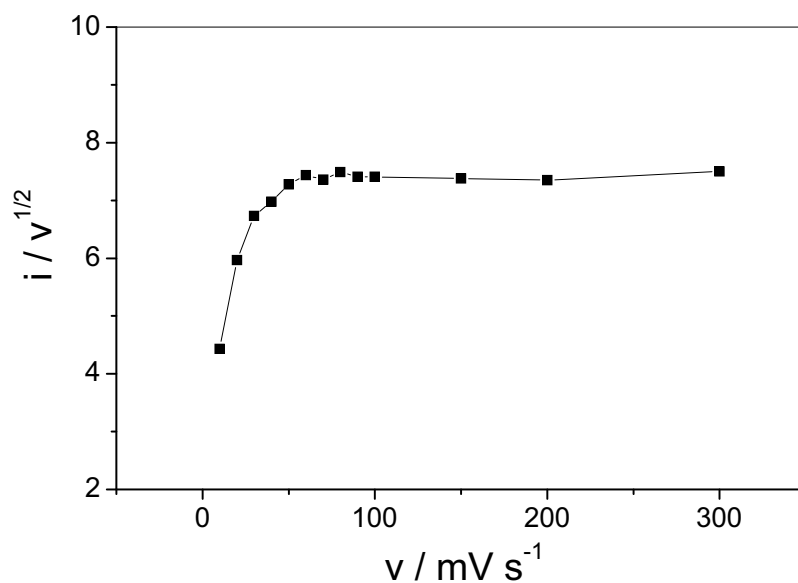
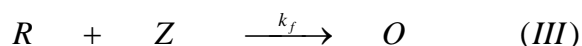
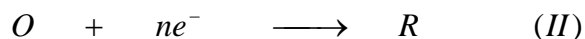


Fig. 12 – Variação da função corrente para a oxidação de 3 mM quinolina em ACN/TBABF₄ 0,1 M.

Os parâmetros voltamétricos obtidos para o estudo da variação da velocidade de varredura de potencial correspondente à etapa de oxidação da quinolina são apresentados na Tabela 2. Levando-se em consideração que a ausência de pico reverso obtida nos voltamogramas cíclicos pode ser atribuída a uma reação química acoplada, observa-se que os valores de deslocamento do potencial de pico (E_p) previstos para um sistema com transferência eletrônica irreversível são da ordem de $30/\alpha n$ mV para uma década de aumento na velocidade de varredura. No entanto, para sistemas com reação química acoplada o deslocamento do E_p é função do parâmetro cinético k_f / a , onde a é igual a nFv/RT , de acordo com as seguintes equações:



Pode-se observar nos dados apresentados na Tabela 2, um deslocamento de aproximadamente 100 mV para um aumento de dez vezes na velocidade de varredura de potencial. Dessa forma, a análise do efeito da velocidade de varredura sobre o potencial de pico limita-se à observação do deslocamento anódico em função do aumento da velocidade de varredura, o qual é um indicativo característico de uma reação com transferência eletrônica irreversível.

Tabela 2 – Parâmetros eletroquímicos referentes à oxidação da quinolina em ACN/TBABF₄ 0,1 M.

v	E_p / V	$i_p / \mu A$	$ E_p - E_{p/2} / V$	$i_p/v^{1/2} / \mu A mV^{-1/2} s^{1/2}$
10	2,05	14,0	0,156	4,43
20	2,09	26,7	0,145	5,97
30	2,10	36,9	0,143	6,73
40	2,12	44,2	0,156	6,98
50	2,13	51,5	0,165	7,28
60	2,13	57,7	0,164	7,44
70	2,13	61,6	0,159	7,36
80	2,14	67,0	0,173	7,49
90	2,14	70,3	0,171	7,41
100	2,15	74,1	0,171	7,41
150	2,15	90,5	0,162	7,38
200	2,15	104	0,177	7,35
300	2,17	130	0,190	7,50
400	2,19	167	0,197	8,35
500	2,21	186	0,198	8,31

Influência das varreduras sucessivas de potencial

O estudo da influência de varreduras sucessivas de potencial foi investigado com o intuito de fornecer informações mecanísticas importantes acerca da oxidação

da quinolina e da influência de intermediários gerados eletroquimicamente. Diversas modificações posteriores à transferência eletrônica podem ser observadas no ciclo repetitivo, dentre estes processos pode-se destacar as espécies eletroativas formadas por reações químicas seguintes à transferência de carga que podem ser detectadas na varredura sucessiva pela presença de picos não registrados na primeira varredura de potencial. Os voltamogramas cíclicos obtidos para a quinolina, com varreduras sucessivas de potencial correspondentes ao pico anódico, são apresentados nas curvas da Figura 13, a uma velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} . Uma análise desta Figura evidencia que nas varreduras sucessivas, a intensidade de corrente referente à oxidação da quinolina no primeiro ciclo diminui em relação ao segundo ciclo. Este comportamento pode ser indicativo de que a etapa de transferência eletrônica esta sendo inibida devido à adsorção de algum produto formado (filme ou polimerização) na superfície do eletrodo ou que na escala de tempo do experimento existe alguma provável reação química entre o produto formado e o material inicial. Este resultado corrobora ainda que a limpeza mecânica do eletrodo de trabalho se faz necessária entre as várias medidas voltamétricas.

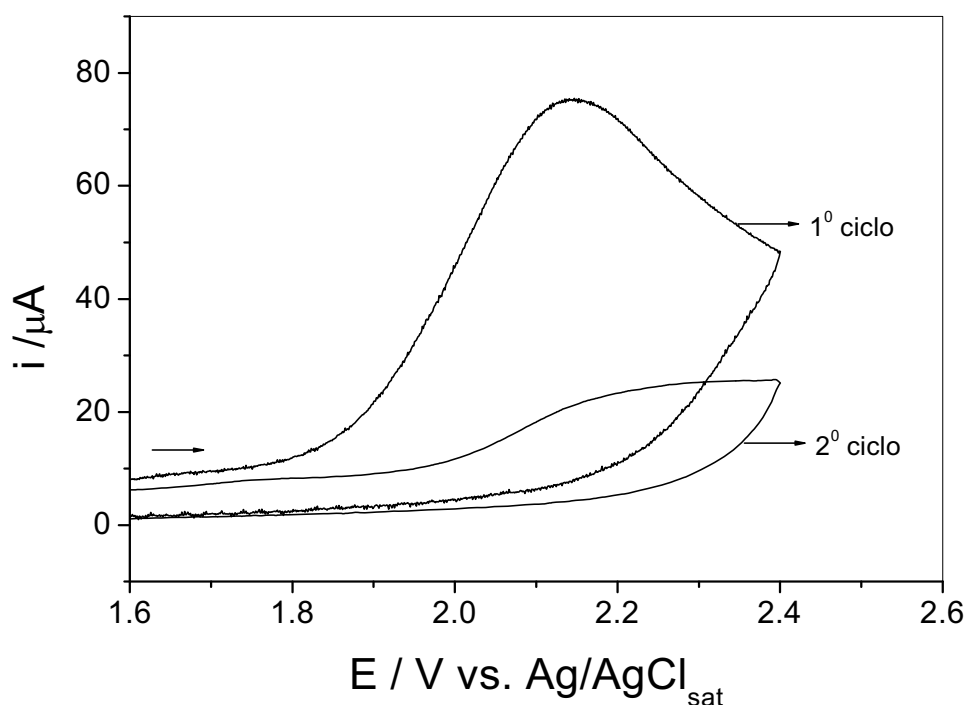


Fig. 13 – Voltamogramas cíclicos sucessivos para a oxidação de 3 mM quinolina em ACN / TBABF₄ 0,1 M sobre eletrodo de carbono vítreo com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .

Cronoamperometria da quinolina no modo de oxidação

A cronoamperometria é uma técnica eletroquímica que difere da voltametria cíclica pelo tipo de perturbação aplicada à superfície do eletrodo [74]. Todavia, ao invés de uma variação linear do potencial, a variação é realizada por um salto de potencial, sendo o tempo do salto uma das variáveis a serem investigadas. Um cronoamperograma apresenta um registro da variação da corrente em função do tempo, semelhante aquele obtido em eletrólises a potencial controlado, tendo como resultado da reação eletródica, uma diminuição exponencial da corrente da espécie eletroativa. O entendimento do formato do cronoamperograma requer considerações do perfil de concentração da espécie eletroativa em função da distância à superfície do eletrodo. Segundo a lei de Faraday [74], a carga (Q), que passa através da interface do eletrodo, está relacionada com a quantidade de material eletroativo convertido e o número de elétrons transferidos por molécula da espécie eletroativa (n), como descrita na equação:

$$Q = F \times e \times \eta \quad (\text{IV})$$

onde **Q** é a carga gerada na superfície do eletrodo em coulombs (C); **F** é a constante de Faraday (96485 C/eq); **e** o número de elétrons/molécula e **η** é a quantidade moléculas/mols das espécies convertidas. No entanto, a corrente instantaneamente originada em um eletrodo planar está relacionada com a velocidade na qual o processo eletródico acontece e é diretamente proporcional à área do eletrodo e o fluxo da espécie eletroativa que chega à superfície do eletrodo. Quando a corrente apresenta variações que podem ser descritas pela equação de Cottrell [76], dizemos que o sistema apresenta-se em condições de transporte difusional, no qual o produto de $i \times t^{1/2}$ é um valor constante.

$$i_t = \frac{n \times F \times A \times C_o \times D_o^{1/2}}{\pi^{1/2} \times t^{1/2}} \quad (\text{V})$$

onde **i_t** é a corrente no tempo t dada em Ampere (A); **η** é o número de elétrons dado em eq/mol; **F** é a constate de Faraday (96485 C/eq); **A** é a área do eletrodo planar

em cm^2 ; C_o é a concentração da espécie eletroativa em mol/cm^3 ; D_o é o coeficiente de difusão em cm^2/s e t é o tempo em segundos.

Nestas condições, caso seja possível calcular o coeficiente de difusão (D_o) ou estimar seu valor a partir da comparação com espécies semelhantes no mesmo meio, é possível aferir o número de elétrons envolvidos no processo eletródico [77].

Dessa maneira, verificou-se que o comportamento de $i \times t^{1/2}$ em diferentes tempos ($E = + 2,20 \text{ V} \rightarrow$ concentração da espécie eletroativa obrigatoriamente $C^s = 0$ ou $60/n \text{ mV}$ para um processo reversível) apresentou para a quinolina uma relação de valores constantes, em tempos acima de 0,5 s, conforme mostra a Figura 14. Segundo os cálculos realizados de acordo com a equação (V) apresentada acima, foi possível encontrar um valor próximo de $2,05 \pm 0,06$ elétrons para a oxidação da quinolina em meio de $\text{ACN}/\text{TBABF}_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em eletrodo de carbono vítreo [77].

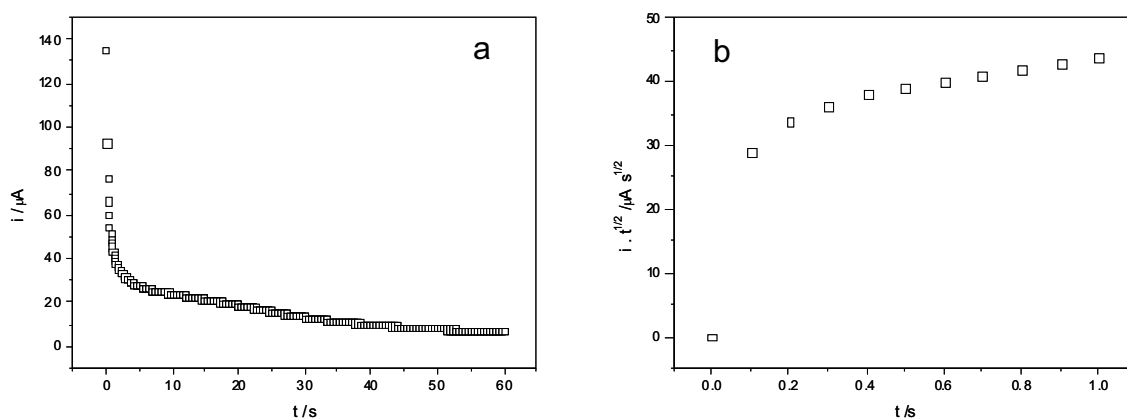


Fig. 14 – Cronoamperograma referente à oxidação de 3 mM de quinolina em $\text{ACN}/\text{TBABF}_4$ 0,1 M em eletrodo de carbono vítreo em função da (a) corrente anódica e (b) comportamento de $i \times t^{1/2}$ em função do tempo.

Propositura para o mecanismo de oxidação da quinolina

A análise dos parâmetros eletroquímicos obtidos experimentalmente, tais como, deslocamento anódico do potencial de pico, variação da função corrente, a influência das varreduras sucessivas de potencial e o número de elétrons obtido por cronoamperometria, sugerem que o processo de transferência eletrônica seja complexo e com complicações de reações químicas acopladas, envolvendo uma reação com transferência de carga com dois elétrons. O diagnóstico mais preciso para uma proposta mecanística mais acurada poderá ser também verificado

posteriormente através de exaustivas eletrólises a potencial controlado com o objetivo de identificar os possíveis produtos gerados na oxidação. Adicionalmente, nenhuma informação na literatura foi encontrada acerca do mecanismo de oxidação da quinolina em meio aprótico, tão pouco, a análise deste contaminante em combustíveis utilizando técnicas voltamétricas.

4.1.2 Comportamento voltamétrico da quinolina no modo de redução

A redução eletroquímica da quinolina, em meio não aquoso, também foi investigada em eletrodo de carbono vítreo visando caracterizar o comportamento eletroquímico da redução deste composto nos três sistemas contendo o eletrólito de suporte propostos. Dessa maneira, o comportamento da quinolina foi estudado no intervalo de potenciais de 0 a $-2,5$ V em ACN/TBABF₄ 0,1 M. Neste intervalo, verificou-se a presença de um pico catódico referente à redução do composto ($E_p = -2,08$ V vs. Ag/AgCl_{sat}) e ausência do pico anódico na varredura reversa de potencial, em velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹, conforme as informações constantes na Figura 15. Este gráfico evidencia que o organonitrogenado é reduzido em uma única etapa, sugerindo uma transferência de carga irreversível ou um processo eletródico com transferência de carga reversível com reação química acoplada.

Para o sistema DMF/TBABF₄ 0,1 M foi possível obter voltamogramas cíclicos no modo de redução, no intervalo de potenciais de 0 a $-2,3$ V. Neste intervalo, foi possível verificar também a presença de um pico catódico bem definido referente à redução do composto ($E_p = -2,07$ V vs. Ag/AgCl_{sat}) e um outro pico pouco resolvido em $-2,31$ V com contribuição de um par redox na varredura reversa, em potencial de $-2,22$ V, em velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹ (Figura 16), sugerindo uma transferência eletrônica mais complexa se comparada com aquela obtida em ACN/TBABF₄.

Já para o sistema contendo a solução DMSO/TBABF₄ 0,1 M foi possível obter voltamogramas cíclicos no modo de redução, no intervalo de potenciais de 0 a $-2,4$ V. Neste intervalo, foi possível verificar também a presença de um único pico catódico referente à redução do composto ($E_p = -2,17$ V vs. Ag/AgCl_{sat}) e ausência de pico na varredura reversa de potencial, utilizando a velocidade de

varredura de 100 mV s^{-1} (Figura 17), sugerindo, também, uma transferência eletrônica semelhante aquela obtida no sistema ACN/TBABF₄ anteriormente estudados.

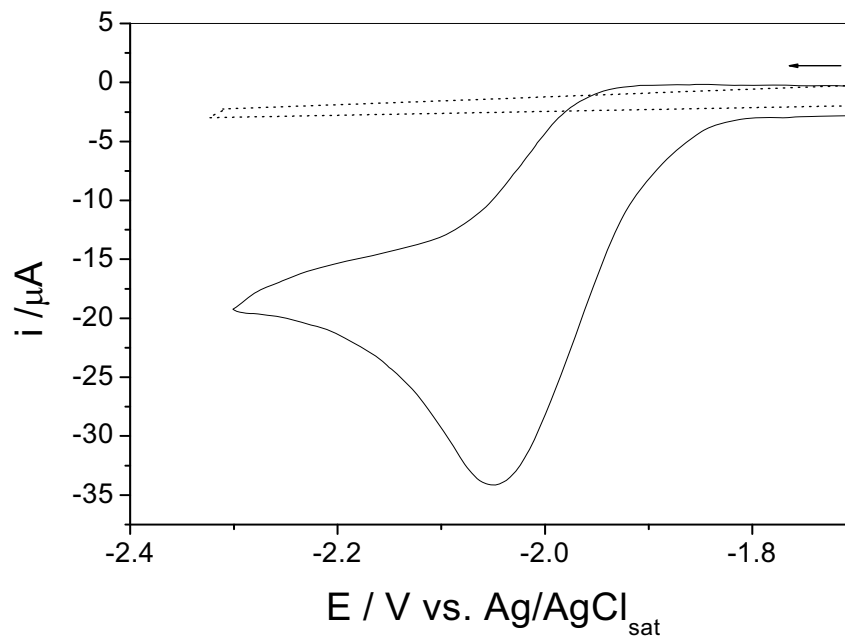


Fig. 15 – Voltamograma cíclico registrados em ACN / TBABF₄ 0,1 M na (.....) ausência e (—) presença de 3 mM de quinolina sobre eletrodo de carbono vítreo ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

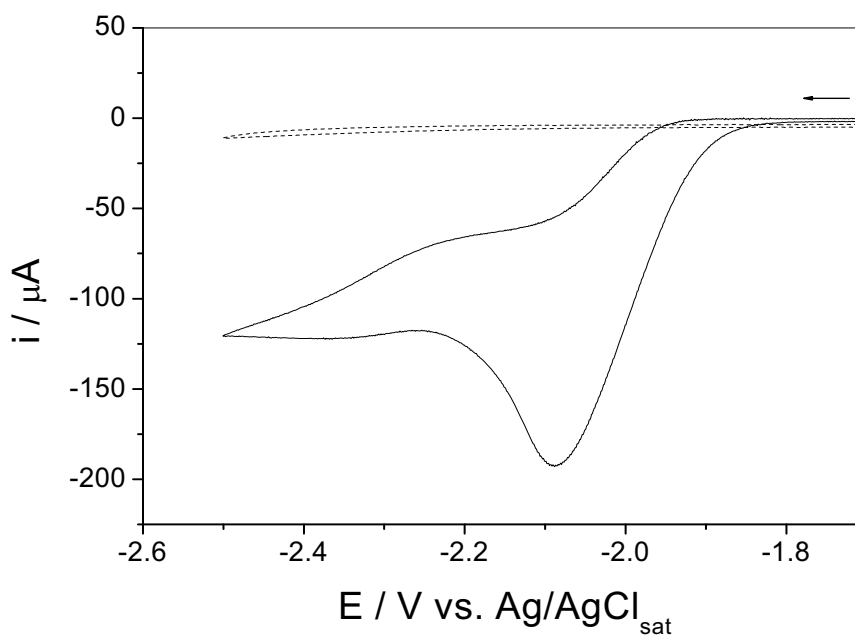


Fig. 16 – Voltamogramas cíclicos registrados em DMF / TBABF₄ 0,1 M na (.....) ausência e (—) presença de 3 mM de quinolina sobre eletrodo de carbono vítreo ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

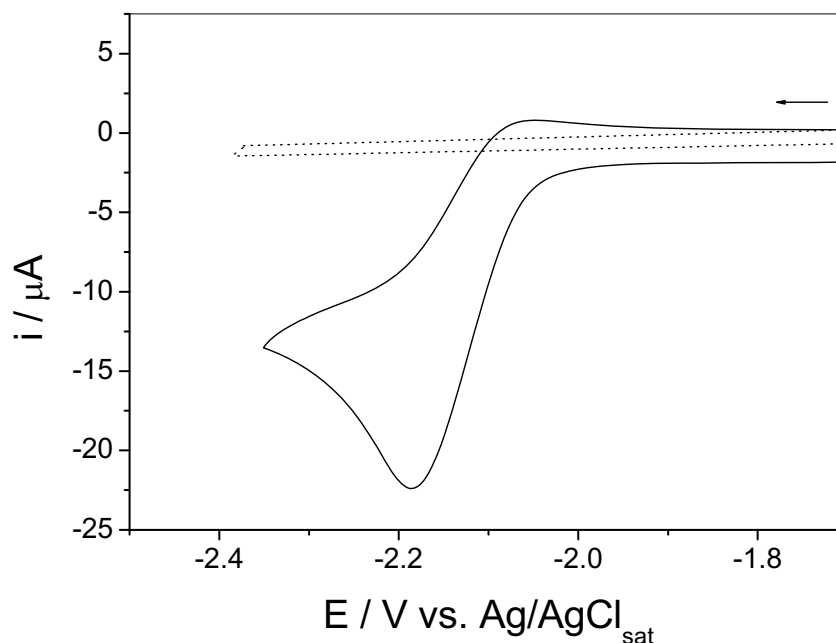


Fig. 17 – Voltamograma cíclico registrado em DMSO / TBABF₄ 0,1 M na (.....) ausência e (—) presença de 3 mM de quinolina sobre eletrodo de carbono vítreo ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

De acordo com os voltamogramas cíclicos obtidos anteriormente, pode-se observar que a redução da quinolina não é essencialmente influenciada pela composição da solução do eletrólito de suporte nos três sistemas propostos, de acordo com o pequeno deslocamento do potencial de pico catódico observado para os três sistemas. Para efeito de comparação, os parâmetros voltamétricos obtidos para cada sistema estão apresentados na Tabela 3. A análise desta Tabela mostra que para os três sistemas empregados o comportamento catódico apresentou apenas um único potencial de pico bem definido. No entanto, a corrente catódica observada durante a redução da quinolina no sistema DMF/TBABF₄ apresentou maior intensidade e o valor do potencial de pico deslocado para valores menos negativos de potencial. Dessa maneira, visando-se a otimização dos resultados no intuito de realizar a determinação deste composto, fez-se um estudo voltamétrico mais detalhado neste meio com o objetivo de estabelecer o comportamento eletroquímico da redução da quinolina neste sistema.

Tabela 3 – Parâmetros voltamétricos obtidos em diferentes sistemas de eletrólito de suporte para a redução da quinolina ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

Parâmetros	ACN / TBABF ₄	DMF / TBABF ₄	DMSO / TBABF ₄
$-E_p / \text{V}$	2,08	2,07	2,17
$-i_p / \mu\text{A}$	40	124	21,2
$ E_p - E_{p/2} / \text{V}$	0,089	0,108	0,074

☑ Influência da velocidade de varredura de potencial

Os voltamogramas referentes à influência da velocidade de varredura de potencial correspondentes à etapa de redução da quinolina são mostrados na Figura 18 em sistema DMF/TBABF₄ 0,1 M para o intervalo de 10 a 500 mV s^{-1} . Verifica-se, também para a quinolina, uma relação linear entre a corrente de pico (i_p) e a raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$) no modo de redução. Este comportamento sugere um controle difusional do processo eletrodico, de acordo a equação de Randles e Sevcik [74]. Através da análise da Figura 19 pode-se observar que a dependência da função corrente com a velocidade de varredura, para a etapa de redução da quinolina, varia inicialmente e depois se mantém em um patamar de valores, indicando a presença de uma transferência eletrônica reversível com possíveis complicações químicas.

Os parâmetros voltamétricos obtidos para o estudo da variação da velocidade de varredura de potencial correspondente à etapa de redução da quinolina são apresentados na Tabela 4. A verificação desta Tabela evidencia também um deslocamento de aproximadamente 50 mV no potencial de pico para um aumento de dez vezes na velocidade de varredura de potencial. Desse modo, a análise do efeito da velocidade de varredura sobre o potencial de pico limita-se à observação da tendência catódica deste em função do aumento da velocidade de varredura, o qual é um indicativo de uma reação com transferência eletrônica irreversível. No entanto, pode-se observar que para valores de velocidade acima de 200 até 500 mV s^{-1} o valor do potencial de pico obtido independe do aumento da velocidade de varredura, sugerindo assim, um sistema com transferência eletrônica reversível.

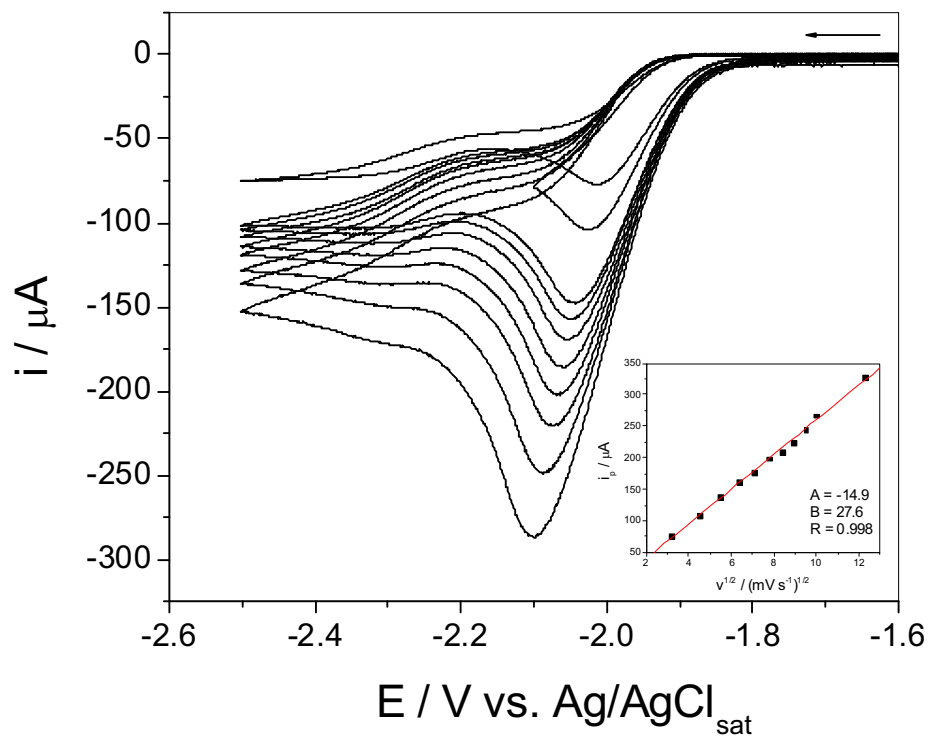


Fig. 18 – Voltamogramas cíclicos obtidos para solução 3 mM de quinolina em DMF/TBABF₄ 0,1 M sobre eletrodo de carbono vítreo em diferentes velocidades de varredura.

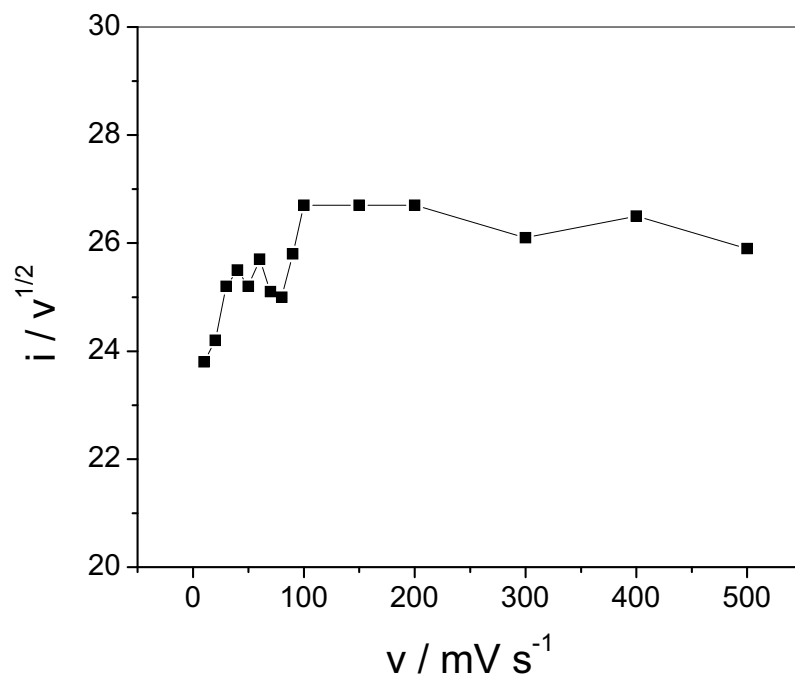


Fig. 19 – Variação da função corrente para a etapa de redução da quinolina em DMF / TBABF₄ 0,1 M.

Adicionalmente, estudos empregando a voltametria de onda quadrada sugeriram que a etapa de redução deste composto é reversível, uma vez que, tanto a etapa direta quando reversa na amostragem de corrente apresentaram suas contribuições.

Tabela 4 – Parâmetros eletroquímicos referentes à etapa de redução da quinolina em DMF / TBABF₄ 0,1 M.

ν	$-E_p / V$	$-i_p / \mu A$	$ E_p - E_{p/2} / V$	$i_p/\nu^{1/2} / \mu A mV^{-1/2} s^{1/2}$
10	2,02	75,2	0,080	23,8
20	2,03	108	0,083	24,2
30	2,03	138	0,087	25,2
40	2,04	161	0,092	25,5
50	2,05	178	0,094	25,2
60	2,05	199	0,094	25,7
70	2,06	210	0,097	25,1
80	2,06	224	0,097	25,0
90	2,07	245	0,102	25,8
100	2,07	267	0,108	26,7
150	2,09	327	0,115	26,7
200	2,10	378	0,118	26,7
300	2,11	452	0,120	26,1
400	2,11	530	0,123	26,5
500	2,10	579	0,125	25,9

Influência das varreduras sucessivas de potencial

Os voltamogramas cíclicos obtidos para a quinolina, com varreduras sucessivas de potencial, são apresentados nas curvas da Figura 20 a uma velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .

Uma análise desta Figura mostra que nas varreduras sucessivas (2º ciclo) a intensidade de corrente permanece inalterada em relação à primeira varredura inicial. Dessa forma, cerca de 100 % do perfil de concentração é restabelecido após

a primeira e a subsequente varredura. Com isso, sugere-se a hipótese de que o produto formado não sofre nenhuma reação acompanhada de complicação cinética e química durante o processo eletródico, ou seja, não há formação de intermediários reativos que possam justificar uma diferença na intensidade de corrente do 1º e do 2º ciclo, e que, o perfil de concentração do material de partida é restabelecido ciclo após ciclo.

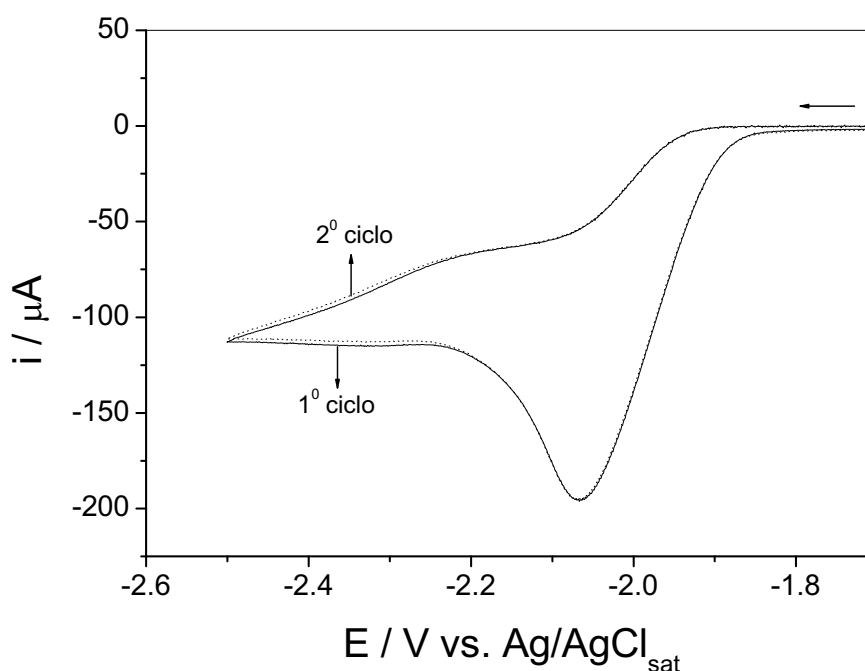


Fig. 20 – Voltamogramas cíclicos sucessivos para a redução da quinolina 3 mM em DMF / TBABF₄ 0,1 M sobre eletrodo de carbono vítreo ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

Cronoamperometria da quinolina no modo de redução

Verificou-se que o comportamento de $i \times t^{1/2}$ em diferentes tempos ($E = -2,30 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{\text{sat}}$) apresentou para a quinolina uma relação de valores constantes, em tempos acima de 0,5 s, conforme mostra a Figura 21. Segundo os cálculos realizados de acordo com a equação (V) apresentada anteriormente, foi possível encontrar um valor próximo de $2,02 \pm 0,1$ elétrons para a redução da quinolina em meio de DMF / TBABF₄ 0,1 M em eletrodo de carbono vítreo [77].

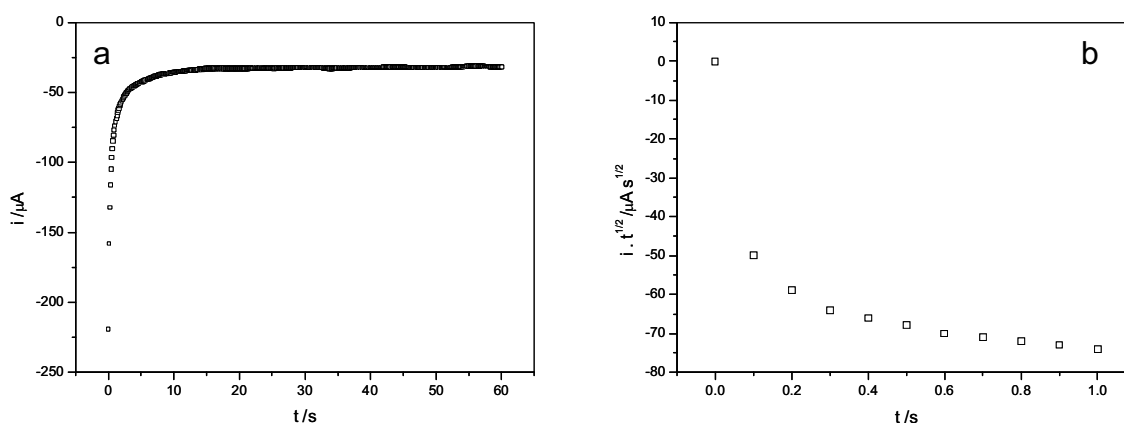


Fig. 21 – Cronoamperograma referente à redução de 3 mM de quinolina em DMF / TBABF₄ 0,1 M em eletrodo de carbono vítreo em função da (a) corrente catódica e (b) comportamento de $i \times t^{1/2}$ em função do tempo.

Propositura para o mecanismo de redução da quinolina

A análise dos parâmetros eletroquímicos obtidos experimentalmente, tais como, deslocamento catódico do potencial de pico, variação da função corrente, a influência das varreduras sucessivas de potencial e o número de elétrons obtido por cronamperometria, sugerem que o processo de transferência eletrônica não seja tão simples (com possíveis complicações químicas dependendo do meio reacional), envolvendo, a princípio, uma reação com transferência de carga reversível.

O comportamento polarográfico, em meio aprótico, para redução da quinolina proposto por Fujinaga et al. [63], em eletrodo de mercúrio vs. SCE da Figura 22, sugere que o mecanismo de redução da quinolina envolve, inicialmente, a transferência de um elétron para gerar o radical ânion (A). Este composto pode sofrer ainda uma segunda transferência eletrônica, gerando o diânion, que é estabilizado por próton, resultando na formação da dihidroquinolina correspondente (B) em uma única onda catódica. No entanto, se o meio reacional contiver vestígios de água ou contaminantes próticos, o ânion radical poderá ser protonado e produzir um radical neutro facilmente reduzível, o qual se reduz por mais uma transferência eletrônica, levando à formação da mesma dihidroquinolina.

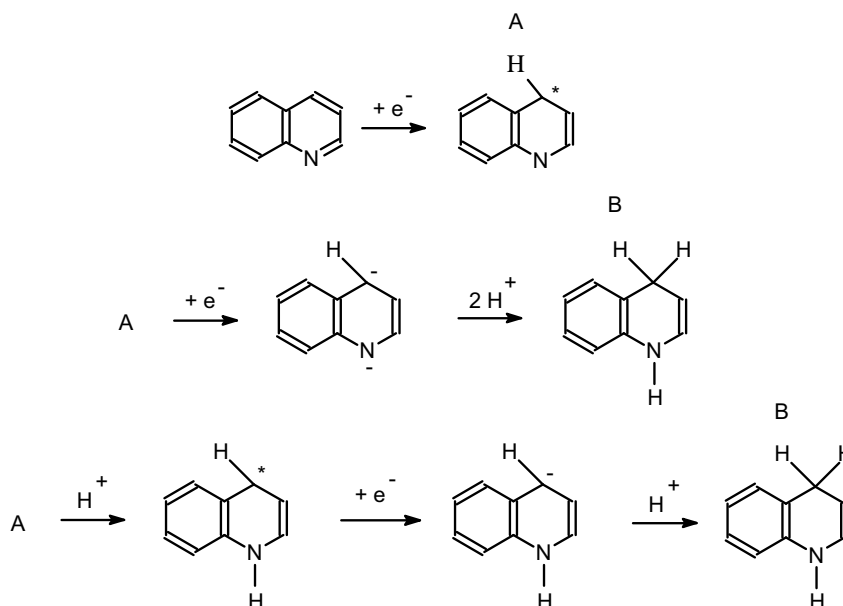


Fig. 22 – Mecanismo proposto para a redução da quinolina em eletrodo de carbono vítreo vs. $Ag/AgCl_{sat}$ em DMF/ $TBABF_4$ 0,1 M.

4.1.3 Comportamento voltamétrico da piridina no modo de oxidação

Similarmente ao que foi exposto anteriormente, a oxidação eletroquímica da piridina, em meio não aquoso, foi investigada em eletrodo de carbono vítreo visando caracterizar o comportamento eletroquímico referente à oxidação deste composto.

No entanto, somente para o sistema contendo uma mistura de ACN / $TBABF_4$ 0,1 M foi possível observar uma onda anódica irreversível e bem definida no intervalo de potenciais de 0 a +2,2 V vs. $Ag/AgCl_{sat}$. Neste intervalo, verificou-se a presença do pico anódico referente à oxidação do composto ($E_p = +2,07$ V vs. $Ag/AgCl_{sat}$) e ausência do pico catódico na varredura reversa de potencial, utilizando a velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} , conforme mostra a Figura 23. Este resultado mostra que o organonitrogenado é oxidado em uma única etapa, sugerindo transferência de carga irreversível ou processo eletródico com transferência de carga reversível com complicações de reações químicas acopladas. Adicionalmente, pode-se verificar que a intensidade de corrente associada ao processo de oxidação deste composto não foi tão intensa e que o pico referente à oxidação não foi tão resolvido. Diante destas evidências experimentais, procedeu-se um estudo eletroquímico mais detalhado com intuito de obter informações sobre este sistema.

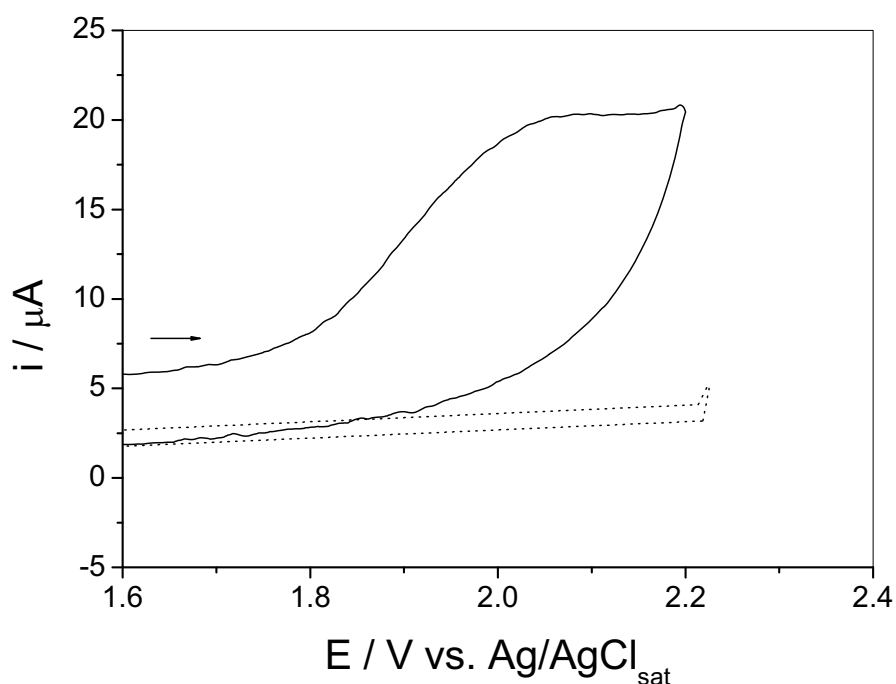


Fig. 23 – Voltamograma cíclico registrado em ACN / TBABF₄ 0,1 M na (.....) ausência e (—) presença de 3 mM de piridina sobre eletrodo de carbono vítreo ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

Influência da velocidade de varredura de potencial

Verifica-se para a piridina uma relação linear entre a corrente de pico (i_p) e a raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$) conforme mostra a ilustração da Figura 24, para o intervalo de 10 até 500 mV s^{-1} . Este comportamento sugere um controle difusional do processo eletrodico, de acordo com a equação de Randles e Sevcik [74].

Ademais, através da análise da Figura 25, verifica-se que a dependência da função corrente com a velocidade de varredura, para a etapa de oxidação da piridina, varia para todo o intervalo estudado, indicando a presença de uma transferência de carga reversível com complicações cinéticas e químicas. No entanto, a Tabela 5 mostra também um deslocamento de potencial de aproximadamente 180 mV no potencial de pico para um aumento de dez vezes na velocidade de varredura. Desse modo, a análise do efeito da velocidade de varredura sobre o potencial de pico limita-se à observação da tendência anódica

deste em função do aumento da velocidade de varredura, o qual é um indicativo de uma reação de transferência eletrônica irreversível.

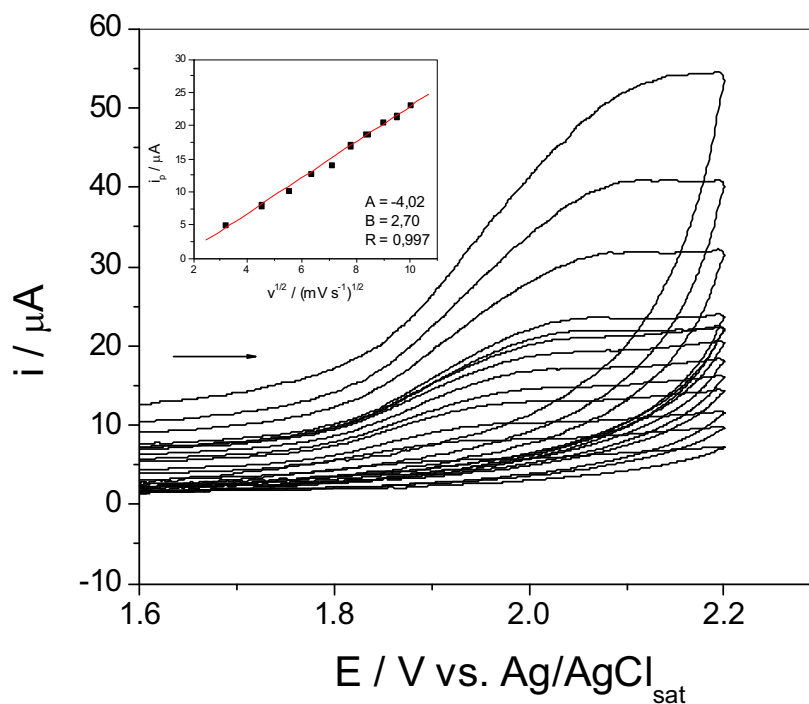


Fig. 24 – Voltamogramas cíclicos obtidos para 3 mM de piridina em ACN/TBABF₄ 0,1 M sobre eletrodo de carbono vítreo em diferentes velocidades de varredura.

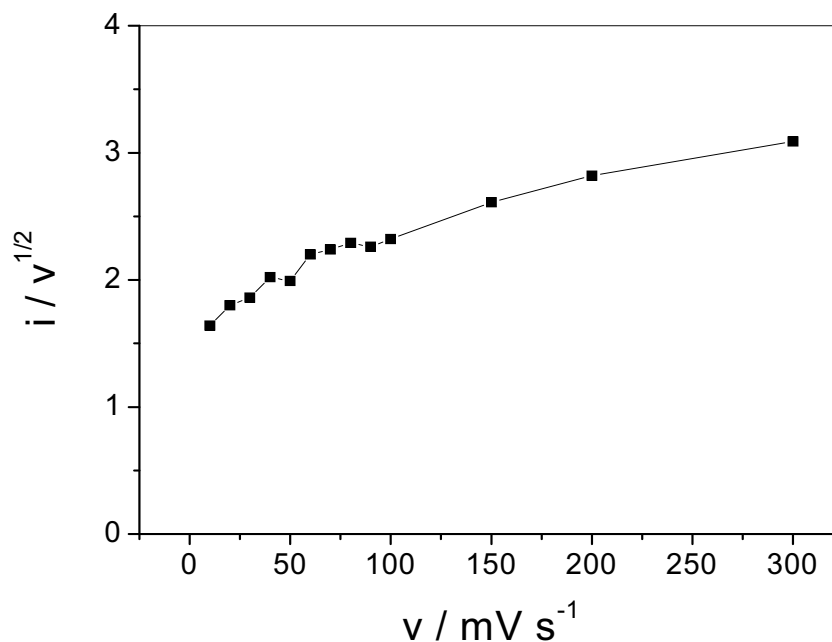


Fig. 25 – Variação da função corrente para a etapa de oxidação da piridina 3 mM em ACN/TBABF₄ 0,1 M.

Tabela 5 – Parâmetros eletroquímicos referentes à etapa de oxidação da piridina em ACN / TBABF₄ 0,1 M.

v	E_p / V	$i_p / \mu A$	$ E_p - E_{p/2} / V$	$i_p/v^{1/2} / \mu A mV^{-1/2} s^{1/2}$
20	1,95	8,07	0,297	1,80
30	1,99	10,2	0,255	1,86
40	2,00	12,8	0,242	2,02
50	2,01	14,1	0,225	1,99
60	2,05	17,1	0,250	2,20
70	2,03	18,8	0,223	2,24
80	2,05	20,5	0,223	2,29
90	2,06	21,5	0,227	2,26
100	2,07	23,2	0,227	2,32
150	2,12	32,0	0,256	2,61
200	2,11	39,9	0,226	2,82
300	2,13	53,6	0,229	3,09
400	2,15	63,8	0,234	3,19
500	2,17	71,3	0,278	3,19

Influência das varreduras sucessivas de potencial

Os voltamogramas cíclicos obtidos para a piridina, com varreduras sucessivas de potencial correspondentes ao pico anódico, são apresentados nas curvas da Figura 26, a uma velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹. Uma análise desta Figura permite observar que nas varreduras sucessivas, a intensidade de corrente referente ao primeiro pico de oxidação da piridina diminui (sucessivamente) a cada ciclo. Este comportamento pode ser indicativo de que a etapa de transferência eletrônica esta sendo inibida devido à adsorção de algum produto formado (filme) ou que na escala de tempo do experimento existe alguma provável reação química entre o produto formado e o material inicial.

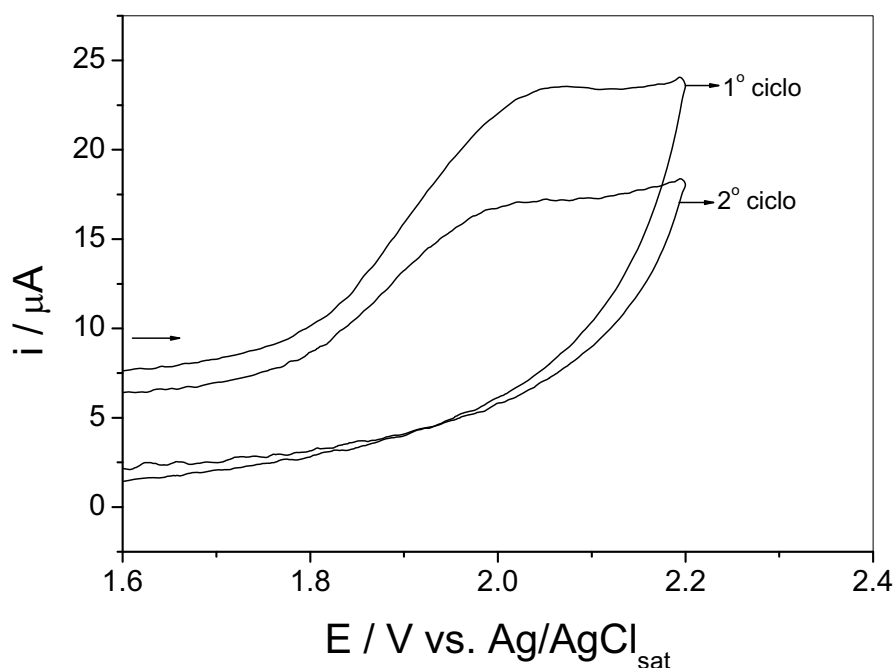


Fig. 26 – Voltamogramas cíclicos sucessivos para a oxidação da piridina 3 mM em ACN / TBABF₄ 0,1 M sobre eletrodo de carbono vítreo com velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹.

☑ Cronoamperometria da piridina no modo de oxidação

Verificou-se que o comportamento de $i \times t^{1/2}$ em diferentes tempos ($E = +2,20 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{\text{sat}}$) apresentou para a piridina uma relação de valores constantes, em tempos acima de 0,5 s, conforme mostra a Figura 27. Segundo os cálculos realizados de acordo com a equação (V) apresentada anteriormente, foi possível encontrar um valor próximo de $1,71 \pm 0,11$ elétrons para a oxidação da piridina em meio de ACN/TBABF₄ 0,1 M em eletrodo de carbono vítreo [77].

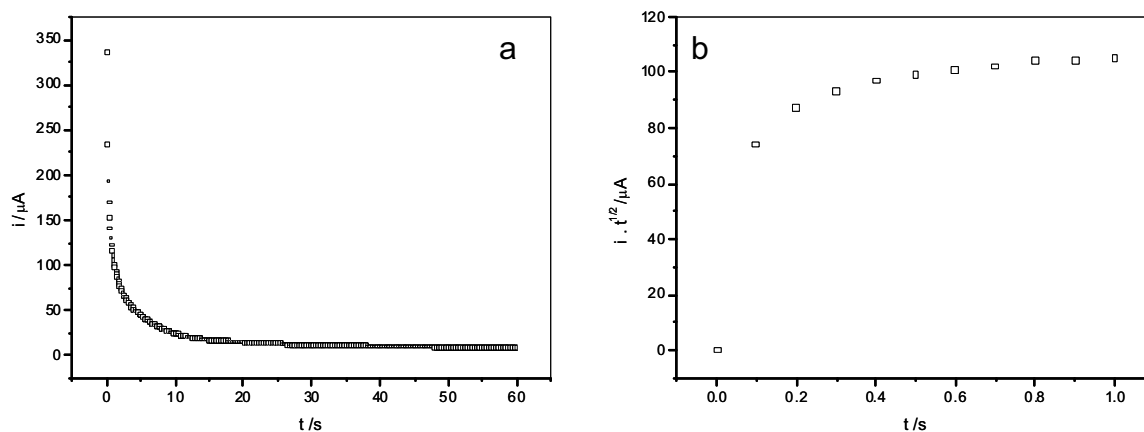


Fig. 27 – Cronoamperograma referente a oxidação de 3 mM de piridina em ACN / TBABF₄ 0,1 M em eletrodo de carbono vítreo em função da (a) corrente anódica e (b) comportamento de $i \times t^{1/2}$ em função do tempo.

Propositura para o mecanismo de oxidação da piridina

A análise dos parâmetros eletroquímicos obtidos experimentalmente, tais como, deslocamento anódico do potencial de pico, variação da função corrente, a influência das varreduras sucessivas de potencial e o número de elétrons por cronoamperometria, sugerem que o processo de transferência eletrônica seja simples e sem complicações químicas, envolvendo apenas uma etapa de transferência de carga irreversível.

O comportamento eletroquímico quanto à oxidação da piridina proposto por Turner e Elving [49], em diferentes meios apróticos, utilizando eletrodo de grafite pirolítico vs. Ag/Ag⁺ (conforme a Figura 28) foi investigado com o objetivo de utilizar a piridina como eletrólito de suporte para explicar os diferentes tipos e classes de processos redox de moléculas orgânicas. A proposta do mecanismo de oxidação da piridina segundo uma reação E_iC_i ocorre em uma única etapa, envolvendo a transferência eletrônica irreversível de um elétron. O processo consiste na formação de um radical ânion instável (A) que é estabilizado por dimerização com o material de partida. Isso faz sentido quando se analisa a influência das varreduras sucessivas de potencial para a oxidação da piridina em eletrodo de carbono vítreo, segundo a hipótese de que produto formado após a transferência eletrônica (A) consome o material inicial da camada difusional, causando assim uma diminuição sucessiva da

corrente de pico anódica para as seguintes varreduras de potencial. Além disso, o dímero formado também pode se adsorver na superfície do eletrodo de trabalho, causando sua possível passivação.

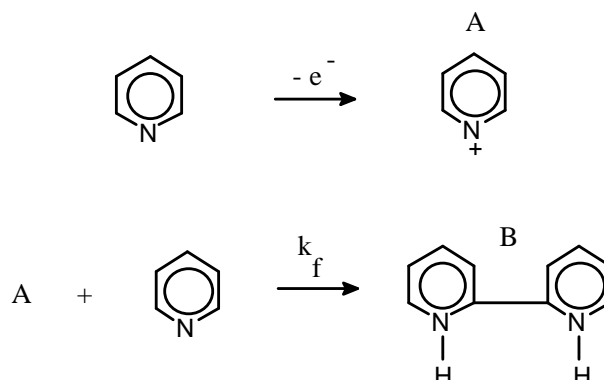


Fig. 28 – Mecanismo de oxidação proposto para a piridina em eletrodo de grafite pirolítico vs. Ag/Ag⁺ em ACN / TEAP 0,1 M.

4.1.4 Comportamento voltamétrico da piridina no modo de redução

A redução eletroquímica da piridina, em meio não aquoso, também foi investigada em eletrodo de carbono vítreo visando caracterizar o comportamento eletroquímico da redução deste composto nos três sistemas contendo o eletrólito de suporte propostos. Inicialmente o comportamento voltamétrico da piridina foi estudado no intervalo de potenciais de 0 a $-2,90$ V em DMF/TBABF₄ 0,1 M. Neste intervalo, verificou-se a presença de um pico catódico referente à redução do composto ($E_p = -2,61$ V vs. Ag/AgCl_{sat}) e ausência do pico anódico na varredura reversa de potencial, utilizando a velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹ (Figura 29). Este resultado mostra que o organonitrogenado é reduzido em uma etapa, sugerindo transferência de carga irreversível ou processo eletródico com transferência de carga reversível com complicações de reações químicas acopladas. Já para o sistema DMSO / TBABF₄ 0,1 mol L⁻¹ foi possível obter voltamogramas cíclicos no módulo de redução, no intervalo de potenciais de 0 a $-2,85$ V vs. Ag/AgCl_{sat}. Neste intervalo, foi possível verificar também a presença de um único pico catódico referente à redução do composto ($E_p = -2,73$ V vs. Ag/AgCl_{sat}) e ausência de pico na varredura reversa de potencial, utilizando a velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹ (Figura 30).

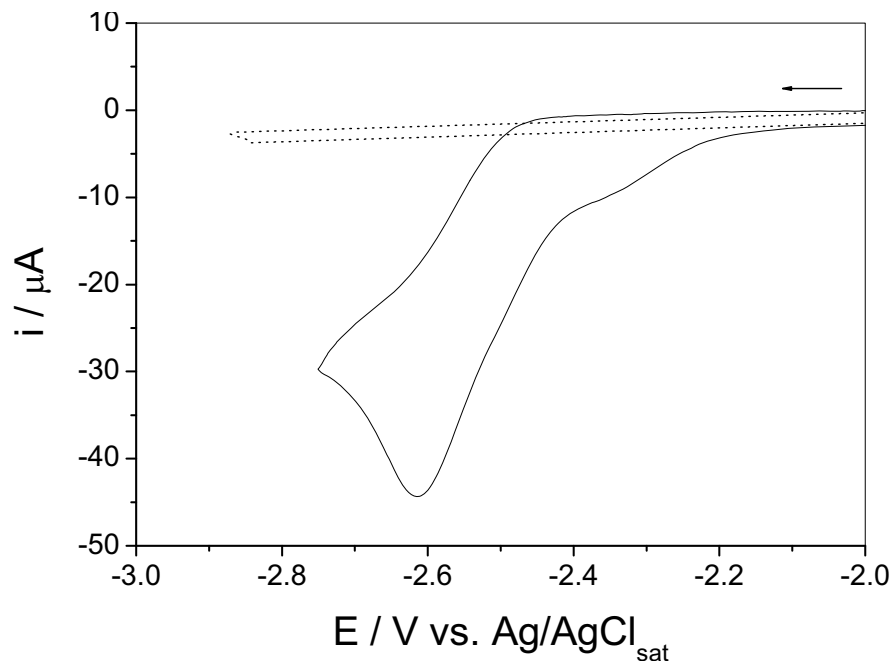


Fig. 29 – Voltamogramas cíclicos registrados em DMF / TBABF₄ 0,1 M na (.....) ausência e (—) presença de 3 mM de piridina sobre eletrodo de carbono vítreo ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

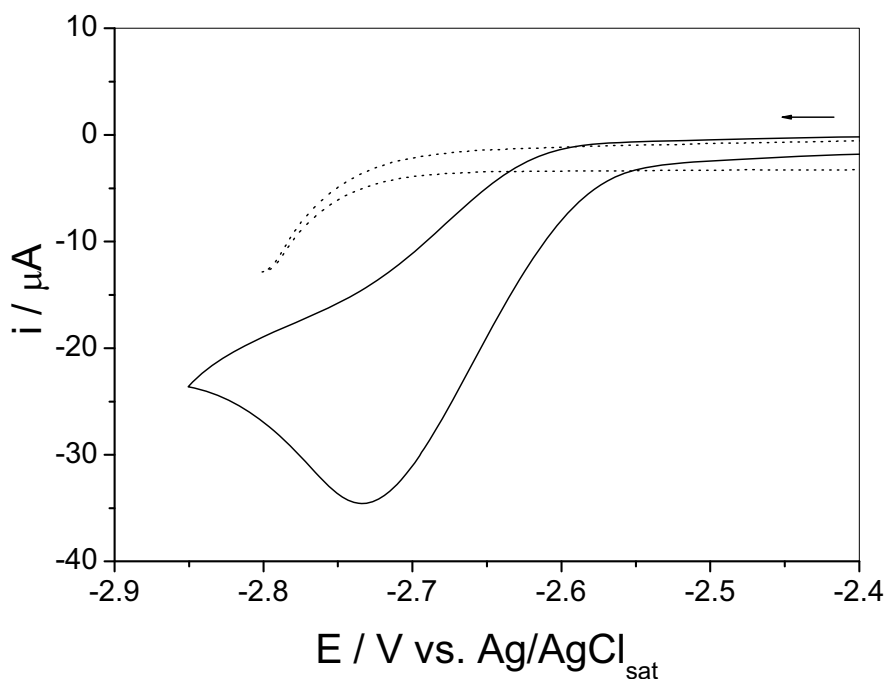


Fig. 30 – Voltamogramas cíclicos registrados em DMSO / TBABF₄ 0,1 M na (.....) ausência e (—) presença de 3 mM de piridina sobre eletrodo de carbono vítreo ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

De acordo com os voltamogramas cíclicos obtidos anteriormente, pode-se observar que a redução da piridina não é essencialmente influenciada pela composição da solução do eletrólito de suporte nos dois sistemas propostos. Para

efeito de comparação, os parâmetros voltamétricos obtidos para cada sistema são apresentados na Tabela 6. A análise desta Tabela mostra que para os dois sistemas empregados foi observado um único pico catódico bem definido. No entanto, a intensidade de corrente catódica observada durante a redução da piridina no sistema DMF / TBABF₄ apresentou maior intensidade e o potencial de pico deslocado para valores menos negativos de potencial. Dessa maneira, visando-se a otimização dos resultados no intuito de realizar a determinação deste composto, fez-se um estudo voltamétrico mais detalhado em DMF/TBABF₄ com o objetivo de estabelecer o comportamento eletroquímico da redução da piridina neste sistema.

Tabela 6 – Parâmetros voltamétricos obtidos em diferentes sistemas de eletrólito de suporte para a redução da piridina ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

Parâmetros	DMF/ TBABF ₄	DMSO/ TBABF ₄
$-E_p / \text{V}$	2,61	2,73
$-i_p / \mu\text{A}$	43,2	33,7
$ E_p - E_{p/2} / \text{V}$	0,103	0,092

Influência da velocidade de varredura de potencial

Os voltamogramas referentes à influência da velocidade de varredura de potencial correspondentes à etapa de redução da piridina são mostrados na Figura 31. Verifica-se também para a piridina uma relação linear entre a corrente de pico (i_p) e a raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$), para o intervalo de 10 até 500 mV s^{-1} , comportamento este que sugere um controle difusional do processo eletródico, de acordo a equação de Randles e Sevcik para um processo reversível [74]. Através do critério de diagnóstico função corrente da Figura 32, verifica-se que esta dependência, para a etapa de redução da piridina, varia em todo o intervalo estudado, indicando a presença de uma transferência eletrônica reversível com possíveis complicações de reações químicas acopladas.

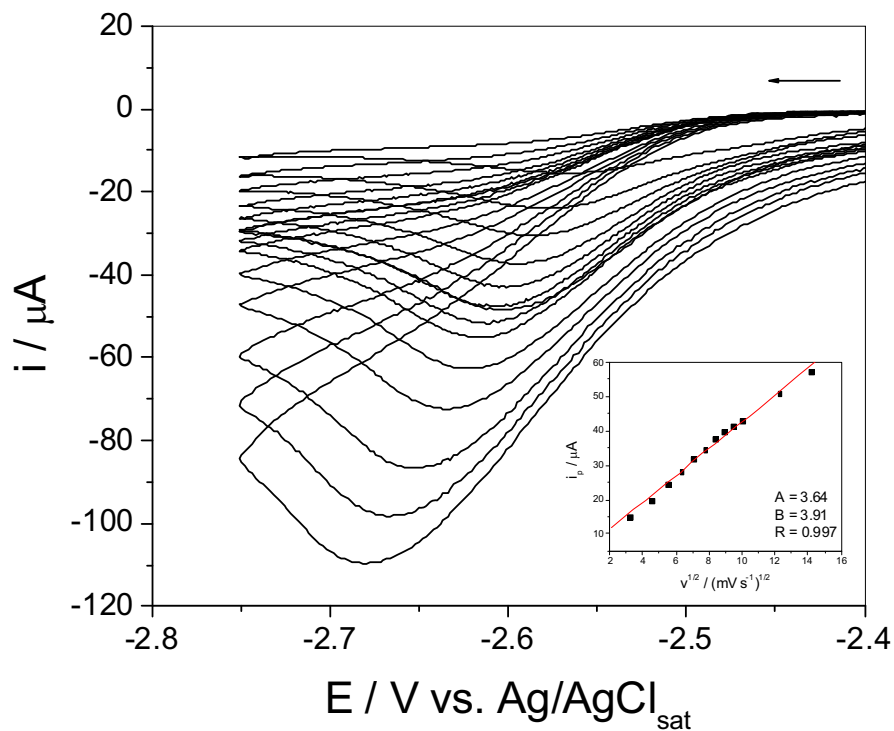


Fig. 31 – Voltamogramas cíclicos obtidos para 3 mM de piridina em DMF / TBABF₄ 0,1 M sobre eletrodo de carbono vítreo em diferentes velocidades de varredura.

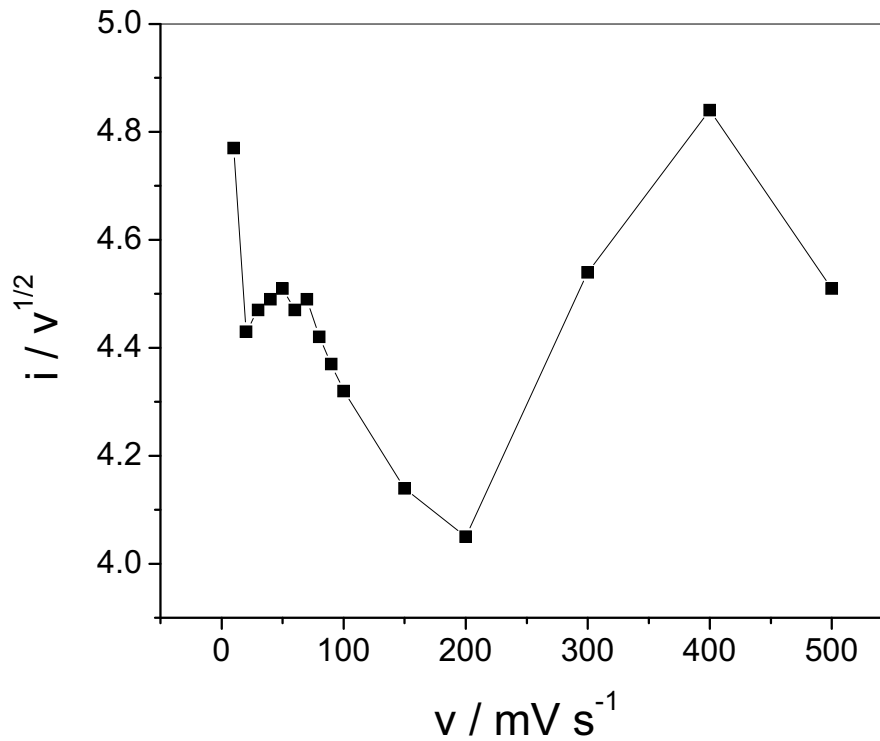


Fig. 32 – Variação da função corrente para a etapa de redução da piridina em DMF / TBABF₄ 0,1 M.

Os parâmetros voltamétricos obtidos para este estudo são apresentados na Tabela 7. Os valores presentes nesta Tabela evidenciaram também um deslocamento de aproximadamente 50 mV para um aumento de dez vezes na velocidade de varredura. Desse modo, a análise do efeito da velocidade de varredura sobre o potencial de pico limita-se à observação da tendência catódica deste em função do aumento da velocidade de varredura, o qual é um indicativo de uma reação com transferência eletrônica irreversível. No entanto, pode-se observar que para valores de velocidade acima de 200 mV s^{-1} o valor do potencial de pico obtido independe do aumento da velocidade de varredura, sugerindo assim, um sistema com transferência eletrônica reversível. Adicionalmente, estudos empregando a voltametria de onda quadrada sugeriram que a etapa de redução deste composto é reversível, uma vez que, tanto a etapa direta quanto a reversa na amostragem de corrente apresentaram suas contribuições.

Tabela 7 – Parâmetros eletroquímicos referentes à etapa de redução da piridina em DMF / TBABF₄ 0,1 M.

v	$-E_p / V$	$-i_p / \mu\text{A}$	$ E_p - E_{p/2} / V$	$i_p/v^{1/2} / \mu\text{A mV}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}$
10	2,57	15,1	0,117	4,77
20	2,58	19,8	0,102	4,43
30	2,59	24,5	0,097	4,47
40	2,60	28,4	0,094	4,49
50	2,60	31,9	0,091	4,51
60	2,61	34,7	0,094	4,47
70	2,61	37,6	0,096	4,49
80	2,62	39,6	0,096	4,42
90	2,62	41,5	0,095	4,37
100	2,62	43,2	0,103	4,32
150	2,62	50,8	0,109	4,14
200	2,64	57,3	0,113	4,05
300	2,65	78,7	0,115	4,54
400	2,67	96,8	0,126	4,84
500	2,66	101	0,132	4,51

☑ Influência das varreduras sucessivas de potencial

Os voltamogramas cíclicos obtidos para a piridina, com varreduras sucessivas de potencial, são apresentados nas curvas da Figura 33 a uma velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} . Uma análise desta Figura mostra que nas varreduras sucessivas, a intensidade de corrente diminui aproximadamente em 5 %, em relação à varredura inicial. Dessa forma, cerca de 95 % do perfil de concentração é restabelecido após a primeira e subseqüentes varreduras. Desse modo, sugere-se a hipótese de que o produto formado não sofre nenhuma complicação química durante o processo eletródico, ou seja, não há formação de intermediários reativos, sendo que o perfil de concentração do material de partida é restabelecido ciclo após ciclo.

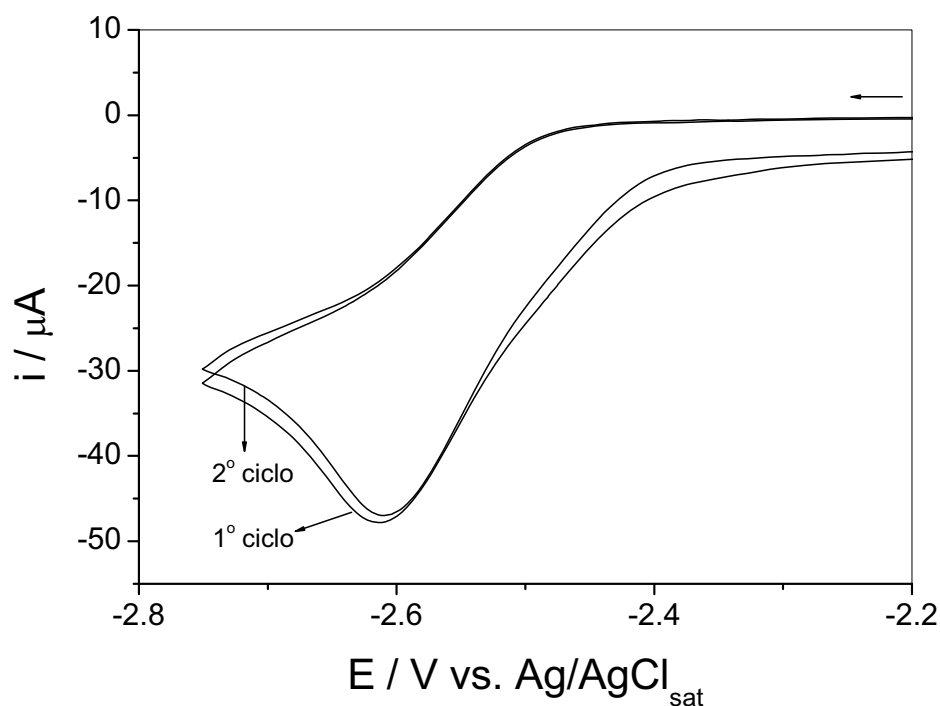


Fig. 33 – Voltamogramas cíclicos sucessivos para a redução da piridina 1 mM em DMF / TBABF₄ 0,1 M sobre eletrodo de carbono vítreo ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

☑ Cronoamperometria da piridina no modo de redução

Verificou-se que o comportamento de $i \times t^{1/2}$ em diferentes tempos ($E = -2,80 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{\text{sat}}$) apresentou para a piridina uma relação de valores constantes, em tempos acima de 0,5 s, conforme mostra a Figura 34. Segundo os cálculos

realizados de acordo com a equação (V) apresentada anteriormente, foi possível encontrar um valor próximo de $1,10 \pm 0,3$ elétrons para a oxidação da piridina em meio de DMF/TBABF₄ 0,1 M em eletrodo de carbono vítreo [77].

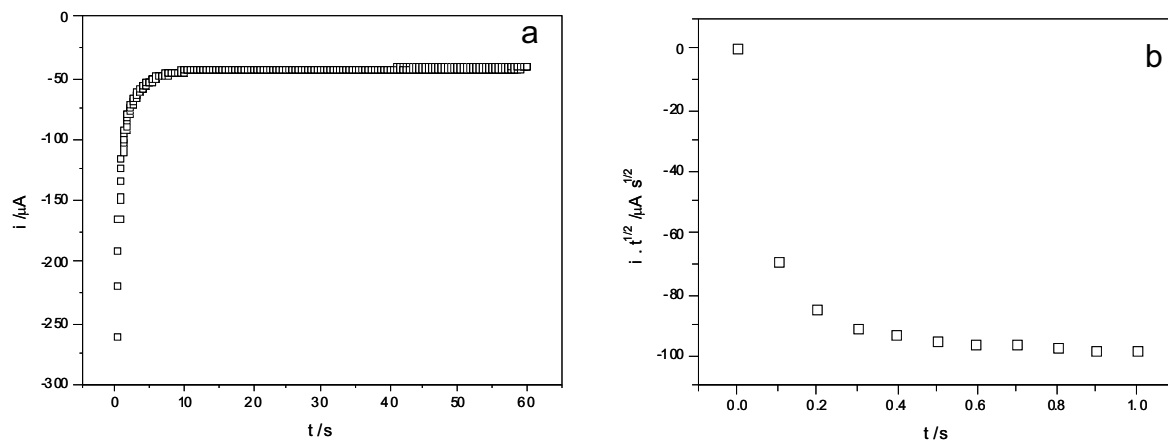


Fig. 34 – Cronoamperograma referente à redução de 3 mM de piridina em DMF / TBABF₄ 0,1 M em eletrodo de carbono vítreo em função da (a) corrente catódica e (b) comportamento de $i \times t^{1/2}$ em função do tempo.

Propositura para o mecanismo de redução da piridina

A análise dos parâmetros eletroquímicos obtidos experimentalmente, tais como, deslocamento catódico do potencial de pico, variação da função corrente, a influência das varreduras sucessivas de potencial e o número de elétrons estimado por cronamperometria, sugerem que o processo de transferência eletrônica seja complexo e com possíveis complicações químicas, envolvendo uma transferência de carga reversível seguida por uma reação química acoplada. O comportamento polarográfico para redução do íon piridinium em piridina, proposto por Spritzer, Costa e Elving [53], em eletrodo de mercúrio vs. Ag/Ag⁺ (Figura 35) foi investigado com o objetivo de determinar ácidos conjugados de Lewis e Bronsted. A proposta do mecanismo de redução da piridina segundo uma reação C_iE_r, em meio levemente prótico, começa com a formação do material de partida que é o próprio íon piridinium. O mecanismo envolve também uma etapa com transferência eletrônica reversível de um elétron. Dois tipos de produtos podem ser formados: o próprio

material de partida envolvendo evolução de gás hidrogênio, ou a formação de dímeros (B ou C), dependendo das condições ou das impurezas presentes no meio reacional.

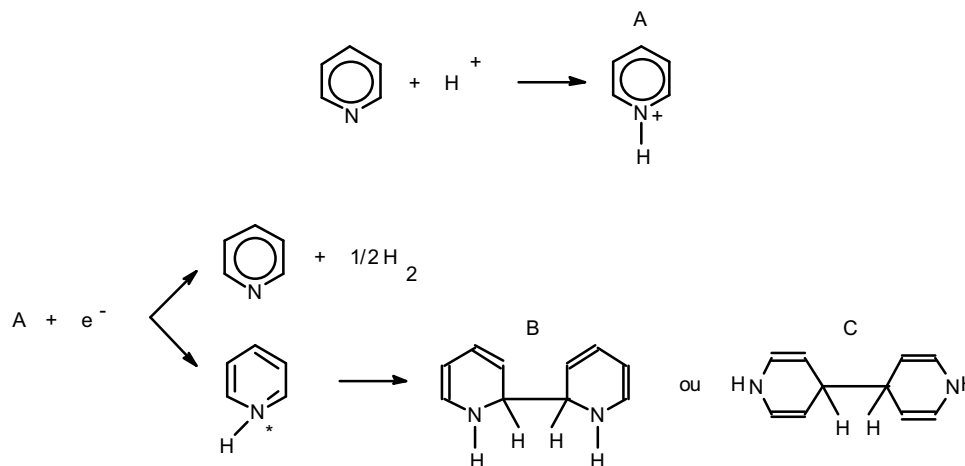


Fig. 35 – Mecanismo de redução proposto para a piridina em eletrodo de mercúrio vs. Ag/Ag^+ em ACN / TEAP 0,1 M.

4.1.5 Otimização dos parâmetros voltamétricos para a análise simultânea dos compostos nitrogenados básicos

Diferentemente do enfoque que foi proposto para os tópicos anteriormente abordados (estudo eletroquímico de soluções dos compostos nitrogenados básicos visando à proposição de um mecanismo para sua oxidação e redução), a otimização dos parâmetros voltamétricos para a análise simultânea dos compostos nitrogenados básicos consistiu na realização de experimentos utilizando as técnicas eletroanalíticas, na modalidade de pulso diferencial (DPV) e onda quadrada (SWV), na presença de soluções de quinolina e piridina em meio de DMF / $TBABF_4$ 0,1 M em eletrodo de carbono vítreo.

4.1.5.1 Voltametria de pulso diferencial

Visando estabelecer uma metodologia analítica para a determinação destes compostos em gasolina e diesel, os parâmetros instrumentais otimizados para esta

técnica foram a velocidade de varredura de potencial (v), a influência da magnitude de pulso (E_{pulso}) e do tempo de pulso (t_p) no modo de redução na determinação desses compostos. Verificou-se certa limitação na aplicação desta técnica para os compostos nitrogenados no modo de oxidação e, dessa maneira, uma avaliação quanto à otimização dos parâmetros voltamétricos não foi possível.

Os voltamogramas obtidos para a otimização da velocidade de varredura de potencial (v) utilizando-se soluções de quinolina e piridina ($1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) são apresentados na Figura 36. Inicialmente, podemos verificar que tanto para a quinolina (pico I) quanto para a piridina (pico II) observou-se um pico catódico em potenciais bastante diferentes e, que dessa forma, há viabilidade analítica na determinação desta classe de substâncias em amostras comerciais de derivados do petróleo. Os potenciais de pico obtidos para a quinolina e piridina foram de $-1,98$ e $-2,52 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{\text{sat}}$, respectivamente. O gráfico que apresenta os valores de intensidade de corrente de pico em função da velocidade de varredura de potencial pode ser visualizado na ilustração da Figura 37. Verifica-se que com o aumento da velocidade de varredura há um ligeiro decréscimo em relação à intensidade da corrente de pico catódica para o primeiro intervalo avaliado (2 a 4 mV s^{-1}) e, que posteriormente, com o aumento da velocidade a intensidade da corrente catódica se mantém constante. Dessa forma, optou-se pelo valor de 5 mV s^{-1} para as determinações posteriores.

Após a etapa de otimização da velocidade de varredura foram obtidos voltamogramas em diferentes valores de magnitude do potencial de pulso, E_{pulso} (Figura 38). A dependência da intensidade de corrente de pico catódica com a variação da magnitude do potencial de pulso (E_{pulso}) é mostrada no gráfico da Figura 39. Pode-se observar que houve um aumento linear atribuída à corrente de pico para a quinolina (pico I) e a piridina (pico II) no intervalo estudado de 5 a 150 mV . Adicionalmente, de acordo com os voltamogramas obtidos, verificou-se também a largura a meia altura dos picos ($w_{1/2}$) com o objetivo de identificar a perda de resolução no sinal voltamétrico, bem como, variações na corrente de pico. Tanto para a quinolina quanto a piridina, valores constantes de $w_{1/2}$ foram obtidos, evidenciando que o aumento do E_{pulso} não causa nenhuma perturbação no sistema eletroquímico avaliado. Dessa maneira, o valor otimizado de E_{pulso} foi de 100 mV .

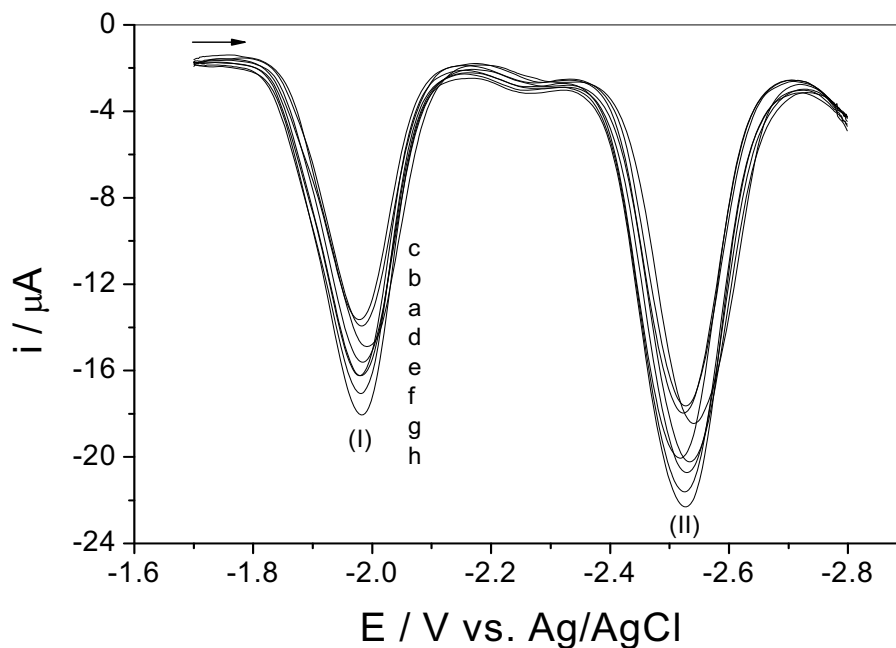


Fig. 36 – Influência da velocidade de varredura de potencial para a determinação de quinolina e piridina 1×10^{-5} M em solução de DMF/TBABF₄ 0,1 M utilizando-se a modalidade de pulso diferencial. $E_{\text{pulso}} = 100 \text{ mV s}^{-1}$ e $t_p = 2 \text{ ms}$ com v : (a) 2; (b) 3; (c) 4; (d) 5; (e) 10; (f) 15 e (g) 20 mV s^{-1} .

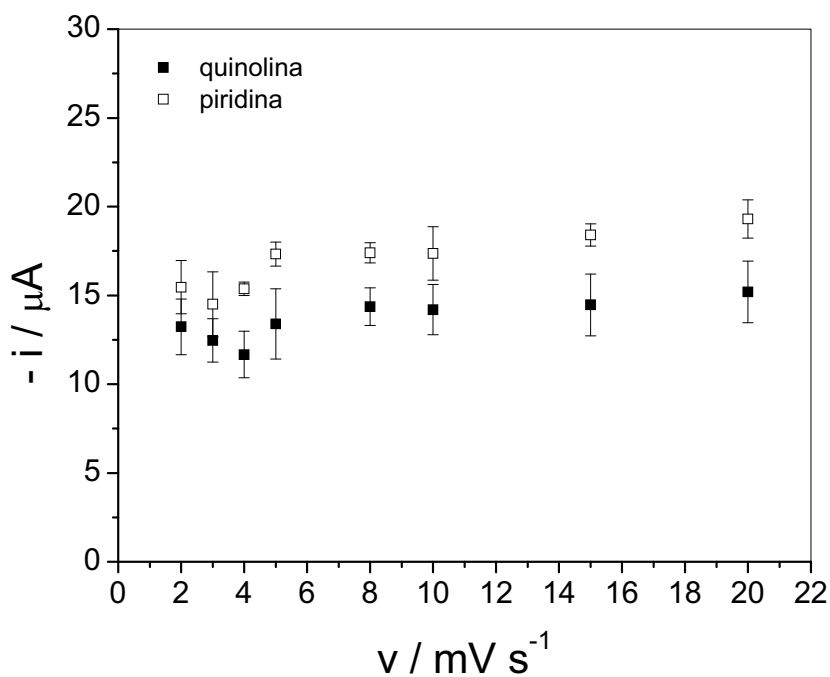


Fig. 37 – Dependência da velocidade de varredura de potencial em relação à corrente de pico catódica para quinolina e piridina.

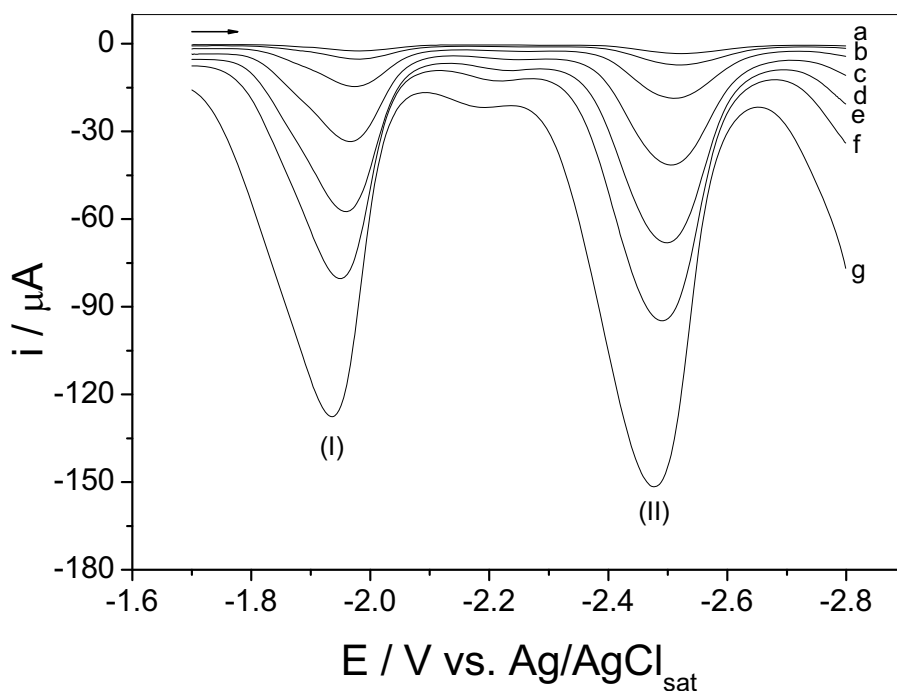


Fig. 38 – Influência da magnitude do potencial de pulso para a determinação de quinolina e piridina em solução de DMF / TBABF₄ 0,1 M utilizando-se a modalidade de pulso diferencial. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ e $t_p = 2 \text{ ms}$ com E_{pulso} : (a) 5; (b) 10; (c) 25; (d) 50; (e) 75; (f) 100 e (g) 150 mV.

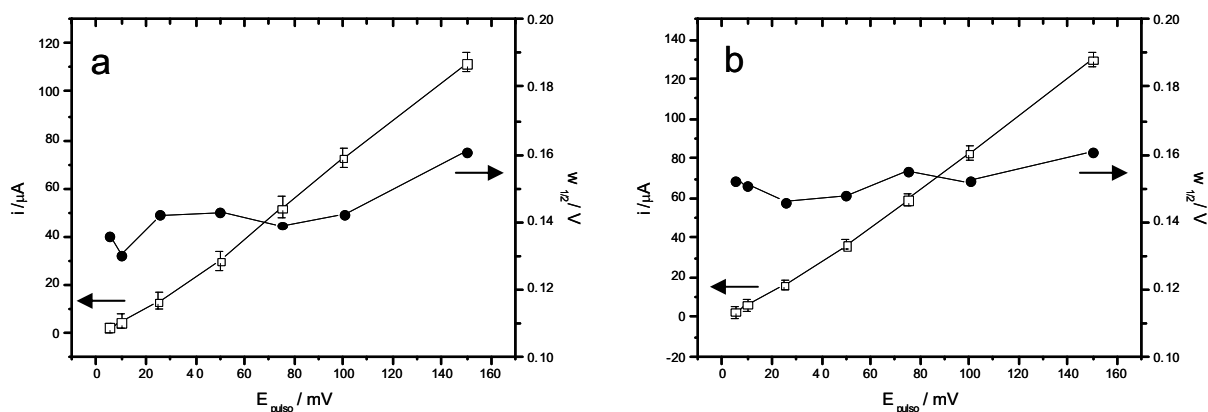


Fig. 39 – Dependência do parâmetro magnitude do potencial de pulso e da largura a meia altura dos picos catódicos para a análise de (a) quinolina e (b) piridina.

Embora a Figura 39 mostrada acima apresente uma variação no eixo de $w_{1/2}$ que possa ser entendida como uma perturbação no sistema, verifica-se que a escala utilizada é razoavelmente pequena se comparada com àquela que mostra a intensidade de corrente catódica (eixo oposto).

Avaliou-se também a influência do tempo de pulso nas medidas voltamétricas para a determinação de quinolina e piridina através da técnica de pulso diferencial, como pode ser observado no gráfico da Figura 40. A partir da análise dos dados obtidos experimentalmente (Figura 41) para a intensidade de corrente catódica vs. o tempo de pulso (t_p), pode-se verificar que com o aumento da velocidade de pulso houve uma diminuição da intensidade da corrente de pico catódica até um valor quase constante. No intervalo compreendido entre 2 a 7 milisegundos (ms) houve uma diminuição mais acentuada em relação aos intervalos posteriores, em uma faixa de 2 a 20 ms. Dessa forma, o t_p otimizado e escolhido para aplicação na determinação de quinolina e piridina foi de 2 ms.

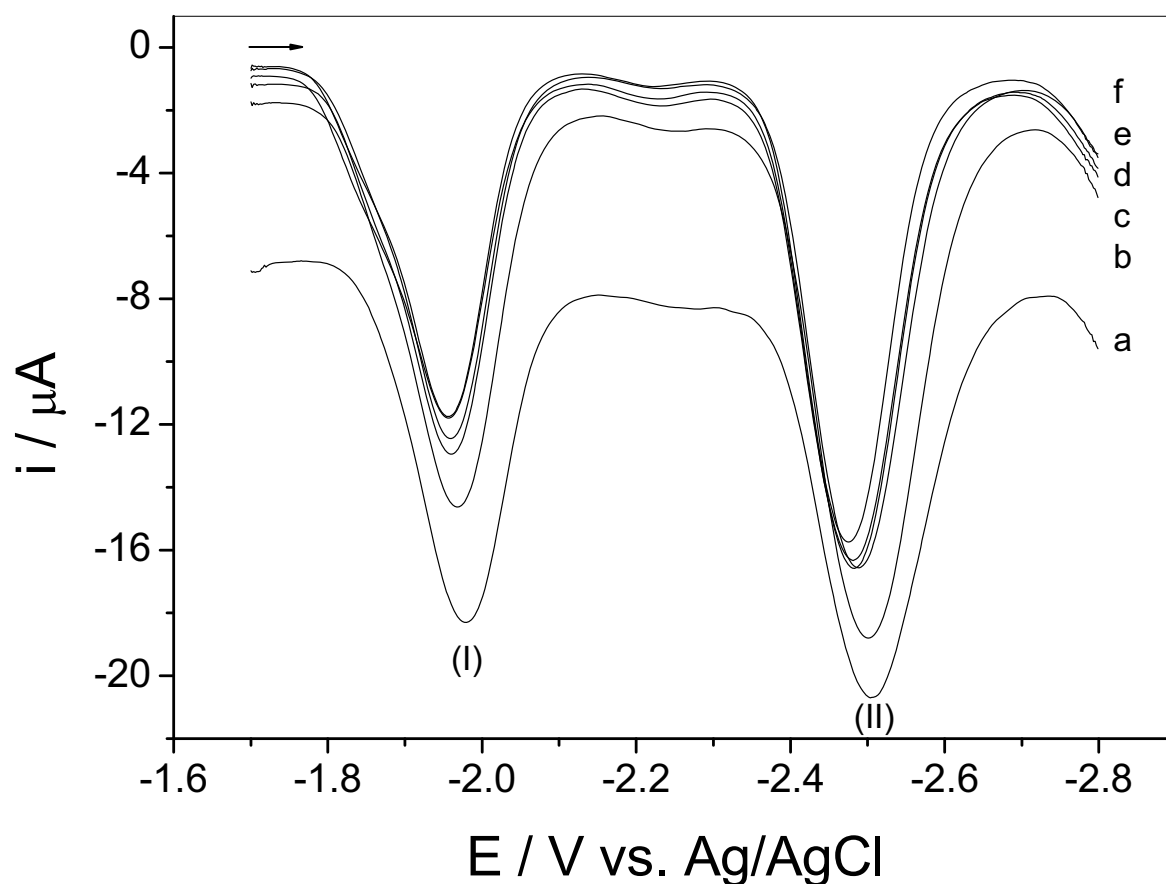


Fig. 40 – Influência do tempo de pulso para a determinação de quinolina e piridina em solução de DMF / TBABF₄ 0,1 M utilizando-se a modalidade de pulso diferencial. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ e $E_{\text{pulso}} = 100 \text{ mV}$ com t_p : (a) 2; (b) 5; (c) 7; (d) 10; (e) 15 e (f) 20 ms

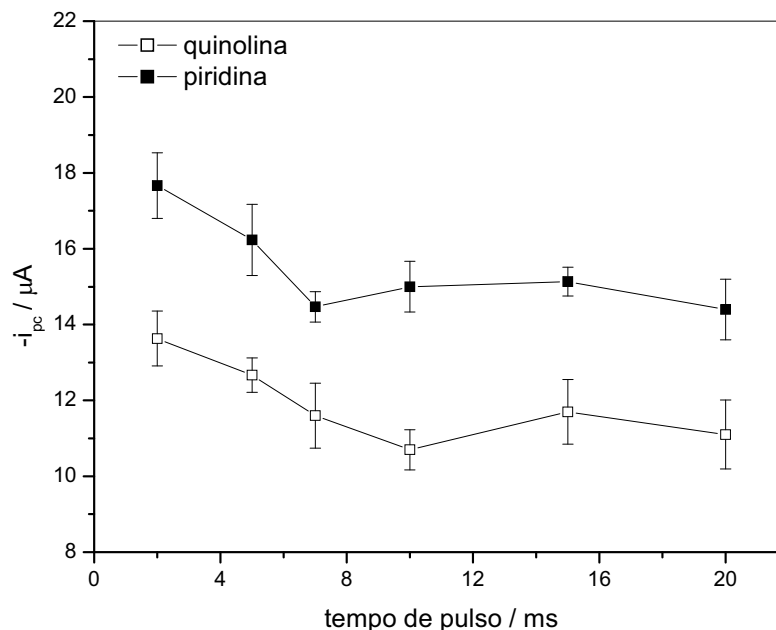


Fig. 41 – Dependência do tempo de pulso em relação à corrente de pico catódica para quinolina e piridina.

4.1.5.2 Voltametria de onda quadrada

A aplicação da técnica de voltametria de onda quadrada foi bastante útil e versátil na otimização dos parâmetros experimentais referentes à análise dos compostos nitrogenados básicos. Diferentemente da aplicação da técnica de pulso diferencial, que envolveu a otimização de vários parâmetros instrumentais, na voltametria de onda quadrada foi necessária a avaliação de apenas dois parâmetros, ou seja, a magnitude de pulso (E_{sw}) e a frequência de pulso (f). Um outro parâmetro instrumental importante empregado nesta técnica refere-se ao incremento de varredura (scan increment – SI), o qual, foi mantido constante com valor otimizado de 1 mV.

Os voltamogramas obtidos quanto à influência da magnitude de pulso, para a análise dos compostos nitrogenados básicos, foram registrados e estão apresentados na Figura 42. O comportamento voltamétrico das soluções de quinolina e piridina, através da análise dos voltamogramas registrados, evidenciam que houve uma boa separação entre os potenciais de pico de cada substância avaliada, sugerindo que métodos de análise quantitativos podem ser empregados na

identificação e quantificação destes compostos. Para quinolina, observou-se um E_p igual a $-1,96$ V e para a piridina $-2,45$ V vs. $Ag/AgCl_{sat}$, ou seja, uma diferença entre potenciais de redução (em módulo) de aproximadamente $0,49$ V. A análise dos voltamogramas também evidenciou que para um aumento na magnitude de pulso foi verificado um aumento na intensidade de corrente de pico catódica nos intervalos iniciais e, que depois, atingiu valores constantes. A relação entre as intensidades de corrente de pico e os valores de E_{sw} foi mostrada em um gráfico, de acordo com a Figura 43. Entretanto, a linearidade é observada até o valor de E_{sw} de 50 mV, sendo que após este valor a corrente de pico tende a um patamar. Portanto, a partir dessas informações, escolheu-se como 100 mV o valor otimizado de E_{sw} para as análises posteriores destes compostos.

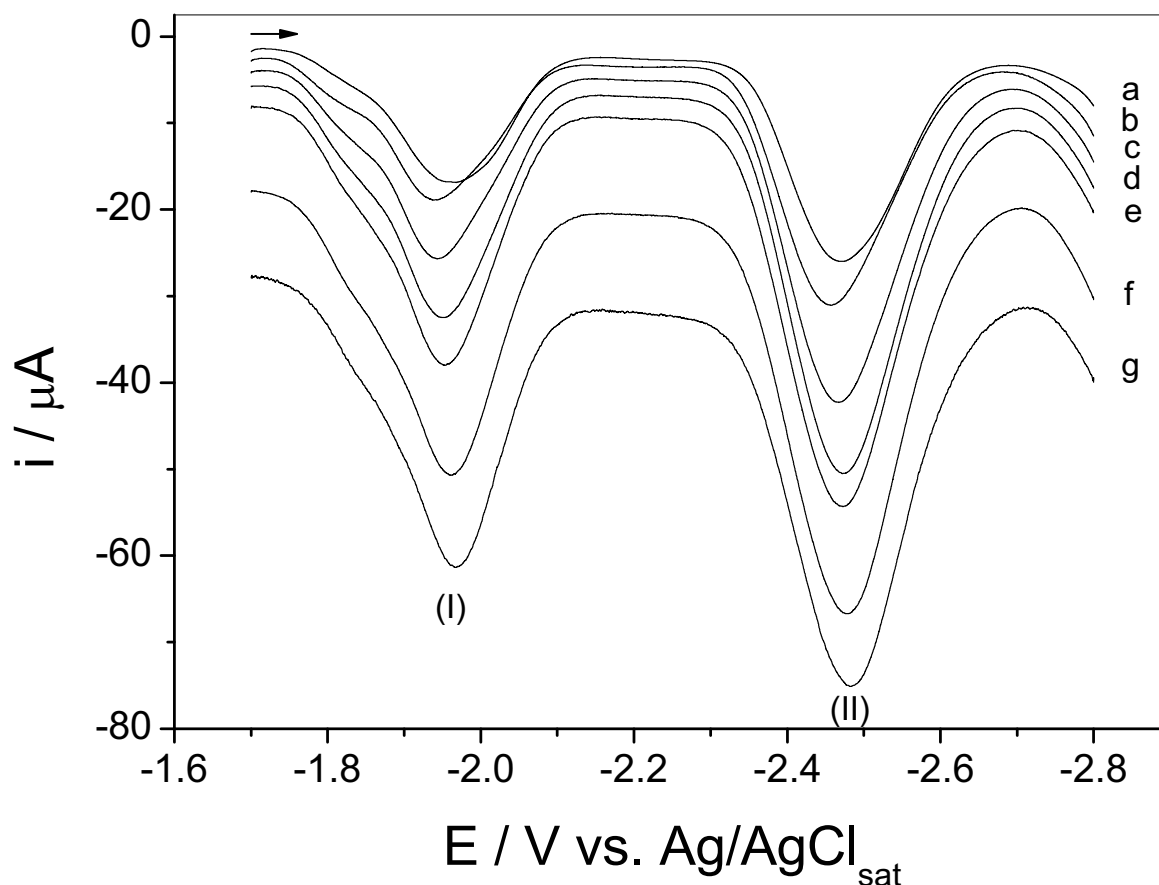


Fig. 42 – Influência da magnitude de pulso para a determinação de quinolina e piridina 1×10^{-5} M em solução de DMF / $TBABF_4$ $0,1$ M utilizando-se a modalidade de onda quadrada. $f = 80$ Hz e $SI = 0,00105$ V com E_{sw} : (a) 5; (b) 10; (c) 25; (d) 50; (e) 75; (f) 100 e (g) 150 mV.

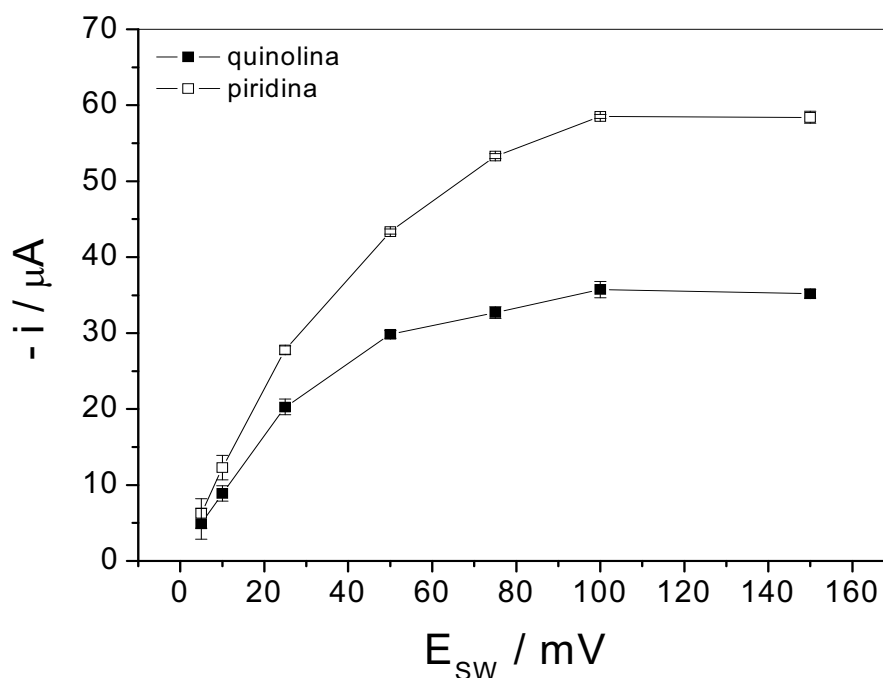


Fig. 43 – Dependência da magnitude de pulso em relação à corrente de pico catódica para a determinação de quinolina e piridina.

Após a etapa de otimização do parâmetro E_{sw} , foram traçados voltamogramas em diferentes valores de frequência de pulso, sendo que os mesmos são apresentados na Figura 44. Nesta Figura é possível observar que houve um aumento significativo da corrente capacitiva para o processo de redução destes compostos e que é proporcional a variação da frequência, constituindo-se este um fator negativo para as análises, visto que uma diminuição na diferença entre a corrente de pico (faradáica) e a corrente capacitiva, diminui a sensibilidade amperométrica da técnica eletroquímica nas posteriores análises quantitativas. No entanto, essa diminuição da sensibilidade amperométrica inerente à técnica não foi tão pronunciada a ponto de impedir que as medidas experimentais pudessem ser realizadas e, futuramente, empregadas na análise desses compostos. A relação entre as intensidades de corrente de pico para os compostos nitrogenados básicos com a frequência de pulso pode ser visualizada na representação da Figura 45, onde observa-se um máximo de corrente após a aplicação de 75 Hz de frequência. Nesse sentido, o valor otimizado ficou um pouco acima desse empregado no experimento, cujo valor é de 80 Hz para garantir o máximo na intensidade de corrente na redução eletroquímica desses compostos. Para valores de frequência de 200 Hz verifica-se uma distorção nos voltamogramas, bem como, um ligeiro deslocamento do potencial

de pico para valores menos negativos de potencial. Esta constatação limita, de certa maneira, a utilização de intervalos de frequência maiores dos que os propostos neste experimento pelo próprio comportamento anômalo das espécies em solução.

Quanto à resolução, os voltamogramas apresentados na Figura 44, mostraram que a largura a meia altura do pico ($w_{1/2}$) em função da frequência aplicada não variou de maneira significativa, indicando, assim, que estes compostos presentes em solução têm comportamento eletroquímico bem definido e uniforme, como pode ser observado na Figura 46.

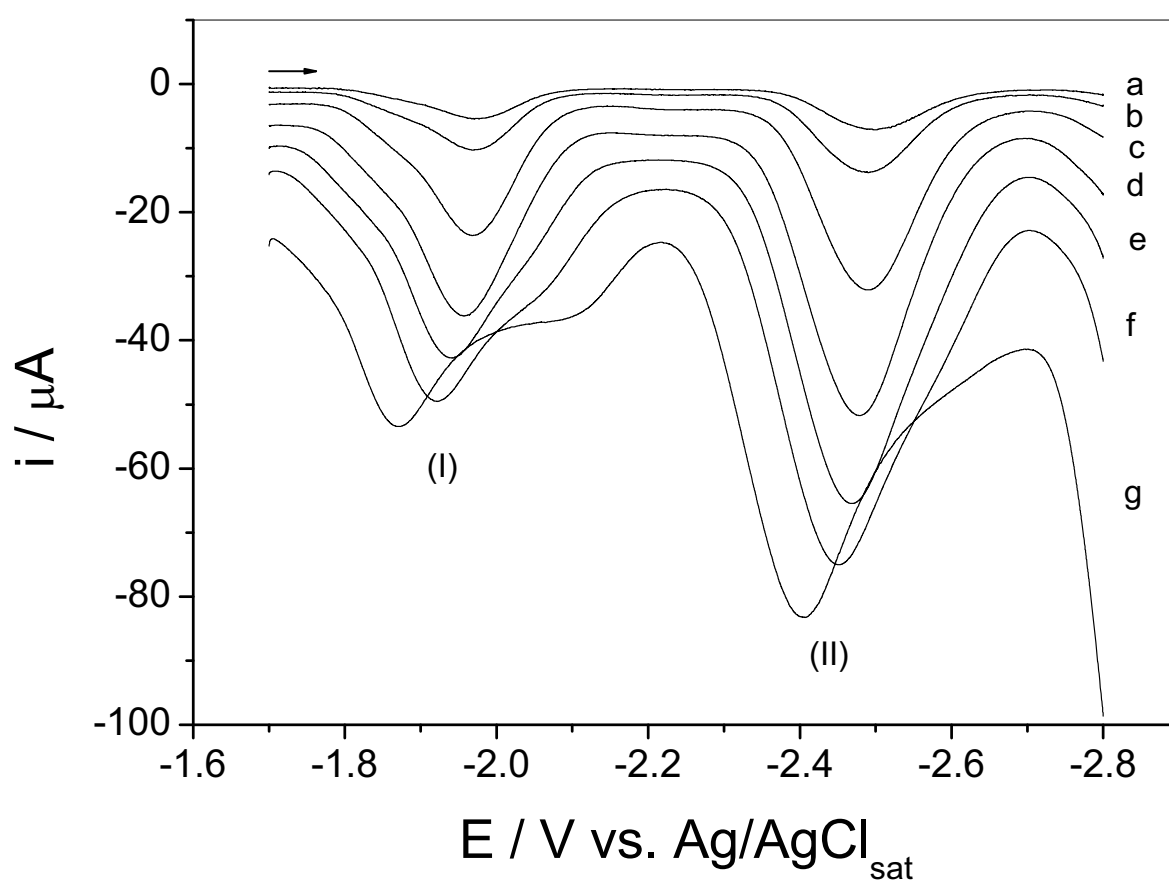


Fig. 44 – Influência da frequência de pulso para a análise de quinolina e piridina em solução de DMF / TBABF₄ 0,1 M utilizando-se a modalidade de onda quadrada. $E_{sw} = 100$ mV e $SI = 1$ mV com f : (a) 10, (b) 25, (c) 50, (d) 75, (e) 100, (f) 150 e (g) 200 Hz.

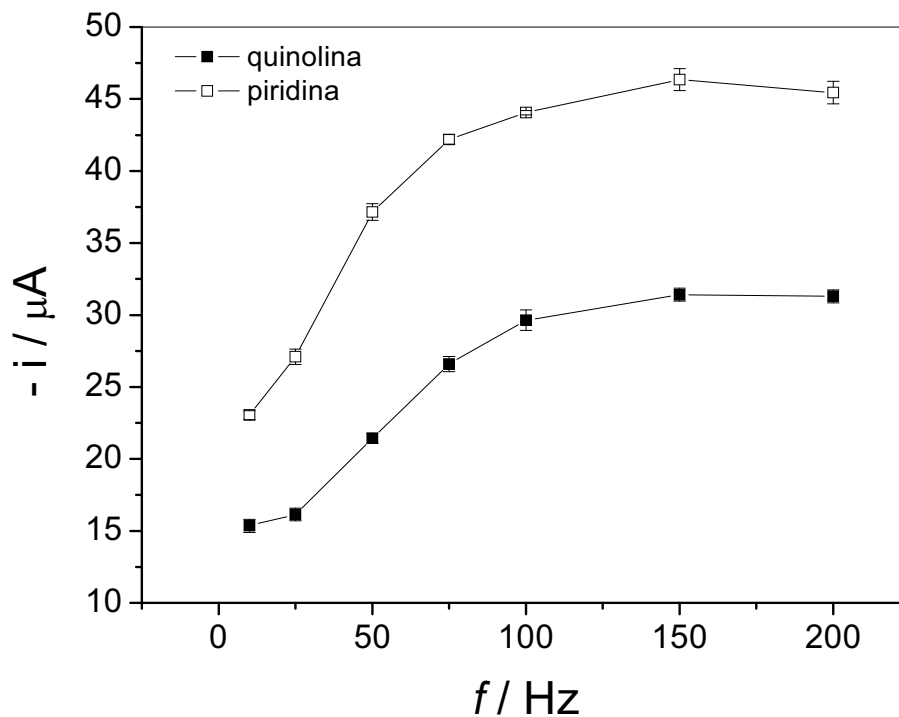


Fig. 45 – Dependência da frequência de pulso em relação à corrente de pico catódica para a quinolina e piridina.

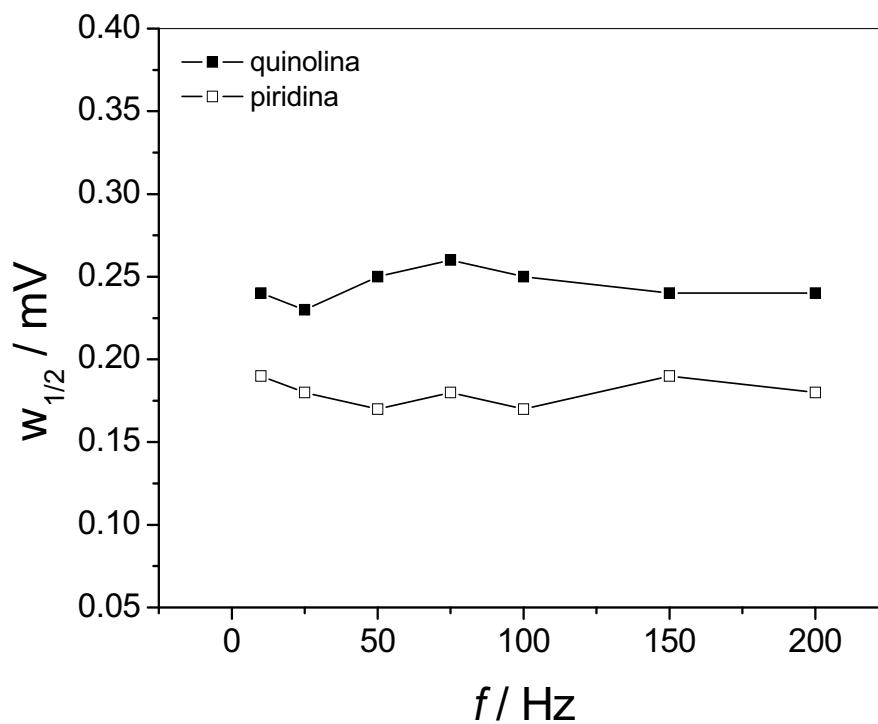


Fig. 46 – Dependência da frequência de pulso em relação a largura de pico a meia altura para a quinolina e piridina.

Algumas considerações importantes podem ser feitas sobre as duas diferentes técnicas voltamétricas empregadas no estudo dos compostos nitrogenados. De acordo com a Tabela 8, pode-se verificar que ambas as técnicas podem ser empregadas para a identificação e posterior quantificação dos compostos nitrogenados básicos e, que houve uma boa separação dos potenciais de pico (ΔE_p) para cada uma das substâncias estudadas nas diferentes modalidades voltamétricas empregadas. Todavia, optou-se pelo emprego da voltametria de pulso diferencial na quantificação dos nitrogenados básicos, uma vez que, os valores obtidos na otimização dos parâmetros experimentais foram mais satisfatórios. O sucesso na quantificação desses compostos dependerá também de como os métodos de pré-tratamento serão empregados nas amostras e qual será a eficiência das extrações. Nesse sentido, a otimização dos parâmetros voltamétricos na análise dessas substâncias oferece boas perspectivas e, além disso, economia de tempo e custo em análises futuras, uma vez que os métodos de detecção e quantificação apresentados na literatura empregam técnicas mais complexas e dispendiosas, como GC-MS e RMN.

Tabela 8 – Parâmetros voltamétricos otimizados obtidos por voltametria de pulso diferencial e onda quadrada na determinação de compostos nitrogenados básicos.

Parâmetros	Voltametria de Pulso Diferencial		Parâmetros	Voltametria de Onda Quadrada	
	Nitrogenados Básicos			Nitrogenados Básicos	
	Quinolina	Piridina		Quinolina	Piridina
E / V	- 1,98	- 2,52	E / V	- 1,96	- 2,45
$- i_p / \mu A$	11,7	19,5	$- i_p / \mu A$	33,3	61,4
$v / mV s^{-1}$	5	5	E_{sw} / mV	100	100
E_{pulso} / mV	100	100	f / Hz	80	80
t_p / ms	2	2	SI / mV	1	1

4.1.6 Análise do extrato de gasolina evaporada com fluxo de ar

Existem muitas definições diferentes para “análise química”. Talvez seja mais razoável defini-la como a aplicação de um processo ou de uma série de processos para identificar ou quantificar uma substância, ou até mesmo os componentes de uma solução ou mistura ou, ainda, para determinar a estrutura de compostos químicos. Isso significa que a análise química no contexto da química analítica é muito abrangente e inclui muitas técnicas e procedimentos manuais, químicos e instrumentais. No entanto, o método analítico ideal para dosagem de qualquer substância química em análise de rotina não deve exigir que procedimentos de pré-tratamento da amostra sejam empregados, pois, na maioria das vezes, além de incluírem etapas no procedimento de análise, estes são muito demorados e dispendiosos.

Nesse sentido, a análise dos compostos organonitrogenados presentes na gasolina foi efetuada com o mínimo de tratamento da amostra e sem a utilização de procedimentos químicos. Usou-se um recipiente de vidro adequado para este experimento com o objetivo de evitar perdas de amostra e, também de analito quando o fluxo de ar estava direcionado para a amostra. Uma alíquota contendo 1000 mL de gasolina tipo C foi evaporada até a secura utilizando-se fluxo de ar constate em temperatura ambiente e o resíduo proveniente dessa evaporação foi, então, resuspendido em uma solução contendo solução de eletrólito suporte/solvente (DMF/TBABF₄ 0,1 M). Essa mesma solução foi introduzida na célula eletroquímica, previamente desaerada pela utilização de N₂.

Os voltamogramas foram traçados utilizando a técnica de pulso diferencial no modo de redução. De acordo com os resultados apresentados na Figura 47, pode-se observar que em valores de potencial correspondente a - 1,80, - 2,32 e - 2,55 V vs. Ag/AgCl_{sat} alguns compostos puderam ser identificados no extrato de gasolina .

Após fortificação do extrato com uma solução de quinolina e piridina 1 mM, apenas para o pico identificado no extrato em potencial de - 1,80 V foi observado um aumento associado a intensidade da corrente de pico. Pela comparação com os resultados obtidos anteriormente, na otimização dos parâmetros voltamétricos na análise dos compostos nitrogenados básicos em condições padrões, pode-se constatar a presença de quinolina em potencial de - 1,80 V. Todavia, no intervalo de potencial estudado, que variou desde - 1,6 até - 2,8 V,

nenhum outro contaminante de interesse foi identificado nesta matriz, ou seja, não foi observado outro aumento da intensidade de corrente associado aos picos em potencial de $-2,32$ e $-2,55$ V. Isso evidencia que a potencialidade analítica desta análise é limitada para esses contaminantes. Por outro lado, nada impede que este método possa ser utilizado como uma etapa de checagem (*screening*) na análise de quinolina em gasolina, uma vez que, para este tipo de substância houve um aumento da intensidade de corrente após a fortificação da amostra.

Em muitas situações práticas um grande número de amostras precisa ser analisado e, muitas vezes, o que importa não é a concentração exata de um analito, mas determinar se essa concentração é maior ou menor que um certo valor [78–79]. Os métodos de *screening* são considerados métodos para averiguação preliminar, e são usados quando um grande número de amostras precisa ser analisado rapidamente. De uma maneira geral, estes métodos consistem de uma análise qualitativa ou semi-quantitativa das amostras, sem tratamento prévio ou com um tratamento que não demande muito tempo e material.

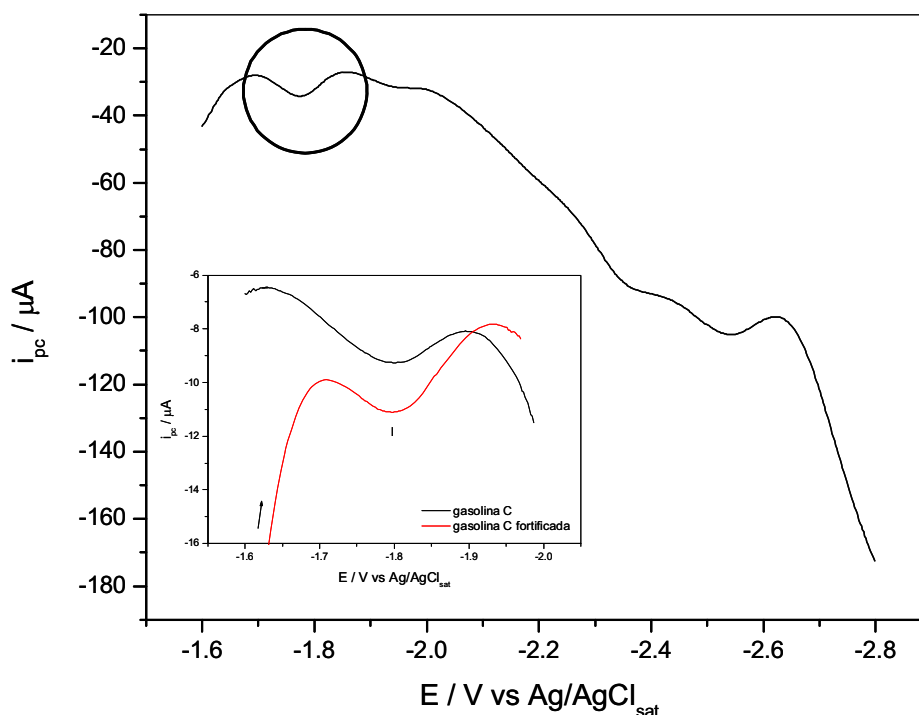


Fig. 47 – Análise voltamétrica da gasolina (tipo C) utilizando-se DPV no estudo de contaminantes nitrogenados em solução de DMF/TBABF₄ 0,1 M.

4.1.7 Métodos de extração empregados na pré-concentração

A análise ao nível de traço precisa, freqüentemente, de uma etapa de pré-tratamento da amostra para que a concentração da espécie de interesse aumente antes da quantificação. Dentre alguns dos métodos de pré-tratamento existentes na literatura visando a pré-concentração dos contaminantes nitrogenados básicos, a seguir, comentaremos a respeito do uso da extração líquido-líquido e da resina de troca iônica no tratamento e preparo das amostras de gasolina e diesel visando à determinação destes contaminantes.

4.1.7.1 Extração líquido-líquido

Na extração líquido-líquido ocorre a partição da amostra entre duas fases imiscíveis (fase orgânica e fase aquosa) [80]. A eficiência da extração depende da afinidade do soluto pelo solvente de extração, da razão das fases e do número de extrações. Para alguns sistemas, o valor da constante de distribuição, K_d , entre as fases pode ser aumentado pelo ajuste do pH, para prevenir a ionização de ácidos ou bases, pela formação de par iônico com solutos ionizáveis, pela formação de complexos lipofílicos com íons metálicos ou pela adição de sais neutros, para diminuir a solubilidade de compostos orgânicos na fase aquosa. Independente da extração líquido-líquido ser efetuada por procedimento manual ou pelo uso de qualquer tipo de sistema mecanizado ou automatizado, ela é caracterizada pela transferência de solutos entre duas fases que formam um sistema heterogêneo, tendo como principais objetivos: (i) melhorar a seletividade de uma técnica de detecção, separando o elemento de interesse dos constituintes majoritários de uma matriz ou somente separar os interferentes mais significativos e (ii) elevar a sensibilidade, concentrando o analito ou isolando-o numa fase, onde é observado aumento de sinal analítico. Em geral, efetua-se a transferência dos solutos contidos numa solução aquosa para a fase orgânica mediante o contato intensivo entre as duas fases imiscíveis e a concomitante formação de espécies neutras como, por exemplo, quelatos ou compostos de associação iônica. A extração líquido-líquido pode ser contínua ou descontínua.

Na extração descontínua utiliza-se um funil de separação, onde ambos os solventes são adicionados. Com a agitação do funil de separação, o soluto passa para a fase no qual está o solvente com maior afinidade. A separação é feita, então, sendo que a fase mais densa é recolhida antes. A extração líquido-líquido descontínua é indicada quando existe uma grande diferença de solubilidade do soluto nos dois solventes (grande coeficiente de distribuição K_d).

Na extração líquido-líquido contínua, o solvente orgânico passa continuamente sobre a solução contendo o soluto, levando parte deste consigo, até o balão de aquecimento. Como o solvente está sendo evaporado, o soluto vai se concentrando no balão de aquecimento. É um processo útil quando a diferença de solubilidade do soluto em ambos os solventes não é muito grande (pequeno valor de K_d).

A extração líquido-líquido possui ainda uma série de desvantagens, tais como: as amostras com alta afinidade pela água são parcialmente extraídas pelo solvente orgânico, resultando em perda do analito; impurezas do solvente são concentradas junto com a amostra, implicando no uso de solventes ultrapuros; pode ocorrer a formação de emulsões, o que resulta em grande consumo de tempo; volumes relativamente grandes de amostras e de solventes são requeridos, gerando problemas de descartes; alguns solventes orgânicos são tóxicos; pode ocorrer adsorção dos analitos na vidraria; decomposição de compostos instáveis termicamente, na etapa de pré-concentração; o processo é suscetível a erros e, relativamente, de difícil automação. Apesar destas desvantagens, a extração líquido-líquido é considerada uma técnica clássica de preparação de amostra e tem sido ainda muito utilizada em análises de diversos tipos de substâncias.

Inicialmente, estudou-se a influência dos solventes orgânicos empregados no procedimento de extração líquido-líquido da gasolina para a determinação voltamétrica dos compostos nitrogenados básicos na presença da solução de eletrólito suporte/solvente, utilizando os parâmetros instrumentais otimizados anteriormente por DPV e SWV. Adicionalmente, empregou-se soluções 1 mM de quinolina e piridina para simulação da análise voltamétrica por pulso diferencial e onda quadrada, nas condições de obtenção dos extratos de acordo com o protocolo proposto na Figura 7, ou seja, fração básica em uma solução de diclorometano (DCM). Isso se justificou porque mesmo após o emprego dos

procedimentos de redução de volume dos solventes utilizando rotaevaporador, uma alíquota destes ainda permaneceu na mistura (analito + solvente extrator) e, além disso, seus efeitos podem ser considerados.

A Figura 48 evidencia o resultado obtido na análise da fração básica, contendo soluções de quinolina e piridina, por DPV e SWV, como simulação do meio em que a fração básica está contida após o emprego da extração líquido-líquido, ou seja, uma mistura contendo aproximadamente 5 mL de solvente extrator (DCM) em 15 mL de solução eletrólito suporte/solvente. A análise dessa Figura permite inferir que apenas uma das substâncias estudadas foi detectada e, que os voltamogramas típicos obtidos nas análises em solução de eletrólito suporte/solvente (DMF / TBABF₄ 0,1 M) anteriormente estudadas, foram afetados e alterados pela presença de outros solventes, conforme pode-se observar o deslocamento de potencial para valores mais negativos.

O potencial de pico observado para a redução da quinolina, na ausência e presença simulada de DCM após extração, foi igual a $-1,98$ V (condições voltamétricas otimizadas e solução padrão utilizando DPV) e $-2,06$ V (simulação contendo solvente extrator com a solução de eletrólito de suporte DPV), respectivamente. Para a piridina foi verificado apenas a presença do potencial de pico obtida na análise da solução padrão otimizada por DPV em $-2,52$ V vs. Ag/AgCl_{Sat} e nenhum vestígio da presença deste composto quando em contato com a solução extratora mais a solução do eletrólito de suporte.

Dessa maneira, pode-se observar um pequeno deslocamento para valores mais negativos de potencial quando a quinolina está presente juntamente com o solvente residual da extração líquido-líquido (DCM) e, que a técnica envolvendo a determinação de quinolina por SWV apresentou maior sensibilidade quanto à intensidade de corrente de pico se comparada com a técnica DPV. Em potencial próximo a $-2,52$ V vs. Ag/AgCl_{Sat} pode-se verificar que nenhum sinal voltamétrico foi verificado para a determinação da piridina no meio simulado para a extração.

Mesmo diante dos resultados apresentados, a extração líquido-líquido foi efetuada conforme procedimento descrito na seção 3.3.5 de Materiais e Métodos, onde 500 mL de gasolina foram utilizados para a obtenção dos extratos, tanto neutro quanto básico, dos compostos nitrogenados.

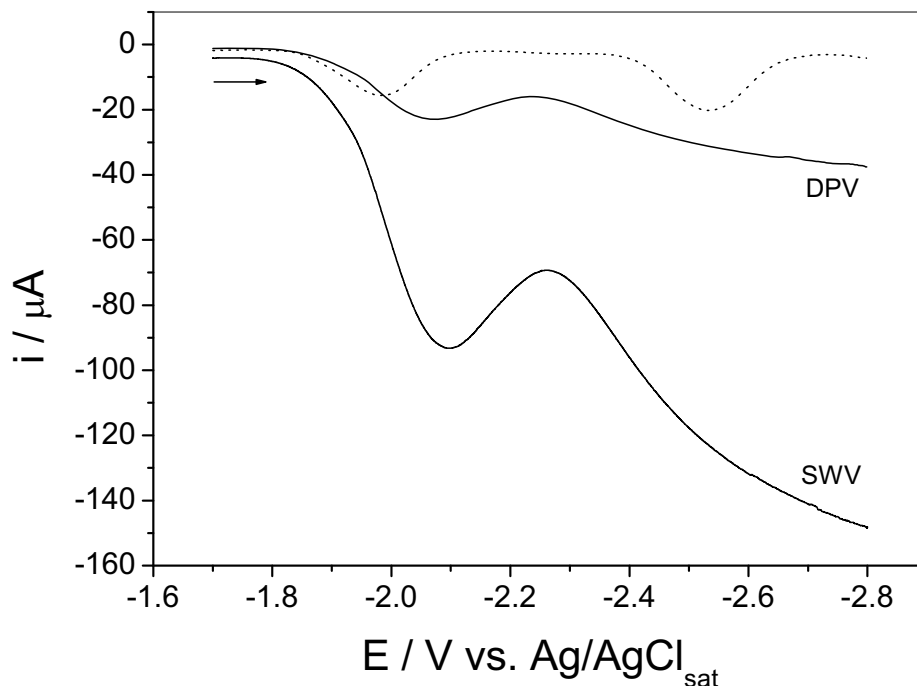


Fig. 48 – Análise voltamétrica do extrato básico obtido como simulação da extração líquido-líquido da gasolina na ausência (----) e presença (—) de diclorometano em DMF / TBABF₄ 0,1 M.

Pode-se observar que a partição entre os solventes e a amostra resultou em alíquotas de diferentes composições, cujas propriedades também se diferem e, aparentemente, são classificadas em básicas e neutras. Embora ambos os extratos obtidos pela extração líquido-líquido sejam compostos por solventes orgânicos, àquele contendo a fração básica de compostos nitrogenados, foi inicialmente estudado. Conclui-se, a partir da Figura 49, que nenhuma das substâncias de interesse foi encontrada na amostra após a etapa de extração, tanto pelo emprego das técnicas de DPV quanto de SWV. Pela própria característica do sistema de extração líquido-líquido que emprega grande volume de solventes, partições em diferentes volumes/recipientes e a operação mecânica na separação das fases, há grande possibilidade que uma parcela dos analitos de interesse pudessem se perder nas várias etapas do procedimento e estes fatores também devem ser considerados.

Outro fator importante para a etapa de extração líquido-líquido e que merece atenção é a possível formação de emulsões durante a partição, que se caracteriza pela miscibilidade de líquidos insolúveis, em um determinado período de tempo.

Além disso, não podemos desconsiderar que a composição da solução de eletrólito de suporte utilizada nos estudos voltamétricos foi afetada pela presença de outros solventes provenientes da extração, acarretando alguns efeitos indesejados na medida voltamétrica, como resistividade da solução e possíveis problemas de queda ôhmica. Dessa forma, avaliou-se novas metodologias e adaptações daquelas existentes na literatura, para a identificação desses compostos utilizando o procedimento de extração com resina de troca iônica.

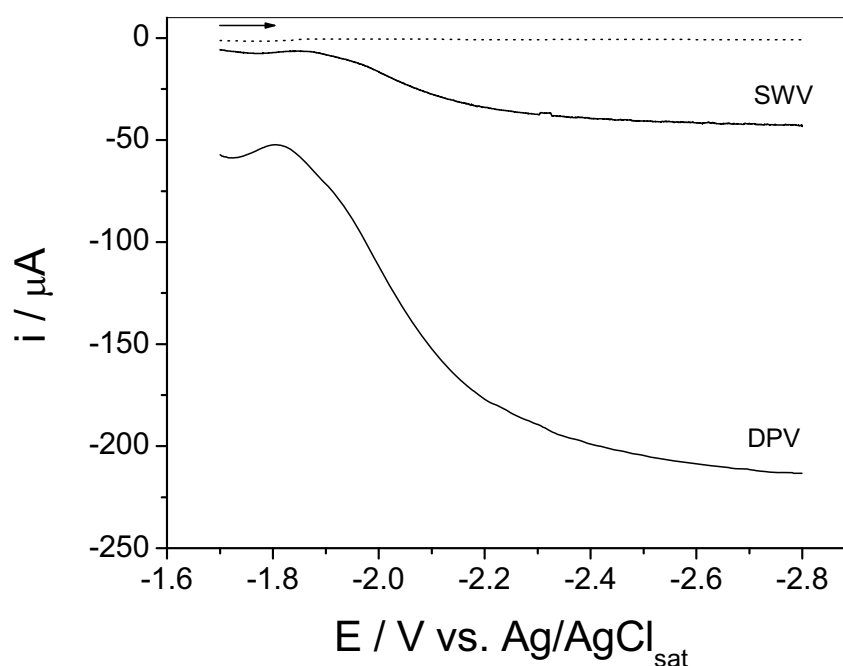


Fig. 49 – Análise voltamétrica do extrato básico obtido após extração líquido-líquido da gasolina na ausência (----) e presença (—) do extrato em DMF / TBABF₄ 0,1 M.

4.1.7.2 Extração com resina de troca iônica

O termo “troca iônica” é geralmente entendido como a troca de íons de cargas de mesmo sinal entre uma solução e um material insolúvel [80]. O sólido (trocador de íons) contém seus próprios íons e, do ponto de vista prático, para que a troca se processe com a rapidez necessária e de maneira extensiva, o sólido deve ter uma estrutura molecular porosa e permeável, de modo que os íons e as moléculas do solvente possam circular livremente pela estrutura. Muitas substâncias naturais

(como certas argilas) ou artificiais são capazes de realizar troca iônica, porém, para o trabalho analítico, os trocadores de íons orgânicos sintéticos são os de maior interesse, embora alguns materiais inorgânicos, como o fosfato de zirconila e o 12-fosfomolibdado de amônio, também sejam úteis como trocadores de íons em aplicações específicas. Os trocadores de íons úteis em análise química têm várias propriedades em comum, tais como:

- eles são praticamente insolúveis em água e em solventes orgânicos;
- contêm íons ativos (ou contra-íons) capazes de troca reversível com outros íons em solução, sem que ocorra modificação física apreciável no material;

Uma resina útil deve satisfazer quatro requisitos fundamentais:

- a resina deve ter um grau de ligações cruzadas suficientes para que a sua solubilidade seja desprezível;
- a resina deve ser suficientemente hidrofílica para permitir, na prática, a difusão de íons pela estrutura em uma velocidade finita e razoável;
- a resina deve ter um número suficiente de grupos de troca de íons acessíveis e deve ser quimicamente estável;
- a resina, quando “inchada” ou molhada, deve ser mais densa do que a água (empacotamento).

Dessa forma, um trocador iônico é constituído por um material poroso inerte, natural ou sintético, praticamente insolúvel em água e em solventes orgânicos, que apresenta cargas elétricas em sua estrutura, contrabalançadas por íons de carga oposta. É importante ressaltar que, na troca iônica, a adsorção dos íons trocáveis envolve interações eletrostáticas de cargas.

As resinas de troca iônica podem ser classificadas como aniônica ou catiônica dependendo, respectivamente, do caráter básico ou ácido dos grupos iônicos existentes na sua estrutura sólida [81]. Uma resina de troca aniônica apresenta grupos iônicos positivos, podendo reter e efetuar a troca de ânions na solução com a qual entre em contato. Já a resina de troca catiônica apresenta grupos iônicos negativos na estrutura e, portanto, efetua troca de cátions com a solução que venha a entrar em contato com a mesma. As resinas são classificadas em trocadores de íons fortes e fracos, dependendo do grau de dissociação. Essa classificação é condicionada a faixa de pH em que a resina atua, como pode ser notado na Tabela 9.

Algumas outras propriedades como seletividade, capacidade de troca, tamanho dos grãos e durabilidade estão diretamente relacionados com a aplicação futura a qual a resina será submetida. A escolha da resina trocadora de íons para uma determinada aplicação deve ser baseada nas propriedades físicas e químicas do sistema a ser estudado.

Tabela 9 – Tipos de resinas e a faixa de pH em que atuam

Resina	Tipo	Faixa de pH
Catiônica	ácido fraco	5 – 14
	ácido forte	0 – 14
Aniônica	base fraca	0 – 9
	base forte	0 – 14

As resinas que possuem características semelhantes aos ácidos, ou seja, que possuem hidrogênios ionizáveis, são conhecidas por resinas catiônicas. Estas por sua vez, podem ser divididas em resinas catiônicas tipo ácido forte ou ácido fraco, dependendo unicamente do grupo terminal que a resina possui. Aquelas que possuem grupos terminais semelhantes a $-\text{SO}_3^- \text{H}^+$ ou $-\text{CH}_2\text{SO}_3^- \text{H}^+$, conferem às resinas propriedades de ácidos fortes, e as resinas que possuem grupos terminais $-\text{COOH}^+$ apresentam propriedades de ácidos fracos [80].

Na fabricação comercial das resinas contendo grupos trocadores fortemente ácidos ($-\text{SO}_3^- \text{H}^+$ ou $-\text{CH}_2\text{SO}_3^- \text{H}^+$) uma reação de polimerização inicial é requerida, sendo que os grupos trocadores estão ancorados ao polímero de estireno com divinilbenzeno, que na verdade são o esqueleto orgânico da resina [82]. A reação de polimerização que propicia a formação desse esqueleto é feita a partir de monômeros miscíveis, etil-benzeno e divinil-benzeno, na presença de peróxido de benzoila que atua como catalisador. A mistura dos monômeros, os quais são dispersos como gotículas esféricas em uma suspensão aquosa, provoca uma reação exotérmica que resulta na formação das esferas uniformes do copolímero. A distribuição uniforme do tamanho das partículas do copolímero é obtida mediante o controle das condições de reação e do emprego de estabilizadores de suspensão. Já

o número de ligações cruzadas presente no copolímero depende da quantidade de divinil-benzeno (DVB) que é utilizada na síntese e isso define o comportamento químico e mecânico dos trocadores. A introdução do grupo sulfônico no anel benzênico é feita através da sulfonação da matriz com ácido sulfúrico à quente, o que provoca a ativação do copolímero [82]. Os processos discutidos podem ser visualizados através da representação da Figura 50.

A substituição ou troca dos cátions adsorvidos por uma resina de troca iônica do tipo ácido forte sofre influências de diversos fatores, principalmente ao nível molecular, como: o tamanho, o valor da carga e a concentração dos íons. Não existe uma ordem geral estabelecida, que indique com segurança como ocorrem às trocas de íons nas resinas, isso se deve ao fato de que existem inúmeras variáveis, como o tamanho de partículas, interação dos íons com os grupamentos terminais da resina, números de sítios da resina, etc.

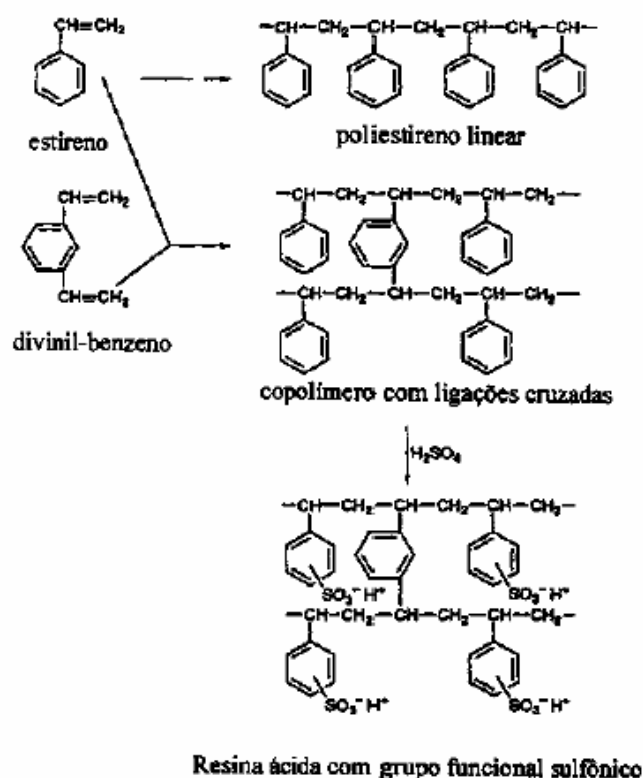


Fig. 50 – Reações de síntese da resina catiônica fortemente ácida com grupo funcional sulfônico.

Segundo Boyd *et al.* [83] a cinética da reação na interface fase líquida/fase sólida, que inclui o transporte de massa, abrange três etapas, as quais são representadas esquematicamente na Figura 51:

☑ ETAPA 1: transferência de massa da solução externa para a superfície da fase sólida (difusão no filme);

☑ ETAPA 2: difusão no interior da fase sólida (difusão das partículas);

☑ ETAPA 3: troca iônica nos grupos vicinais.

Nas duas primeiras etapas são trocadas as quantidades equivalentes de íons que se movem em sentidos opostos. Na terceira etapa, ocorrem as reações de troca iônica, as quais são bastante rápidas e podem, normalmente, alcançar o equilíbrio de forma quase espontânea. Dessa forma, a etapa limitante de velocidade pode ser tanto a primeira quanto a segunda reação, ou ainda, uma combinação das duas. Em baixas concentrações, a troca iônica entre a fase sólida e a fase líquida é controlada pela difusão no filme. Quando ocorre um aumento da concentração, mantidos constantes os demais parâmetros, a velocidade de troca aumenta linearmente com a concentração. Todavia, o aumento contínuo da concentração causa a perda da linearidade até que a velocidade alcance um limite. Nesse momento, a difusão interior da fase sólida passa a ser o fator determinante da velocidade de troca. Somente em baixas concentrações da solução aquosa, o coeficiente de difusão do filme influi na velocidade de troca iônica. Como a troca iônica envolve interações eletrostáticas, a seletividade é, primordialmente, função da carga e do raio iônico hidratado dos íons que competem por um mesmo sítio de troca. Ao considerarem-se dois íons de mesma valência, os mesmos terão afinidades inversamente proporcionais aos seus raios iônicos hidratados, enquanto que os íons de maior carga terão afinidade pela resina que aqueles de menor carga [84].

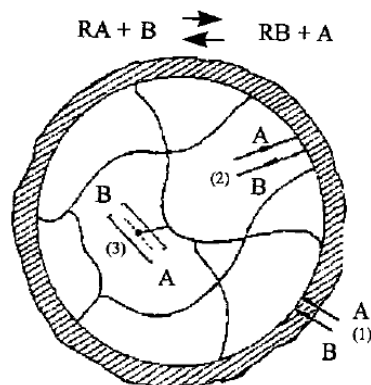
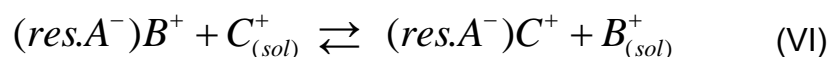


Fig. 51 – Ilustração do transporte de massa e as etapas de troca iônica em uma resina.

Após a avaliação inicial das amostras empregando-se o pré-tratamento com a utilização da extração líquido-líquido foram adotadas metodologias mais efetivas na pré-concentração desses compostos, envolvendo o emprego da resina de troca iônica. A proposta apresentada na seção 3.3.6 do tópico Materiais e Métodos, envolve o uso de uma resina de troca catiônica do tipo Amberlite IR-120 H, caracterizada como sendo fortemente ácida com grupamento funcional residual sulfônico $-\text{SO}_3^- \text{H}^+$. No entanto, esta metodologia foi empregada somente na obtenção da fração básica (quinolina e piridina), uma vez que, a fração neutra não tem afinidade com a fase estacionária (resina) empregada na construção das colunas de extração.

A ação da resina de troca iônica se dá pela mobilidade dos cátions que podem ser permutados com os cátions que se encontram em solução [80]. Assim, a resina utilizada e avaliada neste procedimento é uma resina de poliestireno sulfonada na forma protonada que será descrita como $(\text{res.}\text{A}^-)\text{B}^+$. O equilíbrio para uma resina desta natureza pode ser representado pela seguinte reação:



Quando o equilíbrio estiver completamente deslocado para a direita, todos os cátions C^+ estarão fixados na resina trocadora de cátions. Se a solução contiver diversos cátions, a resina terá diferentes afinidades para cada um deles e, esse é o método pelo qual os mesmos são separados. Outro ponto importante a ser

considerado no emprego de resinas consiste na sua regeneração e, de acordo, com o exemplo acima, passando-se uma solução que contenha os cátions B⁺ através da coluna recheada de resina, tem-se a regeneração da mesma na sua forma original.

O processo é reversível e para os íons de mesma carga o coeficiente de seletividade K é definido como:

$$K_A^B = \frac{[B]_{res}[C]_{sol}}{[C]_{res}[B]_{sol}} \quad (VII)$$

onde os termos entre colchetes representam as concentrações dos íons B e C na resina e em solução [80]. Os valores do coeficiente de seletividade são obtidos empiricamente e são um bom guia para as afinidades relativas dos íons em relação a uma resina em particular. Assim, se $K_A^B > 1$, a resina mostra preferência pelo íon B, enquanto se $K_A^B < 1$, a preferência se dá pelo íon C. Isto se aplica às resinas trocadoras de cátions e, também, de ânions.

A capacidade de troca iônica total de uma resina também é um fator muito importante e depende do número total de grupos com íons ativos por unidade de massa do material. Quanto maior for o número de íons, maior será a sua capacidade. A capacidade total de troca iônica é normalmente expressa em milimoles por grama de resina trocadora (mmol g⁻¹), sendo que, para a resina em estudo, a capacidade de troca é de aproximadamente 4,4 mmol g⁻¹. A capacidade total de troca expressa em mmol mL⁻¹ da resina úmida reduz-se para cerca de um terço à metade desse valor. Portanto, deve-se utilizar um excesso de resina porque freqüentemente ela sofre saturação em concentrações de íons bem menores do que a capacidade total da resina e, na maior parte dos casos, um excesso de 100% é satisfatório.

A absorção preferencial de um íon sobre o outro também é de importância fundamental, pois ela determina a facilidade com que a resina separará duas substâncias que formam íons com a mesma carga e, também a facilidade que os íons podem ser removidos posteriormente do interior da resina. Quanto à troca de íons orgânicos, apesar dos princípios de separação acima descritos serem os mesmos, outros aspectos devem ser levados em consideração:

☑ o tamanho dos íons orgânicos varia muito mais do que o dos íons inorgânicos. Os íons orgânicos chegam a ser 100 ou até mesmo 1000 vezes maiores do que o tamanho médio dos íons inorgânicos;

☑ muitos compostos orgânicos são pouco solúveis em água, de modo que a troca iônica em meio não aquoso é importante nas operações com substâncias orgânicas.

De acordo com o trabalho de Caramão *et al.* [26] alguns íons provenientes de compostos nitrogenados estão em solução em amostras de combustíveis derivados do petróleo. Isso justificaria a utilização de resinas de troca iônica no estudo desses contaminantes que, além de favorecer a extração desses analitos em uma matriz tão complexa, podem também ser submetidos à análise voltamétrica na modalidade de pulso diferencial e onda quadrada. A representação desses íons está identificada na ilustração da Figura 52. Nesse sentido, o emprego de soluções não aquosas na extração desses compostos foi considerado e alguns comentários a respeito dos resultados foram relatados com o objetivo de otimizar as melhores condições para a aplicação desta metodologia no estudo desses contaminantes.

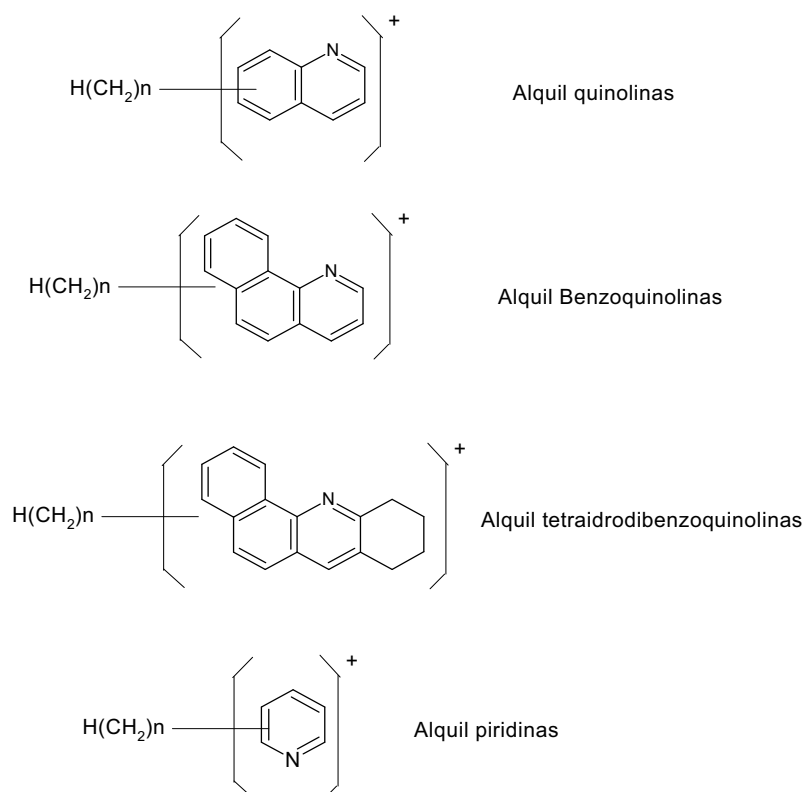


Fig. 52 – Compostos nitrogenados básicos presentes na gasolina.

Pode-se observar através da Figura 53 as etapas com que a resina de troca iônica foi utilizada nos procedimentos de (a) ativação ou limpeza, (b) eluição e pré-concentração da amostra e (c) limpeza e regeneração, assim como, o procedimento experimental empregado. Para a manutenção de um fluxo constante de eluição a 3 mL min^{-1} utilizou-se uma bomba Ismatec de 4 canais conectada à coluna de vidro com auxílio de tubos do tipo “Tygon”, inertes e resistentes a soluções ácidas, básicas, e solventes orgânicos. Além disso, todo o procedimento experimental foi realizado à temperatura e pressão ambiente, mantendo-se o sistema de exaustão ativado.

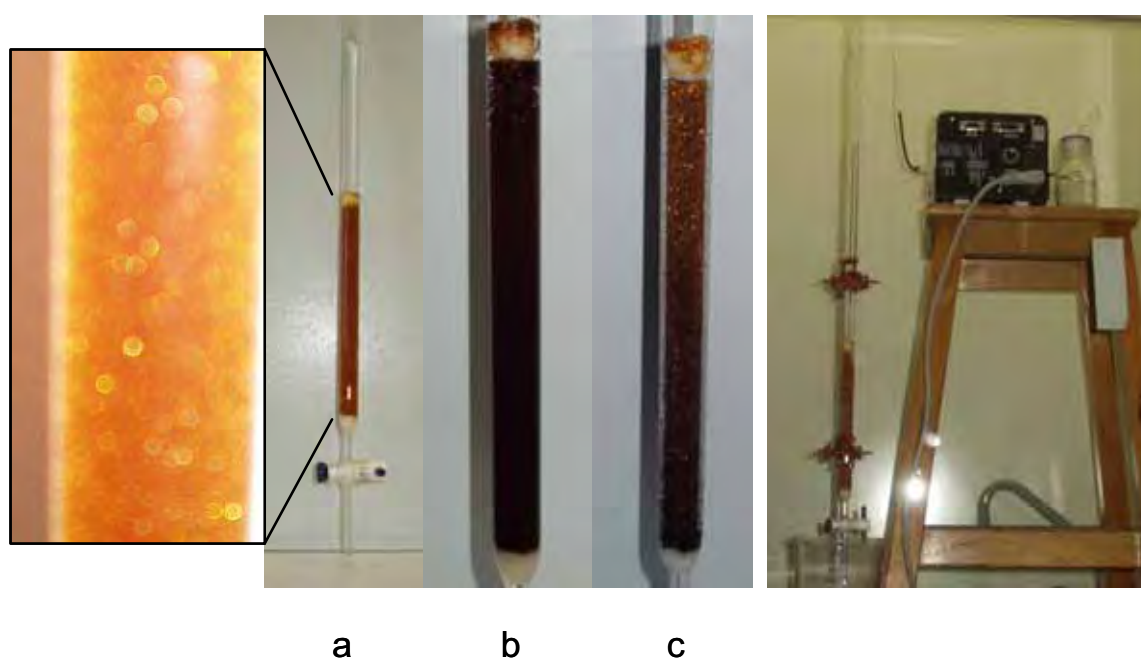


Fig. 53 – Procedimento proposto para a extração dos compostos nitrogenados básicos em derivados do petróleo, empregando-se resina de troca iônica para as diferentes etapas do procedimento: (a) ativação, (b) eluição da amostra e (c) limpeza e regeneração.

A extração da fração básica de compostos nitrogenados presentes na gasolina tipo A, analisada por DPV, bem como os resultados obtidos através desta análise podem ser visualizados na Figura 54. Empregou-se, inicialmente, a gasolina do tipo A, ou seja, aquela isenta da mistura com álcool etílico anidro, com o objetivo de diminuir ou não acrescentar outros contaminantes na matriz, provenientes do álcool combustível. Nesse sentido, podemos observar que vários picos catódicos foram identificados no intervalo de potenciais de $-1,60$ a $-2,60 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{\text{sat}}$,

evidenciando a eficácia da etapa de pré-concentração e, também, a presença dos contaminantes nesta matriz. Após a fortificação do extrato básico com adição de soluções de quinolina e piridina, pode-se concluir que o potencial de pico observado para quinolina (pico I) foi de $-1,78$ V, enquanto que para a piridina (pico III) foi $-2,36$ V vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$. A intensidade de corrente de pico catódica obtida neste sistema foi satisfatória, embora uma pobre resolução do pico voltamétrico foi obtida. Mesmo assim, o aspecto qualitativo da análise não ficou comprometido e os parâmetros instrumentais quanto a sua utilização foram otimizados.

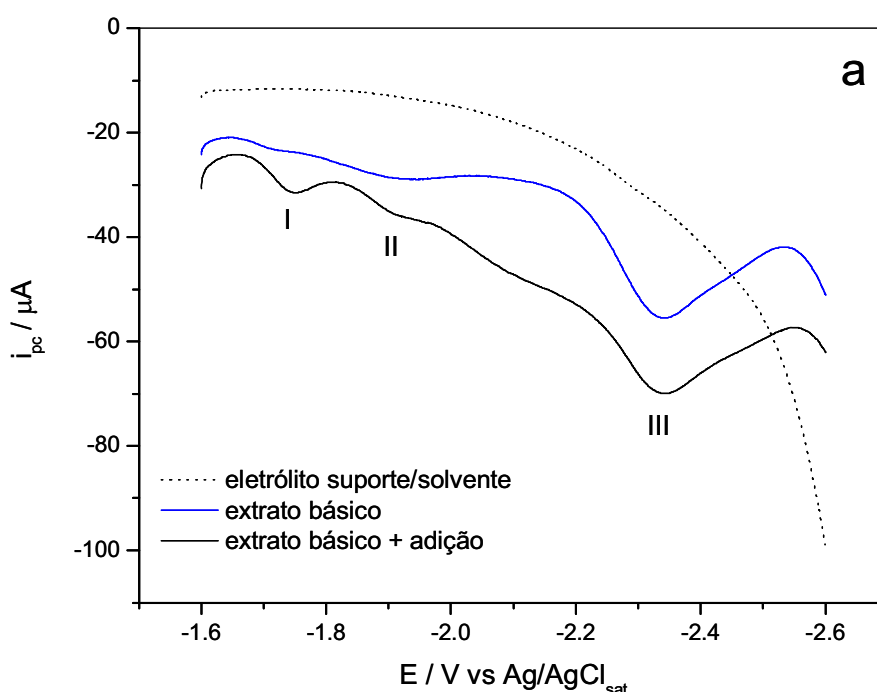


Fig. 54 – Análise voltamétrica da fração básica, obtida após extração com resina de troca iônica, dos compostos nitrogenados presentes na gasolina do tipo A utilizando DPV em meio de DMF / TBABF_4 0,1 M.

Avaliou-se também o comportamento voltamétrico da fração básica proveniente da gasolina tipo C (vendida comercialmente e composta pela mistura de 24 % de álcool etílico anidro) após a etapa de extração com resina de troca iônica e uma comparação entre os resultados foi obtida com o objetivo de verificar a inserção ou adição de novos contaminantes quando este tipo de gasolina é empregada. A análise da Figura 55 evidenciou que o intervalo de potenciais estudado foi de $-1,60$ a $-2,60$ V vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$ e que para ambos os combustíveis submetidos à extração

em uma coluna de vidro contendo a resina, não houve diferenças significativas quanto à determinação dos contaminantes, uma vez que, o mesmo número de substâncias eletroquimicamente ativas foi encontrado, isto é, três picos associados a três possíveis contaminantes, tanto para gasolina A quanto C. No entanto, quanto à concentração dessas substâncias, pode-se verificar um grande aumento na intensidade de corrente de pico associado aos compostos presentes na gasolina tipo C e identificado como pico III (referente à piridina), utilizando a técnica de DPV. Já para o pico I (referente à quinolina) observa-se a mesma intensidade de corrente de pico, evidenciando que a concentração deste contaminante, tanto em gasolina tipo A quanto C, é semelhante.

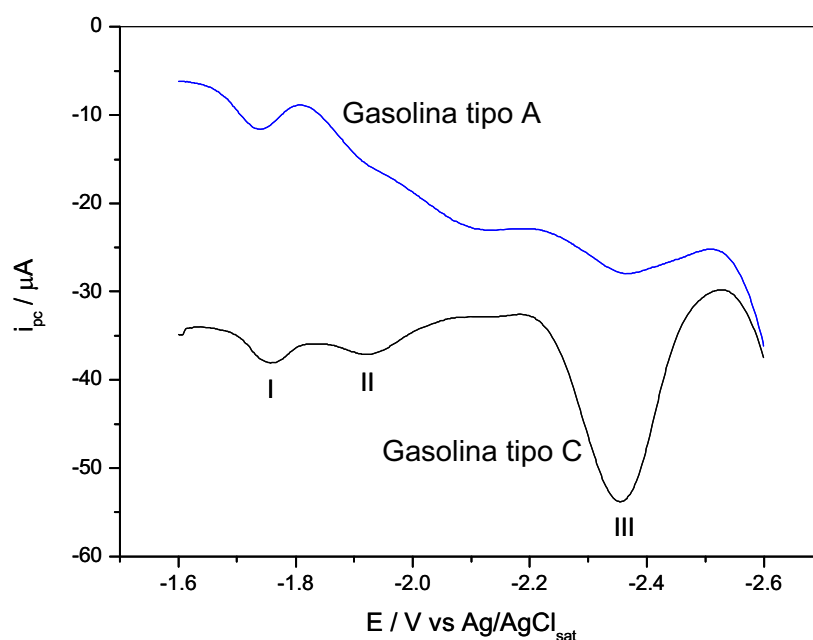


Fig. 55 – Análise voltamétrica da fração básica, obtida após extração com resina de troca iônica dos compostos nitrogenados presentes na gasolina do tipo A e C, utilizando DPV em meio de DMF / TBABF₄ 0,1 M.

Conclui-se, dessa forma, que a gasolina do tipo C apresenta uma concentração maior dos contaminantes nitrogenados em relação à gasolina do tipo A, sendo que para a otimização das condições de extração seguidas pelas análises voltamétricas, o uso deste tipo de gasolina será considerado. Nenhuma informação quanto à contribuição do álcool etílico anidro presente neste tipo de gasolina pôde

ser obtido ou mesmo avaliado e associado ao aumento da intensidade de corrente destes contaminantes, mas o que se pode considerar, é que o resultado voltamétrico obtido na análise destes contaminantes foi extremamente significativo.

O estudo mais detalhado e a avaliação de alguns parâmetros para a otimização deste procedimento experimental foram realizados e acompanhados pelo uso da técnica de DPV, os quais podem-se destacar: análise da fração básica quanto à composição da solução de extração (solvente extrator), sistema de evaporação de solventes na pré-concentração, volume de amostra, recuperação, análise quanto à estabilidade dos compostos após extração, análise de diesel e, finalmente, regeneração da resina. Para todas as etapas sugeridas acima, a mesma amostra de gasolina tipo C foi utilizada com o objetivo de minimizar ou mesmo evitar diferenças para as diversas etapas do processo de otimização.

Análise da fração básica quanto à composição da solução de extração

Inicialmente, submeteu-se a solução extratora responsável pela eluição dos compostos nitrogenados básicos no interior da coluna (solução metanólica contendo 1% de etilamina, v/v), à análise voltamétrica para verificação de possíveis contaminantes e/ou interferentes presentes nesta solução e que pudessem alterar a concentração dos analitos de interesse após o procedimento de extração. Verificou-se (Figura 56) que não foi observado nenhum sinal voltamétrico característico das substâncias analisadas e que a solução, bem como, a eluição dos compostos nitrogenados básicos pela coluna, não sofrerá nenhuma contaminação pela adição de outros compostos provenientes da solução extratora.

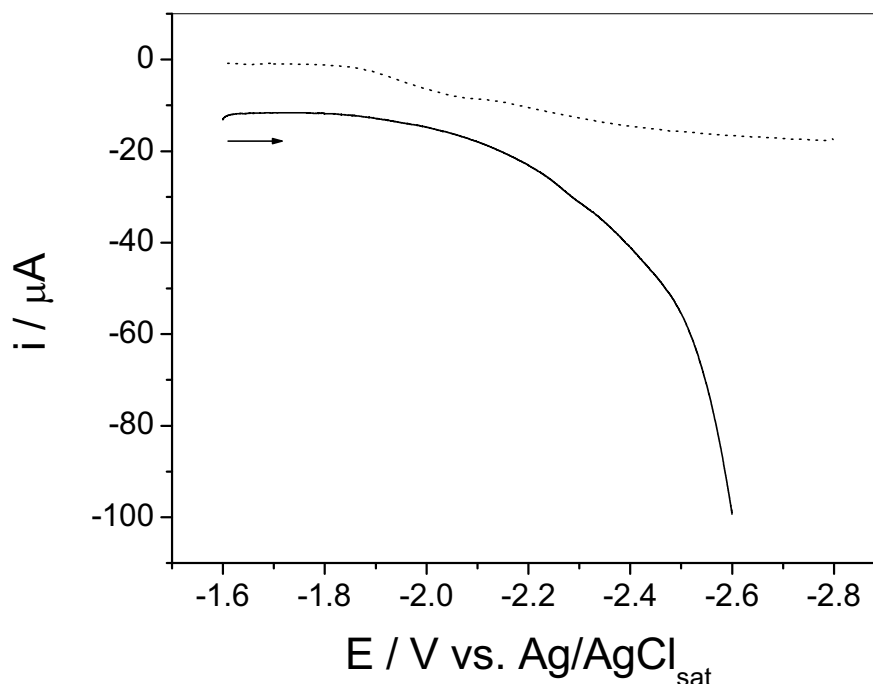


Fig. 56 – Estudo voltamétrico referente à solução extratora (—) utilizada no procedimento de pré-concentração com resina de troca iônica em meio de (----) DMF / TBABF₄ 0,1 M por DPV.

Sistema de evaporação de solventes na pré-concentração

Dois procedimentos foram testados na etapa de redução de volume de solvente para a pré-concentração do extrato básico proveniente da amostra de 100 mL de gasolina tipo C. Inicialmente, fez-se a extração dos compostos nitrogenados básicos através do emprego da resina de troca iônica e, posteriormente, utilizou-se um rotaevaporador conectado a uma bomba de vácuo e a um sistema de refrigeração. Ao reduzir a pressão interna do sistema com o auxílio da bomba de vácuo, o solvente utilizado na extração dos compostos nitrogenados básicos (100 mL de solução de metanol + 1% etilamina) foi evaporado e, posteriormente condensado e recolhido em recipiente apropriado. Após a redução de volume do extrato obtido até a secura, o mesmo foi resuspenso em solução de eletrólito suporte/solvente utilizada (DMF/TBABF₄ 0,1 M) nos ensaios voltamétricos e analisado por DPV. Pode-se ressaltar que esta etapa é extremamente importante e, que, o sucesso na identificação e quantificação destes contaminantes depende deste procedimento (na

extração líquido-líquido verificou-se que os potenciais de pico e a intensidade de corrente catódica foram afetados e alterados pela presença de outros solventes).

A outra proposta consistiu em manter um fluxo de ar constante direcionado para o recipiente contendo o extrato da fração básica em temperatura e pressão ambiente até evaporação completa do mesmo. De modo semelhante ao descrito no procedimento utilizando rotaevaporador, o extrato obtido após secura foi resuspendido em solução de eletrólito suporte/solvente (DMF/TBABF₄ 0,1 M) e analisado por DPV.

Os resultados obtidos para a otimização desta etapa podem ser visualizados de acordo com a Figura 57. Pode-se observar que os maiores valores de intensidade de corrente catódica, tanto para quinolina (61,8 μ A) quanto para a piridina (55,2 μ A), foram obtidos quando se empregou fluxo de ar para evaporação do solvente presente no extrato (Figura 57a). Mesmo que estes compostos apresentem pontos de ebulição elevados, sendo 237 °C para quinolina e 115 °C para a piridina existe a possibilidade de perda dos analitos por arraste de vapor no rotaevaporador, e dessa maneira, pode-se justificar porque valores tão pequenos de corrente foram medidos para cada um dos compostos após o emprego deste procedimento. Nesse sentido, procedeu-se em todos os experimentos subseqüentes, a evaporação do solvente utilizando fluxo de ar atmosférico, em temperatura e pressão ambiente, até a secura do extrato. Além do bom desempenho obtido com o uso deste procedimento, verifica-se também que o seu uso é mais efetivo quanto à remoção dos solventes provenientes da etapa de extração, sendo esta uma etapa importante e que pode alterar a resistividade da solução eletroquímica e, por conseguinte, prejudicar na análise voltamétrica dessas substâncias pelo aumento da corrente capacitiva com contribuições significativas de queda ôhmica.

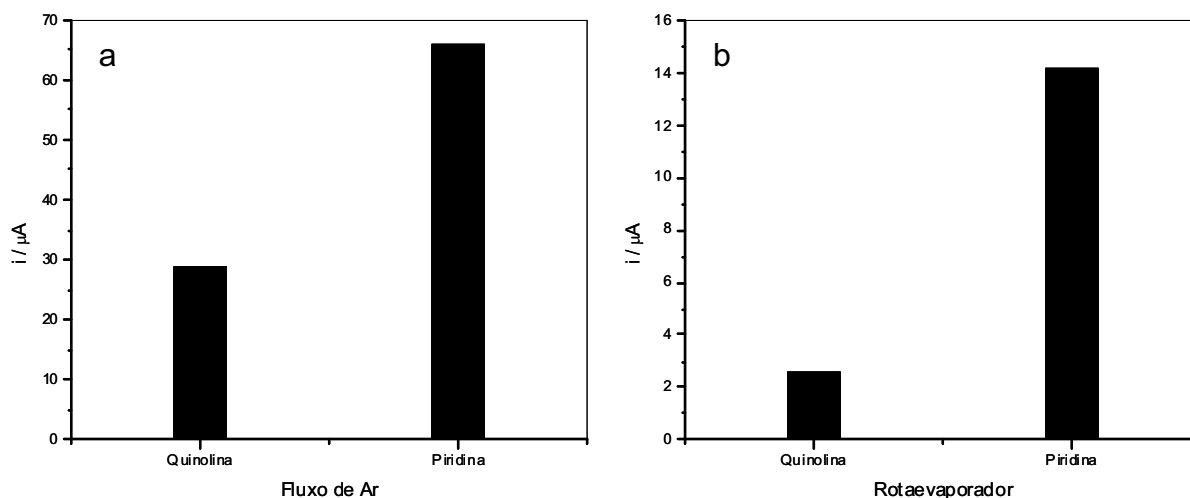


Fig. 57 – Avaliação da etapa de redução de volume da fração básica após extração com resina de troca iônica da gasolina C utilizando (a) fluxo de ar atmosférico e (b) rotaevaporador em meio de DMF / TBABF₄ 0,1 M por DPV.

Volume de amostra

Avaliou-se nesta etapa do trabalho uma variável importante do procedimento de extração dos nitrogenados básicos, pela necessidade de estabelecer qual o volume de amostra de gasolina necessário na quantificação desses contaminantes, visando não saturar a resina de troca catiônica contida na coluna de vidro.

Para tanto, foram percoladas soluções contendo a amostra de gasolina tipo C e A em diferentes volumes, isto é, 50, 100, 300, 500 e 1000 mL, em uma coluna contendo 10 gramas resina.

Os voltamogramas obtidos para os extratos correspondentes aos volumes específicos de amostras utilizadas neste procedimento e as intensidades de corrente obtidas foram comparadas entre si utilizando-se a técnica voltamétrica de DPV e os resultados podem ser visualizados na ilustração da Figura 58.

Observa-se que para um aumento no volume de gasolina tipo C que elui pela coluna, há um aumento na intensidade de corrente catódica para a quinolina e piridina, até 100 mL de amostra, e, posteriormente uma diminuição da corrente com conseqüente estabilização dos valores até um patamar em volume final de 1000 mL (Figura 58). Um argumento útil na explicação desse fato se refere à composição da

própria amostra, ou seja, a gasolina do tipo C. Como a composição da gasolina estudada tem 24% (em volume) de álcool etílico anidro, esse solvente estaria sendo responsável pela eluição dos compostos nitrogenados básicos retidos na coluna. A comparação entre os valores de pK_a [85] do álcool etílico (15,5) em relação a etilamina (10,7) utilizada como solução extratora, evidencia que o álcool etílico possui maior pK_a , o que justifica uma disputa pela troca de cátions no sítio ativo da resina entre ambas as substâncias, tanto da amostra quanto da solução extratora. O sucesso na aplicação da resina de troca iônica para a pré-concentração da quinolina e piridina presentes na amostra de gasolina se dá justamente porque os valores de pK_a da quinolina e piridina são de 4,9 e 5,2, respectivamente e, dessa maneira, comportam-se como bases conjugadas mais fortes que o álcool etílico e a etilamina. Dessa forma, a troca entre os cátions da resina e aqueles em que estão presentes na amostra se dá preferencialmente entre os contaminantes nitrogenados básicos e outras substâncias que tenham propriedades básicas similares. Como a amostra que está sendo avaliada contém uma quantidade razoável de álcool etílico anidro, o processo de troca iônica dos contaminantes nitrogenados básicos na resina e sua posterior eluição estariam acontecendo concomitantemente, e por esta razão observou-se a diminuição da intensidade de corrente associado ao pico característico para a quinolina e a piridina.

De acordo com a sugestão proposta acima, avaliou-se também a influência do volume de amostra que percola a coluna contendo resina utilizando-se gasolina A, isto é, isenta de álcool etílico anidro. Conforme pode ser observado na Figura 58b, houve um aumento na intensidade de corrente associado à quinolina e piridina em função dos diferentes volumes de amostra, justificando que há grande probabilidade de que o álcool etílico presente na gasolina C se comporte como eluente dos compostos nitrogenados básicos presentes no interior da resina. Dessa forma, o volume de amostra mais adequado e utilizado nos experimentos, sem prejuízos para posterior quantificação, foi de 100 mL de gasolina C em uma coluna contendo 10 gramas de resina de troca iônica.

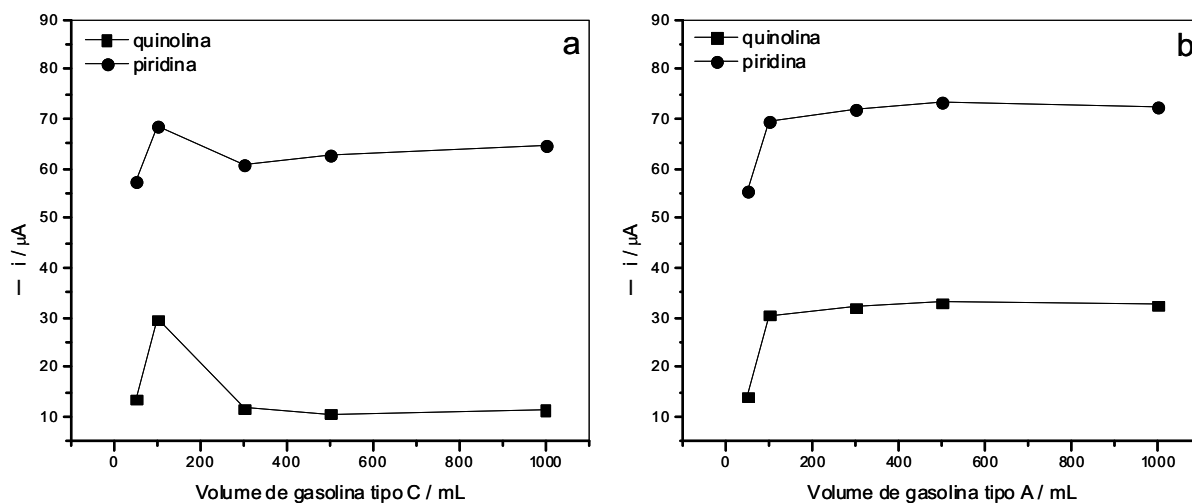


Fig. 58 – Volume de amostra empregado para a obtenção do extrato básico após extração com resina de troca iônica da gasolina (a) tipo C e (b) tipo A em meio de DMF / TBABF₄ 0,1 M por DPV.

☑ Recuperação

O desenvolvimento de métodos analíticos deve incluir a validação do método e não apenas sua otimização [80]. A validação dos métodos analíticos deve garantir, por meio de estudos experimentais, que o método atenda às exigências das aplicações analíticas, assegurando a confiabilidade dos resultados. Para que o método apresente confiabilidade, alguns parâmetros devem ser avaliados ou mesmo otimizados, entre eles a especificidade/seletividade, linearidade, precisão, sensibilidade (limite de detecção), limite de quantificação e exatidão. De um modo geral, há três maneiras comuns para realizar-se a validação: o método (teste) de recuperação, a análise de amostra certificada e a determinação analítica por um segundo método.

A etapa mais simples para a validação de uma metodologia consiste na aplicação dos testes de recuperação, que envolve a fortificação de amostra controle com o analito de interesse, também chamada testemunha, em concentrações conhecidas, denominadas níveis de fortificação. Essa amostra é então submetida ao método a ser validado e calcula-se então a recuperação, que consiste na relação percentual entre a concentração determinada e o nível de fortificação, parâmetro

este que identifica a exatidão do método. O intervalo de recuperação aceito nestas análises varia em função de vários critérios, sendo que Thier e Zeumer [86] propõem que a recuperação deve estar compreendida no intervalo de 70 a 120 %. Através da realização destes testes de recuperação em várias repetições, determina-se a precisão (repetitividade) que pode ser expressa pelo coeficiente de variação (C.V.) ou o desvio relativo padrão (RSD), que no caso de análises químicas em geral, deve ser inferior a 20 %.

No entanto, valores de recuperação maiores do que 120% e menores que 70 % sugerem que a análise está sendo influenciada pelo chamado efeito matriz, fenômeno comumente encontrado em análises que empregam matrizes complexas (combustíveis, fluídos biológicos, etc).

A recuperação foi avaliada neste procedimento com o objetivo de garantir maior confiabilidade ao método empregado e proposto para a extração da fração básica dos compostos nitrogenados e, além disso, avaliar a eficiência do procedimento escolhido para a quantificação dessas substâncias.

Uma amostra de gasolina tipo C (100 mL) foi submetida à etapa de pré-concentração utilizando resina catiônica com a finalidade de determinar os compostos básicos presentes na amostra. Depois de finalizada a etapa de extração, o extrato foi evaporado em condições ambientais através de um fluxo de ar por aproximadamente 30 min. Esse extrato foi novamente reconstituído em DMF e TBABF₄ 0,1 mol L⁻¹ e analisado empregando-se a técnica de DPV. A esse extrato foi adicionada uma concentração conhecida de ambos os compostos nitrogenados básicos (quinolina e piridina) e o valor obtido da intensidade de corrente fixado como 100 % (extrato fortificado). Em uma outra etapa do procedimento, a mesma amostra foi então submetida ao procedimento de extração utilizando resina de troca catiônica, no entanto, enriquecida com a mesma quantidade conhecida de nitrogenados antes de todo o procedimento analítico e voltamétrico. Essa amostra (amostra fortificada) foi então analisada nas mesmas condições que a anterior e a comparação da intensidade de corrente catódica obtida para os nitrogenados presentes foi avaliada e os resultados do teste de recuperação foram obtidos, conforme mostra a Figura 59.

Para a quinolina (pico I), foi obtida uma recuperação média de aproximadamente 94,4 ± 0,3%. Os valores de recuperação apresentados para a piridina (pico III) situam-se na faixa de 101 ± 0,5%. Dessa forma, valores satisfatórios de recuperação foram obtidos (dentro do intervalo de 70 a 120 %)

evidenciando a potencialidade analítica do procedimento de extração proposto para a obtenção da fração básica de compostos nitrogenados presentes em matrizes derivadas do petróleo.

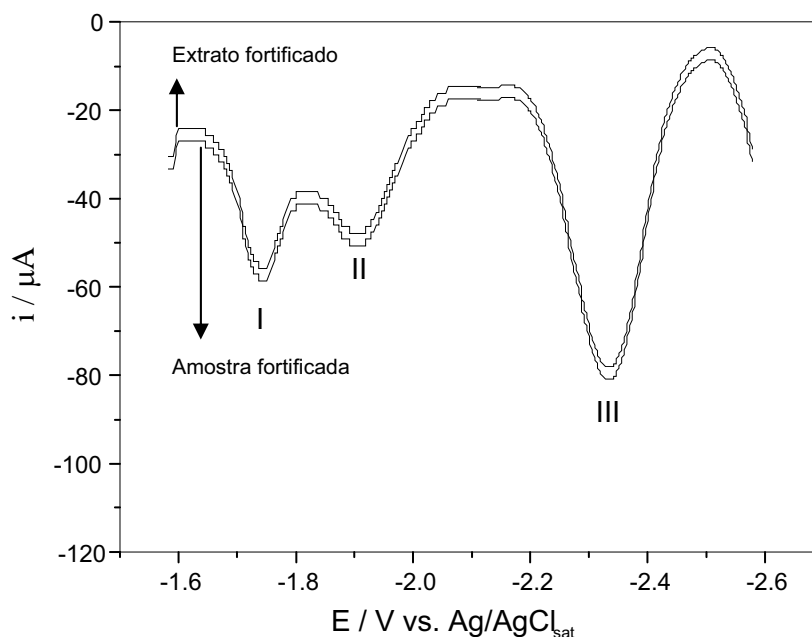


Fig. 59 – Avaliação da etapa de recuperação na extração da fração básica de nitrogenados da gasolina tipo C com resina de troca iônica em meio de DMF / TBABF₄ 0,1 M por DPV.

☑ Estabilidade da fração básica após extração

O objetivo deste experimento foi verificar se os compostos básicos (quinolina e piridina), obtidos após extração com resina, são estáveis em solução com o decorrer do tempo resultando, assim, em alterações das condições iniciais propostas com formação de novos intermediários reativos. Isso se justifica do ponto de vista da quantificação, uma vez que, se adotada a metodologia proposta neste estudo, o tempo necessário para análise do extrato deverá ser considerado.

Uma mesma amostra de gasolina tipo C foi submetida ao procedimento de extração com resina de troca iônica (observando todos os parâmetros avaliados e otimizados descritos anteriormente), e a fração básica foi analisada por voltametria de pulso diferencial quanto à permanência do extrato em solução de DMF/TBABF₄

0.1 M por 24 h após a primeira análise. Com os resultados obtidos, pode-se observar que houve um incremento de sinal associado à intensidade de corrente catódica para o pico referente à quinolina, sendo que para a piridina não foi observada mais a redução do composto em potencial de pico característico de $-2,36 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{\text{sat}}$. Dessa forma, sugere-se que a quantificação das amostras de gasolina seja realizada imediatamente após o processo de extração, e posterior emprego da técnica voltamétrica na análise destes contaminantes. Além disso, e de acordo com os resultados obtidos, é perfeitamente viável a análise do extrato básico em até 6 horas após o término da extração, sem alteração da análise.

☑ Análise de Diesel

Após a otimização de todas as condições necessárias para a extração dos contaminantes básicos provenientes da gasolina tipo C, fez-se a análise do diesel disponível comercialmente utilizando-se o mesmo procedimento. Os resultados podem ser visualizados através da Figura 60. Similarmente à identificação desses compostos na gasolina, pode-se observar que quinolina (I) e piridina (II) estão, também, presentes no óleo diesel e apresentam potenciais de pico de redução muito semelhantes àqueles obtidos para a gasolina por DPV, em $-1,75 \text{ V}$ para quinolina e $-2,35 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{\text{sat}}$ para piridina, respectivamente. O intervalo de potencial estudado também variou de $-1,6$ a $-2,6 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{\text{sat}}$ em meio de DMF/TBABF₄ 0.1 M e a intensidade de corrente catódica observada foi diferente daquela obtida em gasolina para a análise destes mesmos contaminantes.

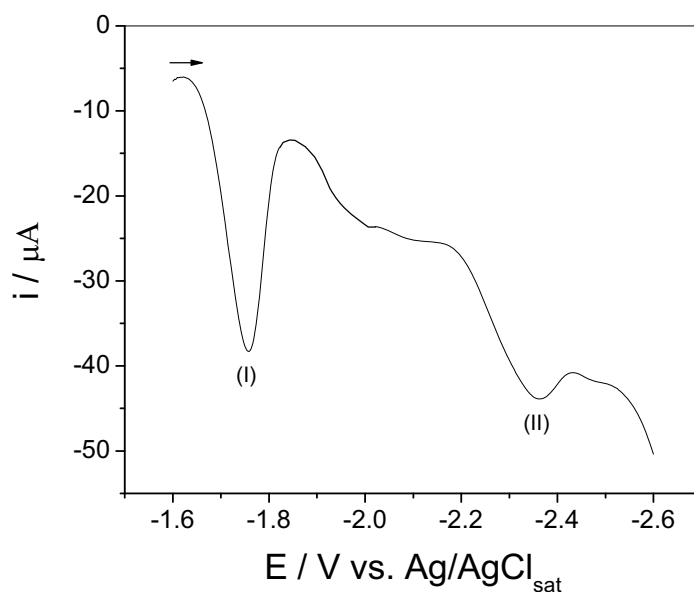


Fig. 60 – Análise voltamétrica da fração básica obtida após extração com resina de troca iônica dos compostos nitrogenados presentes no óleo diesel utilizando DPV em meio de DMF / TBABF₄ 0,1 M.

☑ Regeneração da resina

Foram empregadas diversas soluções (ácidas de HCl 1%, 5%, 10% e 50% v/v) com o propósito de regenerar a resina na sua forma original, no entanto, nenhuma foi capaz de limpar por completo ou, até mesmo, eluir as substâncias que ficaram impregnadas na coluna. Nesse sentido, toda a resina empregada nestes estudos de otimização para a análise dos compostos nitrogenados foi mantida em recipientes adequados e, posteriormente, descartada.

4.1.8 Desenvolvimento do método eletroanalítico

O tratamento usual de dados em voltametria para fins de análises quantitativas consiste em medir-se a intensidade da corrente de pico obtida pelo uso das técnicas eletroanalíticas disponíveis para uso (voltametria de onda quadrada ou pulso diferencial). As intensidades de corrente obtidas são então relacionadas às concentrações das soluções padrões (ou de referência) da espécie eletroativa e

então, relacionada à concentração dessa espécie na amostra de interesse [87]. As duas maneiras mais comuns de se fazer essa relação são discutidas a seguir:

☑ Método da curva analítica: mede-se a intensidade de corrente de uma série de soluções de concentrações conhecidas da substância em estudo (analito) em composições que englobam aquelas que serão esperadas para a amostra. Feito isso, determina-se a equação da curva que melhor se ajusta aos pontos experimentais com o uso de regressão linear. Alternativamente, pode-se também construir um gráfico de coordenadas cartesianas, colocando-se os valores da intensidade de corrente catódica ou anódica (corrente de pico que corresponde à altura máxima do pico) em função dos valores de concentração. Adicionalmente, pode-se usar ainda a área do pico (integral da área do pico catódico ou anódico) quando isto for conveniente. Vale ressaltar que tanto as condições de temperatura, como parâmetros instrumentais devem ser os mesmos tanto para a curva analítica como para as medidas que envolvam as amostras. Esse método, sem sombra de dúvidas, é o mais comum utilizado em química analítica. Entretanto, quando se trabalha com matrizes complexas, freqüentemente ocorre o chamado efeito matriz, ou seja, a determinação da concentração por interpolação da intensidade de corrente da amostra lida na curva analítica leva a resultados errôneos, uma vez que a curva analítica é obtida utilizando-se soluções em condições de pureza diferente das condições da matriz, onde se desconhece a presença de diversas espécies interferentes.

☑ Método da adição de analito: este método é usado quando o objetivo é minimizar o problema de efeito de matriz. Não são poucos os autores que recorrem a este artifício quando utilizam matrizes complexas para o desenvolvimento de métodos de análise em geral. Em uma matriz complexa, geralmente existem espécies que afetam as propriedades da substância a ser determinada (por exemplo, amostras contendo substâncias que alteram a força iônica do meio ou que se complexam com metais, mudando assim as características do analito). A idéia é realizar as medidas experimentais nas mesmas condições ou mais próximas possíveis das condições da matriz. Esse método baseia-se na avaliação do incremento da intensidade da corrente voltamétrica quando se adiciona à solução contendo a amostra uma quantidade conhecida do analito em um volume muito pequeno (da ordem de

microlitros – μL). O volume adicionado é escolhido de tal forma a não ocorrer diluição apreciável da amostra, o que alteraria as suas condições originais, que apenas devem ser alteradas pela variação da concentração do analito. Com os valores obtidos através das medidas da amostra e das adições, constrói-se um gráfico, tendo o eixo das ordenadas as intensidades de corrente de pico e no eixo das abscissas as concentrações do analito referentes às adições, sendo atribuída o valor zero a concentração original do analito anterior à primeira adição, de acordo com a Figura 61. Da disposição dos pontos deve resultar uma reta e a extrapolação desta mesma reta ajustada irá apresentar na intercessão com o eixo das abscissas o valor negativo da concentração do analito presente na amostra (ou na solução contida na célula voltamétrica).

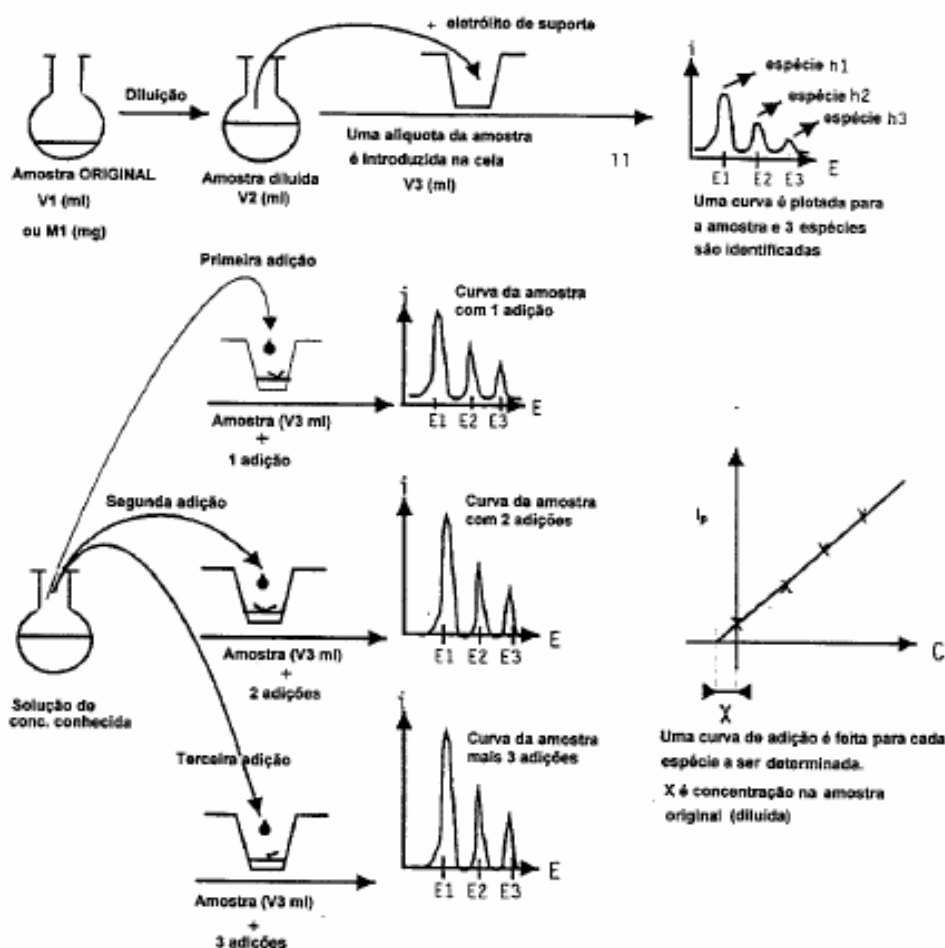


Fig. 61 – Ilustração da aplicação do método da adição de analito utilizada em voltametria.

A análise simultânea dos compostos nitrogenados básicos, que incluem substâncias como quinolina e piridina (contaminantes majoritários), foi avaliada pelo uso da técnica voltamétrica de pulso diferencial (DPV) utilizando-se um sistema eletroquímico convencional, composto por uma célula eletroquímica e um sistema de três eletrodos. Os melhores resultados quanto à otimização dos diversos parâmetros instrumentais na análise voltamétrica por DPV foram obtidos quando se empregou velocidade de varredura (v) de 5 mV s^{-1} , amplitude (a) de 100 mV e tempo de pulso de 2 ms em meio de DMF/TBABF_4 0.1 mol L^{-1} . Inicialmente, pode-se verificar que os compostos presentes na fração básica apresentaram picos catódicos em potenciais bastante distintos (Figura 62) e, dessa forma, sugere a viabilidade analítica na determinação desta classe de substâncias em amostras comerciais de derivados do petróleo. Ainda para a fração básica verificou-se um valor absoluto de ΔE_p de aproximadamente $0,50 \text{ V}$ entre ambos os picos, reforçando assim, o possível sucesso no emprego da metodologia voltamétrica na análise destes contaminantes.

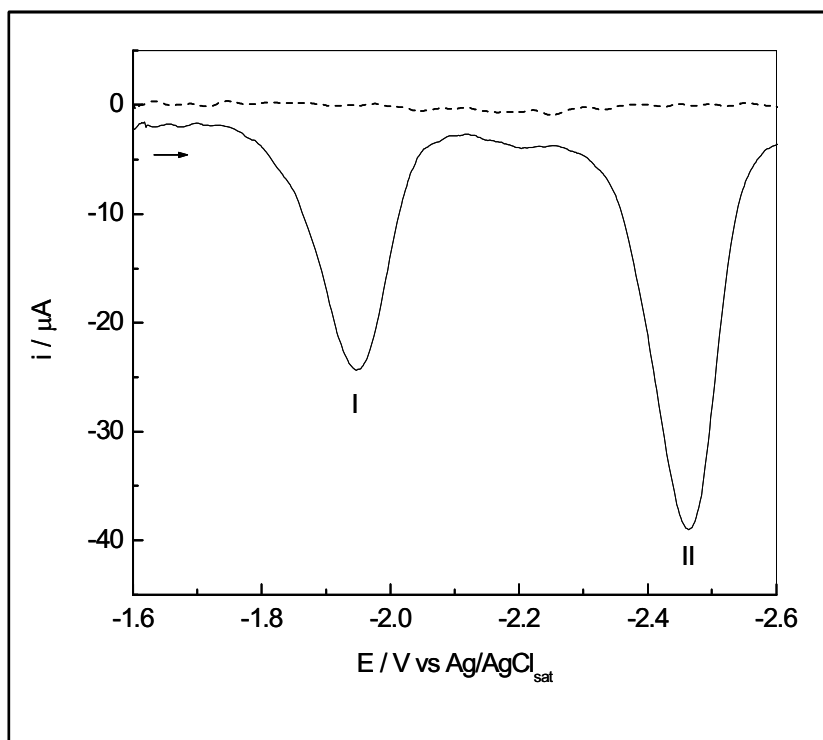


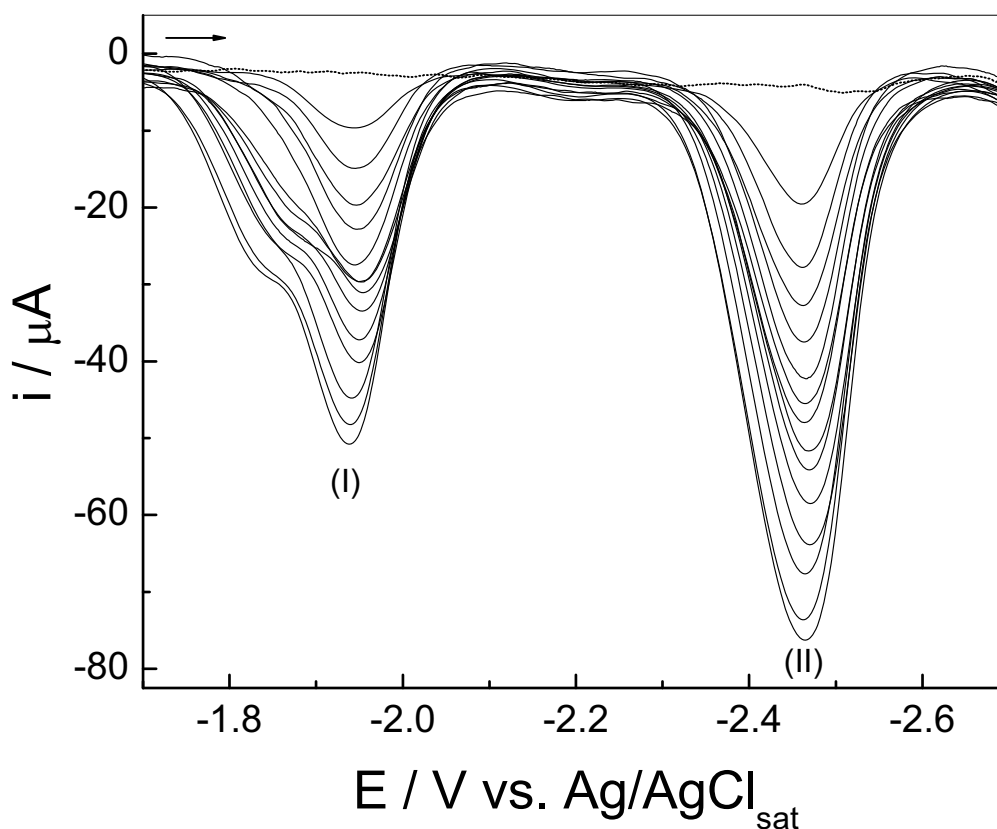
Fig. 62 – Voltamogramas de pulso diferencial na ausência (---) e na presença (—) de $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ de quinolina (I) e piridina (II). Condições: velocidade de varredura (v) de 5 mV s^{-1} , amplitude (a) de 100 mV , tempo de pulso de 2 ms em meio de DMF / TBABF_4 $0,1 \text{ M}$.

Curvas analíticas foram então construídas simultaneamente para ambos os compostos presentes na fração básica, no intervalo de concentração que variou de 0,10 a 300 mg L⁻¹. Pode-se verificar através da Figura 63 que uma resposta linear foi obtida no intervalo de concentração estudado para todos os contaminantes, o qual pode ser expressa de acordo com a equação da reta obtida após ajuste utilizando o método da regressão linear:

$$i_p = 1,86 + 0,38 \times [\text{quinolina}] \text{ (mg L}^{-1}\text{)} \quad \text{(VIII)}$$

$$i_p = -7,00 + 0,58 \times [\text{piridina}] \text{ (mg L}^{-1}\text{)} \quad \text{(IX)}$$

onde i_p é a intensidade da corrente de pico em μA e [quinolina ou piridina] é a concentração de cada contaminante expressa em mg L⁻¹. O coeficiente de correlação linear obtido para cada uma das curvas analíticas foi muito próximo da unidade e os demais parâmetros da curva podem ser observados de acordo com as informações apresentadas na Tabela 10.



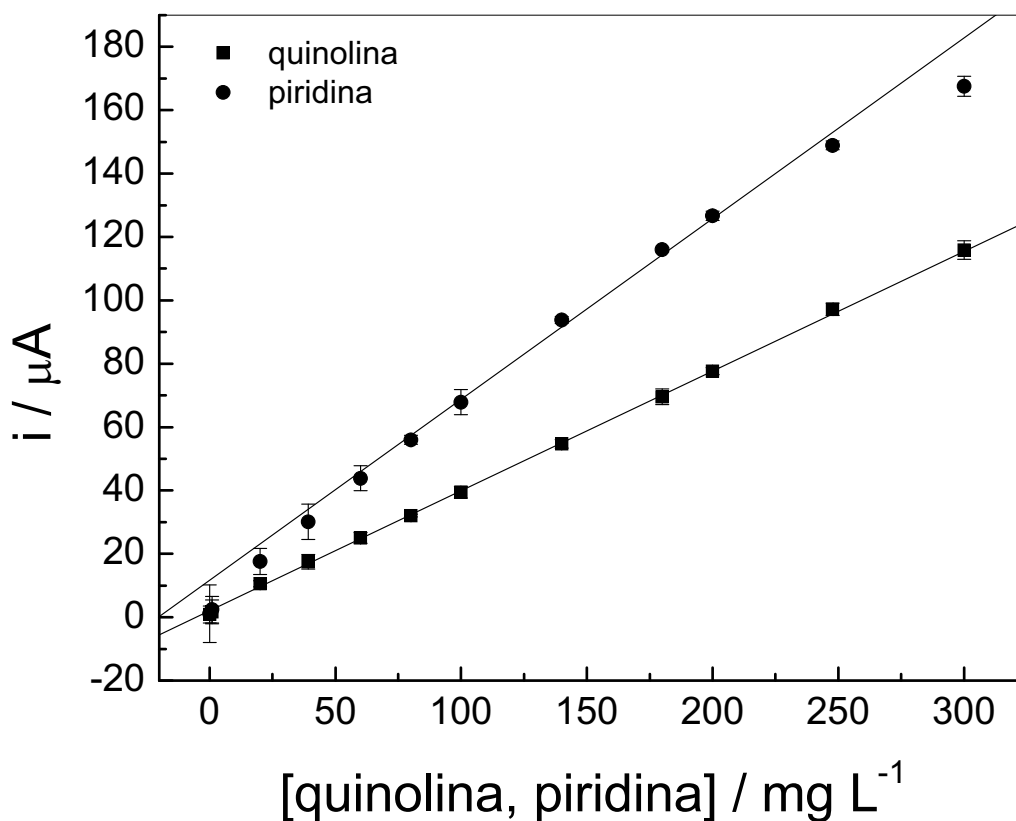


Fig. 63 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para a redução de quinolina (I) e piridina (II) em diferentes concentrações (0,10 a 300 mg L⁻¹) utilizando eletrodo de carbono vítreo em meio de DMF / TBABF₄ 0,1 M. Condições experimentais são as mesmas que aquelas apresentadas na Fig. 62.

Tabela 10 – Parâmetros obtidos a partir do ajuste linear aplicado às curvas analíticas

Parâmetros	Quinolina	Piridina
Faixa linear / mg L ⁻¹	0,10 – 300	0,10 – 300
Coefficiente de correlação linear (r)	0,9998	0,9954
Sensibilidade / μA mg L ⁻¹	0,79	0,25
L.O.D. / μg L ⁻¹	5,05	0,25
L.O.Q. / μg L ⁻¹	16,8	8,45

* n = 11

O limite de detecção (LOD) e o limite de quantificação (LOQ) para cada um desses compostos foi determinado de acordo com a recomendação IUPAC [88], utilizando as seguintes expressões:

$$LOD = \frac{3 \times SD}{B} \quad LOQ = \frac{10 \times SD}{B} \quad (X)$$

onde SD é a estimativa do erro obtido através do ajuste linear e B o coeficiente angular da curva analítica.

Sob as mesmas condições, avaliou-se também a precisão e a exatidão do método, definida como sendo a repetibilidade das medidas da intensidade da corrente de pico (i_p) e do potencial de pico (E_p) expresso em termos do desvio padrão relativo (RSD) obtido através de 12 repetições da mesma amostra durante dois dias consecutivos. Valores menores que 5 % foram obtidos para os compostos analisados.

4.1.9 Aplicação do método eletroanalítico

Para a maioria das análises químicas, a resposta do procedimento analítico deve ser avaliada usando-se quantidades conhecidas do analito (ou soluções padrões), de forma que a resposta para uma quantidade desconhecida possa ser determinada. Tendo em vista este propósito, normalmente faz-se uma curva de calibração (ou curva analítica) que mostra a resposta do método em função de quantidades conhecidas do analito (padrão). Outros métodos de calibração também são possíveis, como o método da adição de padrão e do padrão interno, quando o uso da curva analítica não é recomendado.

No método da adição de padrão, quantidades conhecidas de analito são adicionadas à amostra desconhecida. A partir do aumento do sinal analítico, pode-se deduzir quanto de analito estava presente na amostra original. Este método requer uma resposta linear do analito nas concentrações adicionadas e conhecidas [89]. A adição de padrão é especialmente apropriada quando a composição da amostra é desconhecida ou complexa e afeta o sinal analítico. A matriz é tudo que existe na amostra desconhecida, além do analito. Pode-se definir como efeito de

matriz a mudança do sinal analítico causado por qualquer coisa na amostra diferente do analito. Quando se adiciona um volume pequeno de solução padrão concentrada a uma amostra desconhecida, a concentração da matriz não varia muito. A suposição na adição de padrão é de que a matriz tem sobre o analito adicionado o mesmo efeito que ela tem sobre o analito presente na amostra desconhecida. Em outras palavras, a matriz afeta a magnitude do sinal analítico e no método da adição de padrão, todas as amostras estão na mesma matriz.

Matematicamente, pode-se descrever que o sinal analítico é proporcional à concentração do analito, de acordo com a seguinte equação:

$$\frac{[X]_i}{[S]_f + [X]_f} = \frac{I_x}{I_{s+x}} \quad (XI)$$

onde: $[X]_i$ é a concentração de analito na solução inicial; $[S]_f$ e $[X]_f$ são a soma das concentrações de analito mais a adição da solução padrão final; I_x é o valor referente ao sinal analítico da solução inicial e I_{s+x} o sinal da concentração da solução final.

Dois procedimentos podem ser usados quanto à utilização do método da adição de padrão: adição padrão com volume total constante e adição padrão com volume variável. Em algumas análises, em especial as eletroanalíticas, mede-se uma propriedade do analito sem haver o consumo de solução. Por exemplo, pode-se inserir eletrodos em um volume conhecido de amostra e realizar a medida elétrica. Após adição de uma quantidade conhecida de padrão da ordem de microlitros (μL) mede-se novamente o sinal correspondente. Este procedimento pode ser repetido quantas vezes forem necessárias até que o sinal analítico original tenha aumentado de um fator de 1,5 a 3. Desta forma, o volume da solução se mantém quase inalterado durante estas adições.

A proposta apresentada no desenvolvimento desta metodologia para a determinação da fração básica de contaminantes nitrogenados em gasolina e diesel envolveu o uso de uma resina de troca catiônica do tipo Amberlite IR-120H, caracterizada como sendo fortemente ácida com grupamento funcional residual sulfônico – $\text{SO}_3^- \text{H}^+$ para a extração dos contaminantes de interesse presentes na matriz e posterior quantificação utilizando a técnica voltamétrica de pulso diferencial (DPV). No entanto, esta metodologia somente foi empregada na obtenção da fração

básica (quinolina e piridina), uma vez que, a fração neutra não tem afinidade com a fase estacionária (resina) e, dessa forma, elui pelo sistema.

Com o objetivo de verificar a aplicação do método voltamétrico proposto para a determinação simultânea dos contaminantes nitrogenados básicos, uma alíquota contendo 20 mL de amostras comerciais (gasolina tipo C e diesel) foi então submetido ao processo de extração e posteriormente analisado por DPV em meio de DMF e TBABF₄ 0,1 mol L⁻¹, utilizando-se o método da adição de padrão, de acordo com as Figuras 64 e 65. Os resultados obtidos para a determinação simultânea de quinolina e piridina, em amostras comerciais, foram de 25,0 ± 0,3 e 33,0 ± 0,7 mg L⁻¹ em gasolina e 80,3 ± 0,2 e 131 ± 0,4 mg L⁻¹ em diesel, respectivamente. Pode-se verificar com esses resultados que tanto a gasolina quanto o diesel apresentam níveis consideráveis destes contaminantes em sua composição final. No entanto, o diesel apresenta uma concentração bem maior desses contaminantes e o uso deste combustível em larga escala pode acarretar ainda mais problemas associados ao meio-ambiente e pelo potencial carcinogênico e mutagênico destes compostos.

4.1.10 Validação do método

Com o intuito de avaliar se os resultados obtidos pela metodologia eletroanalítica proposta na determinação simultânea dos nitrogenados básicos presentes nos derivados do petróleo são realmente confiáveis e precisos, utilizou-se a técnica espectrofotométrica na região do UV-Vis para aquisição de dados, conforme adaptações do trabalho apresentado por Snyder *et al.* [25]. Pequenas alterações foram necessárias quanto ao método original, todavia, o método proposto manteve seu procedimento inicial. Quinolina e Piridina foram monitoradas simultaneamente durante os experimentos espectrofotométricos em meio de DMF e suas respectivas bandas de maior absorção apresentaram-se em comprimentos de onda distintos [90]. Curvas analíticas foram então construídas para ambas os compostos analisados no intervalo de concentração que variou de 10 a 200 mg L⁻¹ (Figura 66).

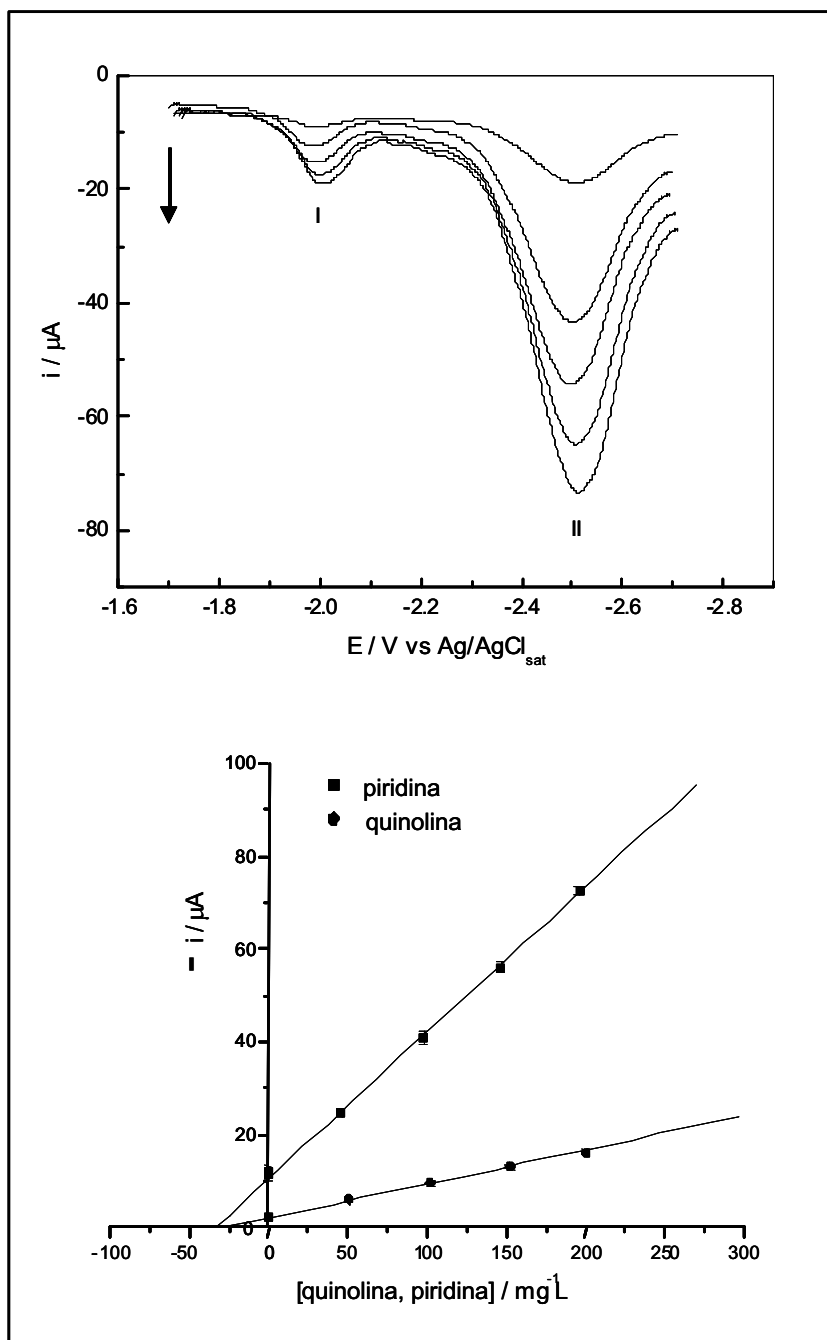


Fig. 64 – Determinação simultânea de quinolina (I) e piridina (II), pelo método da adição de padrão, em gasolina tipo C utilizando eletrodo de carbono vítreo em DMF / TBABF₄ 0,1 M empregando-se análise voltamétrica para quatro adições sucessivas de 50 mg L⁻¹. Condições voltamétricas idênticas da Fig. 62.

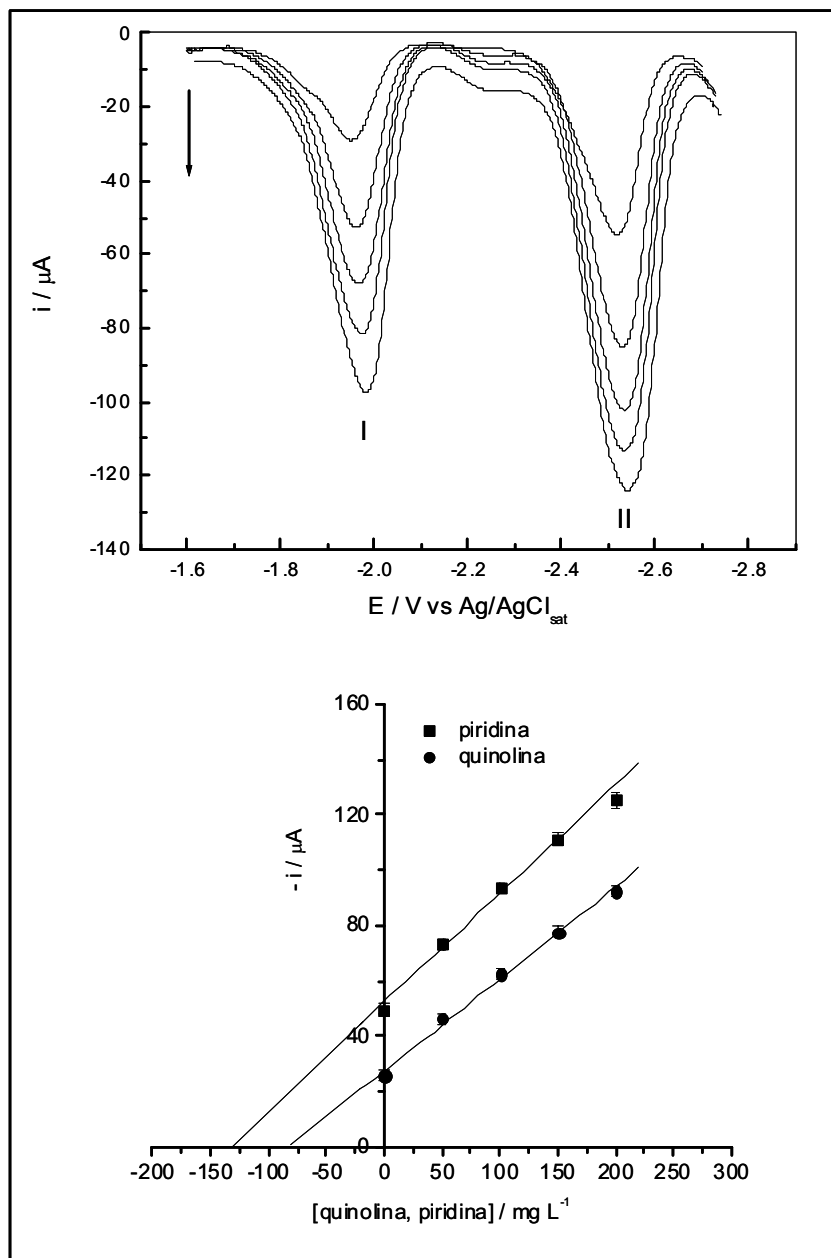


Fig. 65 – Determinação simultânea de quinolona (I) e piridina (II), pelo método da adição de padrão, em diesel utilizando eletrodo de carbono vítreo em DMF / TBABF₄ 0,1 M empregando-se análise voltamétrica para quatro adições sucessivas de 50 mg L⁻¹. Condições voltamétricas idênticas da Fig. 62.

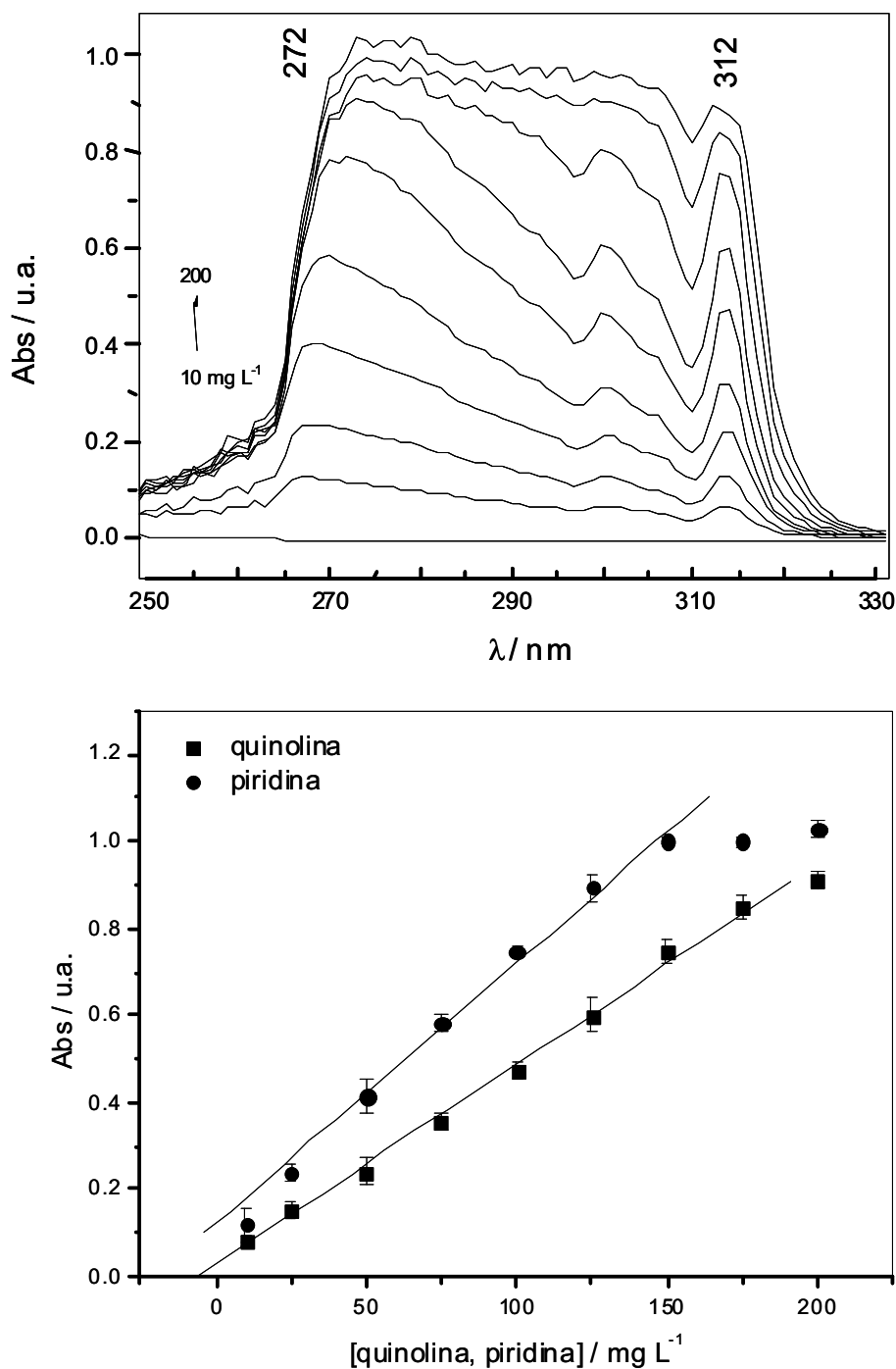


Fig. 66 – Curva analítica obtida para a análise espectrofotométrica simultânea de quinolína (312 nm) e piridina (272 nm) em meio de DMF.

Pode-se verificar através da Figura 66 que uma resposta linear satisfatória foi obtida no intervalo de concentração estudado para estes contaminantes, o qual pode

ser expressa de acordo com a equação da reta obtida após ajuste utilizando a regressão linear:

$$A = 0,147 + 0,015 \times [\text{quinolina}] \text{ (mg L}^{-1}\text{)} \quad (\text{XII})$$

$$A = 0,229 + 0,026 \times [\text{piridina}] \text{ (mg L}^{-1}\text{)} \quad (\text{XIII})$$

onde A é a absorbância (em unidades arbitrárias) e [quinolina e piridina] são as concentrações desses contaminantes expressas em mg L⁻¹. Coeficientes de correlação linear foram obtidos e encontram-se próximos da unidade para quinolina (0,9921) e piridina (0,9965). Além disso, outros parâmetros analíticos foram obtidos a partir dos dados da curva analítica, como sensibilidade (0,14 e 0,17 u.a. mg L⁻¹), LOD (21,9 e 17,8 µg L⁻¹) e LOQ (73,2 e 59,2) para quinolina e piridina respectivamente, evidenciando que o método espectrofotométrico é bem menos sensível que o método voltamétrico.

A Figura 67 evidencia também a aplicação deste mesmo método na determinação dos contaminantes básicos através da adição de analito para a mesma amostra de gasolina tipo C avaliada anteriormente pelo método voltamétrico. Através dos resultados obtidos, pode-se observar que valores semelhantes quanto a concentração destes compostos foram obtidos, tanto para a amostra de gasolina quanto para a de diesel, sendo a quinolina monitorada à 312 nm e a piridina à 272 nm.

Os valores médios observados para a análise de quinolina e piridina obtidos pelo método espectrofotométrico proposto variaram de $24,3 \pm 0,3$ a $32,1 \pm 0,3$ mg L⁻¹ para a gasolina e $81,8 \pm 0,5$ a $130 \pm 0,4$ mg L⁻¹ para o diesel, respectivamente. Para todas as amostras analisadas tanto os resultados obtidos pelo método voltamétrico quanto pelo espectrofotométrico, com o objetivo de validação da metodologia, foram comparados aplicando-se os testes t e F, com nível de confiança de 95 % [73]. Em todos os casos, os valores de t e F calculados não excederam os valores teóricos, indicando que não houve diferença significativa entre os métodos com relação à precisão e exatidão. Além disso, pode-se concluir também através dos testes estatísticos obtidos que não houve erros sistemáticos associados às medidas, tanto para o método voltamétrico quanto para o espectrofotométrico.

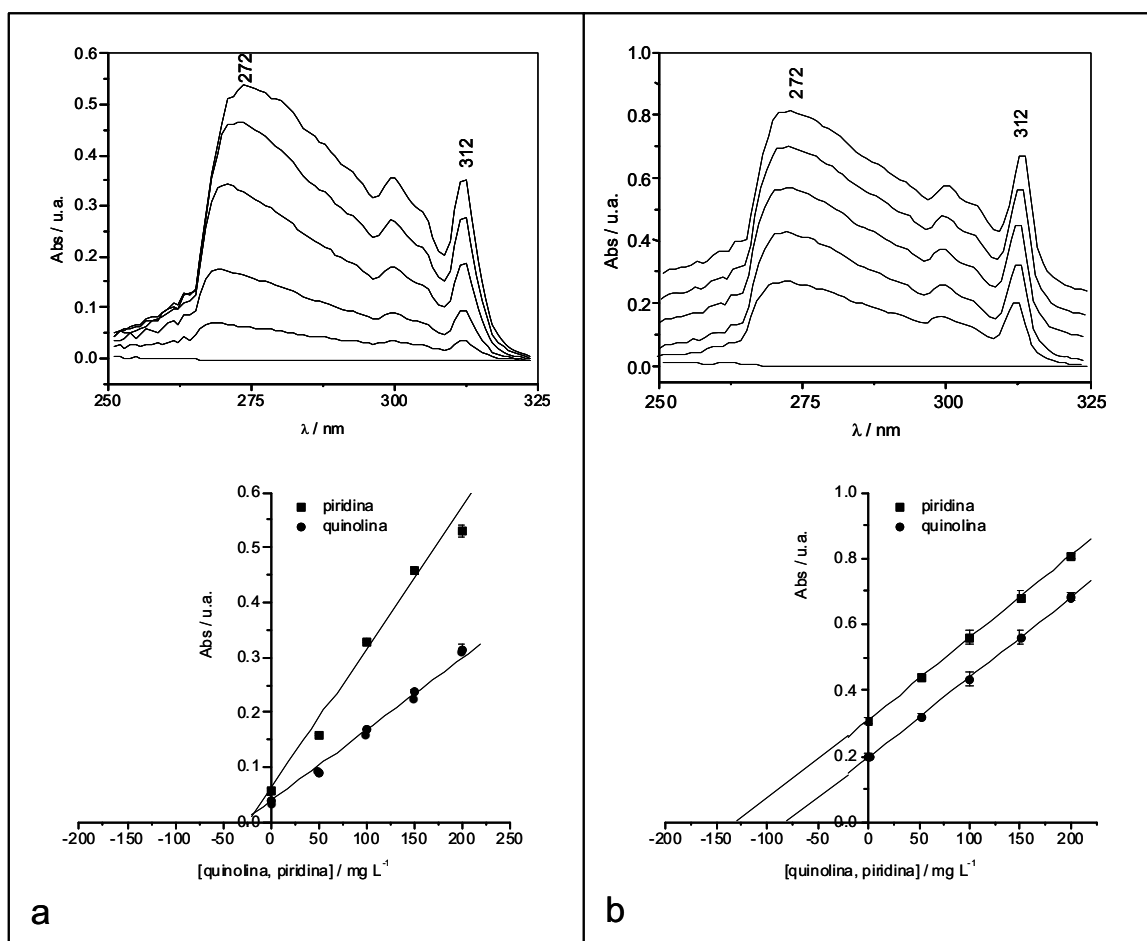


Fig. 67 – Determinação simultânea de quinolina e piridina, pelo método da adição de padrão, em a) gasolina e b) diesel empregando-se análise espectrofotométrica. Quatro adições sucessivas de 50 mg L⁻¹.

Tabela 11 – Quantificação dos compostos nitrogenados básicos por DPV e UV-Vis e análise de variância (ANOVA)*.

Amostra	DPV / mg L ⁻¹	UV-Vis / mg L ⁻¹	F _{exp}	F _{teor}	t _{exp}	t _{teor}
Quinolina						
Gasolina	25,0 ± 0,3	24,3 ± 0,3	1,12	6,38	0,89	2,31
Diesel	80,3 ± 0,2	81,8 ± 0,5	2,03	3,16	1,02	2,98
Piridina						
Gasolina	33,0 ± 0,7	32,1 ± 0,3	2,24	6,38	1,29	2,31
Diesel	131 ± 0,4	130 ± 0,4	1,99	3,16	2,24	2,98

* Quintuplicata e ANOVA com 95 % de nível de confiança e 4 graus de liberdade

4.2 Compostos Nitrogenados Neutros

4.2.1 Comportamento voltamétrico do carbazol no modo de oxidação

A oxidação eletroquímica do carbazol, em meio não aquoso, foi investigada em eletrodo de carbono vítreo visando caracterizar o comportamento eletroquímico de oxidação deste composto. Dessa maneira, o comportamento ciclo-voltamétrico do carbazol foi estudado no intervalo de potenciais de 0,0 a +2,0 V vs. Ag/AgCl_{sat} em ACN / TBABF₄ 0,1 mol L⁻¹. Neste intervalo, verificou-se a presença de dois picos anódicos referente à oxidação do composto ($E_p = +1,33$ e $+1,83$ V vs. Ag/AgCl_{sat}) e a ausência do pico catódico na varredura reversa de potencial, utilizando a velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹ (Figura 68). A análise desta Figura mostra que o organonitrogenado é oxidado em duas etapas consecutivas sugerindo transferências de carga irreversíveis ou processos eletródicos com transferências de carga reversíveis com reações químicas acopladas.

Voltamogramas cíclicos referentes ao carbazol também foram estudados em meio de DMF / TBABF₄ 0,1 mol L⁻¹ no intervalo de potenciais de 0 a +1,7 V vs. Ag/AgCl_{sat}. Neste intervalo, também foi possível verificar a presença de dois picos anódicos referentes à oxidação do composto ($E_p = +1,37$ e $+1,64$ V vs. Ag/AgCl_{sat}) e a ausência de pico na varredura reversa de potencial, utilizando a velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹ (Figura 69). A ausência de pico na varredura reversa de potencial sugere também etapas com transferência de carga irreversível ou processos eletródicos com transferência de carga reversível seguida de uma reação química acoplada.

Já para o sistema DMSO / TBABF₄ 0,1 M foi possível obter voltamogramas cíclicos no módulo de oxidação, no intervalo de potenciais de 0 a +1,4 V vs. Ag/AgCl_{sat}. Neste intervalo, foi possível verificar a presença de um único pico anódico referente à oxidação do composto ($E_p = +1,28$ V vs. Ag/AgCl_{sat}) e ausência de pico na varredura reversa de potencial, utilizando a velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹ (Figura 70). Isso sugere que a etapa de oxidação do carbazol seja semelhante àquela obtida para os outros sistemas, no qual, a transferência eletrônica é irreversível ou reversível com reação química acoplada.

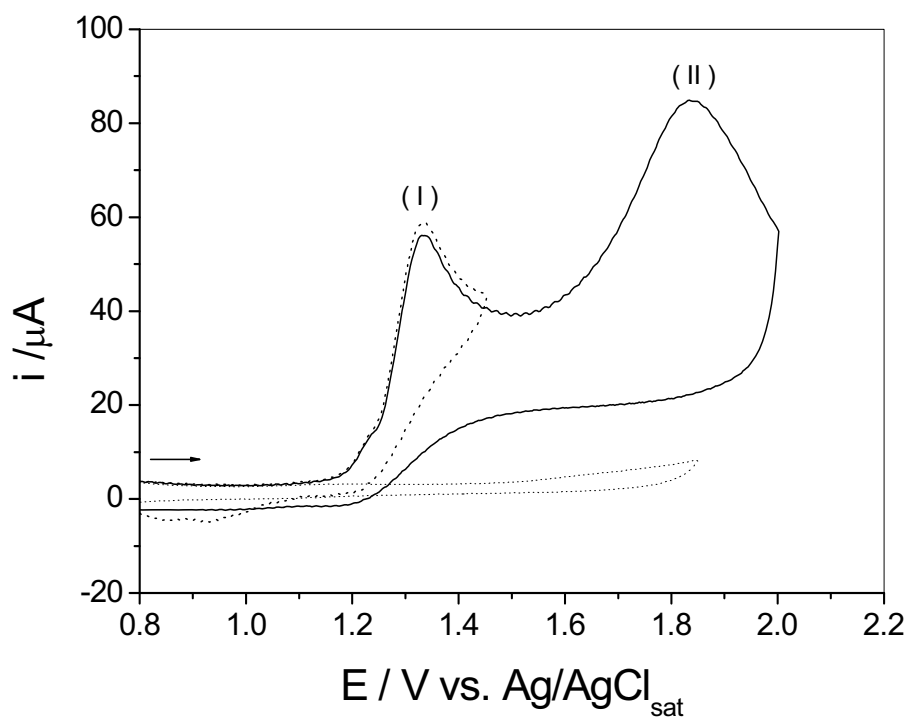


Fig. 68 – Voltamograma cíclico registrado em ACN / TBABF₄ 0,1 M na (.....) ausência e (—) presença de 3 mM de carbazol sobre eletrodo de carbono vítreo ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

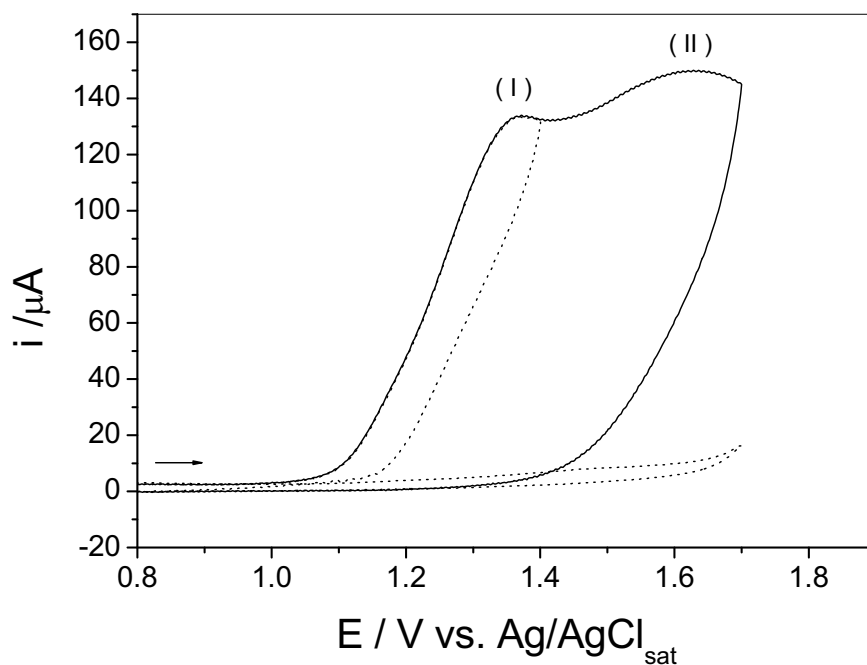


Fig. 69 – Voltamograma cíclico registrado em DMF / TBABF₄ 0,1 M na (.....) ausência e (—) presença de 3 mM de carbazol sobre eletrodo de carbono vítreo ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

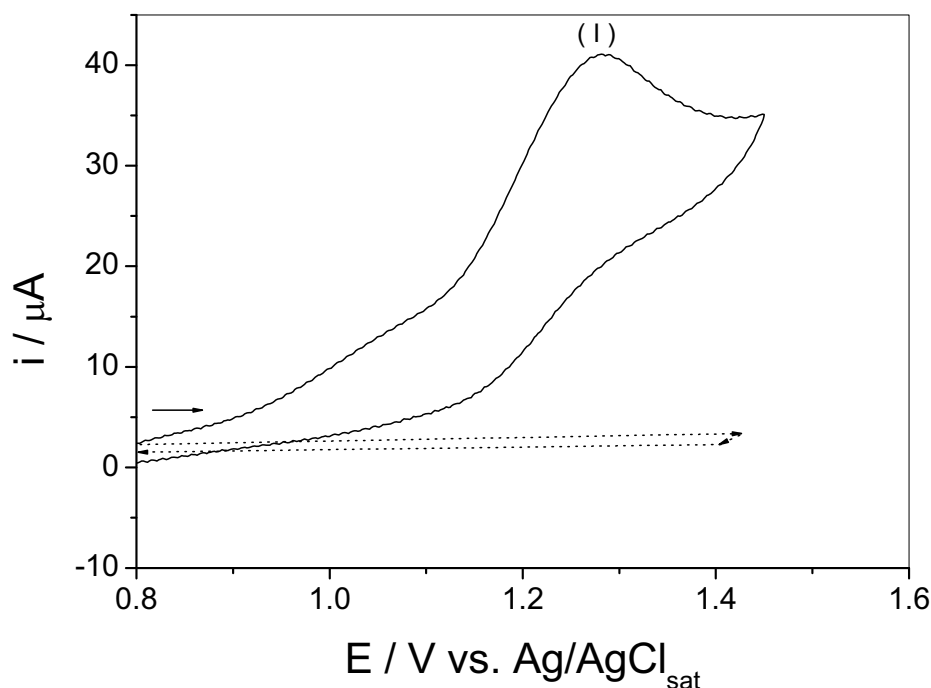


Fig. 70 – Voltamograma cíclico registrado em DMSO / TBABF₄ 0,1 M na (.....) ausência e (—) presença de 3 mM de carbazol sobre eletrodo de carbono vítreo ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

De acordo com os voltamogramas cíclicos obtidos anteriormente, pode-se observar que a oxidação do carbazol é altamente influenciada pela composição da solução do eletrólito de suporte nos três sistemas propostos. Para efeito de comparação, os parâmetros voltamétricos obtidos para cada sistema estão apresentados na Tabela 12. A análise desta Tabela mostra que para o sistema composto por ACN / TBABF₄ foi observado dois picos anódicos bem definidos e separados por uma diferença de potencial de 0,40 V vs. Ag/AgCl_{sat}, enquanto que para o sistema DMF / TBABF₄ a proximidade das ondas anódicas foi relativamente menor, ou seja, de aproximadamente 0,27 V vs. Ag/AgCl_{sat}. No entanto, dentre os sistemas estudados, a oxidação do carbazol em DMSO / TBABF₄ é relativamente menos complexa quando comparada com os outros dois sistemas, uma vez que, apenas uma onda anódica foi observada.

Essas diferenças significativas para cada sistema estudado podem ser atribuídas à mudança de solvente, o qual pode alterar e/ou influenciar as reações de transferência de carga e a cinética das etapas determinantes de cada processo. Por outro lado, a corrente anódica observada durante a oxidação do carbazol no sistema

ACN / TBABF₄ apresentou maior intensidade. Dessa maneira, visando-se a otimização dos resultados no intuito de realizar a determinação deste composto, fez-se um estudo voltamétrico mais detalhado neste meio com o objetivo de estabelecer o comportamento eletroquímico de oxidação do carbazol neste sistema.

Tabela 12 – Parâmetros voltamétricos obtidos em diferentes sistemas de eletrólito de suporte para a oxidação do carbazol ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

Parâmetros	ACN / TBABF ₄		DMF / TBABF ₄		DMSO / TBABF ₄
$-E_p / \text{V}$	1,33	1,83	1,37	1,64	1,28
$-i_p / \mu\text{A}$	326	33,6	127	9,76	40,3
$ E_p - E_{p/2} / \text{V}$	0,087		0,120		0,132

Os voltamogramas cíclicos obtidos para a oxidação do carbazol com varredura completa (Figura 68) e varredura interrompida (“hold”) por 30 segundos (Figura 71) foram comparados com o objetivo de verificar as etapas de oxidação deste composto. A análise desta Figura permite observar que se o potencial é mantido constante após a primeira etapa anódica, a reação química subsequente à primeira transferência eletrônica se processa e, como consequência, há um acentuado aumento da corrente referente à segunda etapa anódica, com intensidade de corrente de pico maior do que aquela obtida inicialmente para a oxidação do carbazol sem interrupção. Isso sugere que as etapas anódicas da oxidação do carbazol são dependentes entre si e que a primeira etapa de oxidação é responsável pela geração das espécies eletroativas que novamente serão oxidadas.

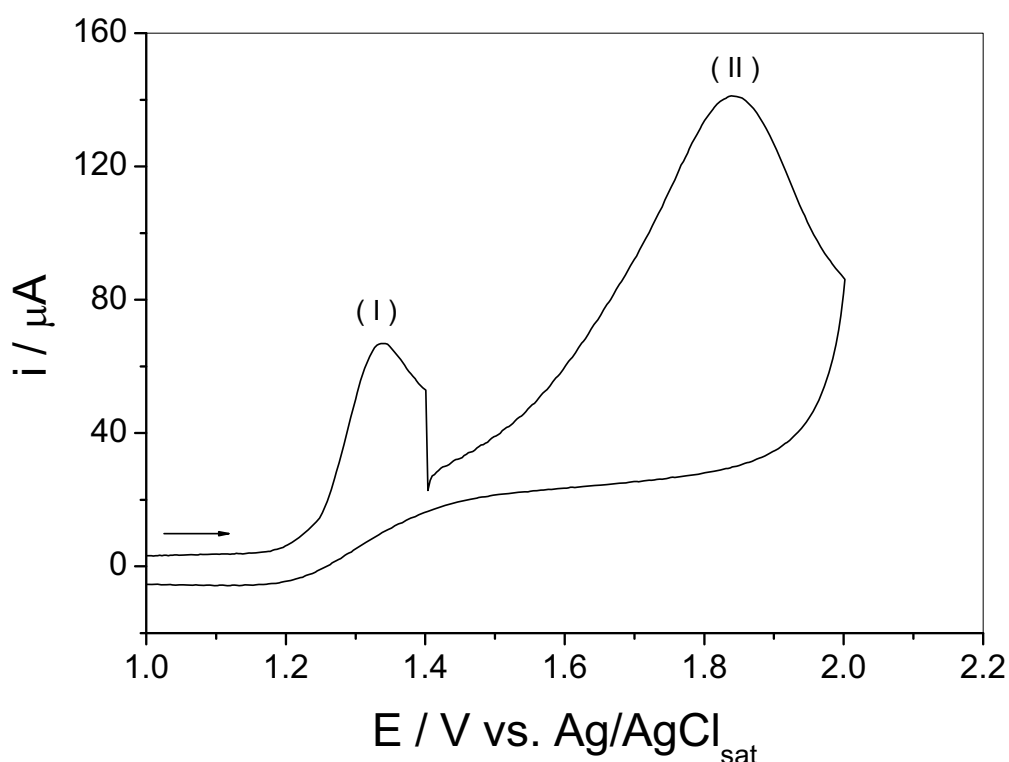


Fig. 71 – Voltamograma cíclico registrado em ACN / TBABF₄ 0,1 M para a oxidação de 3 mM de carbazol sobre eletrodo de carbono vítreo com varredura interrompida durante 30 segundos ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

Influência da velocidade de varredura de potencial

O estudo da variação da velocidade de varredura de potencial para o carbazol em meio de ACN / TBABF₄ permitiu uma análise do comportamento redox deste composto, tornando-se um parâmetro experimental extremamente útil no entendimento dos processos envolvidos no seu mecanismo de oxidação. Verifica-se para o primeiro pico de oxidação do carbazol uma relação linear entre a intensidade da corrente de pico (i_p) e a raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$) conforme mostra a Figura 72, para o intervalo de 10 até 500 mV s^{-1} . Este comportamento sugere um controle difusional do processo eletródico, de acordo com a equação de Randles e Sevcik [74].

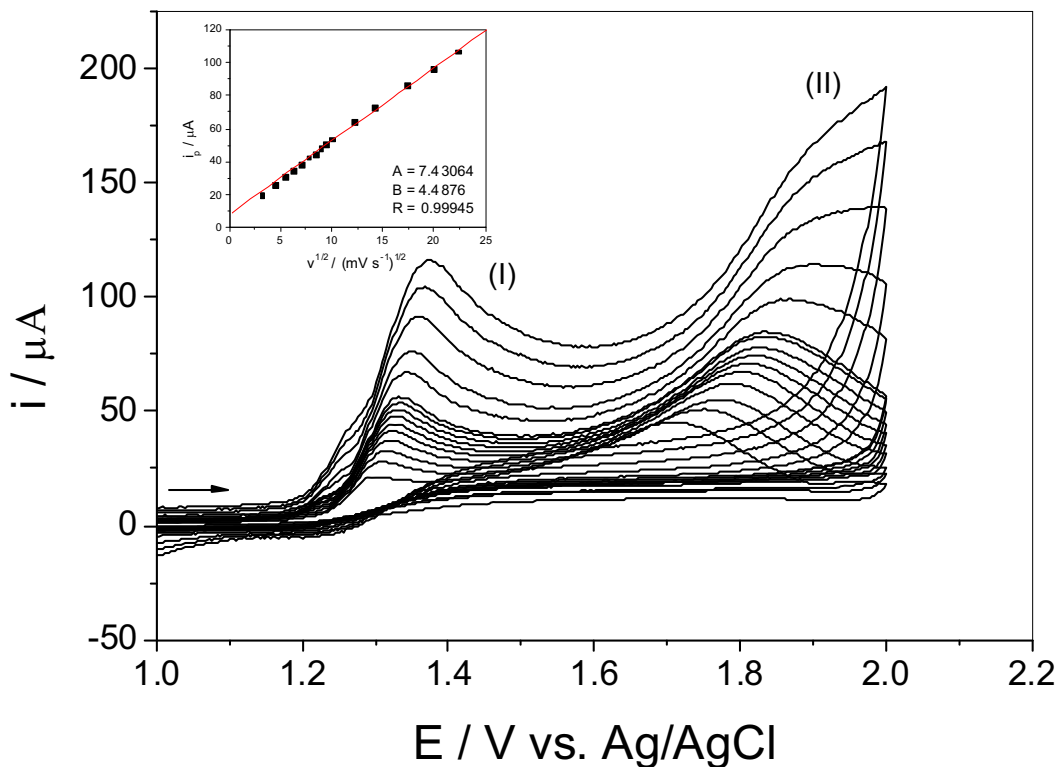


Fig. 72 – Voltamogramas cíclicos obtidos para 3 mM de carbazol em ACN / TBABF₄ 0,1 M sobre eletrodo de carbono vítreo em diferentes velocidades de varredura.

Através da análise da Figura 73, verifica-se que a dependência da função corrente de pico em função da velocidade de varredura de potencial, para ambos os picos de oxidação do carbazol, varia inicialmente e depois se mantém em um patamar de valores, indicando a possível presença de uma transferência de carga reversível com complicações químicas. No entanto, a Tabela 13 mostra também um deslocamento de potencial de aproximadamente 30 mV (primeiro pico) para um aumento de dez vezes na velocidade de varredura. Desse modo, a análise do efeito da velocidade de varredura sobre o potencial de pico limita-se à observação da tendência anódica deste em função do aumento da velocidade de varredura, o qual é um indicativo de uma reação de transferência eletrônica irreversível.

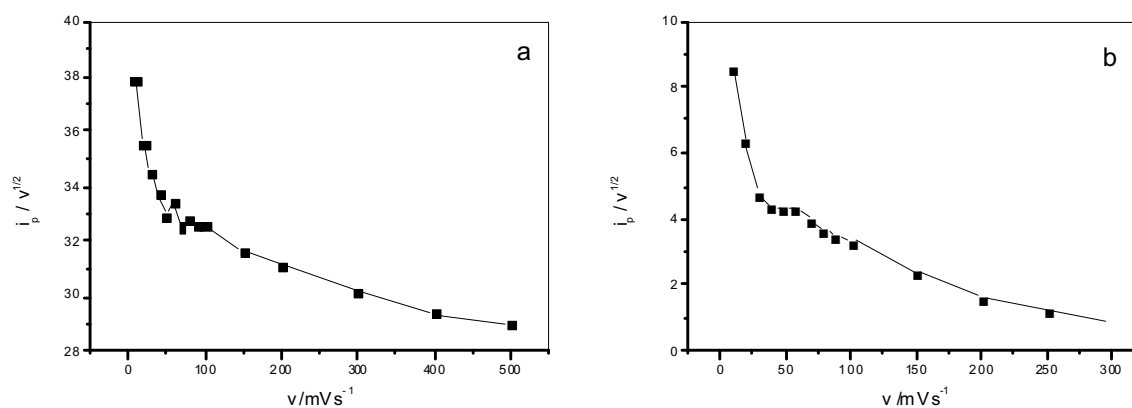


Fig. 73 – Variação da função corrente para a (a) primeira e (b) segunda etapa de oxidação do carbazol em ACN / TBABF₄ 0,1 M.

Tabela 13 – Parâmetros eletroquímicos referentes à oxidação do carbazol em ACN / TBABF₄ 0,1 M.

v	E_p / V	$i_p / \mu A$	$ E_p - E_{p/2} / V$	$i_p/v^{1/2} / \mu A mV^{-1/2} s^{1/2}$
10	1,30 1,72	120 27,1	0,044 0,127	37,9 8,56
20	1,31 1,75	159 28,1	0,046 0,122	35,6 6,28
30	1,31 1,77	189 26,4	0,049 0,112	34,5 4,81
40	1,32 1,78	213 27,5	0,052 0,110	33,7 4,34
50	1,32 1,80	233 34,0	0,053 0,110	32,9 4,80
60	1,33 1,81	259 33,6	0,055 0,110	33,4 4,33
70	1,33 1,82	272 33,7	0,056 0,109	32,5 4,02
80	1,33 1,82	293 32,6	0,052 0,097	32,8 3,64
90	1,33 1,83	309 33,3	0,057 0,103	32,6 3,51
100	1,33 1,83	326 33,6	0,053 0,101	32,6 3,36
150	1,34 1,86	388 29,1	0,060 0,094	31,7 2,37
200	1,35 1,87	440 23,5	0,066 0,078	31,1 1,66
300	1,36 1,88	523 15,6	0,066 0,061	30,2 0,90
400	1,37 -----	587 -----	0,070 -----	29,4 -----
500	1,38 -----	649 -----	0,076 -----	29,0 -----

☑ Influência das varreduras sucessivas de potencial

Os voltamogramas cíclicos obtidos para o carbazol com varreduras sucessivas de potencial correspondentes ao primeiro e segundo pico anódico são apresentados nas curvas da Figura 74, a uma velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} . Uma análise desta Figura mostra que nas varreduras sucessivas, a intensidade de corrente no segundo pico muda completamente em relação à primeira varredura de potencial, mesmo estendendo-se a varredura de potencial.

Este comportamento pode ser indicativo de que a segunda etapa de oxidação do carbazol está sendo inibida devido a uma provável reação química entre o produto formado após o primeiro pico anódico e o material inicial ou que nas etapas de oxidação do composto há formação de um intermediário mais reativo que o material de partida e que apresenta apenas uma onda anódica após o ciclo repetitivo.

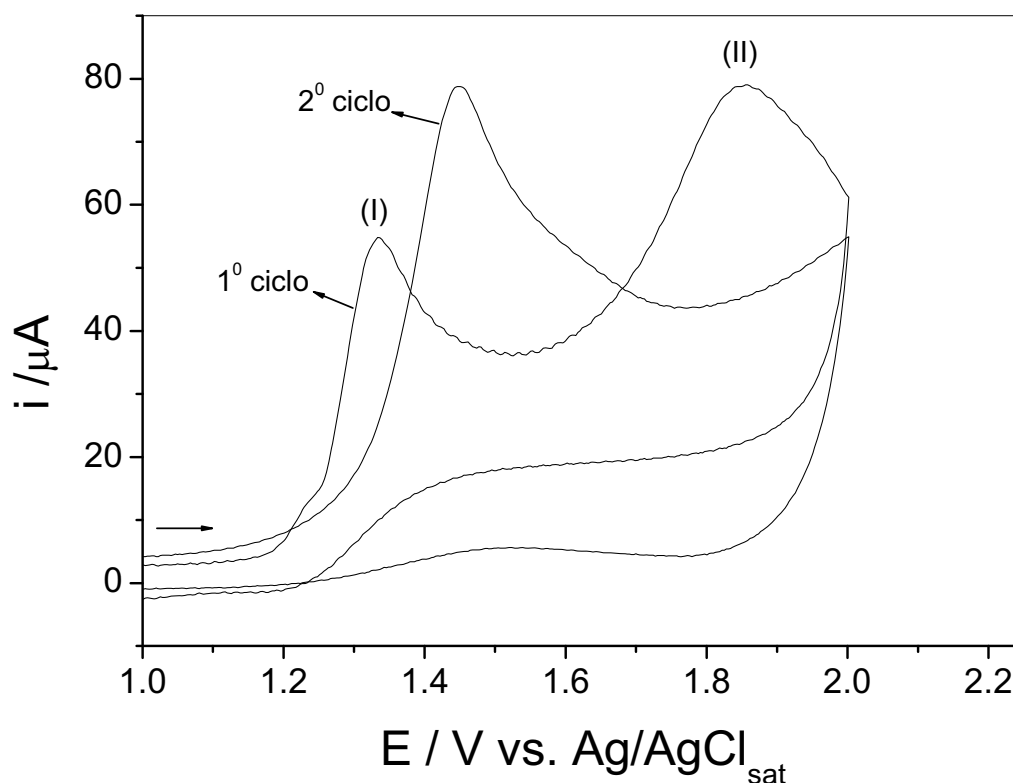


Fig. 74 – Voltamogramas cíclicos sucessivos para a oxidação de 3 mM carbazol em ACN / TBABF₄ 0,1 M sobre eletrodo de carbono vítreo com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .

Cronoamperometria do carbazol no modo de oxidação

Verificou-se que o comportamento de $i \times t^{1/2}$ em diferentes tempos ($E = + 2,10$ V) apresentou para o carbazol uma relação de valores constantes, em tempos acima de 0,5 s, conforme mostra a Figura 75. Segundo os cálculos realizados de acordo com a equação (V) apresentada anteriormente, foi possível encontrar um valor próximo de $3,19 \pm 0,03$ elétrons para a oxidação do carbazol em meio de ACN / TBABF₄ 0,1 M em eletrodo de carbono vítreo [77].

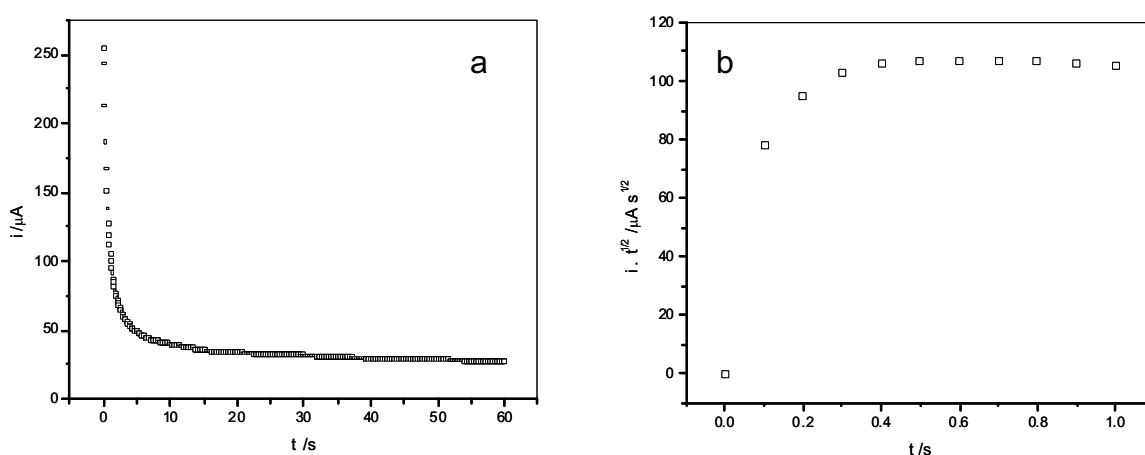


Fig. 75 – Cronoamperograma referente a oxidação de 3 mM de carbazol em ACN / TBABF₄ 0,1 M em eletrodo de carbono vítreo em função da (a) corrente anódica e (b) comportamento de $i \times t^{1/2}$ em função do tempo.

 Propositura para o mecanismo de oxidação do carbazol

O comportamento eletroquímico da oxidação do carbazol proposto por Nelson e Ambrose [69, 71], em meio não-aquoso (ACN / TEAP 0,1 M) em eletrodo de platina vs. SCE da Figura 76, mostra que o processo eletródico consiste em um mecanismo do tipo $E_r C_i E_r$ que ocorre em duas etapas, sendo que na primeira há uma transferência eletrônica rápida que gera como produto um radical cátion extremamente reativo, com contribuição de três formas ressonantes (A, B e C), e que se dimeriza rapidamente (B) e é estabilizado pela perda de dois prótons com a formação do dicarbazol (D). Na próxima etapa, sendo este composto também

eletroativo, ocorre a segunda transferência eletrônica levando à formação de um dicátion (E). Este composto apresenta relativa instabilidade frente ao carbazol, assim como o radical cátion formado na primeira etapa de oxidação, podendo reagir com o material de partida para a conseqüente formação de outros produtos no processo eletródico. Dessa forma, quando se analisa a influência das varreduras sucessivas de potencial para a oxidação do carbazol em eletrodo de carbono vítreo e constata-se a ausência da segunda etapa de oxidação no segundo ciclo, pode-se observar que talvez a segunda etapa de oxidação não esteja sendo inibida por nenhum composto intermediário eletroativo formado eletroquimicamente ou por reações químicas acopladas, mas sim ao dicátion (E) gerado após a segunda etapa anódica referente ao primeiro ciclo, que é relativamente instável e que pode reagir com o material de partida (carbazol) e resultar em apenas uma onda anódica no segundo ciclo repetitivo.

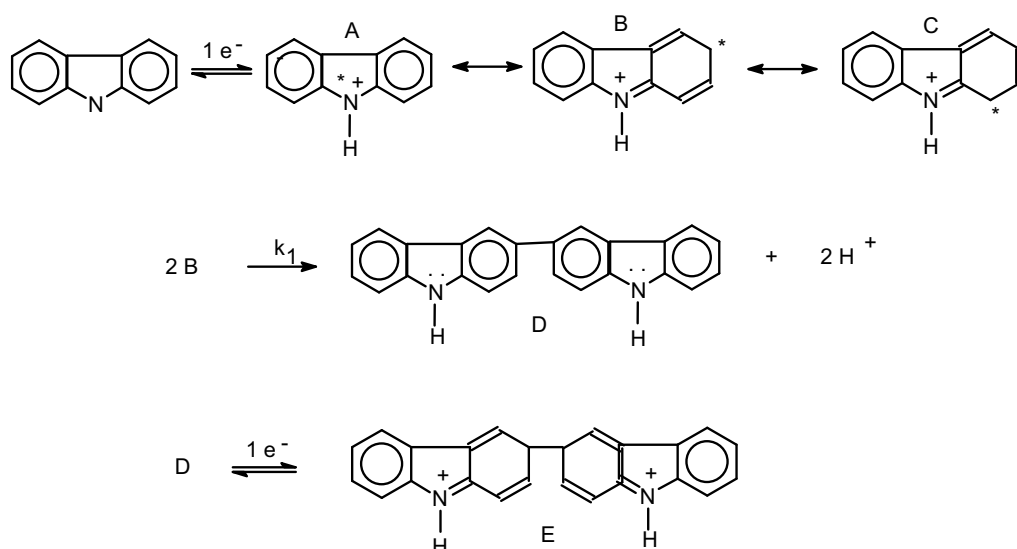


Fig. 76 – Mecanismo proposto para a oxidação do carbazol em eletrodo de carbono vítreo vs. $Ag/AgCl_{sat}$ em ACN / $TBABF_4$ 0,1 M.

4.2.2 Comportamento voltamétrico do carbazol no modo de redução

A redução eletroquímica do carbazol, em meio não aquoso, também foi investigada em eletrodo de carbono vítreo visando caracterizar o comportamento

eletroquímico deste composto nos três sistemas contendo a solução de eletrólito de suporte propostos.

No entanto, somente para o sistema contendo uma mistura de DMF / TBABF₄ 0,1 mol L⁻¹ foi possível observar apenas uma onda catódica irreversível bem definida no intervalo de potenciais de -2,0 a -2,8 V vs. Ag/AgCl_{sat}. Neste intervalo, verificou-se a presença de um pico catódico referente à redução do composto ($E_p = -2,67$ V vs. Ag/AgCl_{sat}) e ausência do pico anódico na varredura reversa de potencial, utilizando a velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹ (Figura 77). Este resultado mostra que o organonitrogenado é reduzido em uma etapa, sugerindo simplesmente uma transferência de carga irreversível ou um processo eletródico com transferência de carga reversível com reações químicas acopladas.

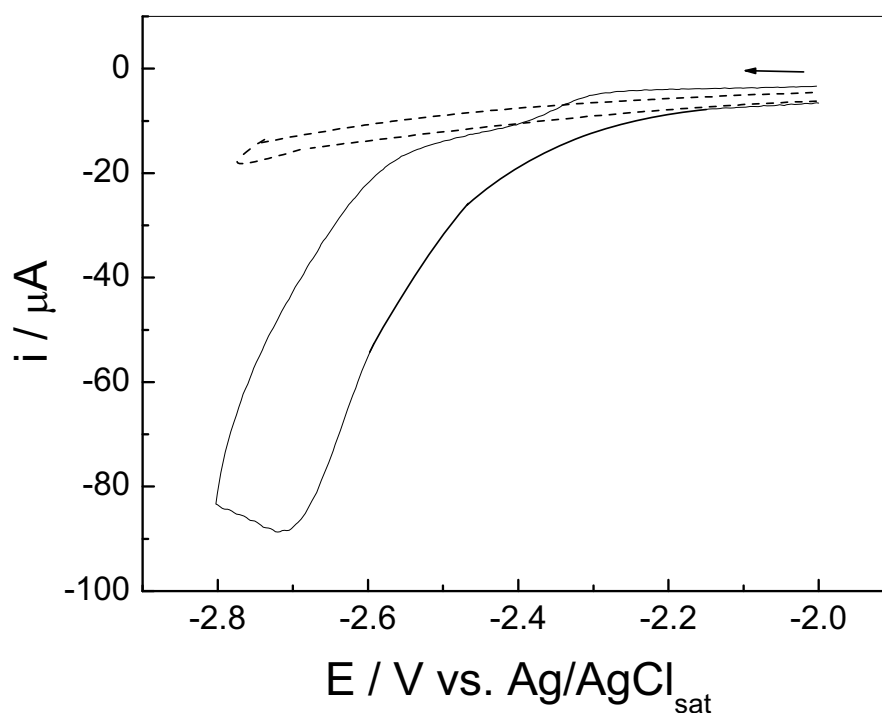


Fig. 77 – Voltamograma cíclico registrado em DMF / TBABF₄ 0,1 M na (.....) ausência e (—) presença de 3 mM de carbazol sobre eletrodo de carbono vítreo ($v = 100$ mV s⁻¹).

Influência da velocidade de varredura de potencial

O estudo da variação da velocidade de varredura de potencial para o carbazol em meio de DMF / TBABF₄ permitiu uma análise do comportamento redox deste

composto, tornando-se um parâmetro experimental extremamente útil no entendimento dos processos envolvidos no seu mecanismo de redução. Verifica-se para o pico de redução do carbazol uma relação linear entre a intensidade da corrente de pico (i_p) e a raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$) conforme mostra a Figura 78, para o intervalo de 10 até 500 mV s^{-1} . Este comportamento sugere um controle difusional do processo eletródico, de acordo com a equação de Randles e Sevcik [74].

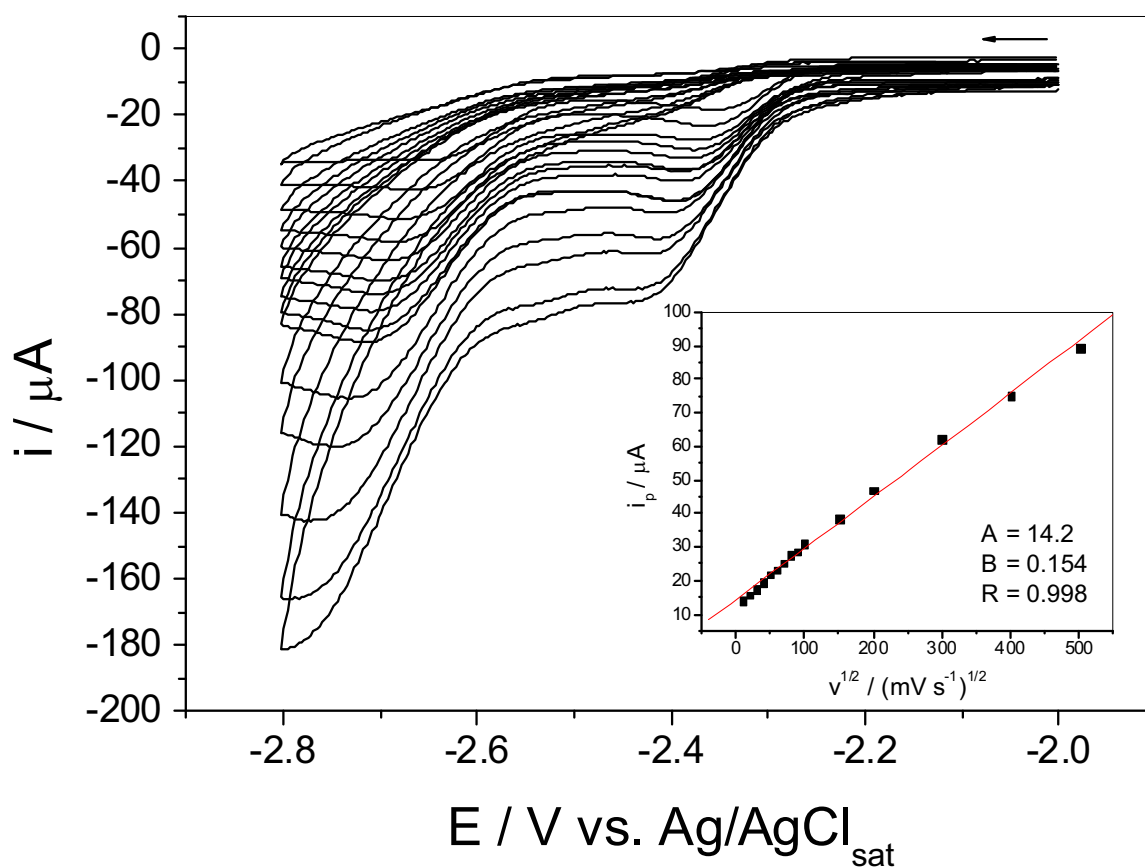


Fig. 78 – Voltamogramas cíclicos obtidos para 3 mM de carbazol em DMF / TBABF₄ 0,1 M sobre eletrodo de carbono vítreo em diferentes velocidades de varredura.

Através da análise da Figura 79, verifica-se que a dependência da função corrente em função da velocidade de varredura de potencial, para o pico de redução do carbazol em $-2,69$ V varia inicialmente e depois se mantém em um patamar de valores, indicando a possível presença de uma transferência de carga reversível com complicações químicas. No entanto, a Tabela 14 mostra também um deslocamento de potencial de aproximadamente 50 mV para um aumento de dez vezes na

velocidade de varredura. Desse modo, a análise do efeito da velocidade de varredura sobre o potencial de pico limita-se à observação da tendência catódica deste em função do aumento da velocidade de varredura, o qual é um indicativo de uma reação de transferência eletrônica irreversível. Adicionalmente, estudos empregando a voltametria de onda quadrada sugeriram que a etapa de redução deste composto pode ser reversível, uma vez que, tanto a etapa direta quando reversa na amostragem de corrente apresentaram suas contribuições.

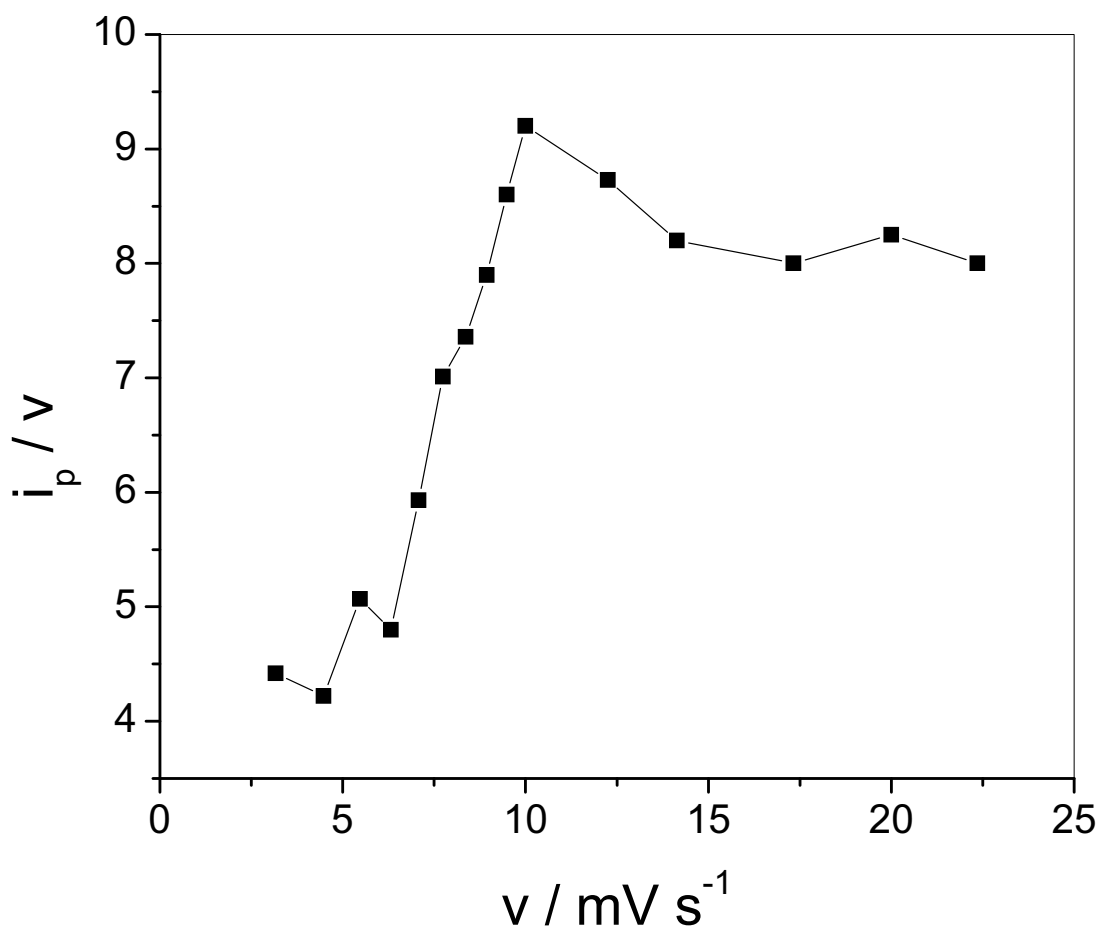


Fig. 79 – Variação da função corrente para a etapa de redução do carbazol em DMF / TBABF₄ 0,1 M.

Tabela 14 – Parâmetros eletroquímicos referentes à redução do carbazol em DMF / TBABF₄ 0,1 M.

v	$-E_p / V$	$-i_p / \mu A$	$ E_p - E_{p/2} / V$	$i_p/v^{1/2} / \mu A mV^{-1/2} s^{1/2}$
10	2,64	14,0	0,058	4,42
20	2,65	18,9	0,063	4,22
30	2,66	27,8	0,064	5,07
40	2,67	30,4	0,066	4,80
50	2,67	42,0	0,066	5,93
60	2,68	54,3	0,067	7,01
70	2,68	61,6	0,069	7,36
80	2,69	70,7	0,072	7,90
90	2,69	81,6	0,076	8,60
100	2,69	92,0	0,078	9,20
150	2,70	107	0,079	8,73
200	2,72	116	0,081	8,20
300	2,73	138	0,090	8,00
400	2,72	165	0,102	8,25
500	2,73	179	0,120	8,00

Influência das varreduras sucessivas de potencial

Os voltamogramas cíclicos obtidos para o carbazol com varreduras sucessivas de potencial são apresentados nas curvas da Figura 80 a uma velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} . Uma análise desta Figura mostra que nas varreduras sucessivas a intensidade de corrente diminui em 12 %, em relação à primeira varredura inicial. Durante a reação eletródica do carbazol, em meio de DMF / TBABF₄ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, onde o único meio de transporte de massa é a difusão, a um determinado potencial o material eletroativo é esgotado gradualmente da região adjacente ao eletrodo (camada de difusão de Nernst) estabelecendo-se assim, um gradiente de concentração, responsável pela difusão do reagente da solução até a superfície do eletrodo de trabalho e dos produtos desta reação para o meio da solução. Entretanto, uma vez que este gradiente existe, o perfil de concentração é

restabelecido devido à difusão após cada varredura de potencial, isto é, as velocidades de difusão das formas Ox e Red para a superfície eletrodica conservam o sistema em equilíbrio com a solução durante todo o tempo da medida. Dessa forma, cerca de 88 % do perfil de concentração é restabelecido após a primeira e subsequentes varreduras. Este comportamento pode ser indicativo de que a etapa de redução do carbazol seja menos complexa e sem complicações cinéticas e químicas e que o produto gerado após o primeiro ciclo de redução não reaja quimicamente com o material de partida, regenerando assim, a espécie eletroativa responsável pelo processo redox.

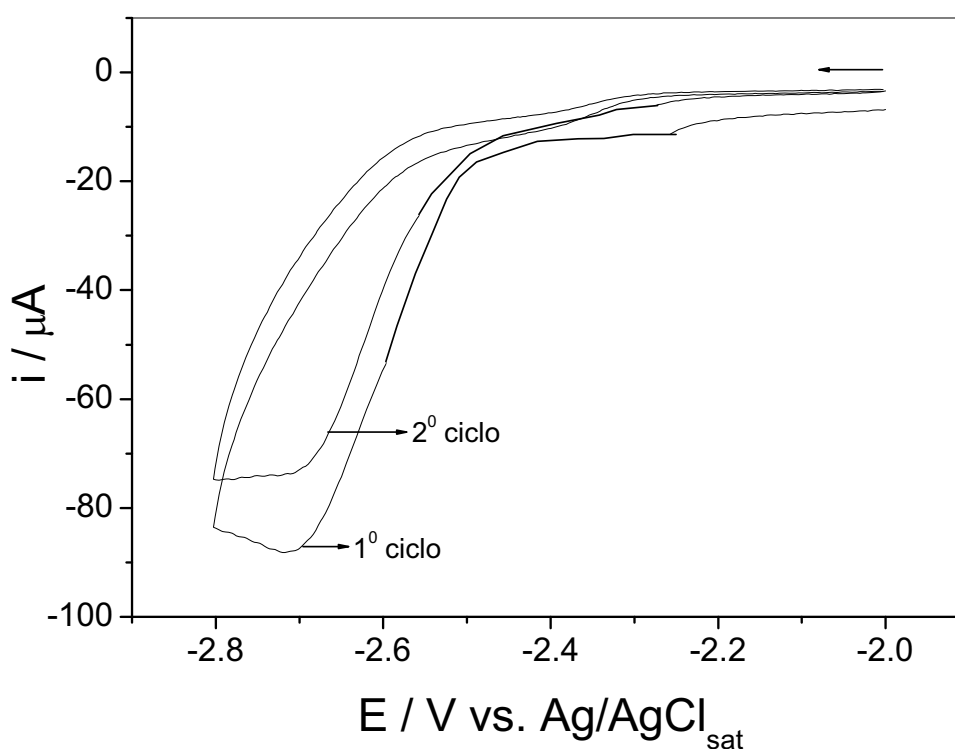


Fig. 80 – Voltamogramas cíclicos sucessivos para a redução de 3 mM carbazol em DMF / TBABF₄ 0,1 M sobre eletrodo de carbono vítreo ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

☑ Cronoamperometria do carbazol no modo de redução

Verificou-se que o comportamento de $i \times t^{1/2}$ em diferentes tempos ($E = -2,80 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{\text{sat}}$) apresentou para o carbazol uma relação de valores constantes, em tempos acima de 0,5 s, conforme mostra a Figura 81. Segundo os cálculos realizados de acordo com a equação (V) apresentada anteriormente, foi possível

encontrar um valor próximo de $1,04 \pm 0,60$ elétrons para a redução do carbazol em meio de DMF / TBABF₄ 0,1 M em eletrodo de carbono vítreo [77].

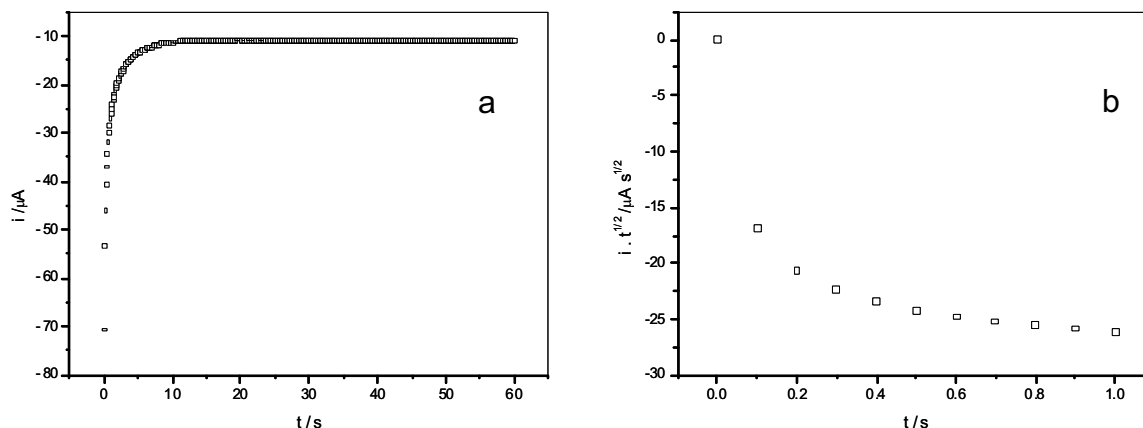


Fig. 81 – Cronoamperograma referente à redução de 3 mM de carbazol em DMF / TBABF₄ 0,1 M em eletrodo de carbono vítreo em função da (a) corrente catódica e (b) comportamento de $i \times t^{1/2}$ em função do tempo.

☑ Propositura para o mecanismo de redução do carbazol

O comportamento eletroquímico da redução do carbazol proposto por Belkasmiqui e Simonet [91], em meio não-aquoso (DMF / TBABF₄ 0,1 M) em eletrodo de mercúrio vs. Ag/AgI (Figura 82) evidencia que o processo eletródico em eletrodo de carbono vítreo em meio de DMF / TBABF₄ 0,1 M é semelhante, e que consiste em um mecanismo do tipo E₂C_{2i}, que ocorre em duas etapas, sendo que na primeira uma transferência eletrônica rápida gera como produto um radical ânion extremamente reativo (B) e que é estabilizado por protonação quando o sistema eletrólito suporte/solvente contiver vestígios de água ou outros contaminantes ricos em prótons, com a formação do produto C. O composto C, dessa forma, sofre novamente redução por uma segunda transferência eletrônica reversível, resultando assim, em um composto estável (D).

Dessa forma, quando se analisa a influência das varreduras sucessivas de potencial para a redução do carbazol em eletrodo de carbono vítreo e constata-se a diminuição na intensidade de corrente da primeira etapa de redução no segundo

ciclo, pode-se observar que a hipótese de que primeira etapa de redução não esteja sendo inibida por nenhum composto intermediário eletroativo formado eletroquimicamente ou por reações químicas acopladas, mas sim porque o composto (D) gerado na segunda etapa reage com o material de partida e, desta maneira, fornece apenas a espécie eletroativa C, responsável pela transferência eletrônica da segunda onda catódica.

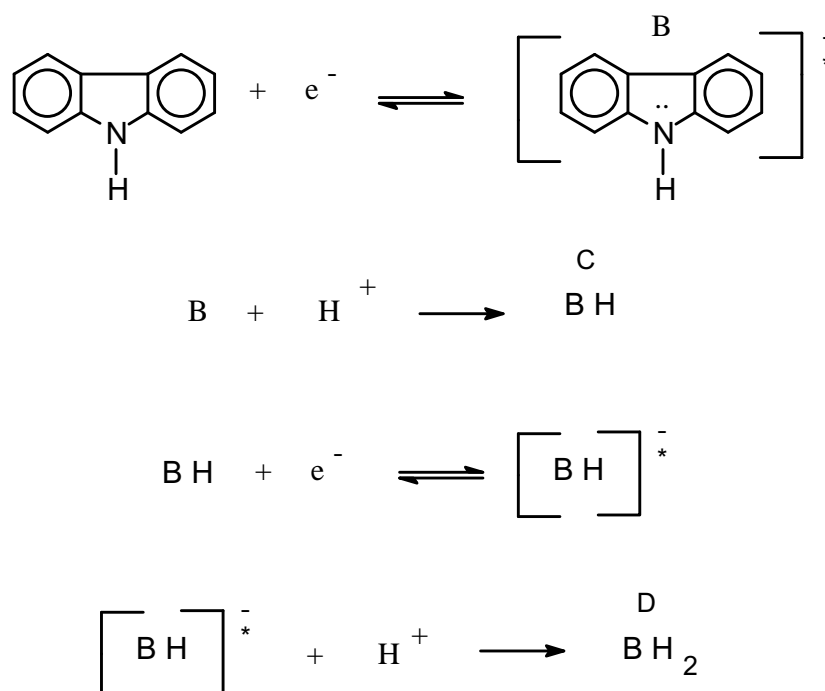


Fig. 82 – Mecanismo proposto para a redução do carbazol em eletrodo de carbono vítreo vs. Ag/AgCl_{sat} em DMF / TBABF₄ 0,1 M.

4.2.3 Comportamento voltamétrico do indol no modo de oxidação

A oxidação eletroquímica do indol, em meio não aquoso, foi investigada em eletrodo de carbono vítreo visando caracterizar o comportamento eletroquímico de oxidação deste composto nos três sistemas contendo uma solução de eletrólito de suporte propostos.

Dessa maneira, o comportamento ciclo-voltamétrico do indol foi estudado no intervalo de potenciais de 0,0 a +1,9 V vs. Ag/AgCl_{sat} em ACN / TBABF₄ 0,1 M. Neste

intervalo, verificou-se a presença de dois picos anódicos referente à oxidação do composto ($E_p = +1,32$ e $+1,68$ V vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$) e a ausência do pico catódico na varredura reversa de potencial, utilizando a velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} (Figura 83). A análise desta figura evidencia que o organonitrogenado é oxidado em duas etapas consecutivas sugerindo transferências de carga irreversíveis ou processos eletródicos com transferências de carga reversíveis com reações químicas acopladas.

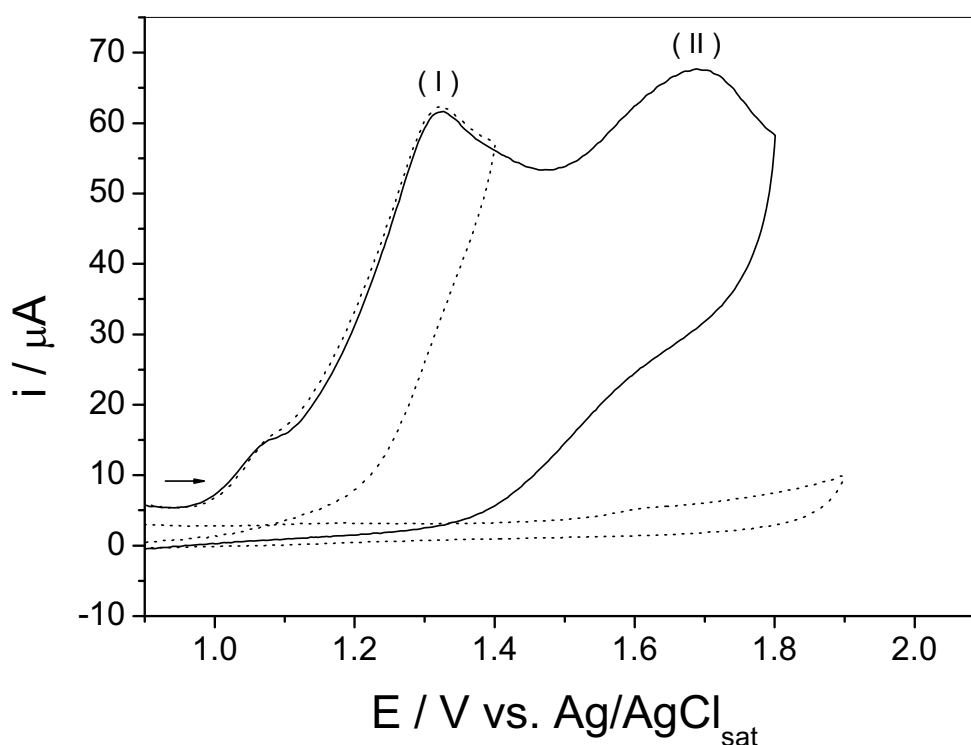


Fig. 83 – Voltamogramas cíclicos registrados em $\text{ACN} / \text{TBABF}_4$ $0,1 \text{ M}$ na (.....) ausência e (—) presença de 3 mM de indol sobre eletrodo de carbono vítreo ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

Voltamogramas cíclicos referentes ao indol também foram estudados em meio de $\text{DMF} / \text{TBABF}_4$ $0,1 \text{ M}$ no intervalo de potenciais de 0 a $+1,7 \text{ V vs. Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$. Neste intervalo, também foi possível verificar a presença de um único pico anódico referente à oxidação do composto ($E_p = +1,44$ vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$) e a ausência de pico na varredura reversa de potencial, utilizando a velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} , conforme ilustração da Figura 84. A ausência de pico na varredura reversa de

potencial sugere também que as etapas de oxidação do composto envolvem transferências de carga irreversíveis ou processos eletrodicos com transferências de carga reversíveis com reações químicas acopladas.

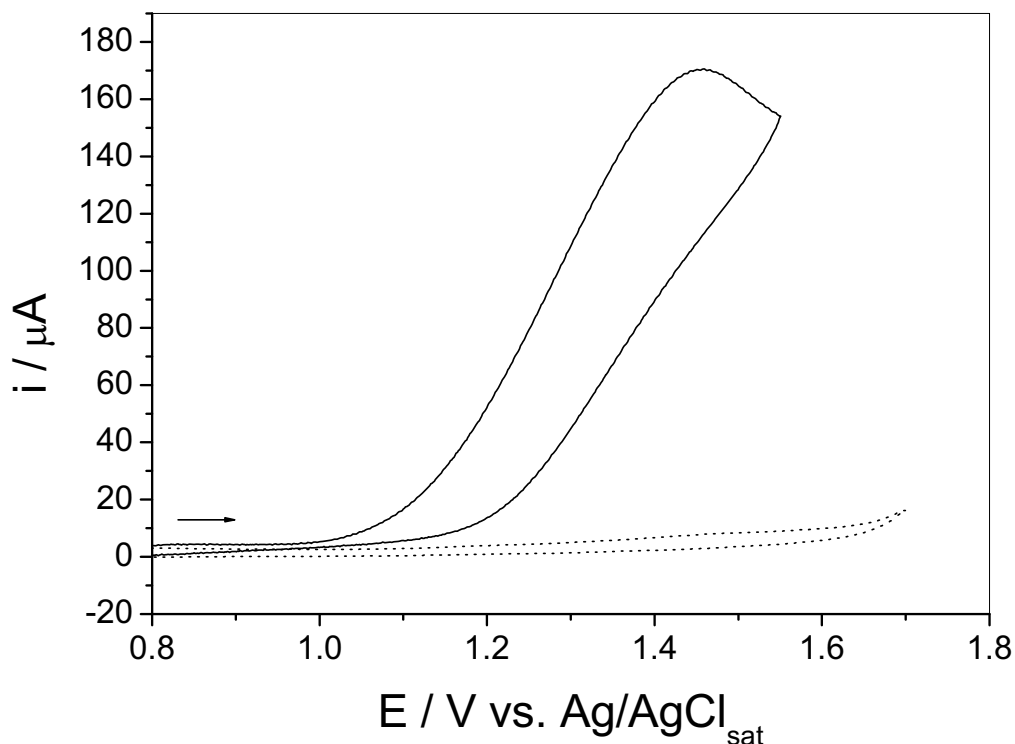


Fig. 84 – Voltamogramas cíclicos registrados em DMF / TBABF₄ 0,1 M na (.....) ausência e (—) presença de 3 mM de indol sobre eletrodo de carbono vítreo ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

Finalmente, para o sistema DMSO/TBABF₄ 0,1 M foi possível obter voltamogramas cíclicos no módulo de oxidação, no intervalo de potenciais de 0 a +1,6 V vs. Ag/AgCl_{sat}. Neste intervalo, foi possível verificar a presença de um único pico anódico referente à oxidação do composto ($E_p = +1,30 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{\text{sat}}$) e ausência de pico na varredura reversa de potencial, utilizando a velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} (Figura 85). As mesmas considerações podem ser feitas quanto a hipótese formulada nos estudos anteriores, sugerindo um processo eletrodico simples ou com algumas complicações químicas.

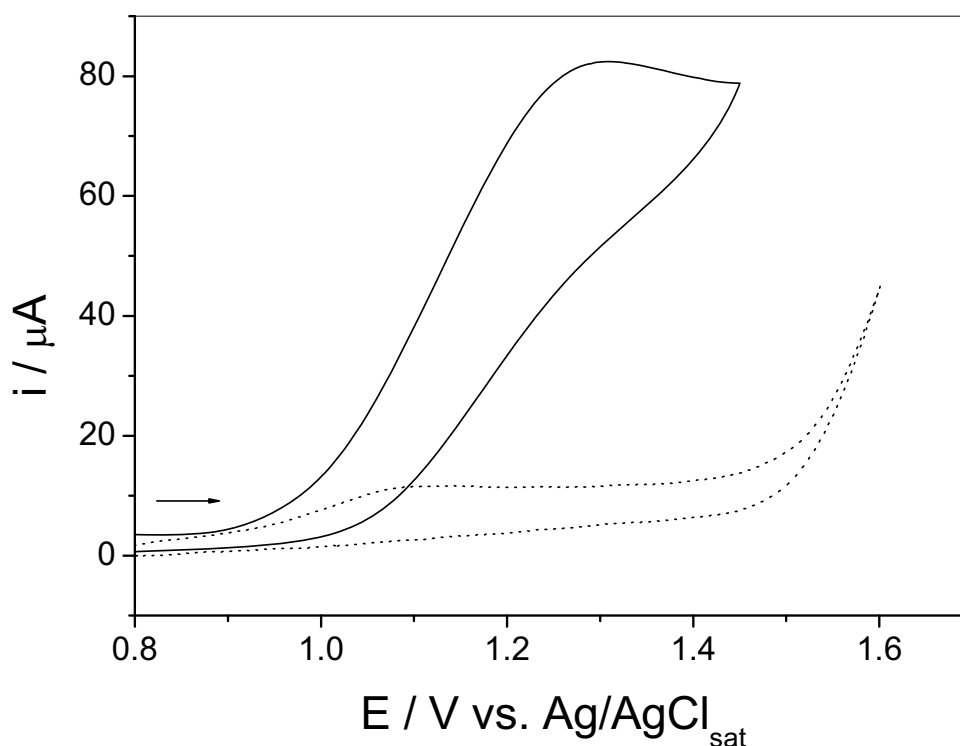


Fig. 85 – Voltamogramas cíclicos registrados em DMSO / TBABF₄ 0,1 M na (.....) ausência e (—) presença de 3 mM de indol sobre eletrodo de carbono vítreo ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

De acordo com os voltamogramas cíclicos obtidos anteriormente, pode-se observar que a oxidação do indol é altamente influenciada pela composição das soluções de eletrólito de suporte avaliadas. Para efeito de comparação, os parâmetros voltamétricos obtidos para cada sistema são apresentados na Tabela 15. A análise desta tabela mostra que para o sistema composto por ACN / TBABF₄ foi observado dois picos anódicos bem definidos e separados por uma diferença de potencial de 0,36 V vs. Ag/AgCl_{sat}, enquanto que para os sistemas compostos por DMF / TBABF₄ e DMSO / TBABF₄ apenas uma onda anódica foi observada, sugerindo que as etapas de oxidação do organonitrogenado são relativamente menos complexas quando comparada com o sistema ACN / TBABF₄.

Essas diferenças significativas, para cada sistema estudado, podem ser atribuídas à mudança de solvente, o qual pode alterar e/ou influenciar as reações de transferência de carga e a cinética das etapas determinantes de cada processo. Por outro lado, a intensidade de corrente de pico anódica observada durante a oxidação do indol no sistema DMF / TBABF₄ apresentou maior valor. Dessa maneira, visando-se a otimização dos resultados no intuito de realizar a determinação deste composto,

fez-se um estudo voltamétrico mais detalhado em DMF / TBABF₄ com o objetivo de estabelecer o comportamento eletroquímico de oxidação do indol neste sistema.

Tabela 15 – Parâmetros voltamétricos obtidos em diferentes sistemas de eletrólito de suporte para a oxidação do indol ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

Parâmetros	ACN / TBABF ₄		DMF / TBABF ₄	DMSO / TBABF ₄
E_p / V	1,32	1,68	1,44	1,30
$i_p / \mu A$	60,5	11,5	173	84,1
$ E_p - E_{p/2} / V$	0,129		0,193	0,195

☑ Influência da velocidade de varredura de potencial

O estudo da variação da velocidade de varredura de potencial para o indol em meio de DMF / TBABF₄ permitiu uma análise do comportamento redox deste composto, tornando-se um parâmetro experimental extremamente útil no entendimento dos processos envolvidos no seu mecanismo de oxidação. Verifica-se que para o pico anódico observado quanto à oxidação do indol uma relação linear é encontrada entre a intensidade da corrente de pico (i_p) e a raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$) conforme mostra a Figura 86, para o intervalo de 10 a 500 mV s^{-1} . Este comportamento sugere um controle difusional do processo eletrodico, de acordo com a equação de Randles e Sevcik [74].

Através da análise da Figura 87, verifica-se que a dependência da função corrente em função da velocidade de varredura de potencial varia inicialmente e depois se mantém em um patamar de valores, indicando a possível presença de uma transferência de carga reversível com complicações químicas. A Tabela 16 mostra também um deslocamento de potencial de aproximadamente 110 mV (primeiro pico) para um aumento de dez vezes na velocidade de varredura. Desse modo, a análise do efeito da velocidade de varredura sobre o potencial de pico limita-se à observação da tendência anódica deste em função do aumento da velocidade de varredura, o qual é um indicativo de uma reação de transferência eletrônica irreversível.

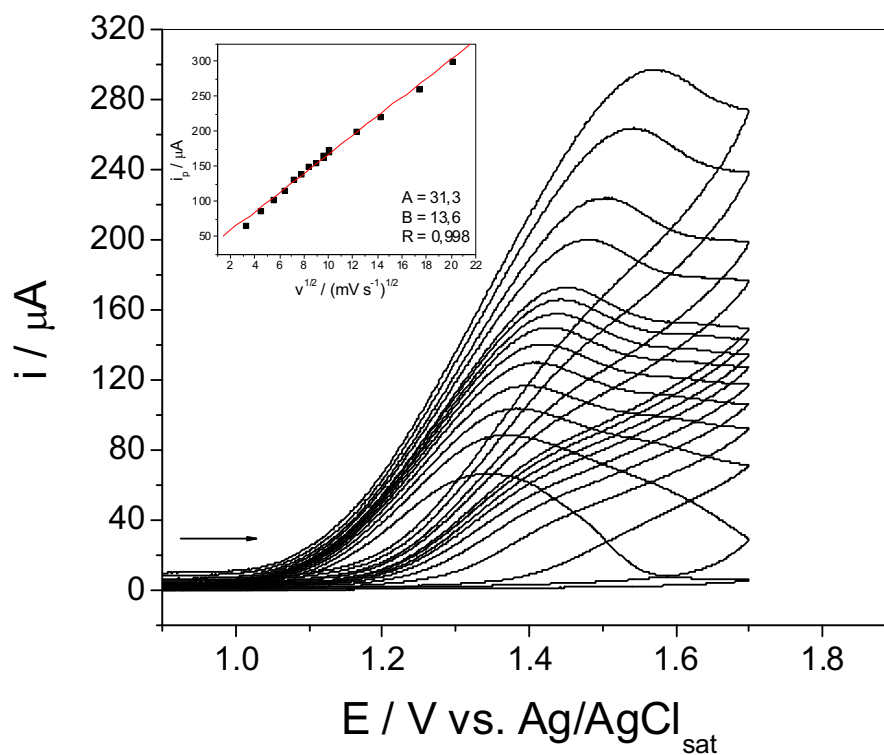


Fig. 86 – Voltamogramas cíclicos obtidos para 3 mM de indol em DMF / TBABF₄ 0,1 M sobre eletrodo de carbono vítreo em diferentes velocidades de varredura.

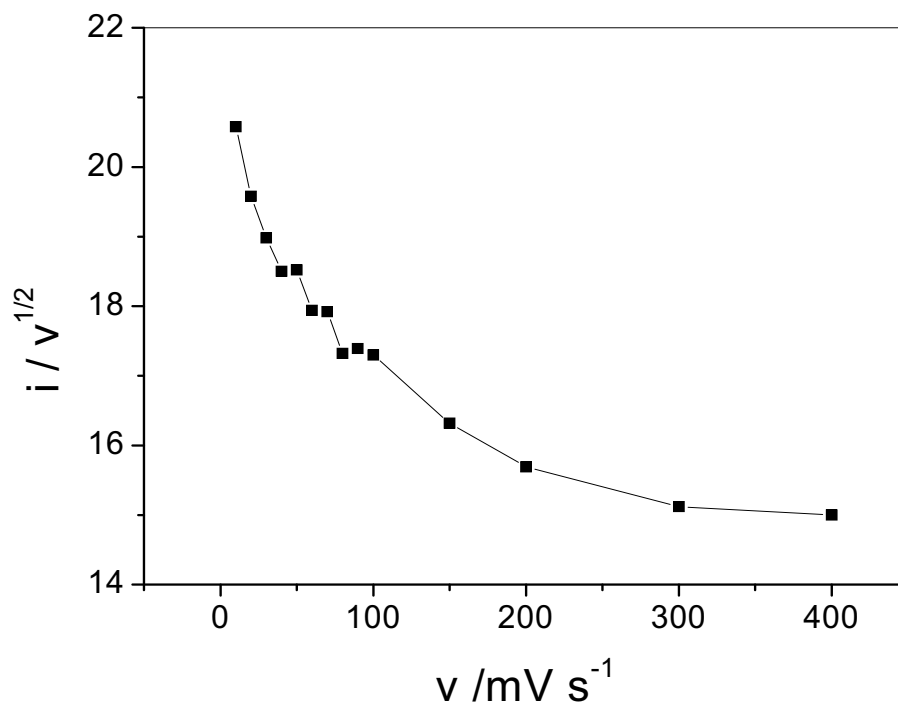


Fig. 87 – Variação da função corrente para a etapa de oxidação do indol em DMF / TBABF₄ 0,1 M.

Tabela 16 – Parâmetros eletroquímicos referentes à oxidação do indol em DMF / TBABF₄ 0,1 M.

v	$+ E_p / V$	$+ i_p / \mu A$	$ E_p - E_{p/2} / V$	$i_p/v^{1/2} / \mu A mV^{-1/2} s^{1/2}$
10	1,34	65,1	0,140	20,6
20	1,37	87,6	0,153	19,6
30	1,38	104	0,161	18,9
40	1,40	117	0,169	18,5
50	1,41	131	0,179	18,5
60	1,41	139	0,174	17,9
70	1,43	150	0,185	17,9
80	1,44	155	0,187	17,3
90	1,44	165	0,190	17,4
100	1,45	173	0,193	17,3
150	1,48	200	0,211	16,3
200	1,50	222	0,219	15,7
300	1,54	262	0,240	15,1
400	1,58	300	0,262	15,0
500	1,61	328	0,280	14,7

Influência das varreduras sucessivas de potencial

Os voltamogramas cíclicos obtidos para o indol com varreduras sucessivas de potencial correspondentes ao primeiro pico anódico são apresentados nas curvas da Figura 88, a uma velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} . Uma análise desta figura evidencia que nas varreduras sucessivas, a intensidade de corrente referente ao primeiro pico de oxidação do indol diminui sucessivamente a cada ciclo. Este comportamento pode ser indicativo de que a primeira etapa de transferência eletrônica esta sendo inibida devida a adsorção de algum produto formado ou que na escala de tempo do experimento existe alguma provável reação química entre o produto formado e o material inicial.

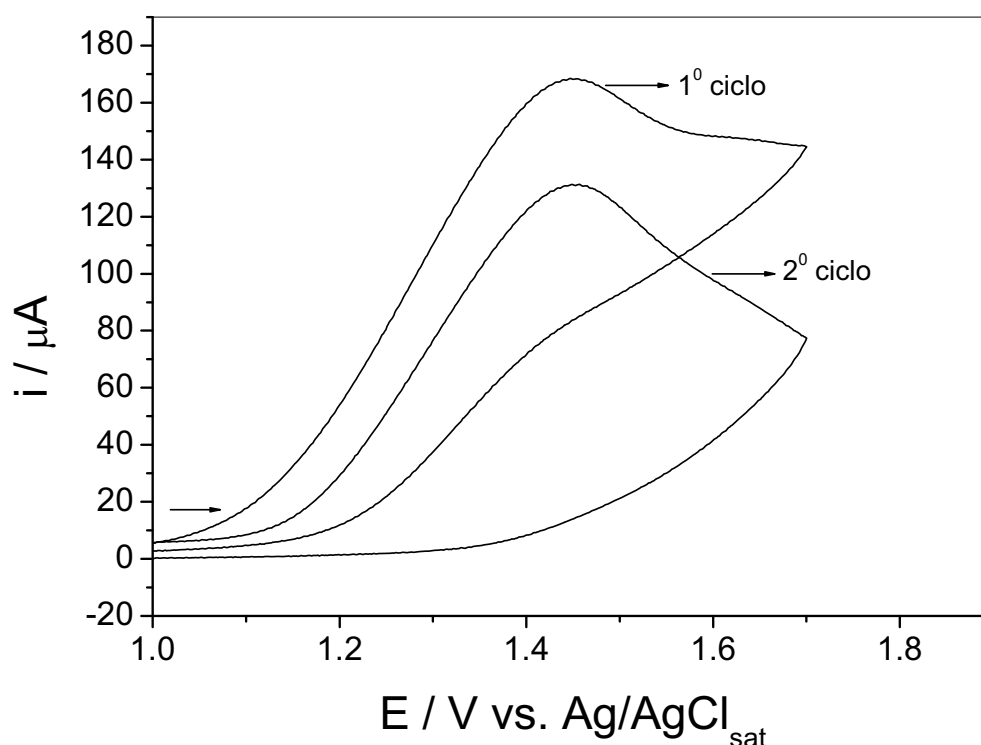


Fig. 88 – Voltamogramas cíclicos sucessivos para a oxidação de 3 mM indol em DMF / TBABF₄ 0,1 M sobre eletrodo de carbono vítreo ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

Cronoamperometria do indol no modo de oxidação

Verificou-se que o comportamento de $i \times t^{1/2}$ em diferentes tempos ($E = + 1,60 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{\text{sat}}$) apresentou para o indol uma relação de valores constantes, em tempos acima de 0,5 s, conforme mostra a Figura 89. Segundo os cálculos realizados de acordo com a equação (V) apresentada anteriormente, foi possível encontrar um valor próximo de $1,05 \pm 0,08$ elétrons para a oxidação do indol em meio de DMF / TBABF₄ 0,1 mol L⁻¹ em eletrodo de carbono vítreo [77].

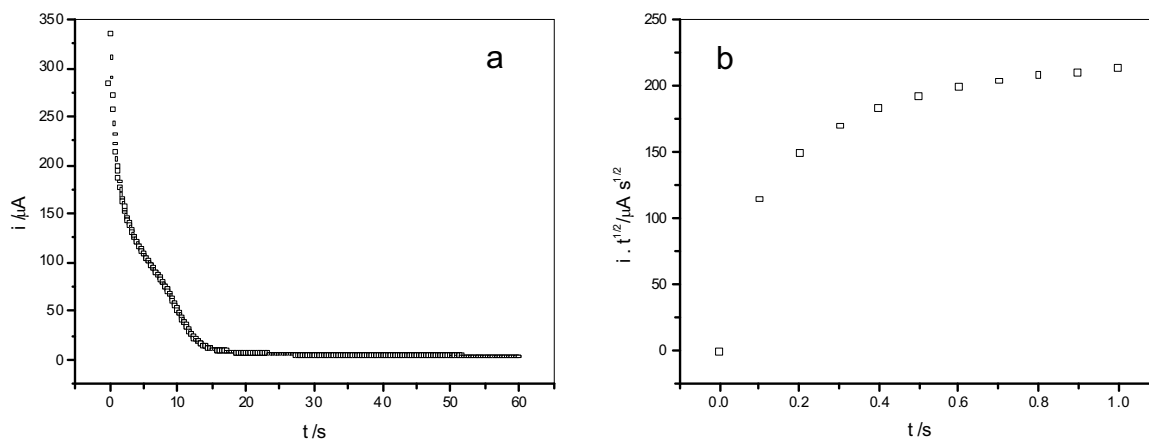


Fig. 89 – Cronoamperograma referente à oxidação de 3 mM de indol em DMF / TBABF₄ 0,1 M em eletrodo de carbono vítreo em função da (a) corrente anódica e (b) comportamento de $i \times t^{1/2}$ em função do tempo.

Propositura para o mecanismo de oxidação do indol

O comportamento eletroquímico da oxidação de indóis substituídos proposto por Nelson e Cheek [92], em meio não-aquoso (ACN / TEAP 0,1 M) em eletrodo de platina vs. SCE (Figura 90) evidencia que o processo eletródico obtido em eletrodo de carbono vítreo em meio de DMF / TBABF₄ 0,1 M é semelhante, e que consiste em uma única etapa, sendo que inicialmente uma transferência eletrônica rápida reversível gera como produto um radical ânion extremamente reativo, com contribuição de duas formas ressonantes (A e B). O produto gerado após a transferência eletrônica (B) pode reagir quimicamente, de acordo com uma cinética rápida, com o material de partida, levando à formação de um dímero estável (C).

Dessa forma, quando se analisa a influência das varreduras sucessivas de potencial para a oxidação do indol em eletrodo de carbono vítreo, pode-se justificar os resultados experimentais para a interpretação do mecanismo E_rC_i através de duas hipóteses. A primeira seria que o composto C, gerado após a dimerização com o material inicial, seja responsável pelo fenômeno de adsorção na superfície do eletrodo de trabalho, justificando assim, a diminuição sucessiva da intensidade de corrente anódica no ciclo repetitivo. Adicionalmente, a segunda hipótese seria que o produto formado após a transferência eletrônica (A ou B) consome o material inicial da camada difusional, causando assim uma diminuição sucessiva da corrente de pico anódica para as seguintes varreduras de potencial.

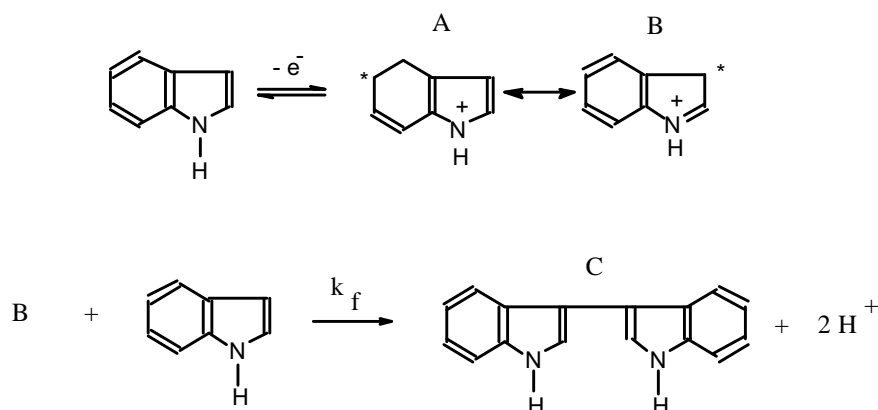


Fig. 90 – Mecanismo proposto para a oxidação do indol em eletrodo de carbono vítreo vs. $Ag/AgCl_{sat}$ em DMF / $TBABF_4$ 0,1 M.

4.2.4 Comportamento voltamétrico do indol no modo de redução

A redução eletroquímica do indol, em meio não aquoso, também foi investigada em eletrodo de carbono vítreo visando caracterizar o comportamento eletroquímico da redução deste composto nos três sistemas contendo solução de eletrólito de suporte propostos. No entanto, somente para o sistema contendo uma mistura de DMF / $TBABF_4$ 0,1 M foi possível observar uma única onda catódica irreversível e bem definida no intervalo de potenciais de $-1,5$ a $-2,7$ V vs. $Ag/AgCl_{sat}$.

Neste intervalo, verificou-se a presença de um pico catódico referente à redução do composto ($E_p = -2,27$ V vs. $Ag/AgCl_{sat}$) e ausência do pico anódico na varredura reversa de potencial, utilizando a velocidade de varredura de 100 $mV s^{-1}$ (Figura 91). Este resultado mostra que o organonitrogenado é reduzido em uma única etapa, sugerindo transferência de carga irreversível ou processo eletródico com transferência de carga reversível com reação química acoplada.

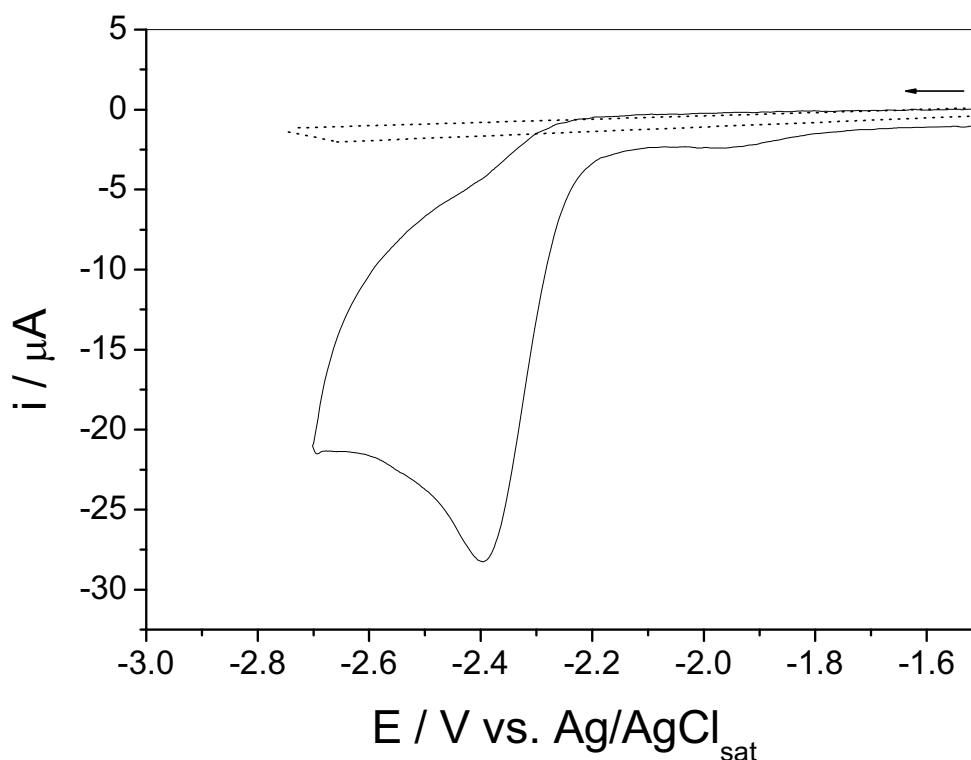


Fig. 91 – Voltamograma cíclico registrado em DMF / TBABF₄ 0,1 M na (.....) ausência e (—) presença de 3 mM de indol sobre eletrodo de carbono vítreo ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

Influência da velocidade de varredura de potencial

Verifica-se que para o pico catódico observado quanto à redução do indol uma relação linear entre a intensidade da corrente de pico (i_p) e a raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$) conforme mostra a Figura 92, no intervalo de 10 a 500 mV s^{-1} . Este comportamento sugere um controle difusional do processo eletrodico, de acordo com a equação de Randles e Sevcik [74].

Através da análise da Figura 93, verifica-se que a dependência da função corrente em função da velocidade de varredura de potencial varia inicialmente e depois se mantém em um patamar de valores, indicando a possível presença de uma transferência de carga reversível com complicações químicas. A Tabela 17 mostra também um deslocamento de potencial de aproximadamente 50 mV (primeiro pico) para um aumento de dez vezes na velocidade de varredura. Desse modo, a análise do efeito da velocidade de varredura sobre o potencial de pico limita-se à

observação da tendência catódica deste em função do aumento da velocidade de varredura, o qual é um indicativo de uma reação de transferência eletrônica irreversível. Adicionalmente, estudos empregando a voltametria de onda quadrada sugeriram que a etapa de redução deste composto é reversível, uma vez que, tanto a etapa direta quanto reversa na amostragem de corrente apresentaram suas contribuições.

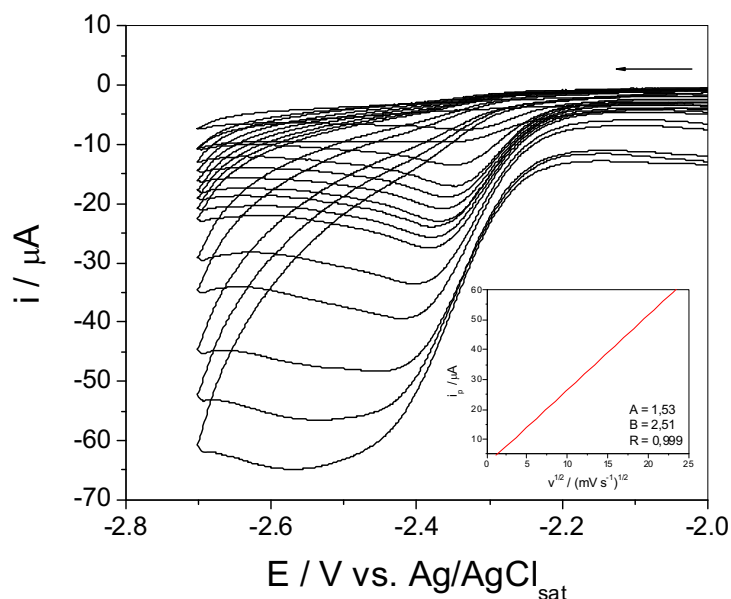


Fig. 92 – Voltamogramas cíclicos obtidos para 3 mM de indol em DMF / TBAPF₄ 0,1 M sobre eletrodo de carbono vítreo em diferentes velocidades de varredura.

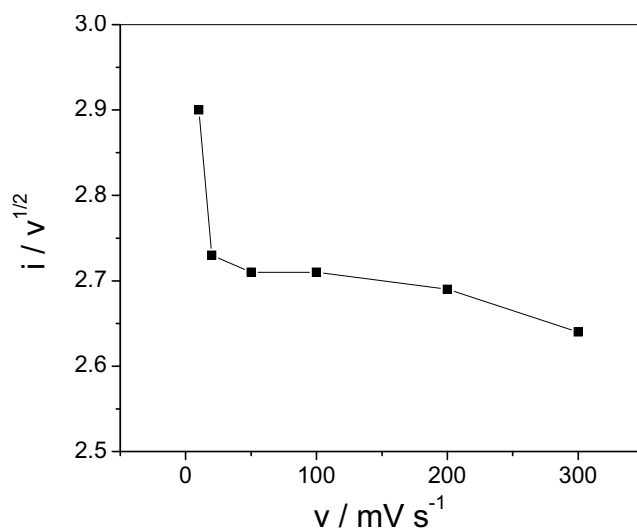


Fig. 93 – Variação da função corrente para a etapa de redução do indol em DMF / TBAPF₄ 0,1 M.

Tabela 17 – Parâmetros eletroquímicos referentes à redução do indol em DMF / TBABF₄ 0,1 M.

v	$-E_p / V$	$-i_p / \mu A$	$ E_p - E_{p/2} / V$	$i_p/v^{1/2} / \mu A mV^{-1/2} s^{1/2}$
10	2,34	9,17	0,118	2,90
20	2,36	12,2	0,183	2,73
30	2,36	15,4	0,121	2,81
40	2,37	17,4	0,113	2,75
50	2,36	19,2	0,904	2,71
60	2,37	20,9	0,987	2,69
70	2,38	22,3	0,996	2,66
80	2,38	23,7	0,102	2,65
90	2,39	24,7	0,114	2,61
100	2,39	27,1	0,982	2,71
150	2,40	33,1	0,113	2,70
200	2,42	38,0	0,119	2,69
300	2,45	45,7	0,145	2,64
400	2,46	42,8	0,210	2,14
500	2,45	44,9	0,239	2,01

Influência das varreduras sucessivas de potencial

Os voltamogramas cíclicos obtidos para o indol com varreduras sucessivas de potencial são apresentados nas curvas da Figura 94 a uma velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} . Uma análise desta figura mostra que nas varreduras sucessivas, a intensidade de corrente diminui em 22 % em relação à primeira varredura inicial. Dessa forma, cerca de 78 % do perfil de concentração é restabelecido após a primeira e subsequente varredura. Desse modo, o comportamento dos voltamogramas cíclicos poderia ser explicado através da hipótese de que o produto formado não sofre nenhuma complicação durante o processo eletródico, ou seja, não há formação de outros intermediários reativos através de reações químicas acopladas e que o perfil de concentração do material de partida é restabelecido ciclo após ciclo.

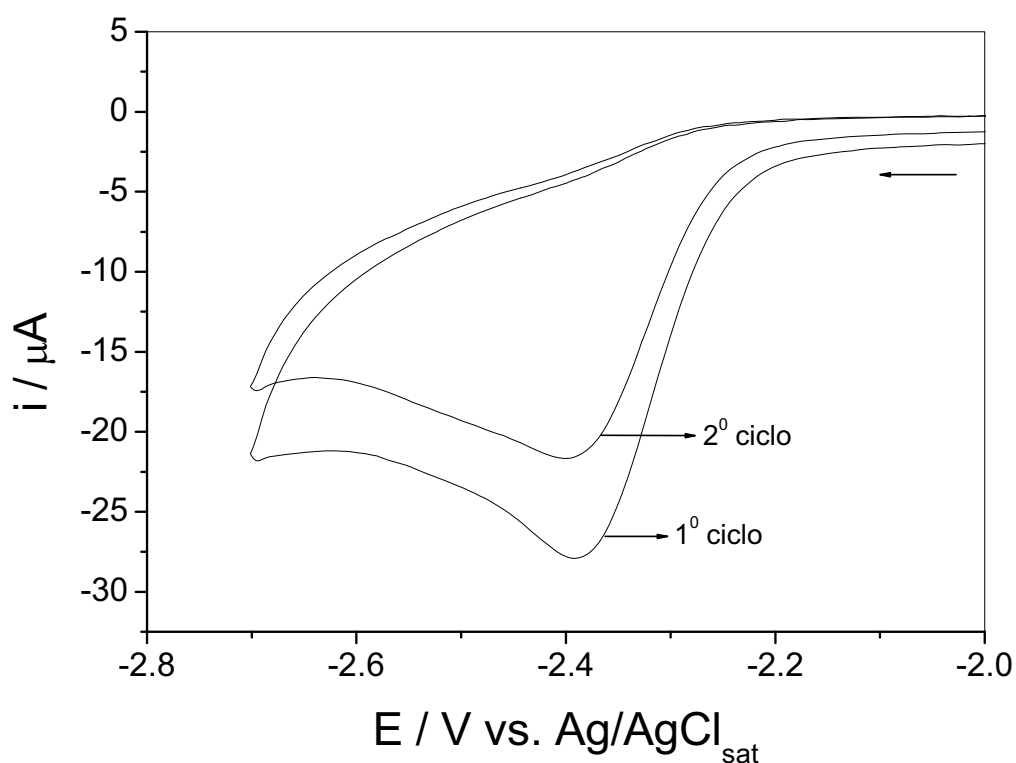


Fig. 94 – Voltamogramas cíclicos sucessivos para a redução de 3 mM indol em DMF / TBABF₄ 0,1 M sobre eletrodo de carbono vítreo com velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹.

☑ Cronoamperometria do indol no modo de redução

Verificou-se que o comportamento de $i \times t^{1/2}$ em diferentes tempos ($E = -2,80$ V vs. Ag/AgCl_{sat}) apresentou para o indol uma relação de valores constantes, em tempos acima de 0,5 s, conforme mostra a Figura 95. Segundo os cálculos realizados de acordo com a equação (V) apresentada anteriormente, foi possível encontrar um valor próximo de $1,33 \pm 0,20$ elétrons para a redução do indol em meio de DMF / TBABF₄ 0,1 M em eletrodo de carbono vítreo [77].

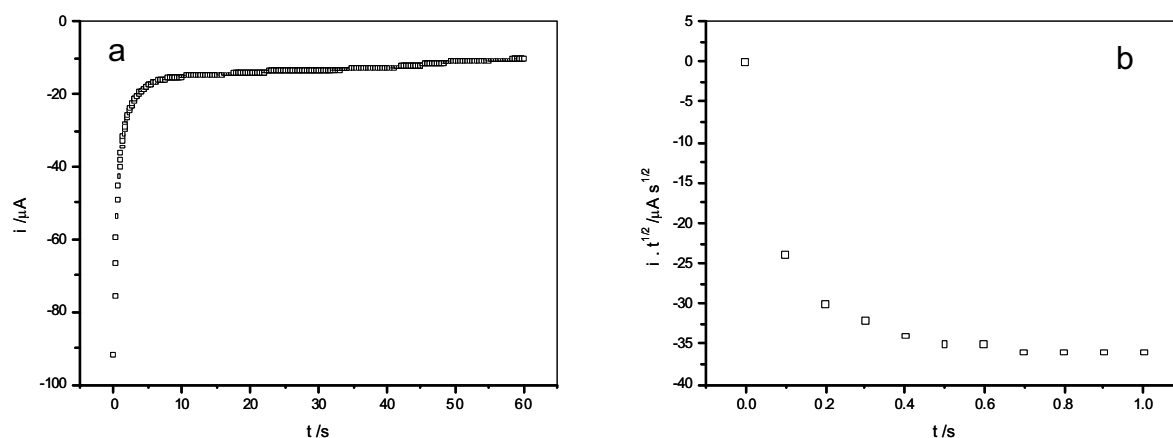


Fig. 95 – Cronoamperograma referente à redução de 3 mM de indol em DMF / TBABF₄ 0,1 M em eletrodo de carbono vítreo em função da (a) corrente catódica e (b) comportamento de $i \times t^{1/2}$ em função do tempo.

Propositura para o mecanismo de redução do indol

A análise dos parâmetros eletroquímicos obtidos experimentalmente, tais como, deslocamento catódico do potencial de pico, variação da função corrente, a influência das varreduras sucessivas de potencial e o número de elétrons obtido por cronoamperometria, sugerem que o processo de transferência eletrônica seja complexo e com complicações químicas, envolvendo uma reação com transferência de carga reversível envolvendo um elétron. O diagnóstico mais preciso para uma proposta mecanística mais acurada poderá ser também verificado posteriormente através de exaustivas eletrólises a potencial controlado com o objetivo de identificar os possíveis produtos gerados na redução.

4.2.5 Otimização dos parâmetros voltamétricos para a análise simultânea dos compostos nitrogenados neutros

Analogamente ao estudo proposto para a classe de compostos nitrogenados básicos, os compostos nitrogenados classificados como neutros (carbazol e indol) também foram estudados e avaliados quanto aos parâmetros experimentais para a otimização das condições voltamétricas na análise simultânea destes compostos, na

presença de soluções de carbazol e indol em meio de DMF / TBABF₄ 0,1 M em eletrodo de carbono vítreo.

4.2.5.1 Voltametria de pulso diferencial

Para este estudo foram empregadas soluções contendo 1×10^{-5} M de carbazol e indol em uma célula eletroquímica contendo 20 mL de DMF / TBABF₄ 0,1 M previamente desaerada por 15 min. em atmosfera de N₂. Os parâmetros avaliados nestes experimentos foram a velocidade de varredura de potencial (v), a influência da magnitude do potencial de pulso (E_{pulso}) e do tempo de pulso (t_p).

A Figura 96 descreve o comportamento voltamétrico obtido no estudo do carbazol e indol quanto à influência da variação da velocidade de varredura de potencial (v). De acordo com o perfil voltamétrico obtido, pode-se verificar que em baixas velocidades de varredura, ambos os contaminantes apresentaram intensidade de corrente catódica em potencial de $-2,27$ V para o indol e $-2,67$ V vs. Ag/AgCl_{sat} para o carbazol e com o aumento da velocidade houve um ligeiro incremento na intensidade de corrente associada à redução do carbazol. Adicionalmente, o ΔE_p associado à redução dos dois compostos de aproximadamente $0,40$ V sugere a potencialidade analítica na determinação destes compostos simultaneamente. Dessa forma, a variação da velocidade de varredura com a intensidade de corrente de pico catódica, de acordo com a representação da Figura 97, permaneceu quase que constante para os dois compostos estudados no intervalo de 2 a 20 mV s⁻¹ e, a partir dessa conclusão, estabeleceu-se como valor otimizado de velocidade de varredura 5 mV s⁻¹.

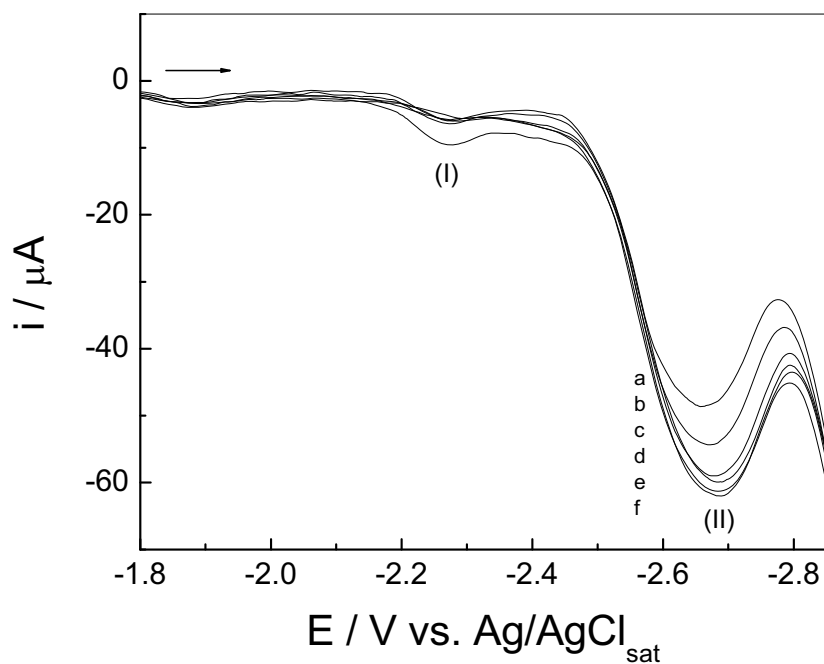


Fig. 96 – Influência da velocidade de varredura de potencial para a determinação de indol (I) e carbazol (II) 1×10^{-5} M em solução de DMF / TBAPF₄ 0,1 M utilizando-se a modalidade de pulso diferencial. $E_{pulso} = 100 \text{ mV s}^{-1}$ e $t_p = 2 \text{ ms}$ com v : (a) 2; (b) 5; (c) 8; (d) 10; (e) 15 e (f) 20 $mV s^{-1}$.

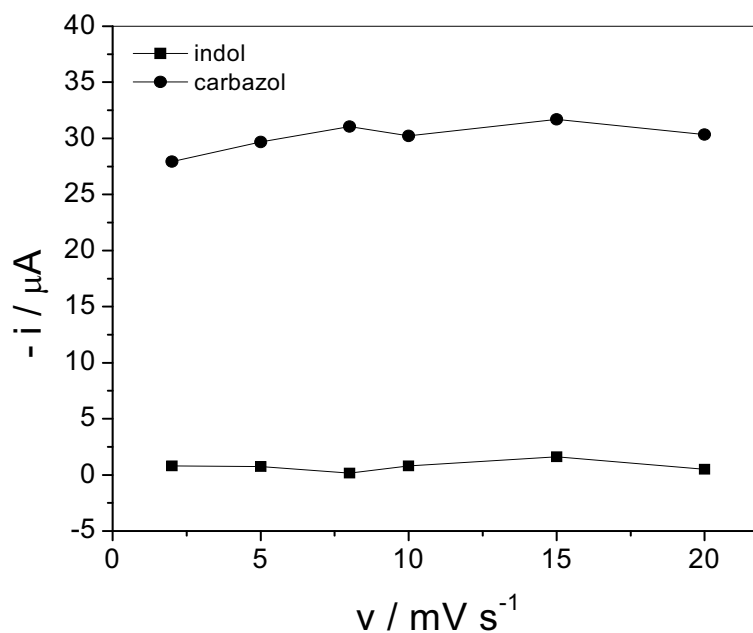


Fig. 97 – Dependência do parâmetro velocidade de varredura de potencial em relação à corrente de pico catódica para o indol e carbazol.

Após a etapa de otimização da velocidade de varredura, foram obtidos voltamogramas em diferentes valores de magnitude do potencial de pulso, E_{pulso} (Figura 98). A dependência da intensidade de corrente de pico catódica com a variação da magnitude do potencial de pulso (E_{pulso}) é mostrada no gráfico da Figura 99. A partir da análise deste gráfico, pode-se observar que houve um aumento linear da corrente de pico para o indol (pico I) e o carbazol (pico II) no intervalo estudado de 5 a 150 mV. Adicionalmente, de acordo com os voltamogramas obtidos, verificou-se também a largura a meia altura dos picos ($w_{1/2}$) com o objetivo de identificar a perda de resolução no sinal voltamétrico, bem como, variações na corrente de pico (Figura 100). Tanto para o indol quanto para o carbazol, valores constantes de $w_{1/2}$ foram obtidos, evidenciando que o aumento do E_{pulso} não causa nenhuma perturbação no sistema eletroquímico avaliado. Dessa maneira, o valor otimizado de E_{pulso} foi de 100 mV.

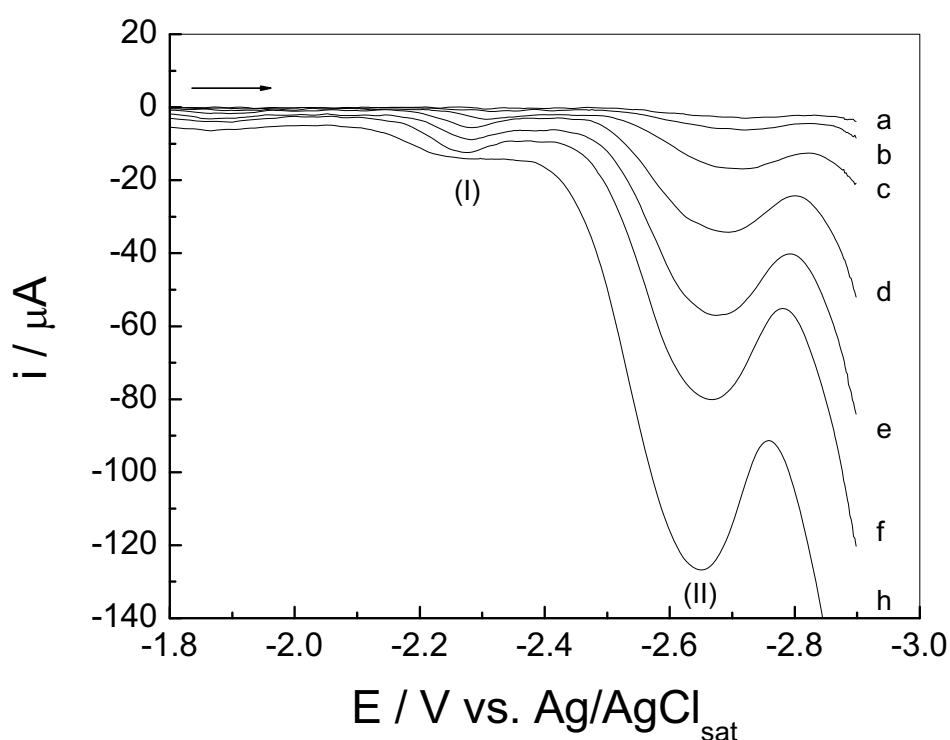


Fig. 98 – Influência da magnitude do potencial de pulso para a determinação de indol e carbazol em solução de DMF / TBABF₄ 0,1 M utilizando-se a modalidade de pulso diferencial. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ e $t_p = 2 \text{ ms}$ com E_{pulso} : (a) 5; (b) 10; (c) 25; (d) 50; (e) 75; (f) 100 e (g) 150 mV.

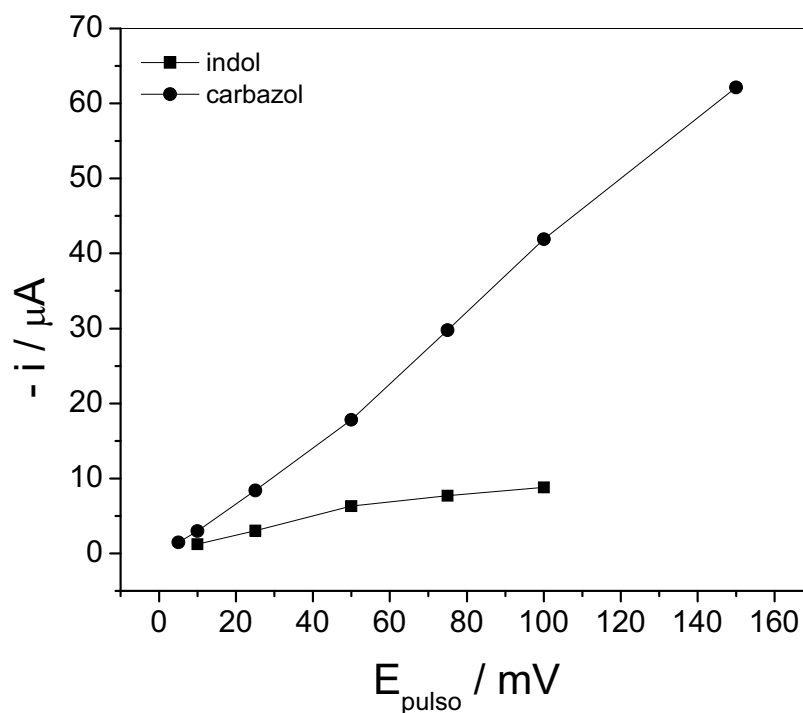


Fig. 99 – Dependência do parâmetro magnitude do potencial de pulso em relação à corrente de pico catódica para o indol e carbazol.

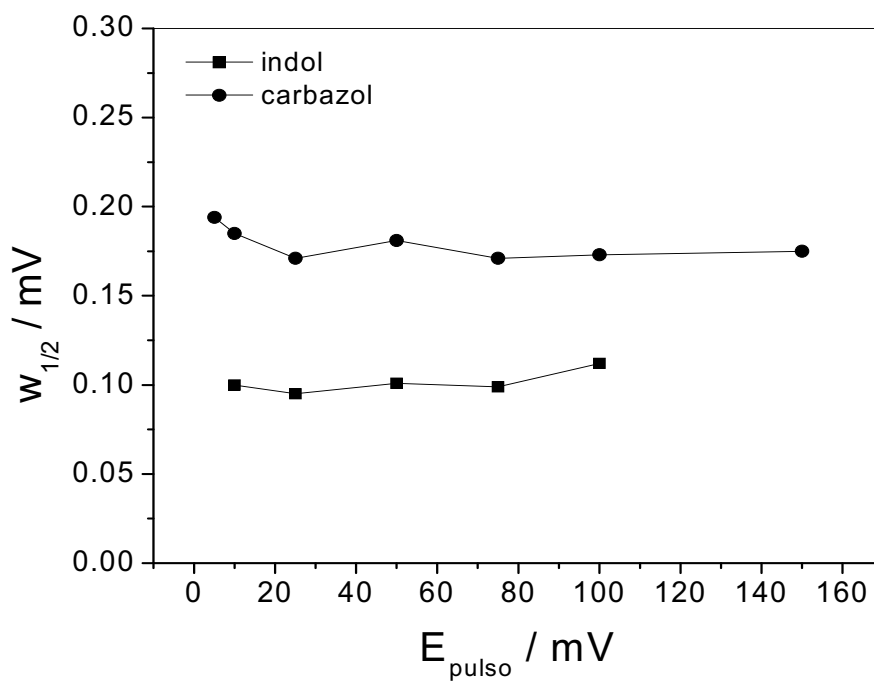


Fig. 100 – Dependência do parâmetro da largura de pico a meia altura em relação à magnitude do potencial de pulso para o indol e carbazol.

Avaliou-se também a influência do tempo de pulso nas medidas voltamétricas para a determinação de indol e carbazol através da técnica de pulso diferencial. A partir da análise dos dados obtidos experimentalmente (Figura 101) para a intensidade de corrente de pico catódica vs. o tempo de pulso (t_p), pode-se verificar que a resposta voltamétrica não foi influenciada, pois em todo o intervalo de tempo estudado (2 a 20 ms) obteve-se valores constantes. Dessa forma, o t_p otimizado e escolhido para aplicação na determinação do indol e carbazol foi de 2 ms.

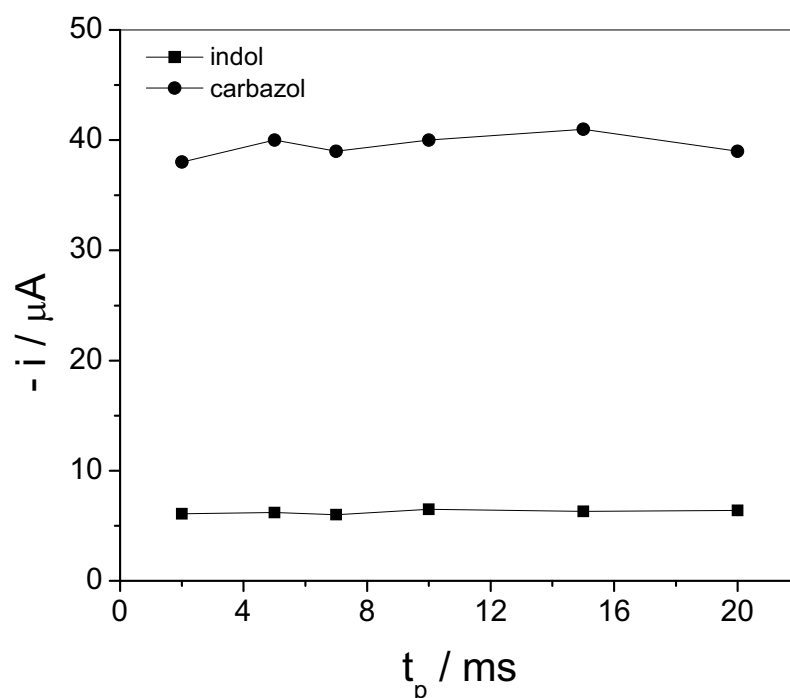


Fig. 101 – Dependência do parâmetro tempo de pulso em relação à corrente de pico catódica para indol e carbazol em uma solução de DMF / TBABF₄ 0,1 M utilizando-se a modalidade de pulso diferencial.

4.2.5.2 Voltametria de onda quadrada

Similarmente aos resultados obtidos anteriormente, para os compostos nitrogenados neutros, voltamogramas foram traçados utilizando-se a modalidade de voltametria de onda quadrada e a otimização dos parâmetros instrumentais foi avaliada e estudada em soluções de carbazol e indol simultaneamente. A avaliação da influência dos parâmetros magnitude de pulso (E_{sw}) e frequência (f) foram então

exploradas nestes experimentos, sendo que inicialmente voltamogramas foram obtidos quanto à influência da magnitude de pulso e estão apresentados na Figura 102.

Através da observação desta figura, pode-se concluir que ambas as substâncias foram reduzidas e, que ainda, apresentaram uma separação satisfatória quanto ao potencial de redução, sendo que para o carbazol este valor é de $-2,31$ V e para o indol de $-2,72$ V vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$, representando um ΔE_p de aproximadamente $0,41$ V.

É possível observar também que para um aumento na magnitude de pulso foi verificado um aumento linear na intensidade de corrente de pico catódica para o indol em todo o intervalo estudado, enquanto que para o carbazol valores constantes foram obtidos nos intervalos finais, de acordo com a representação da Figura 103. Portanto, a partir dessas informações, escolheu-se como 100 mV o valor otimizado de E_{sw} para as análises posteriores destes compostos.

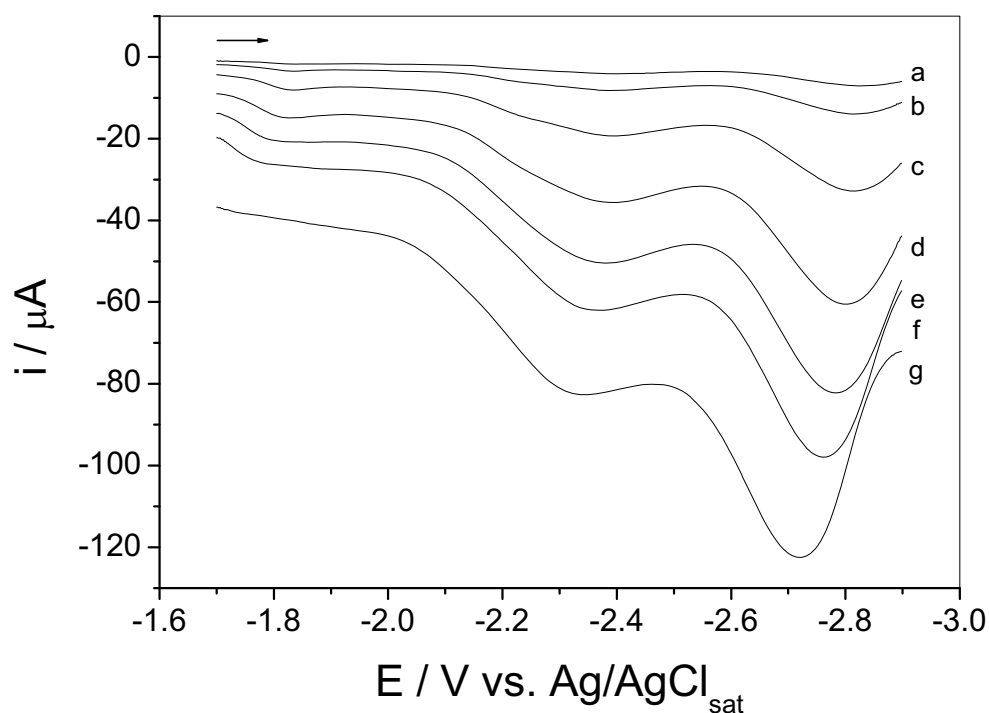


Fig. 102 – Influência da magnitude de pulso para a determinação de indol e carbazol em solução de DMF / TBABF_4 $0,1$ M utilizando-se a modalidade de onda quadrada. $f = 80$ Hz e $\text{SI} = 0,00105$ V com E_{sw} : (a) 5; (b) 10; (c) 25; (d) 50; (e) 75; (f) 100 e (g) 150 mV.

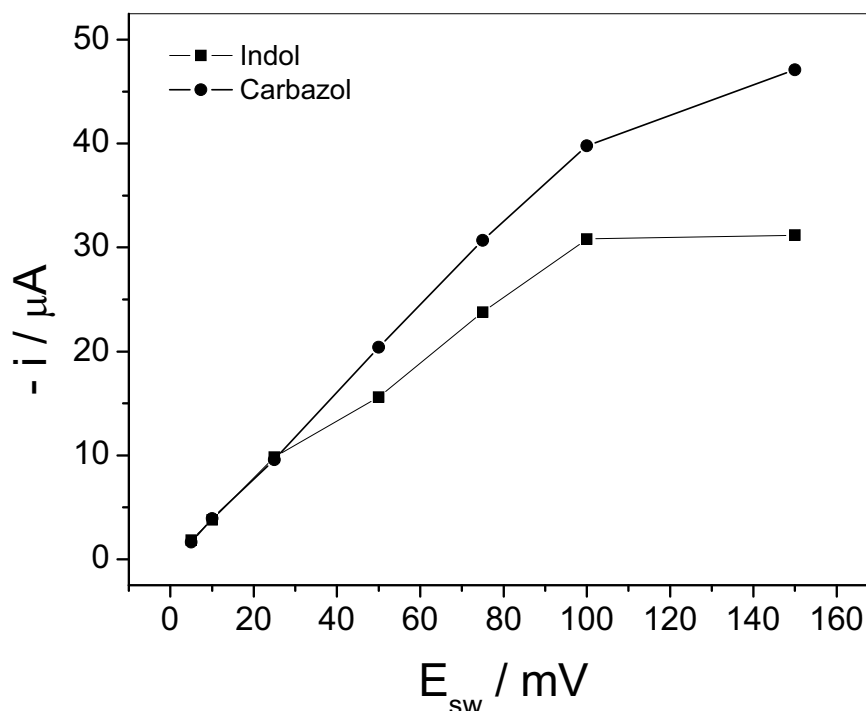


Fig. 103 – Dependência do parâmetro magnitude de pulso em relação à corrente de pico catódica para o indol e carbazol.

Após a etapa de otimização do parâmetro E_{sw} , foram traçados voltamogramas em diferentes valores de frequência de pulso, sendo que os mesmos são apresentados na Figura 104. Pode-se verificar que a variação da frequência alterou de modo significativo a intensidade de corrente de pico catódica desses compostos, e que valores acima de 150 Hz podem alterar o comportamento eletroquímico dessas substâncias. A relação entre as intensidades de corrente de pico com a frequência de pulso, para os compostos nitrogenados neutros, pode ser visualizada através da Figura 105. Observa-se claramente um máximo de corrente após a aplicação de 75 Hz de frequência para o carbazol e, de 100 Hz para o indol. Nesse sentido, o valor otimizado foi de 80 Hz, o qual se justifica para garantir o máximo na intensidade de corrente catódica destes compostos. Quanto à resolução dos picos catódicos na redução destes compostos, pode-se observar que a largura de pico a meia altura ($w_{1/2}$) em função da frequência aplicada não variou de maneira significativa, indicando, assim, que estes compostos presentes em solução têm comportamento eletroquímico bem definido e uniforme, como pode ser observado na Figura 106.

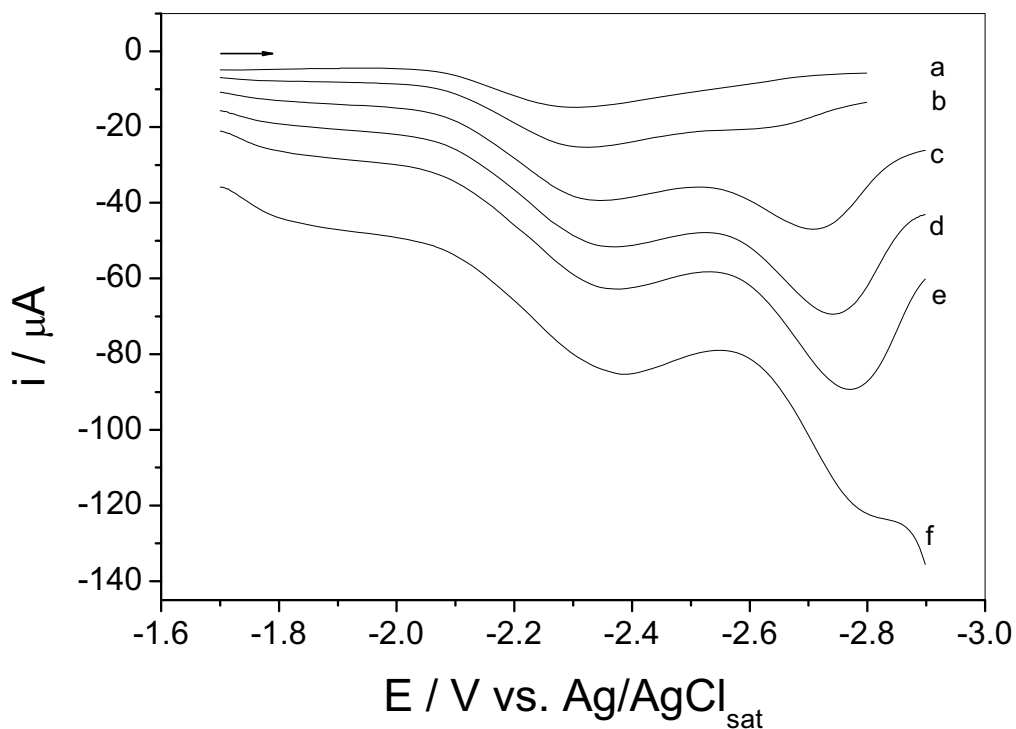


Fig. 104 – Influência da frequência de pulso para a determinação de indol e carbazol em solução de DMF / TBABF₄ 0,1 M utilizando-se a modalidade de onda quadrada. $E_{sw} = 100$ mV e $SI = 0,00105$ V com f : (a) 10; (b) 25; (c) 50; (d) 75; (e) 100 e (f) 150 Hz.

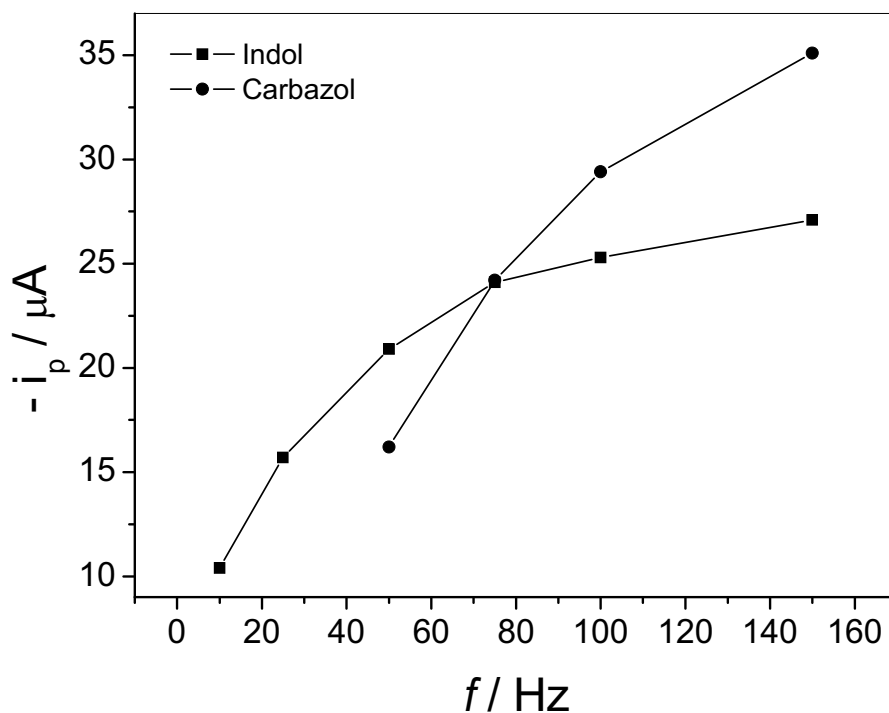


Fig. 105 – Dependência do parâmetro frequência de pulso em relação à corrente de pico catódica para o indol e carbazol.

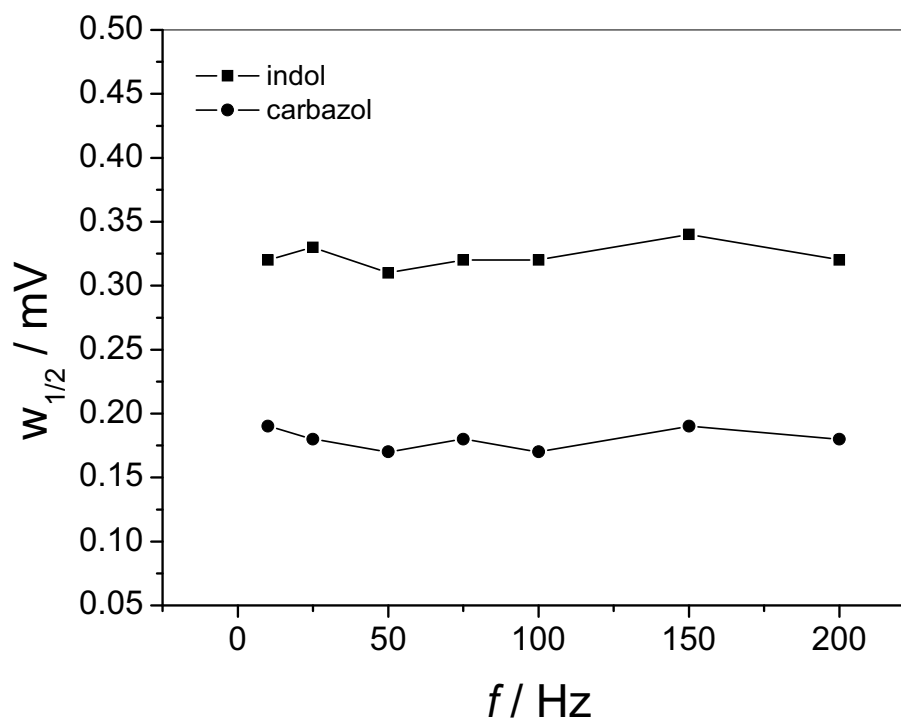


Fig. 106 – Dependência do parâmetro largura do pico a meia altura em relação à frequência de pulso para o indol e carbazol.

Algumas considerações importantes também podem ser feitas quanto ao emprego das duas diferentes técnicas voltamétricas empregadas no estudo dos compostos nitrogenados neutros. De acordo com a Tabela 18, pode-se verificar que ambas as técnicas podem ser empregadas para a identificação e posterior quantificação dos compostos nitrogenados neutros e, que houve uma separação satisfatória dos potenciais de pico (ΔE_p) para cada uma das substâncias estudadas nas diferentes modalidades voltamétricas. Todavia, optou-se pelo emprego da voltametria de pulso diferencial na quantificação dos nitrogenados neutros, uma vez que, os valores obtidos na otimização dos parâmetros experimentais foram mais satisfatórios. O sucesso na quantificação desses compostos dependerá também de como os métodos de pré-tratamento serão empregados nas amostras e qual será a eficiência das extrações. Nesse sentido, a otimização dos parâmetros voltamétricos na análise dessas substâncias oferece boas perspectivas e, além disso, economia de tempo e custo em análises futuras, uma vez que os métodos de detecção e quantificação apresentados na literatura empregam técnicas mais complexas e dispendiosas, como GC-MS e RMN.

Tabela 18 – Parâmetros voltamétricos otimizados obtidos por voltametria de pulso diferencial e onda quadrada na determinação de compostos nitrogenados neutros.

Parâmetros	Voltametria de Pulso Diferencial		Voltametria de Onda Quadrada		
	Nitrogenados Neutros		Nitrogenados Neutros		
	Indol	Carbazol	Parâmetros	Indol	Carbazol
E / V	- 2,27	- 2,67	E / V	- 2,31	- 2,72
- i _p / μA	4,7	29,9	- i _p / μA	30,3	40,4
v / mV s ⁻¹	5	5	E _{sw} / mV	100	100
E _{pulso} / mV	100	100	f / Hz	80	80
t _p / ms	2	2	SI / mV	1	1

4.2.6 Métodos de extração empregados na pré-concentração

A análise ao nível de traços precisa, freqüentemente, de uma etapa de pré-tratamento da amostra para que a concentração da espécie de interesse aumente antes da quantificação. Dentre alguns dos métodos de pré-tratamento existentes na literatura visando a pré-concentração dos contaminantes nitrogenados neutros, a seguir, comentaremos a respeito do uso da extração líquido-líquido e da sílica gel modificada no tratamento e preparo das amostras de gasolina e diesel visando à determinação destes contaminantes.

4.2.6.1 Extração líquido-líquido

Estudou-se a influência dos solventes orgânicos empregados no procedimento de extração líquido-líquido da gasolina para a determinação voltamétrica dos compostos nitrogenados neutros na presença da solução de eletrólito suporte/solvente, utilizando os parâmetros instrumentais otimizados anteriormente por DPV e SWV. Adicionalmente, empregou-se soluções

1 mM de indol e carbazol para simulação da análise voltamétrica por pulso diferencial e onda quadrada, nas condições de obtenção dos extratos de acordo com o protocolo proposto na Figura 7, ou seja, fração neutra em uma solução de hexano–clorofórmio–metanol. Isso se justificou porque mesmo após o emprego dos procedimentos de redução de volume dos solventes utilizando rotaevaporador, uma alíquota destes ainda permaneceu na mistura (analito + solvente extrator) e, além disso, seus efeitos podem ser considerados.

A Figura 107 evidencia o resultado obtido na análise da fração neutra, contendo soluções de indol e carbazol, por DPV e SWV, como simulação do meio em que a fração neutra está contida após o emprego da extração líquido–líquido, ou seja, uma mistura contendo aproximadamente 5 mL de solvente extrator (hexano–clorofórmio–metanol) em 15 mL de solução de eletrólito de suporte.

A análise dessa Figura permite inferir que nenhuma das substâncias estudadas foi detectada e, que os voltamogramas típicos obtidos nas análises anteriormente estudadas em DMF / TBABF₄ 0,1 M foram afetados e alterados pela presença de outros solventes, conforme pode–se observar a ausência dos picos catódicos.

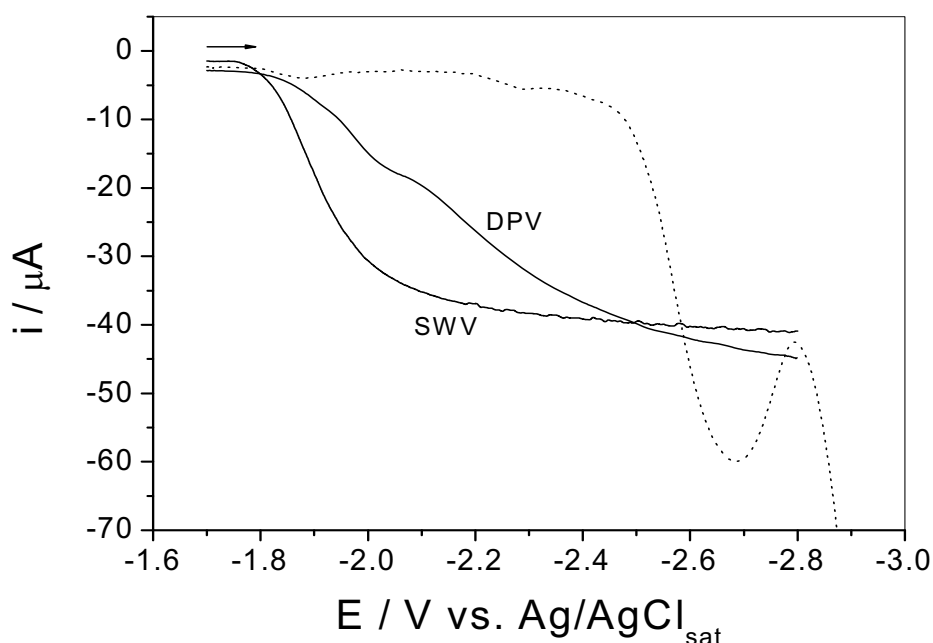


Fig. 107 – Análise voltamétrica do extrato neutro obtido como simulação da extração líquido–líquido da gasolina na ausência (----) e presença (—) de hexano–clorofórmio–metanol em DMF / TBABF₄ 0,1 M.

Mesmo diante dos resultados apresentados, a extração líquido-líquido foi efetuada conforme procedimento descrito na seção 3.3.5 (Materiais e Métodos), onde 500 mL de gasolina foram utilizados para a obtenção dos extratos, tanto neutro quanto básico, dos compostos nitrogenados.

Pode-se observar que a partição entre os solventes e a amostra resultou em alíquotas de diferentes composições, cujas propriedades também se diferem e, aparentemente, são classificadas em básicas e neutras. Embora ambos os extratos obtidos pela extração líquido-líquido sejam constituídos por solventes orgânicos, àquele contendo a fração neutra de compostos nitrogenados, foi estudado. Conclui-se, a partir da Figura 108, que nenhuma das substâncias de interesse foi encontrada na amostra após a etapa de extração, tanto pelo emprego das técnicas de DPV quanto de SWV. Pela própria característica do sistema de extração líquido-líquido que emprega grande volume de solventes, partições em diferentes volumes/recipientes e a operação mecânica na separação das fases, há grande possibilidade que uma parcela dos analitos de interesse pudessem se perder nas várias etapas do procedimento e estes fatores também devem ser considerados.

Outro fator importante para a etapa de extração líquido-líquido e que merece atenção é a possível formação de emulsões durante a partição, que se caracteriza pela miscibilidade de líquidos insolúveis, em um determinado período de tempo. Além disso, não podemos desconsiderar que a composição da solução de eletrólito de suporte utilizada nos estudos voltamétricos foi afetada pela presença de outros solventes provenientes da extração, acarretando alguns efeitos indesejados na medida voltamétrica, como resistividade a solução e possíveis problemas de queda ôhmica. Dessa forma, avaliou-se novas metodologias e adaptações daquelas existentes na literatura, para a identificação desses compostos utilizando o procedimento de extração com sílica gel modificada.

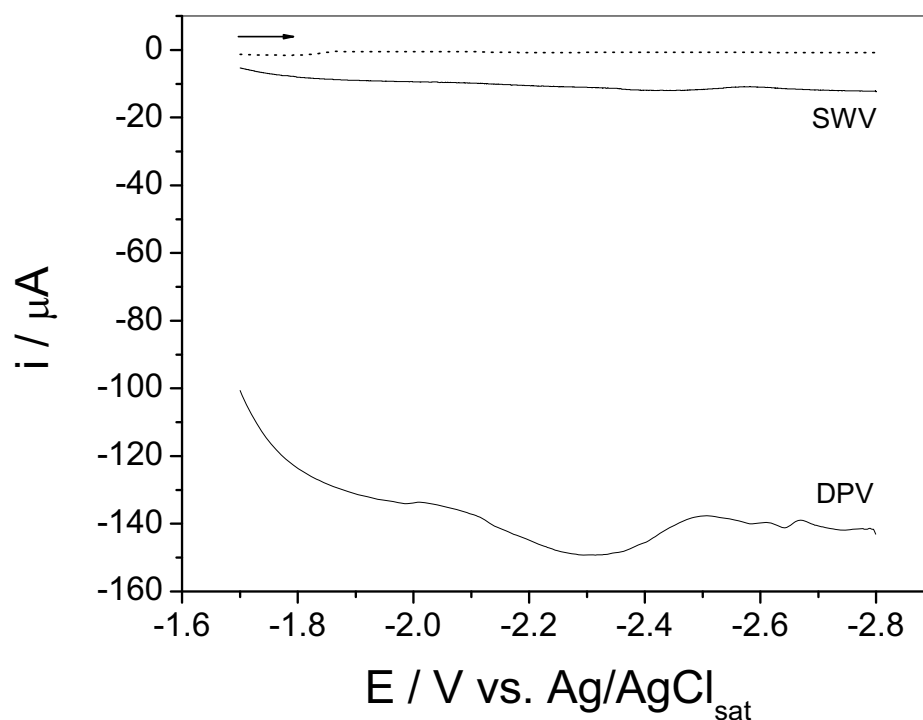


Fig. 108 – Análise voltamétrica do extrato neutro obtido após extração líquido-líquido da gasolina na ausência (----) e presença (—) do extrato em DMF / TBABF₄ 0,1 M.

4.2.6.2 Extração utilizando sílica gel modificada

A sílica ou sílica gel é um dos óxidos inorgânicos (SiO₂) mais abundantes na crosta terrestre. O conhecimento de sua estrutura química é de grande relevância para a compreensão do comportamento e da reatividade deste óxido inorgânico em vários processos, principalmente naqueles de separação e concentração.

Sílica gel é considerada normalmente como uma rede tridimensional de partículas contíguas de sílica coloidal, formada pela polimerização do ácido silícico e Si(OH)₄ e por agregação de partículas de sílica coloidal [93–94]. A sílica gel pode ser considerada como um polímero inorgânico formado por unidades tetraédricas de SiO₄. Os átomos de silício internos tendem a manter sua coordenação tetraédrica com o oxigênio formando ligações siloxano (–Si–O–Si–). Os átomos de silício mais externos completam seu número de coordenação através da ligação com grupos hidroxila, formando os chamados grupos silanóis (–Si–OH). Apesar de possuir características amorfas [95], devido a sua porosidade e área superficial, supõe-se a

presença de alguma estrutura regular organizada, embora parcial no material polimérico. As diferentes características destes materiais são obtidas variando-se as condições de preparação [93–96]. De modo geral, as sílicas são preparadas pela adição de H_2SO_4 ou HCl , ou mesmo CO_2 à uma solução de Na_4SiO_4 . A acidificação converte os íons SiO_4^{4-} (silicatos) em moléculas monoméricas de $\text{Si}(\text{OH})_4$, as quais polimerizam-se formando macromoléculas.

Quando a polimerização se completa as partículas se agrupam, ocorrendo a separação da água mãe, dando origem a um hidrogel que se contrai, resultando um gel consistente que é então lavado e purificado. Essas macromoléculas são estruturalmente irregulares e suas dimensões determinam a área superficial e o volume de poros da sílica. Outra maneira de se obter o mesmo material é a partir da hidrólise de compostos de silício. Neste procedimento é utilizado SiCl_4 e $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$, entre outros precursores [97–98].

Os tipos de sílica gel empregadas em laboratório, possuem área superficial específica entre 300 a 800 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, com diâmetro médio de poros entre 20 a 150 Å e contém íons Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} e Ti^{4+} como impurezas em níveis de 0,01 a 0,05 % cada [93]. As propriedades superficiais da sílica gel, aliadas a estrutura química da superfície são as que governam os fenômenos físicos e químicos que ocorrem no material, e são de grande importância prática e teórica, sendo, portanto de muito interesse em diversos trabalhos e aplicações [99–100]. Até o momento não há informações suficientes a respeito das estruturas reais destas superfícies, que são responsáveis pelo caráter heterogêneo e dos diversos planos cristalinos, bem como da ocorrência de defeitos no retículo [101].

Em condições normais, na superfície da sílica gel são encontrados dois tipos de grupos terminais, os grupos silanóis e os siloxanos, conforme representação da Figura 109. Os grupos silanóis são considerados como fortes sítios de adsorção nos processos de separação e concentração, enquanto que os grupos siloxanos são considerados hidrofóbicos [102]. Os grupos hidroxilas que recobrem a superfície da sílica gel exercem também importantes funções nos processos de separação e concentração dependendo do tratamento térmico a que foram submetidas.

A ligação siloxano é relativamente estável devido à retrodoação eletrônica do par de elétrons do oxigênio para o orbital d vazio do átomo de silício. Esta deslocalização eletrônica faz com que a basicidade de Lewis do átomo de oxigênio

diminua consideravelmente, não podendo interagir com moléculas doadoras, contendo prótons, através de ligações de hidrogênio.

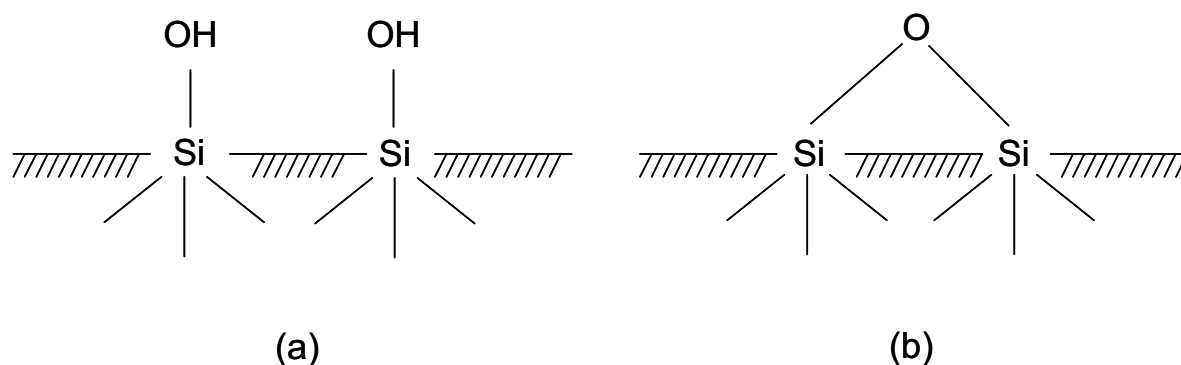


Fig. 109 – Representação dos tipos de grupos terminais encontrados na superfície da sílica gel (a) silanóis e (b) siloxanos [102].

Entretanto, o caráter hidrofóbico da ligação siloxano torna possível a retenção de moléculas apolares. Foi verificado experimentalmente que propilbenzeno fica retido em uma coluna recheada com sílica pura, empregando-se uma fase móvel com uma grande porcentagem de água. O sítio hidrofóbico do grupo siloxano pode ser considerado como um centro de interações do tipo fase reversa, quando fases móveis aquosas são empregadas [103].

Os silanóis, do ponto de vista cromatográfico, são muito mais interessantes do que os grupos siloxanos. Os silanóis podem existir na superfície nas formas: livre (ou isolado), geminal e vicinal (ou ligado). Um par de silanóis vicinais também pode ser chamado de um par ligado. A seguir, pode-se verificar a ilustração desses grupos de acordo com a Figura 110 [80].

A superfície da sílica gel se comporta como um ácido fraco devido a seus grupos silanóis, e o material apresenta pK_a em torno de 9 sendo que seu comportamento químico permite não só adsorção física de várias substâncias, mas também interações químicas com conseqüentes substituições dos grupos hidroxilas por moléculas orgânicas, alterando assim as propriedades do material. A extensão das reações que podem ocorrer na superfície depende dos tipos e da reatividade dos grupos químicos e da avaliação estérica dos grupos hidroxilas [104].



Fig. 110 – Estrutura esquemática da sílica gel [80].

Em relação aos processos de pré-tratamento de amostras que utilizam a sílica gel como suporte ou agente de pré-concentração, ATALLAH et al. [105] mostraram a importância do uso dessa substância como sorvente para compostos orgânicos na análise quantitativa de alguns materiais. Sílica gel, como outros óxidos hidratados, possui fracas propriedades de troca iônica [106], porém, ligada ou com agentes complexantes adsorvidos em sua superfície, pode ser usada em sistemas de pré-concentração com extrema eficiência. Outro fator importante quanto à utilização da sílica gel para pré-tratamento de amostras se refere à adsorção de espécies químicas sobre a superfície da sílica quando a mesma apresentar presença de água. Segundo a literatura, para uma superfície ativa à adsorção, devem ser levados em conta as seguintes condições [107]:

- ☑ a superfície deve conter um número máximo de grupos hidroxilas por unidade de área;
- ☑ a água adsorvida fisicamente ou por ligações de hidrogênio deve ser rigorosamente removida.

A literatura [94,96,108,109] afirma que a água adsorvida fisicamente ou ligada através de ligações de hidrogênio aos grupos hidroxilas pode ser removida por aquecimento de 100 até 200 °C. Ao atingir o patamar de 200 °C, diz-se que a superfície foi ativada e as moléculas de água fisicamente adsorvidas foram

removidas sem danificação da estrutura do material. A condensação dos grupos silanóis, com liberação de outras moléculas de água e conseqüente formação de grupos siloxanos [94,110] é iniciada em torno de 170 °C e aumentando-se ainda mais a temperatura, mudanças significativas ocorrem na superfície da sílica com a conseqüente diminuição e até mesmo desaparecimento dos grupos silanóis. Todas estas variações estruturais contribuem para explicar as diversas interações de variadas substâncias com a superfície da sílica a diferentes temperaturas.

O procedimento adotado no pré-tratamento das amostras de gasolina e diesel quando se empregou sílica gel modificada, visando à pré-concentração das frações de interesse, foi um pouco diferente daquele quando se empregou resina de troca iônica. Neste estudo, tanto a fração básica, contendo quinolina e piridina, quanto à fração neutra, contendo carbazol e indol, puderam ser isolados e, posteriormente analisados utilizando-se a técnica voltamétrica de análise proposta (DPV). Inicialmente, empregou-se o procedimento descrito na secção 3.3.7 na análise dos compostos nitrogenados presentes nas amostras de gasolinas A e C e, também em diesel. No entanto, somente o extrato contendo a fração neutra foi analisado e estudado e as condições propostas na etapa de extração otimizadas, uma vez que, a fração básica apresentou os melhores resultados quando se empregou resina de troca iônica.

Pode-se observar através da ilustração da Figura 111, como a sílica gel foi utilizada nos procedimentos de ativação (**a** – meio básico; **c** – meio ácido), introdução da amostra (**b**), eluição das frações pré-concentradas (**d**) e (**e**) limpeza e regeneração. Para um fluxo constante de eluição de 3 mL min⁻¹ utilizou-se uma bomba Ismatec de 4 canais conectada à coluna com auxílio de tubos do tipo “Tygon”, inerte e resistente a soluções ácidas, básicas, e solventes orgânicos.

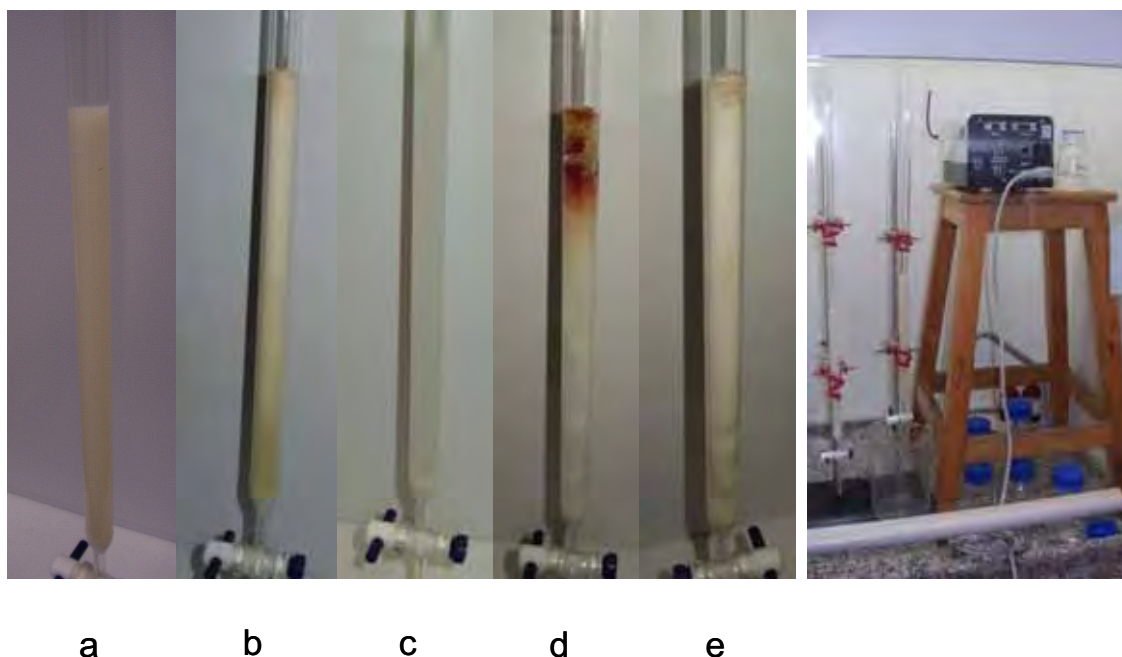


Fig. 111 – Procedimento proposto para a extração dos compostos nitrogenados neutros, presente em derivados do petróleo, empregando-se sílica gel modificada para as diferentes etapas do procedimento: (a, c) ativação, (b, d) eluição da gasolina para obtenção dos extratos básicos e neutros e (e) limpeza e regeneração.

A extração da fração neutra de compostos nitrogenados presente na gasolina tipo A, analisada por DPV, pode ser visualizada através da Figura 112. Empregou-se, inicialmente, a gasolina do tipo A (100 mL), ou seja, aquela isenta da mistura com álcool etílico anidro, com o objetivo de diminuir ou não acrescentar outros contaminantes na matriz, provenientes do álcool combustível. Nesse sentido, podemos observar que vários picos catódicos foram identificados no intervalo de potenciais de $-1,60$ a $-2,90$ V vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$, evidenciando a eficácia da etapa de pré-concentração e, também, a presença dos contaminantes nesta matriz. Após a fortificação do extrato neutro com adição de soluções de indol e carbazol, pode-se concluir que o potencial de pico observado para o indol (pico I) foi de $-2,10$ V, enquanto que para o carbazol (pico II) foi $-2,66$ V vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$. A intensidade de corrente de pico catódica obtida no estudo deste sistema foi satisfatória, sendo que o aspecto qualitativo da análise não ficou comprometido e os parâmetros instrumentais quanto a sua utilização otimizados.

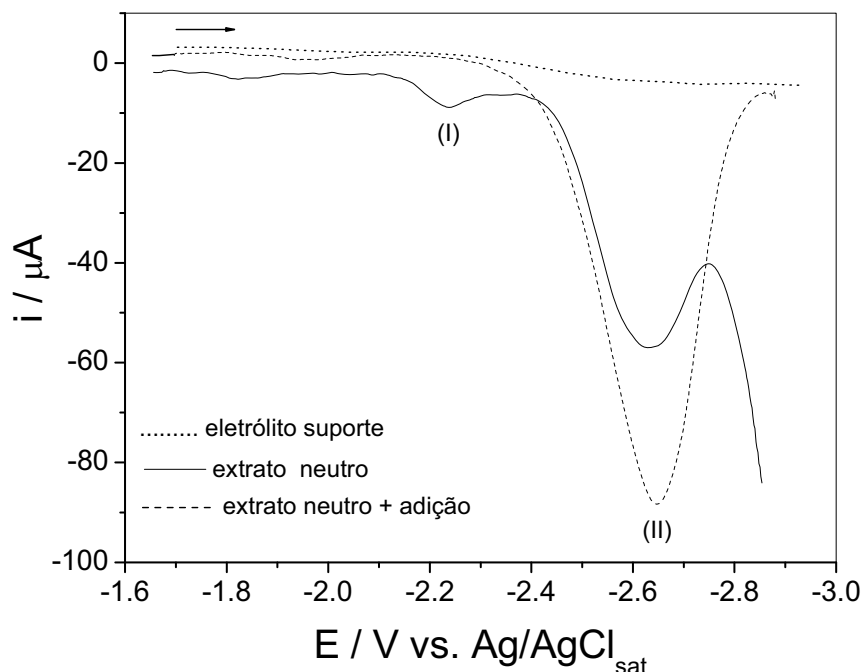


Fig. 112 – Análise voltamétrica da fração neutra, obtida após extração com sílica gel modificada dos compostos nitrogenados presentes na gasolina do tipo A, utilizando DPV em meio de DMF / TBABF₄ 0,1 M.

Avaliou-se também o comportamento voltamétrico da fração neutra proveniente da gasolina tipo C – 100 mL (vendida comercialmente e composta pela mistura de 24 % de álcool etílico anidro) após a etapa de extração com sílica gel modificada e uma comparação entre os resultados foi obtida com o objetivo de verificar a inserção ou adição de novos contaminantes quando este tipo de gasolina é empregada. A análise da Figura 113 evidenciou que o intervalo de potenciais estudado foi de – 1,60 a – 2,90 V vs. Ag/AgCl_{sat} e que para ambos os combustíveis submetidos à extração em uma coluna de vidro contendo a sílica como adsorvente, não houve diferenças significativas quanto à determinação dos contaminantes, uma vez que, o mesmo número de substâncias eletroquimicamente ativas foi encontrado, isto é, dois picos associados a dois possíveis contaminantes, tanto para gasolina A quanto C. No entanto, quanto à concentração dessas substâncias, pode-se verificar um grande aumento na intensidade de corrente de pico associado aos compostos presentes na gasolina tipo C e identificados como pico I (referente ao indol) e pico II (referente ao carbazol), utilizando a técnica de DPV em solução de DMF / TBABF₄ 0,1 M.

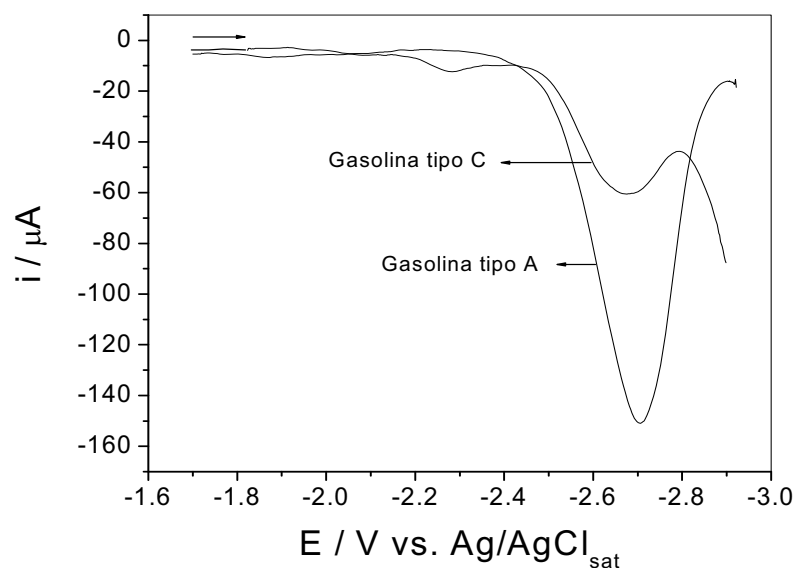


Fig. 113 – Análise voltamétrica da fração neutra, obtida após extração com sílica gel modificada dos compostos nitrogenados presentes na gasolina do tipo A e C, utilizando DPV em meio de DMF / TBABF₄ 0,1 M.

Conclui-se, dessa forma, que a gasolina do tipo C apresenta uma concentração menor dos contaminantes nitrogenados em relação à gasolina do tipo A. No entanto, para fins analíticos, a gasolina tipo C será analisada e para a otimização das condições de extração seguidas pelas análises voltamétricas, o uso deste tipo de gasolina será considerado. Nenhuma informação quanto à contribuição do álcool etílico anidro presente neste tipo de gasolina pôde ser obtido ou mesmo avaliado e associado a diminuição da intensidade de corrente destes contaminantes, mas o que se pode considerar, é que o resultado voltamétrico obtido na análise destes contaminantes foi extremamente significativo.

O estudo mais detalhado e a avaliação de alguns parâmetros para a otimização deste procedimento experimental foram realizados e acompanhados pelo uso da técnica de DPV, os quais podem-se destacar: análise da fração neutra quanto à composição da solução de extração (solvente extrator), ativação da sílica gel, sistema de evaporação de solventes na pré-concentração, volume de amostra, recuperação, análise quanto à estabilidade dos compostos após extração, análise de diesel e, finalmente, regeneração da sílica gel. Para todas as etapas sugeridas acima, a mesma amostra de gasolina tipo C foi utilizada com o objetivo de minimizar ou mesmo evitar diferenças para as diversas etapas do processo de otimização.

☑ Análise da fração neutra quanto à composição da solução de extração

Inicialmente, submeteu-se a solução extratora responsável pela eluição dos compostos nitrogenados neutros no interior da coluna (solução de hexano-clorofórmio-metanol), à análise voltamétrica para verificação de possíveis contaminantes e/ou interferentes presentes nesta solução e que pudessem alterar a concentração dos analitos de interesse após o procedimento de extração. Verifica-se, através da Figura 114, que não foi observado nenhum sinal voltamétrico característico das substâncias analisadas e que a solução, bem como, a eluição dos compostos nitrogenados neutros pela coluna, não sofrerá nenhuma contaminação pela adição de outros compostos provenientes da solução extratora.

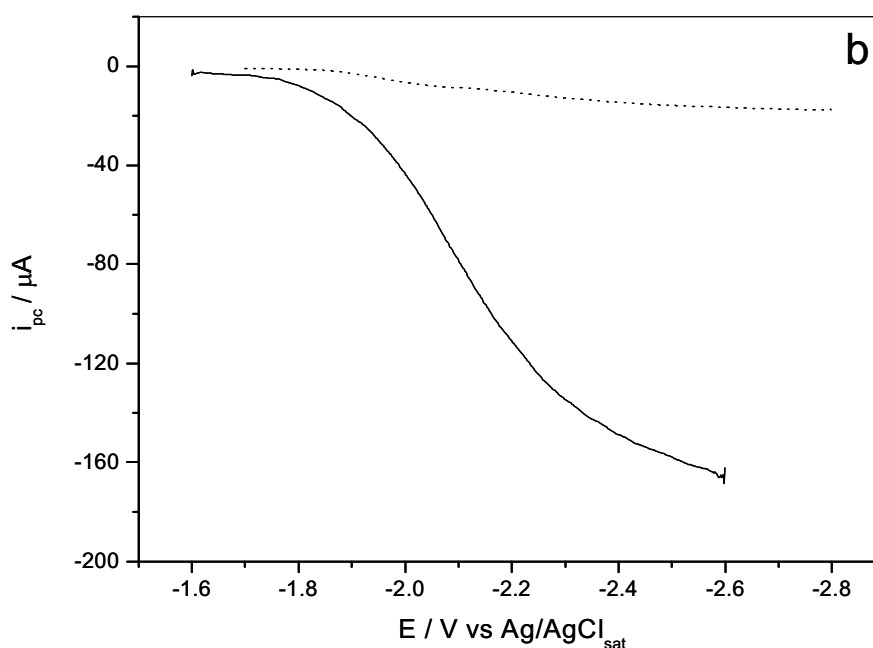


Fig. 114 – Estudo voltamétrico referente à solução extratora (—) utilizada no procedimento de pré-concentração com sílica gel modificada em meio de (----) DMF / TBABF₄ 0,1 M por DPV.

☑ Sistema de evaporação de solventes na pré-concentração

Dois procedimentos também foram testados na etapa de redução de volume de solvente para a pré-concentração do extrato neutro proveniente da amostra de 100 mL de gasolina tipo C.

Os resultados obtidos para a otimização desta etapa podem ser visualizados de acordo com a Figura 115. Pode-se observar que os maiores valores de intensidade de corrente catódica, tanto para indol (8,1 μA) quanto para o carbazol (38,4 μA), foram obtidos quando se empregou fluxo de ar para evaporação do solvente presente no extrato. Mesmo que estes compostos apresentem pontos de ebulição elevados, sendo 253 °C para indol e 355 °C para o carbazol, existe a possibilidade de perda dos analitos por arraste de vapor no rotaevaporador, e dessa maneira, pode-se justificar porque valores tão pequenos de corrente foram obtidos para cada um dos compostos após o emprego deste procedimento. Nesse sentido, procedeu-se em todos os experimentos subsequentes, a evaporação do solvente utilizando fluxo de ar atmosférico, em temperatura e pressão ambiente, até a secagem do extrato. Além do bom desempenho obtido com o uso deste procedimento, verifica-se também que o seu uso é mais efetivo quanto à remoção dos solventes provenientes da etapa de extração, sendo esta uma etapa importante e que pode alterar a resistividade da solução eletroquímica e, por conseguinte, prejudicar na análise voltamétrica dessas substâncias pelo aumento da corrente capacitiva com contribuições significativas de queda ôhmica.

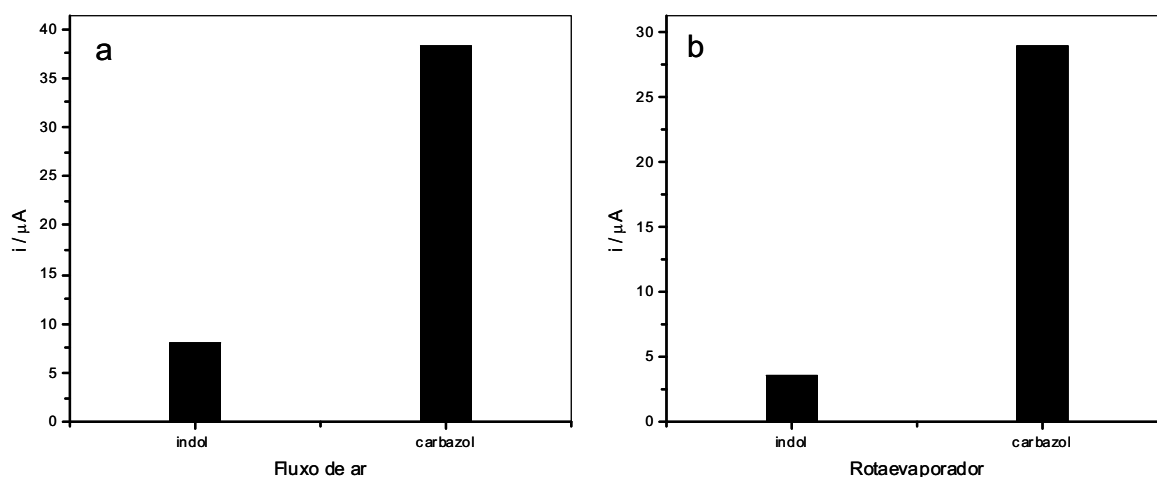


Fig. 115 – Avaliação da etapa de redução de volume da fração neutra, após extração com sílica gel modificada da gasolina C, utilizando (a) fluxo de ar atmosférico e (b) rotaevaporador em meio de DMF / TBABF₄ 0,1 M por DPV.

Ativação da sílica gel

A otimização da etapa inicial na ativação da sílica gel requer temperatura de 140 °C por 4 h para que os grupos silanóis estejam presentes na superfície da sílica, conforme descrito na seção 3.3.7. Dessa forma, esta etapa do trabalho teve como objetivo avaliar se este procedimento interfere na obtenção do extrato neutro e, de que maneira, pode ser justificada a necessidade deste pré-tratamento na análise química. Para tanto, utilizou-se a técnica de DPV para monitorar a etapa de extração realizada com sílica gel ativada e sem ativação.

Dois experimentos avaliaram, simultaneamente, o efeito da ativação da sílica gel nos procedimentos de extração da fração neutra monitorando-se a intensidade de corrente catódica dos contaminantes. Após a eluição das soluções necessárias para a obtenção do extrato de interesse e, posterior, evaporação do solvente, alíquotas foram analisadas em solução contendo eletrólito suporte/solvente no sistema eletroquímico.

A análise dos extratos por DPV evidenciou que tanto carbazol e indol puderam ser identificados, utilizando sílica gel ativada e sem ativação. No entanto, pode-se observar que a utilização da sílica gel tratada termicamente oferece os melhores resultados, pois há, além da boa separação entre potenciais de pico, um aumento associado à intensidade de corrente de pico para o carbazol. Com o objetivo de estabelecer as melhores condições na análise desses extratos, procurou-se, dessa forma, empacotar as colunas utilizando sílica gel termicamente tratada.

Volume de amostra

Avaliou-se nesta etapa do trabalho uma variável importante do procedimento de extração dos nitrogenados neutros, pela necessidade de estabelecer qual o volume de amostra de gasolina necessário na quantificação desses contaminantes, visando não saturar a sílica gel modificada contida nas colunas de vidro.

Para tanto, foram percoladas soluções contendo a amostra de gasolina tipo C em diferentes volumes, isto é, 50, 100, 300, 500 e 1000 mL, em duas colunas contendo 10 gramas de sílica gel cada uma. O voltamograma obtido para os extratos correspondentes aos volumes específicos de amostra utilizada neste procedimento e as intensidades de corrente obtidas foram comparadas entre si utilizando-se a

técnica voltamétrica de DPV e os resultados podem ser visualizados na ilustração da Figura 116. Observa-se que para um aumento no volume de gasolina tipo C que atravessa a coluna, há um aumento na intensidade de corrente de pico catódica para o indol e carbazol, com conseqüente estabilização dos valores até um patamar em volume final de 1000 mL. Isso significa que mesmo aumentando-se o volume de amostra que elui pelo sistema de extração não há um aumento associado à intensidade de corrente desses contaminantes, sugerindo então que a concentração destes compostos na amostra não é significativa ou mesmo que houve saturação das colunas que contêm o adsorvente.

Observa-se também que o álcool etílico anidro presente na amostra não interfere de maneira significativa na eluição dos contaminantes neutros, diferentemente dos compostos nitrogenados básicos utilizando a resina de troca iônica. Dessa forma, o volume de amostra mais adequado e utilizado nos experimentos, sem prejuízos para posterior quantificação, foi de 100 mL de gasolina C em colunas contendo sílica gel modificada.

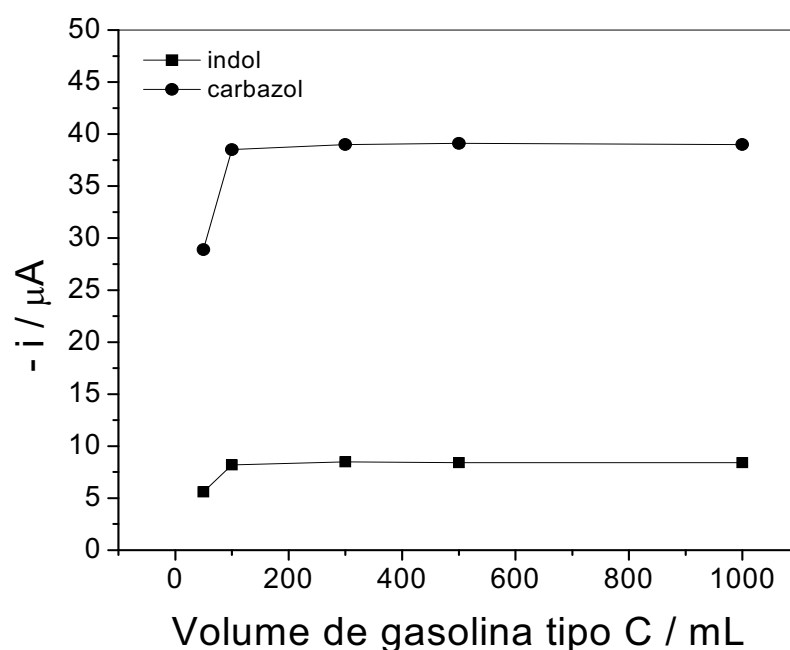


Fig. 116 – Volume de amostra de gasolina tipo C empregado para a obtenção do extrato neutro após extração com sílica gel modificada em meio de DMF / TBABF₄ 0,1 M por DPV.

☑ Recuperação

A recuperação também foi avaliada neste procedimento com o objetivo de garantir maior confiabilidade ao método empregado e proposto para a extração da fração neutra dos compostos nitrogenados e, além disso, avaliar a eficiência do procedimento escolhido para a pré-concentração dessas substâncias.

Uma amostra de gasolina tipo C (100 mL) foi submetida à etapa de pré-concentração utilizando sílica gel modificada com a finalidade de determinar os compostos neutros presentes na amostra. Depois de finalizada a etapa de extração, o extrato foi evaporado em condições ambientais através de um fluxo de ar por aproximadamente 30 min. Esse extrato foi novamente reconstituído em DMF e TBABF₄ 0,1 mol L⁻¹ e analisado empregando-se a técnica de DPV. A esse extrato foi adicionada uma concentração conhecida de ambos os compostos nitrogenados neutros (indo e carbazol) e o valor obtido da intensidade de corrente fixado como 100 % (extrato fortificado). Em uma outra etapa do procedimento, a mesma amostra foi então submetida ao procedimento de extração utilizando sílica gel modificada, no entanto, enriquecida com a mesma quantidade conhecida de nitrogenados antes de todo o procedimento analítico e voltamétrico. Essa amostra (amostra fortificada) foi então analisada nas mesmas condições que a anterior e a comparação da intensidade de corrente catódica obtida para os nitrogenados presentes foi avaliada e os resultados do teste de recuperação obtidos, conforme mostra a Figura 117.

Para o indol (pico I), foi obtida uma recuperação média de aproximadamente e $90,2 \pm 0,8\%$, enquanto para o carbazol (pico II) situam-se na faixa de $88,9 \pm 0,4\%$. Dessa forma, valores satisfatórios de recuperação foram obtidos (dentro do intervalo de 70 a 120 %) evidenciando a potencialidade analítica do procedimento de extração proposto para a obtenção da fração neutra de compostos nitrogenados presentes em matrizes derivadas do petróleo.

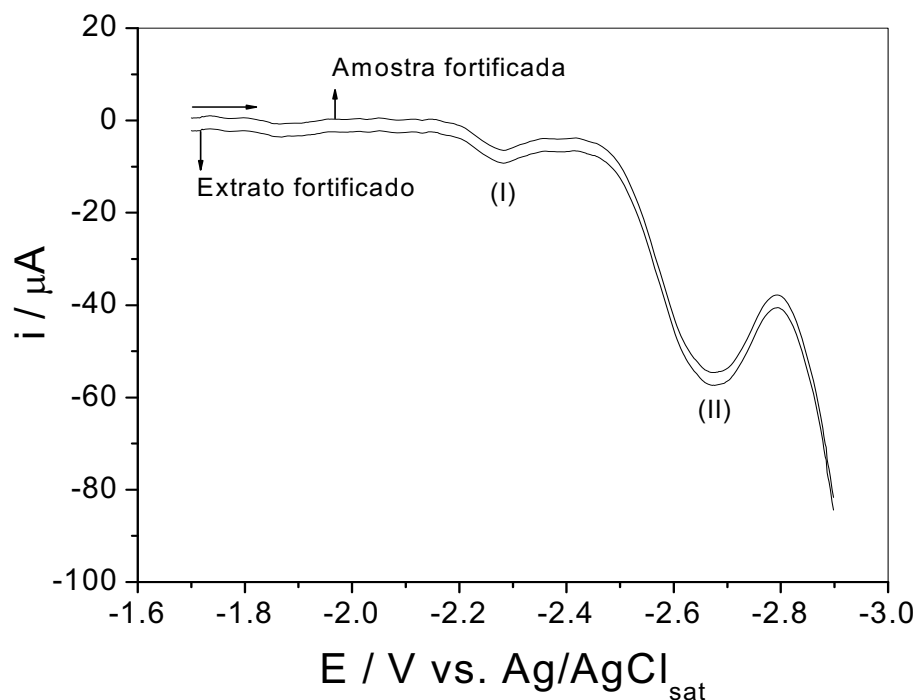


Fig. 117 – Avaliação da etapa de recuperação, na extração da fração neutra de nitrogenados da gasolina tipo C, com sílica gel modificada em meio de DMF / TBABF₄ 0,1 M por DPV.

☑ Estabilidade da fração neutra após extração

O objetivo inicial deste experimento foi verificar se os compostos neutros (indol e carbazol), obtidos após extração com sílica, são estáveis em solução com o decorrer do tempo resultando, assim, em alterações das condições iniciais propostas com formação de novos intermediários reativos. Isso se justifica do ponto de vista da quantificação, uma vez que, se adotada a metodologia proposta neste estudo, o tempo necessário para análise do extrato deverá ser considerado.

A amostra de gasolina tipo C foi submetida ao procedimento de extração com sílica gel modificada (observando todos os parâmetros avaliados e otimizados descritos anteriormente), e a fração neutra foi analisada por voltametria de pulso diferencial quanto à permanência do extrato em solução de DMF / TBABF₄ 0,1 M por 24 h após a primeira análise. Com os resultados obtidos, pode-se observar que não houve mudanças no sinal associado à intensidade de corrente catódica para o pico referente ao indol e carbazol. Mesmo diante dos resultados obtidos, sugere-se que a quantificação das amostras de gasolina seja realizada imediatamente após o

processo de extração, e posterior emprego da técnica voltamétrica na análise destes contaminantes. Além disso, e de acordo com os resultados obtidos, é perfeitamente viável a análise do extrato neutro em até 6 horas após o término da extração, sem alteração da análise.

☑ Análise de Diesel

Após a otimização de todas as condições necessárias para a extração dos contaminantes neutros provenientes da gasolina tipo C, fez-se a análise do diesel disponível comercialmente utilizando-se o mesmo procedimento. Os resultados podem ser visualizados através da Figura 118. Similarmente à identificação desses compostos na gasolina, pode-se observar que indol (pico I) e carbazol (II) estão, também, presentes no óleo diesel e apresentam potenciais de pico de redução muito semelhantes àqueles obtidos para a gasolina por DPV, em $-2,26$ V para indol e $-2,65$ V vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$ para carbazol, respectivamente. O intervalo de potencial estudado também variou de $-2,00$ a $-2,80$ V vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$ em meio de $\text{DMF}/\text{TBABF}_4$ 0.1 M e a intensidade de corrente catódica observada foi também satisfatória na análise destes contaminantes.

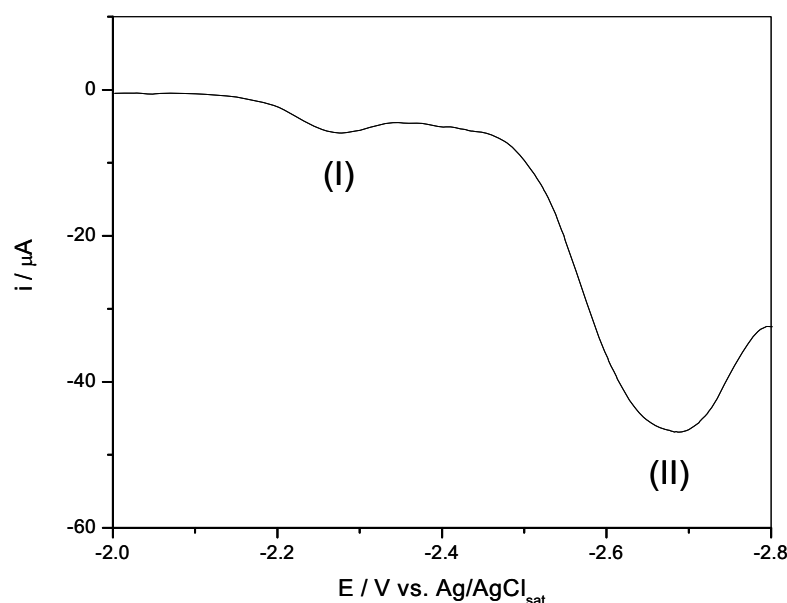


Fig. 118 – Análise voltamétrica da fração neutra, obtida após extração com sílica gel modificada, dos compostos nitrogenados presentes no óleo diesel utilizando DPV em meio de $\text{DMF} / \text{TBABF}_4$ $0,1$ M.

☑ Regeneração da sílica gel

Foram empregadas diversas soluções (ácidas de HCl 1%, 5%, 10% e 50% v/v; básicas e solventes orgânicos) com o propósito de regenerar a sílica gel na sua forma original, no entanto, nenhuma foi capaz de limpar por completo ou, até mesmo, eluir as substâncias que ficaram impregnadas na coluna. Nesse sentido, toda a sílica gel empregada nestes estudos de otimização para a análise dos compostos nitrogenados foi mantida em recipientes adequados e, posteriormente, descartadas.

4.2.7 Desenvolvimento do método eletroanalítico

A análise simultânea dos compostos nitrogenados neutros, que incluem substâncias como indol e carbazol (contaminantes majoritários), foi avaliada pelo uso da técnica voltamétrica de pulso diferencial (DPV) utilizando-se um sistema eletroquímico convencional, composto por uma célula eletroquímica e um sistema de três eletrodos. Os melhores resultados, quanto à otimização dos diversos parâmetros instrumentais na análise voltamétrica por DPV, foram obtidos quando se empregou velocidade de varredura (v) de 5 mV s^{-1} , amplitude (a) de 100 mV e tempo de pulso de 2 ms em meio de DMF / TBABF₄ 0.1 M. Inicialmente, podemos verificar que os compostos presentes na fração neutra apresentaram picos catódicos em potenciais bastante distintos (Figura 119) e, dessa forma, comprovou-se a viabilidade analítica na determinação desta classe de substâncias em amostras comerciais de derivados do petróleo. Ainda para a fração neutra verificou-se um valor absoluto de ΔE_p de aproximadamente 0,40 V entre ambos os picos, reforçando assim, a potencialidade da metodologia voltamétrica na análise destes contaminantes.

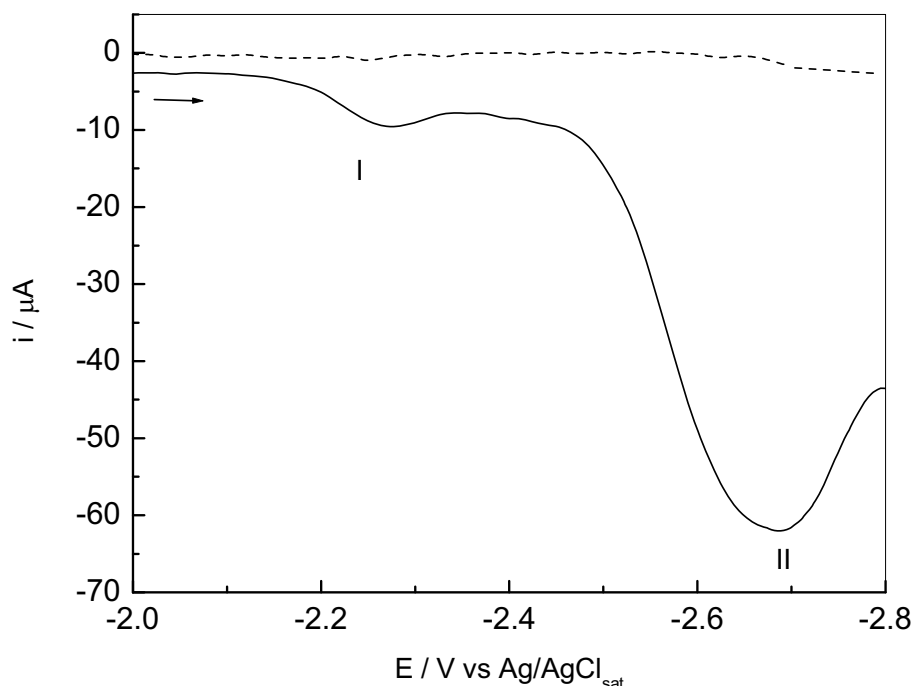


Fig. 119 – Voltamogramas de pulso diferencial na ausência (---) e na presença (—) de 1×10^{-5} M de indol (I) e carbazol (II). Condições: velocidade de varredura (v) de 5 mV s^{-1} , amplitude (a) de 100 mV , tempo de pulso de 2 ms em meio de DMF / TBABF₄ 0.1 M .

Curvas analíticas foram construídas para ambos os compostos presentes na fração neutra simultaneamente, no intervalo de concentração que variou de $0,10$ até 300 mg L^{-1} . Pode-se verificar através da Figura 120 que uma resposta linear foi obtida no intervalo de concentração estudado para todos os contaminantes, o qual pode ser expressa de acordo com a equação da reta obtida após ajuste utilizando o método da regressão linear:

$$i_p = 23,6 + 0,17 \times [\text{indol}] (\text{mg L}^{-1}) \quad (\text{XIV})$$

$$i_p = 24,7 + 0,65 \times [\text{carbazol}] (\text{mg L}^{-1}) \quad (\text{XV})$$

onde i_p é a intensidade da corrente de pico em μA e [indol ou carbazol] é a concentração de cada contaminante expressa em mg L^{-1} . O coeficiente de correlação linear obtido para cada uma das curvas analíticas foi próximo da unidade e os demais parâmetros da curva podem ser observados de acordo com as informações apresentadas na Tabela 19.

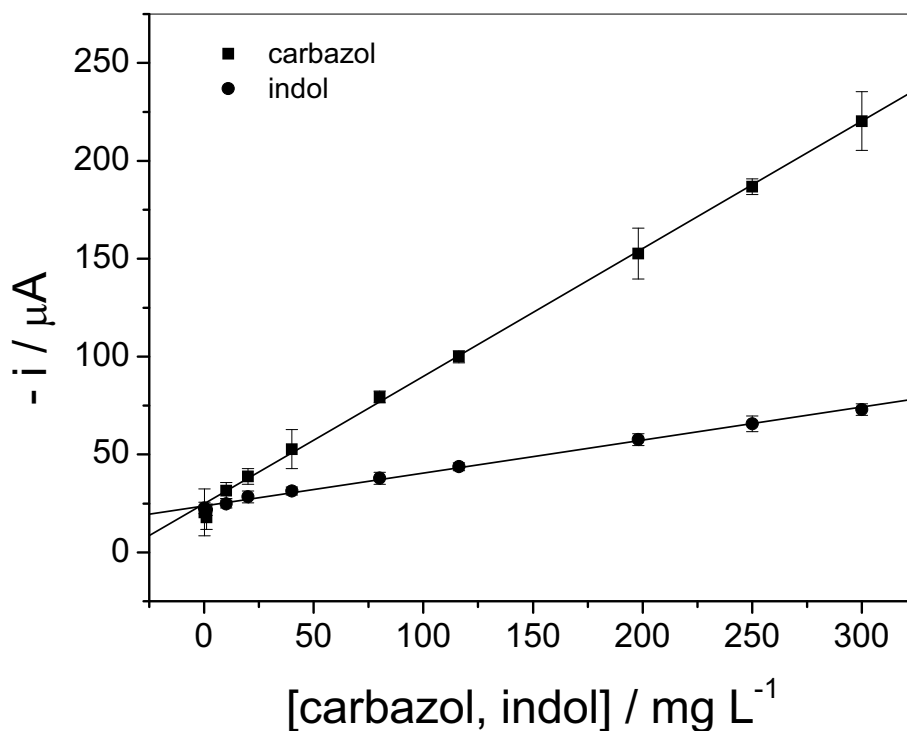
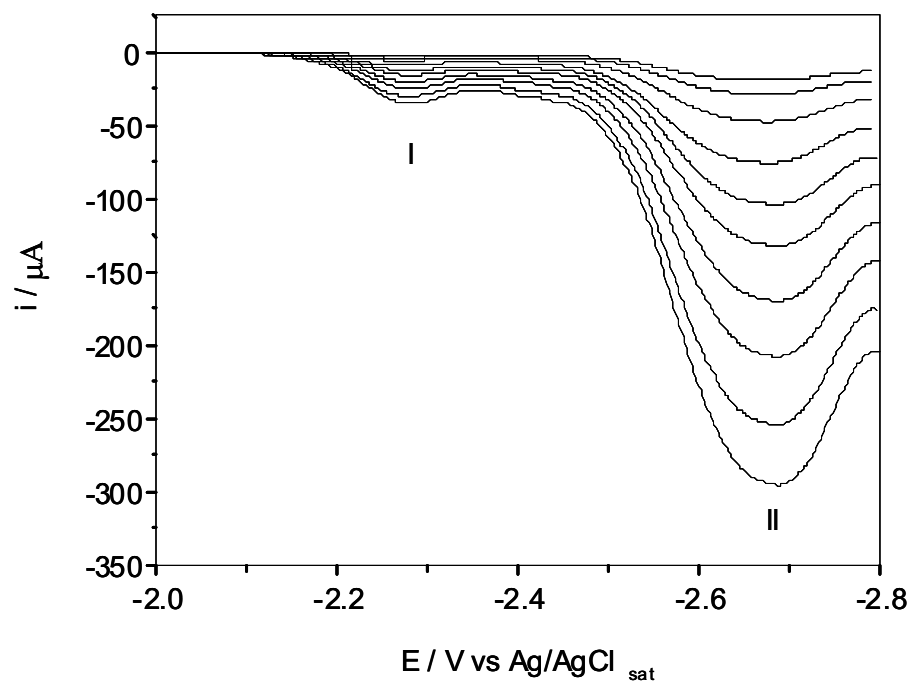


Fig. 120 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para a redução de indol (I) e carbazol (II) em diferentes concentrações (0,10 a 300 $mg L^{-1}$) utilizando eletrodo de carbono vítreo em meio de DMF / TBABF₄ 0,1 M. Condições experimentais são as mesmas que aquelas apresentadas na Fig. 117.

Tabela 19 – Parâmetros obtidos a partir do ajuste linear aplicado às curvas analíticas

Parâmetros	Quinolina	Piridina
Faixa linear / mg L ⁻¹	0,10 – 300	0,10 – 300
Coefficiente de correlação linear (r)	0,9980	0,9989
Sensibilidade / $\mu\text{A mg L}^{-1}$	0,401	1,13
L.O.D. / $\mu\text{g L}^{-1}$	7,48	2,66
L.O.Q. / $\mu\text{g L}^{-1}$	24,9	8,87

* n = 10

Sob as mesmas condições, avaliou-se também a precisão e a exatidão do método, definida como sendo a repetibilidade das medidas da intensidade da corrente de pico (i_p) e do potencial de pico (E_p) expresso em termos do desvio padrão relativo (RSD) obtido através de 12 repetições da mesma amostra durante dois dias consecutivos. Valores menores que 5 % foram obtidos para os compostos analisados.

4.2.8 Aplicação do método eletroanalítico

A proposta apresentada no desenvolvimento desta metodologia para a determinação da fração neutra de contaminantes nitrogenados em gasolina e diesel envolveu o uso de sílica gel modificada, caracterizada como sendo um adsorvente com grupamento funcional residual silanol ($-\text{OH}$) para a extração dos contaminantes de interesse presentes na matriz e posterior quantificação utilizando a técnica voltamétrica de pulso diferencial (DPV). No entanto, esta metodologia somente foi empregada na obtenção da fração neutra (indol e carbazol), uma vez que, para a fração básica utilizou-se com êxito outro procedimento através do uso de resina de troca iônica.

Com o objetivo de verificar a proposta do método voltamétrico proposto para a determinação simultânea dos contaminantes nitrogenados neutros, uma alíquota contendo 20 mL de amostra comercial (tanto gasolina tipo C como diesel) foi então submetida ao processo de extração e posteriormente analisada por DPV em meio de DMF e TBABF₄ 0,1 M, utilizando-se o método da adição de padrão, conforme pode

ser visto nas Figuras 121 e 122. Os resultados obtidos para a determinação simultânea de indol e carbazol, em amostras comerciais, foram de $64,6 \pm 0,9$ e $15,8 \pm 0,3$ mg L⁻¹ em gasolina e 142 ± 1 e $9,28 \pm 1$ mg L⁻¹ em diesel, respectivamente.

Pode-se verificar com esses resultados que tanto para a gasolina quanto para o diesel níveis considerados destes contaminantes foram observados em sua composição final. No entanto, o diesel apresenta uma concentração maior desses contaminantes e o uso deste combustível em larga escala pode acarretar mais problemas associados ao meio-ambiente, bem como, para a sociedade pelo potencial carcinogênico e mutagênico destes compostos.

4.2.9 Validação do método

Com o intuito de avaliar se os resultados obtidos pela metodologia eletroanalítica proposta na determinação simultânea dos nitrogenados neutros presentes nos derivados do petróleo são realmente confiáveis e precisos, utilizou-se a técnica espectrofotométrica na região do UV-Vis para aquisição de dados, conforme adaptações do trabalho apresentado por Snyder *et al.* [25]. Pequenas alterações foram necessárias quanto ao método original, todavia, o método proposto manteve seu procedimento inicial. Indol e carbazol foram monitoradas simultaneamente em 288 e 324 nm, respectivamente, durante os experimentos espectrofotométricos em meio de DMF e suas respectivas bandas de maior absorção apresentaram-se em comprimentos de onda distintos [90]. Curvas analíticas foram então construídas para ambas os compostos analisados no intervalo de concentração que variou de 10 a 200 mg L⁻¹ (Figura 123). Pode-se verificar através desta figura que uma resposta linear satisfatória foi obtida no intervalo de concentração estudado para estes contaminantes, o qual pode ser expressa de acordo com a equação da reta obtida após ajuste utilizando a regressão linear:

$$A = 0,24 + 0,015 \times [\text{indol}] \text{ (mg L}^{-1}\text{)} \quad (\text{XVI})$$

$$A = 2,43 + 0,075 \times [\text{carbazol}] \text{ (mg L}^{-1}\text{)} \quad (\text{XVII})$$

onde A é a absorbância (em unidades arbitrárias) e [indol ou carbazol] são as concentrações desses contaminantes expressas em mg L⁻¹. Coeficientes de

correlação linear foram obtidos e encontram-se próximos da unidade para indol (0,9989) e carbazol (0,9980). Além disso, outros parâmetros analíticos foram obtidos a partir dos dados da curva analítica, como sensibilidade (0,008 e 0,012 u.a. mg L⁻¹), LOD (35,5 e 25,2 µg L⁻¹) e LOQ (118,5 e 84,1) para indol e carbazol respectivamente, evidenciando que o método espectrofotométrico é bem menos sensível que o método voltamétrico.

Avaliou-se também a aplicação deste mesmo método na determinação dos contaminantes neutros, através da adição de analito, para a mesma amostra de gasolina tipo C, anteriormente analisada pelo método voltamétrico. Através dos resultados obtidos, pode-se observar que valores semelhantes quanto a concentração destes compostos foram obtidos, tanto para a amostra de gasolina quanto para a de diesel, sendo o indol monitorado a 288 nm e o carbazol a 324 nm.

Os valores médios observados para a análise de indol e carbazol, obtidos pelo método espectrofotométrico proposto, variaram de $14,9 \pm 0,8$ a $65,1 \pm 0,4$ mg L⁻¹ para a gasolina e $9,01 \pm 0,5$ a $141 \pm 0,7$ mg L⁻¹ para o diesel, respectivamente. Para todas as amostras analisadas, tanto os resultados obtidos pelo método voltamétrico quanto pelo espectrofotométrico, os valores apresentados na quantificação foram comparados com o objetivo de validar esta metodologia aplicando-se os testes t e F, com nível de confiança de 95 % [73]. Em todos os casos, os valores de t e F calculados não excederam os valores teóricos, indicando que não houve diferença significativa entre os métodos com relação à precisão e exatidão. Além disso, pode-se concluir também através dos testes estatísticos obtidos que não houve erros sistemáticos associados às medidas, tanto para o método voltamétrico quanto para o espectrofotométrico.

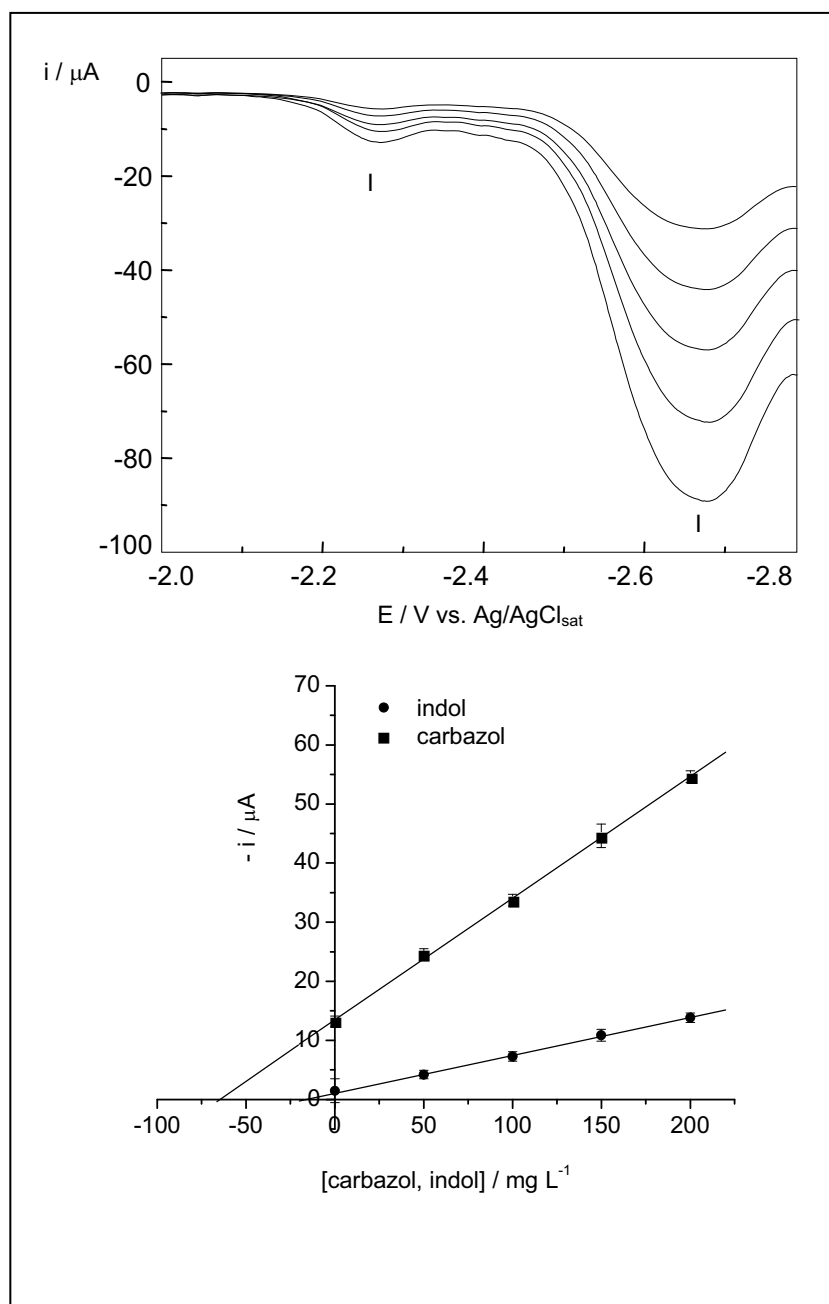


Fig. 121 – Determinação simultânea de indol (I) e carbazol (II), pelo método da adição de padrão, em gasolina tipo C utilizando eletrodo de carbono vítreo em DMF / TBABF₄ 0,1 M empregando-se análise voltamétrica para quatro adições sucessivas de 50 mg L⁻¹. Condições voltamétricas idênticas da Fig. 117.

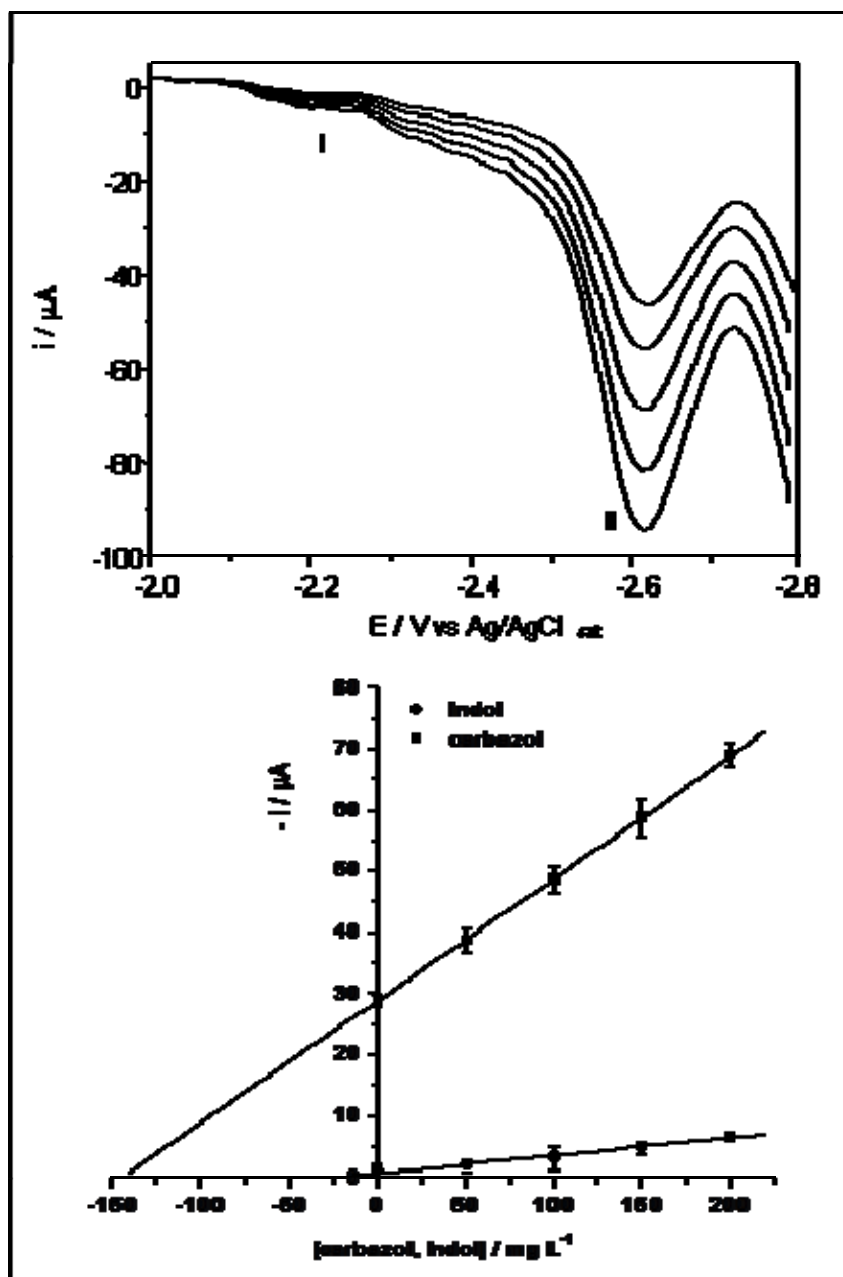


Fig. 122 – Determinação simultânea de indol (I) e carbazol (II), pelo método da adição de padrão, em diesel utilizando eletrodo de carbono vítreo em DMF / TBABF₄ 0,1 M empregando-se análise voltamétrica para quatro adições sucessivas de 50 mg L⁻¹. Condições voltamétricas idênticas da Fig. 117.

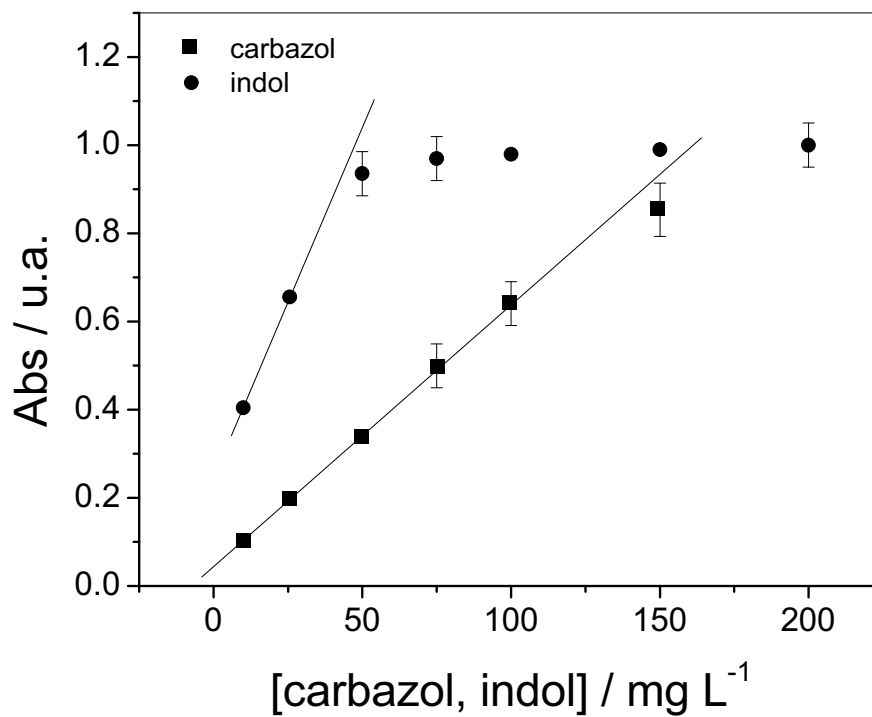
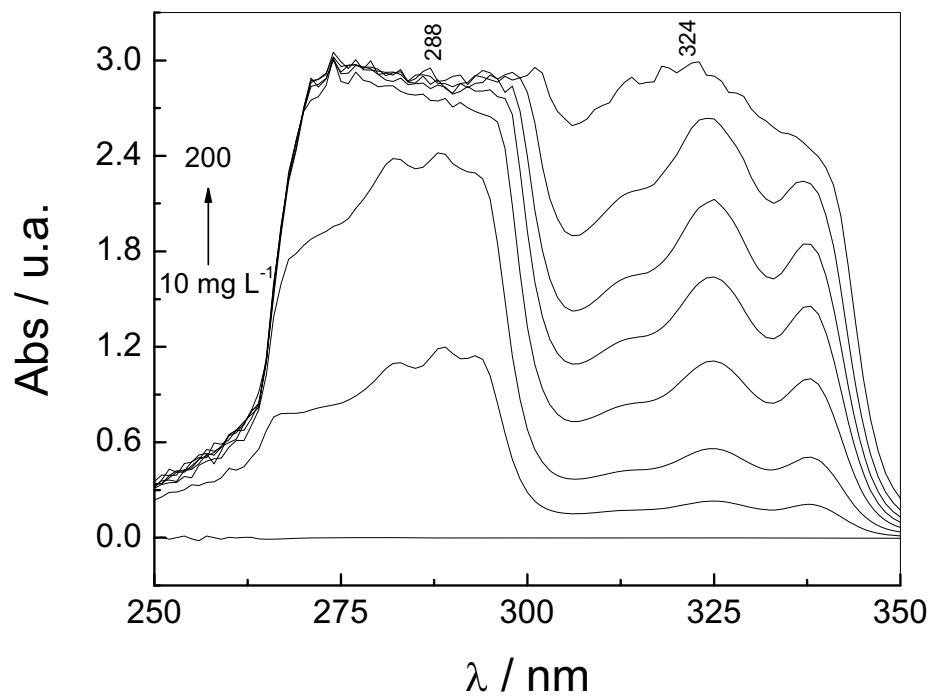


Fig. 123 – Curva analítica obtida para a análise espectrofotométrica simultânea de indol (288 nm) e carbazol (324 nm) em meio de DMF.

Tabela 20 – Quantificação dos compostos nitrogenados neutros por DPV e UV–Vis e análise de variância (ANOVA)*.

Amostra	DPV / mg L ⁻¹	UV–Vis / mg L ⁻¹	F _{exp}	F _{teor}	t _{exp}	t _{teor}
Indol						
Gasolina	15,8 ± 0,3	14,9 ± 0,8	1,33	6,38	0,70	2,87
Diesel	9,29 ± 1	9,01 ± 0,5	1,99	3,51	1,01	2,33
Carbazol						
Gasolina	64,6 ± 0,9	65,1 ± 0,4	2,17	6,38	0,79	2,87
Diesel	142 ± 1	141 ± 0,7	1,62	3,51	0,12	2,33

* Quintuplicata e ANOVA com 95 % de nível de confiança e 4 graus de liberdade

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho permitem concluir que através da análise dos parâmetros eletroquímicos obtidos experimentalmente, tais como: deslocamento anódico/catódico do potencial de pico, influência da variação da velocidade de varredura de potencial, variação da função corrente, influência das varreduras sucessivas de potencial, número de elétrons obtido por cronoamperometria e, também, através de informações provenientes da literatura, que o processo de redução ou oxidação dos compostos nitrogenados básicos e neutros envolve etapas onde a transferência eletrônica é complexa do ponto de vista cinético e/ou químico. Nenhum estudo foi conclusivo para afirmar a total reversibilidade ou irreversibilidade das etapas catódicas ou anódicas envolvidas na redução ou oxidação destes contaminantes. Adicionalmente, constatou-se que somente as oxidações do carbazol e do indol foram influenciadas pela composição do sistema eletrólito de suporte, enquanto que para os outros sistemas avaliados este parâmetro não foi determinante.

Do ponto de vista analítico, verificou-se a potencialidade na detecção simultânea desses contaminantes, tanto sua fração básica quanto neutra, pelo uso das técnicas eletroanalíticas baseadas na voltametria de pulso diferencial e onda quadrada. Anteriormente à aplicação do método eletroanalítico proposto, etapas de pré-concentração foram necessárias, envolvendo o uso de resina de troca iônica e sílica gel modificada. Tanto para a etapa de extração onde se empregou a resina de troca iônica na pré-concentração da fração básica, quanto para a sílica gel modificada na pré-concentração da fração neutra, alguns parâmetros experimentais foram otimizados e acompanhados pelo uso da técnica voltamétrica de pulso diferencial. Avaliou-se também neste estudo a recuperação média obtida a partir do uso destes procedimentos e concluiu-se que recuperações de $94,4 \pm 0,3\%$ e $101 \pm 0,5\%$ foram obtidas para quinolina e piridina, e recuperações de $88,9 \pm 0,4\%$ e $90,2 \pm 0,8\%$ para carbazol e indol, respectivamente.

O método desenvolvido apresentou um intervalo linear de 0,10 a 300 mg L⁻¹, com um limite de detecção (L.D.) de 5,05 e 0,25 µg L⁻¹ para quinolina e piridina, e 2,66 e 7,48 µg L⁻¹ para carbazol e indol, respectivamente. Tanto a metodologia desenvolvida para a análise simultânea da fração básica, quanto àquela proposta

para a análise da fração neutra se mostraram apropriada para a quantificação dos contaminantes nitrogenados. O método proposto foi aplicado para a determinação de quinolina – piridina e indol – carbazol em amostra comercial de gasolina tipo C e de óleo diesel, sendo os resultados obtidos comparados com aqueles obtidos com a técnica espectrofotométrica. A realização de testes estatísticos (*t* e *F*) mostrou que não existem diferenças significativas entre os resultados e a precisão obtida com ambos os métodos, indicando que não são encontradas evidências da presença de erros sistemáticos nos métodos propostos.

Utilizando o método da adição de padrão, a determinação simultânea de quinolina e piridina na amostra de gasolina resultou em $25,0 \pm 0,3$ e $33,0 \pm 0,7$ mg L⁻¹ e na amostra de diesel $80,3 \pm 0,2$ e $131 \pm 0,4$ mg L⁻¹, respectivamente. Por outro lado, a determinação simultânea de carbazol e indol em amostra de gasolina foi $64,6 \pm 0,9$ e $15,8 \pm 0,3$ mg L⁻¹ e na amostra de diesel 142 ± 1 e $9,28 \pm 1$ mg L⁻¹, respectivamente.

Assim, os métodos eletroanalíticos desenvolvidos permitiram a detecção dos contaminantes nitrogenados presentes nos derivados do petróleo de maneira relativamente simples e com um custo instrumental relativamente baixo, se comparado com os métodos propostos na literatura, onde se empregam cromatografia gasosa acoplada ao detector de massas (GC – MS) e o uso da ressonância magnética nuclear (NMR).

6. PROPOSTAS FUTURAS

Diante dos inúmeros desafios encontrados na execução deste trabalho, ainda verifica-se outras possibilidades de explorar este tema, abordando-o em diferentes aspectos. Inicialmente, observa-se que o sucesso na aplicação destes métodos depende do uso da etapa de pré-concentração. Nesse sentido, sugere-se que o emprego de eletrodos quimicamente modificados (e construídos com os adsorventes utilizados neste trabalho) deve ser considerado, o qual tornaria o método voltamétrico mais robusto e interessante para análises de rotina ou em batelada. Soma-se ainda a isso, a possibilidade do emprego da técnica de stripping catódico adsortivo, o qual melhoraria os limites de detecção e quantificação destes compostos. A aplicação deste método em um universo de amostras estatisticamente aceitável também cumpriria as exigências analíticas propostas por esta metodologia.

Outra proposta seria o emprego da técnica de sonoeletroanálise juntamente com o eletrodo de diamante dopado com boro para identificação e posterior quantificação de outros compostos nitrogenados presentes nesta matriz em concentrações menores que aquelas apresentadas pelos contaminantes orgânicos majoritários. Além disso, o uso desta técnica em comparação com as técnicas voltamétricas tradicionais apresenta vantagens significativas.

REFERÊNCIAS

1 INSTITUTO BRASILEIRO DE PETRÓLEO. **Curso de informações sobre combustíveis e combustão**. Rio de Janeiro: IBP, 1983. p. 442.

2 BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Balanco energético nacional**. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/site/menu/select_main_menu_item.do?channelId=1432>. Acesso em: 15 jan. 2008.

3 PETRÓLEO BRASILEIRO S/A. **Produtos e serviços**. Disponível em: <http://www2.petrobras.com.br/portal/produtos_servicos.htm>. Acesso em: 15 jan. 2008.

4 SINDICATO NACIONAL DAS EMPRESAS DISTRIBUIDORAS DE COMBUSTÍVEIS E LUBRIFICANTES. **Distribuição e logística**. Disponível em: <http://www.sindicom.com.br/pub_sind/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?tpl=home>. Acesso em: 15 jan. 2008.

5 AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BICOMBUSTÍVEIS. Portaria ANP n° 309, de 27 de dezembro de 2001. Estabelece as especificações para a comercialização de gasolinas automotivas em todo o território nacional e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 28 dez. 2001. Disponível em: <[http://200.179.25.133/NXT/gateway.dll/leg/folder_portarias_anp/portarias_anp_tec/2001/dezembro/panp%20309%20%202001.xml?f=templates\\$fn=default.htm&sync=1&vid=anp:10.1048/enu](http://200.179.25.133/NXT/gateway.dll/leg/folder_portarias_anp/portarias_anp_tec/2001/dezembro/panp%20309%20%202001.xml?f=templates$fn=default.htm&sync=1&vid=anp:10.1048/enu)>. Acesso em: 15 jan. 2008.

6 GOLDEMBERG, J. **Energia, meio ambiente e desenvolvimento**. 2. ed. São Paulo: EDUSP, 1998.

7 JANNUZZI, G. M. Energia e meio-ambiente. **Com Ciência**, n. 22, jul. 2001. Disponível em: <<http://www.comciencia.br/reportagens/framereport.htm>>. Acesso em: 15 Jan. 2008.

8 BERMANN, C. **Energia no Brasil: para quê? para quem?** 2. ed. São Paulo: Ed. Livraria da Física, 2003.

9 BRASIL. Ministério das Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética. Análise energética e dados agregados. In: _____. **Balanco energético nacional: 2007: ano base 2006**. cap. 1, p. 15-16. Disponível em: <http://ben.epe.gov.br/downloads/BEN2007_Versao_Completa.pdf>. Acesso em: 15 jan. 2008.

-
- 10 SHREVE, R. N.; BRINK, J. R. J. Refinação do petróleo. In: _____. **Indústrias de processos químicos**. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1977. cap. 37, p. 583-614.
- 11 NELSON, W. L. **Petroleum refinery engineering**. 4th ed. New York: McGraw-Hill Education, 1958.
- 12 SINGH, H. B. Reactive nitrogen in the troposphere. **Environ. Sci. Techn.**, Washington, v. 21, n. 4, p. 320-327, Apr. 1987.
- 13 MANAHAN, S. E. The atmosphere and atmospheric chemistry. In: _____. **Environmental chemistry**. 8th ed. New York: CRC Press, 1994. cap. 9, p. 271-260.
- 14 SANDELIN, K.; BACKMAN, R. A simple two-reactor method for predicting distribution of trace elements in combustion systems. **Environ. Sci. Tech.**, Washington, v. 33, n. 24, p. 4508-4513, Dec. 1999.
- 15 YAMAMOTO, M.; TAGUCHI, K.; SASAKI, K. Basic nitrogen-compounds in bitumen and crude oils. **Chem. Geology**, Amsterdam, v. 93, n. 1-2, p. 193-206, Nov. 1991.
- 16 IDENTITY, physical and chemical properties, and analytical methods. In: KIELHORN, J.; WAHNSCHAFFE, U.; MANGELSDORF, I. **Environmental health criteria**. New York: WHO, 2003. v. 229, cap. 2, p. 16-85.
- 17 SANDELIN, K.; BACKMAN, R. Trace elements in two pulverized coal-fired power stations. **Environ. Sci. Tech.**, Washington, v. 35, n. 5, p. 826-834, Mar. 2001.
- 18 BATTS, B. D.; FATHONI, A. Z. A literature-review on fuel stability studies with particular emphasis on diesel oil. **Energy Fuels**, Washington, v. 5, n. 1, p. 2-21, Jan./Feb. 1991.
- 19 BHAN, O. K.; BRINKMAN, D. W.; GREEN, J. B.; CARLEY, B. Storage stability of marine diesel fuels. **Fuel**, Oxford, v. 66, n. 9, p. 1200-1214, Sep. 1987.
- 20 FRANKENFELD, J. W.; TAYLOR, W. F.; BRINKMAN, D. W. Storage stability of synfuels from oil-shale. 2. effects of nitrogen compound type and the influence of other nonhydrocarbons on sediment formation in model fuel systems. **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.**, Washington, v. 22, n. 4, p. 615-621, 1983.
- 21 COONEY, J. V.; BEAL, E. J.; HAZLETT, R. N. Mechanisms of synfuel degradation .2. examination of shale-derived polar fractions and their effects on the storage stability of a shale diesel fuel. **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.**, Washington, v. 24, n. 2, p. 294-300, 1985.

- 22 BEAVER, B. D.; COONEY, J. V.; WATKINS, J. M. Autoxidation of nitrogen-heterocycles. 3. solvent effects in the autoxidation of 2,5-dimethylpyrrole. **J. Heter. Chem.**, Tampa, v. 23, n. 4, p. 1095-1097, July/Aug. 1986.
- 23 OKUNO, I.; LATHAM, D. R.; HAINES, W. E. Type analysis of nitrogen in petroleum using nonaqueous potentiometric titration + lithium aluminum hydride reduction. **Anal. Chem.**, Washington, v. 37, n. 1, p. 54-57, 1965.
- 24 MOORE, R. T.; MCCUTCHAN, P.; YOUNG, D. A. Basic nitrogen determined by titration with perchloric acid. **Anal. Chem.**, Washington, v. 23, n. 11, p. 1639-1641, 1951.
- 25 SNYDER, L. R.; BUELL, B. E. Trace analysis for basic nitrogen in gasoline. **Anal. Chem.**, Washington, v. 34, n. 6, p. 689-691, 1962.
- 26 OLIVEIRA, E. C.; DE CAMPOS, M. C. V.; LOPES, A. S.; VALE, M. G. R.; CARAMAO, E. B. Ion-exchange resins in the isolation of nitrogen compounds from petroleum residues. **J. Chromatogr. A**, Amsterdam, v. 1027, n. 1-2, p. 171-177, Feb. 2004.
- 27 TRAFICANTE, D. D.; MAO, J.; PACHECO, C. R.; ROSEN, W. Identification and characterization of nitrogen-compounds in brazilian diesel oil by particle-beam ic-ms. **Fuel**, Oxford, v. 74, n. 6, p. 880-887, June 1995.
- 28 DINH, H. T.; MUSHRUSH, G. W.; BEAL, E. J. Determination of nitrogen compound distribution from three source fuels. **Petr. Sci. Tech.**, New York, v. 17, n. 3-4, p. 383-427, 1999.
- 29 MAO, J.; PACHECO, C. R.; TRAFICANTE, D. D.; ROSEN, W. Analysis of benzoquinolines and acridines in a brazilian diesel oil by particle-beam IC/MS and HPLC/UV. **J. Liq. Chromatogr.**, New York, v. 18, n. 5, p. 903-916, 1995.
- 30 FENG, Y. A study on the process conditions of removing basic nitrogen compounds from gasoline. **Petr. Sci. Tech.**, New York, v. 22, n. 11-12, p. 1517-1525, Nov. 2004.
- 31 BRIKER, Y.; RING, Z.; IACCHELLI, A.; MCLEAN, N. Miniaturized method for separation and quantification of nitrogen species in petroleum distillates. **Fuel**, Oxford, v. 82, n. 13, p. 1621-1631, Sept. 2003.
- 32 CHAWLA, B. Speciation of nitrogen compounds in gasoline and diesel range process streams by capillary column gas chromatography with chemiluminescence detection. **J. Chromatogr. Sci.**, Niles, v. 35, n. 3, p. 97-104, Mar. 1997.

- 33 NICKSIC, S. W.; JUDD, S. H. Characterization of petroleum nitrogen compounds by selective acetylation and nonaqueous titration. **Anal. Chem.**, Washington, v. 32, n. 8, p. 998-1002, 1960.
- 34 ALBERT, D. K. Determination of nitrogen compound types and distribution in petroleum by gas chromatography with a coulometric detector. **Anal. Chem.**, Washington, v. 39, n. 10, p. 1113-1117, 1967.
- 35 HEISTAND, R. N. Automated kjeldahl determination of nitrogen in petroleum. **Anal. Chem.**, Washington, v. 42, n. 8, p. 903-906, 1970.
- 36 SCHUETZLE, D.; JENSEN, T. E.; NAGY, D.; PROSTAK, A.; HOCHHAUSER, A. Analytical-chemistry and auto emissions. **Anal. Chem.**, Washington, v. 63, n. 23, p. 1149A-1159A, Dec, 1991.
- 37 BOSCH, L. C.; WHITE, C. M. **Nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons**. 2nd ed. New York: Huthig, 1985.
- 38 BIERMANN, H. W.; TUAZON, E. C.; WINER, A. M.; WALLINGTON, T. J.; PITTS, J. N. Simultaneous absolute measurements of gaseous nitrogen species in urban ambient air by long pathlength infrared and ultraviolet visible spectroscopy. **Environ. Sci. Tech.**, Oxford, v. 22, n. 8, p. 1545-1554, 1988.
- 39 JACOB, J.; KARCHER, W.; BELLIARDO, J. J.; DUMLER, R.; BOENKE, A. Polycyclic aromatic-compounds of environmental and occupational importance - their occurrence, toxicity and the development of high-purity certified reference materials. **Fresenius J. Anal. Chem.**, New York, v. 340, n. 12, p. 755-767, 1991.
- 40 ONEILL, I. K.; FISHBEIN, L. An IARC manual series aimed at assisting cancer-epidemiology and prevention-environmental carcinogens-selected methods of analysis. **Inter. J. Environ. Anal. Chem.**, Berks, v. 26, n. 3-4, p. 229-240, 1986.
- 41 MOREIRA, J. C.; BAREK, J. J. Analysis of carcinogenic nitrated polycyclic aromatic-hydrocarbons - a review. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 18, n. 4, p. 362-367, July/Aug. 1995.
- 42 HAYAKAWA, K.; BUTOH, M.; MIYAZAKI, M. Determination of dinitropyrenes and nitropyrenes in emission particulates from diesel and gasoline-engine vehicles by liquid-chromatography with chemiluminescence detection after precolumn reduction. **Anal. Chim. Acta**, Amsterdam, v. 266, n. 2, p. 251-256, Sept. 1992.
- 43 NEWTON, D. L.; ERICKSON, M. D.; TOMER, K. B.; PELLIZZARI, E. D.; GENTRY, P.; ZWEIDINGER, R. B. Identification of nitroaromatics in diesel exhaust particulate using gas-chromatography negative-ion chemical ionization mass-

spectrometry and other techniques. **Environ. Sci. Technol.**, Washington, v. 16, n. 4, p. 206-213, 1982.

44 LUND, H. Cathodic reduction of nitro and related compounds. In: LUND, H.; HAMMERICH, O. **Organic electrochemistry**. 4th ed. New York: Marcel Dekker, 2001. cap. 9, p. 379-409.

45 ZUMAN, P.; FIJALEK, Z. Contribution to the understanding of the reduction mechanism of nitrobenzene. **J. Electroanal. Chem.**, Lausanne, v. 296, n. 2, p. 583-588, Dec. 1990.

46 LUND, H. On the electrochemistry of 2,4,6-triphenylnitrobenzene and related compounds. **Electrochim. Acta**, Amsterdam, v. 52, n. 1, p. 272-277, Jan. 2007.

47 LOVELAND, J. W.; DIMELER, G. R. Anodic voltammetry to +2.0 volts - application to hydrocarbons and oxidation stability studies. **Anal. Chem.**, Washington, v. 33, n. 9, p. 1196-1201, 1961.

48 CAUQUIS, G.; GENIES, M. Electrochemical oxidation of some pentaphenylpyrroles in organic media. Corresponding radical cations. **Bull. Soc. Chim. France**, Paris, v. 9, p. 3220-3225, 1967.

49 TURNER, W. R.; ELVING, P. J. Electrooxidation in pyridine at pyrolytic graphite electrode. **Anal. Chem.**, Washington, v. 37, n. 4, p. 467-470, 1965.

50 AMBROSE, J. F.; NELSON, R. F. Anodic oxidation pathways of carbazoles. 1. Carbazole and n-substituted derivatives. **J. Electrochem. Soc.**, Pennington, v. 115, n. 11, p. 1159-1165, 1968.

51 YASUKOUCHI, K.; TANIGUCHI, I.; YAMAGUCHI, H.; SHIRAISHI, M. Cathodic reduction of pyridinium ion in acetonitrila. **J. Electroanal. Chem.**, Lausanne, v. 105, n. 2, p. 403-408, 1979.

52 BROWN, O. R.; BUTTERFIELD, R. J.; MILLINGTON, J. P. Cathodic reduction of pyridine in liquid-ammonia. **Electrochim. Acta**, Oxford, v. 27, n. 11, p. 1655-1662, 1982.

53 SPRITZER, M. S.; COSTA, J. M.; ELVING, P. J. Polarographic reduction of pyridinium ion in pyridine - application to determination of bronsted and lewis acids. **Anal. Chem.**, Washington, v. 37, n. 2, p. 211-217, 1965.

54 FLOCH, L.; SPRITZER, M. S.; ELVING, P. J. Polarographic reduction of pyridinium ion in pyridine-water mixtures. **Anal. Chem.**, Washington, v. 38, n. 8, p. 1074-1078, 1966.

- 55 LUND, H.; SHARMA, S. K. Electroorganic preparations. 35 reduction of nitraminopyridines and related compounds. **Acta Chem. Scand.**, Copenhagen, v. 26, n. 6, p. 2329-2334, 1972.
- 56 COTTRELL, P. T.; RIEGER, P. H. ESR spectra of substituted pyridine and pyrimidine anion radicals. **Mol. Phys.**, London, v. 12, n. 2, p. 149-152, 1967.
- 57 APLIN, R. T.; FISCHER, M.; BECHER, D.; BUDZIKIE, H.; DJERASSI, C. Mass spectrometry in structural and stereochemical problems. 79 aliphatic and alicyclic nitro compounds. **J. Am. Chem. Soc.**, Washington, v. 87, n. 21, p. 4888-4891, 1965.
- 58 KARIVMILLER, E.; DEDOLPH, D. F.; RYAN, C. M.; MAHACHI, T. J. Electroreduction of bicyclic heteroaromatics-selective product formation. **J. Heter. Chem.**, Tampa, v. 22, n. 5, p. 1389-1393, 1985.
- 59 CAUQUIS, G.; GENIES, M. Electrochemical oxidation of some pentaphenylpyrroles in organic media. Corresponding radical cations. **Bull. Soc. Chim. France**, Paris, v. 9, p. 3220-3223, 1967.
- 60 WEINBERG, N. L.; BROWN, E. A. Anodic oxidation of organic compounds. 1. Electrochemical methoxylation of 2,6-dimethoxypyridine and n-methylpyrrole. **J. Org. Chem.**, Washington, v. 31, n. 12, p. 4054-4057, 1966.
- 61 ZWEIG, A.; METZLER, G.; MAURER, A.; ROBERTS, B. G. Oxidation reduction and electrochemiluminescence of aryl-substituted isobenzofurans and isoindoles. **J. Am. Chem. Soc.**, Washington, v. 88, n. 12, p. 2864-2867, 1966.
- 62 KHOMUTOV, N. E.; TSODIKOV, V. V. Effect of temperature on kinetics of cathodic processes in sulphuric acid solutions of quinoline. **Russian J. Phys. Chem.**, Birmingham, v. 42, n. 7, p. 895-899, 1968.
- 63 FUJINAGA, T.; IZUTSU, K.; TAKAOKA, K. Polarographic reduction of quinoline and its derivatives in non-aqueous solvents. **J. Electroanal. Chem.**, Lausanne, v. 12, n. 3, p. 203-205, 1966.
- 64 FUJINAGA, T.; IZUTSU, K.; TAKAOKA, K. Polarographic reduction of 8-hydroxyquinoline in dimethylformamide. **J. Electroanal. Chem.**, Lausanne, v. 16, n. 1, p. 89-95, 1968.
- 65 SMITH, W. H.; BARD, A. J. Electrochemical reactions of organic compounds in liquid-ammonia. 3. reductive alkylation of quinoline. **J. Amer. Chem. Soc.**, Washington, v. 97, n. 22, p. 6491-6495, 1975.

- 66 DEGRAND, C.; LUND, H. Electrochemical reductive alkylation of quinolines and isoquinolines. **Acta Chem. Scand. Series B**, Copenhagen, v. 31, n. 7, p. 593-598, 1977.
- 67 KULKA, M. Electrolytic oxidation of quinoline and 3-picoline. **J. Am. Chem. Soc.**, Washington, v. 68, n. 12, p. 2472-2473, 1962.
- 68 COCHRAN, J. C.; LITTLE, W. F. Electrolytic oxidation of some substituted quinolines to quinolinic acids and acylations with substituted quinolinic anhydrides. **J. Org. Chem.**, Washington, v. 26, n. 3, p. 808-810, 1961.
- 69 REYNOLDS, R.; LINE, L. L.; NELSON, R. F. Electrochemical generation of carbazoles from aromatic-amines. **J. Am. Chem. Soc.**, Washington, v. 96, n. 4, p. 1087-1092, 1974.
- 70 BOBBITT, J. M.; KULKARNI, C. L.; WILLIS, J. P. The electrooxidation of pyrrole, indole, carbazole, and their derivatives. **Heterocycles**, Oxford, v. 15, n. 1, p. 495-516, 1981.
- 71 AMBROSE, J. F.; CARPENTER, L. L.; NELSON, R. F. Electrochemical and spectroscopic properties of cation radicals. 3. Reaction pathways of carbazolium radical ions. **J. Electrochem. Soc.**, Pennington, v. 122, n. 7, p. 876-894, 1975.
- 72 NELSON, R. F.; ADAMS, R. N. Anion and cation radicals of n n-dimethyl-p-nitroaniline. **J. Phys. Chem.**, Washington, v. 72, n. 2, p. 740-745, 1968.
- 73 OTTO, M. **Chemometrics: statistics and computer application in analytical chemistry**. Toronto: Wiley-VCH, 1999.
- 74 BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. Mass transfer by migration and diffusion. In: _____. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 2000. cap. 4, p. 137-154.
- 75 NICHOLSON, R. S.; SHAIN, I. Theory of stationary electrode polarography. **Anal. Chem.**, Washington, v. 36, n. 4, p. 706-723, 1964.
- 76 FRY, A. J. Electrochemical principles. In: FRY, A. J. **Synthetic organic electrochemistry**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1989. cap. 2, p. 17-37.
- 77 STECKHAN, E. Anodic oxidation of nitrogen-containing compounds. In: LUND, H.; HAMMERICH, O. **Organic electrochemistry**. 4th ed. New York: Marcel Dekker, 2001. cap. 15, p. 379-588.

- 78 BELARRA, M. A.; BELATEGUI, I.; LAVILLA, I.; ANZANO, J. M.; CASTILLO, J. R. Screening of antimony in PVC by solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Talanta**, Amsterdam, v. 46, n. 6, p. 1265-1272, Aug. 1998.
- 79 VALCARCEL, M.; CARDENAS, S.; GALLEGU, M. Sample screening systems in analytical chemistry. **Trends Anal. Chem.**, London, v. 18, n. 11, p. 685-694, Nov./Dec. 1999.
- 80 SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. cap. 5, p. 673-778.
- 81 MENDHAM J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. J. K. **Análise química quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. cap. 6, p. 115-129.
- 82 HARLAND, C.E. **Ion exchange: theory and practice**. 2nd ed. New York: Springer-Verlag Telos, 1994.
- 83 BOYD, G. E.; ADAMSON, A. W.; MYERS, L. S. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. **J. Am. Chem. Soc.**, Washington, v. 69, n. 11, p. 2836-2848, 1947.
- 84 RIEMAN, W.; WALTON, H. F. **Ion exchange in analytical chemistry**. New York: Pergamon, 1970.
- 85 LIDE, D. R. **Handbook of chemistry and physics**. 88th ed. New York: CRC, 2007.
- 86 THIER, H. P.; ZEUMER, H. **Manual of pesticide residue analysis**. New York: VCH, 1987. cap. 1, p. 1-445.
- 87 RILEY, T.; WATSON, A. **Polarographic and other voltammetric methods**. London: John Wiley & Sons, 1987.
- 88 INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis. II Data interpretation Analytical chemistry division. **Spectrochim. Acta.**, Amsterdam, v. 33, n. 6, p. 241-245, 1978.
- 89 BADER, M. Systematic-approach to standard addition methods in instrumental analysis. **J. Chem. Ed.**, Washington, v. 57, n. 10, p. 703-706, 1980.
- 90 PERKAMPUS, H. H. **UV-Vis atlas of organic compounds**. 2nd ed. Weinheim: VCH, 1992. p. 762-821.

- 91 BELKASMIQUI, A.; SIMONET, J. A comparison between cathodic behavior of carbazole, dibenzothiophene and dibenzofuran - cleavage or hydrogenation. **Bull. Soc. Chim. France**, Paris, v. 5, p. 699-702, Sept./Oct. 1989.
- 92 CHEEK, G. T.; NELSON, R. F. Anodic-oxidation of 2,3-diphenylindole. **J. Org. Chem.**, Washington, v. 43, n. 6, p. 1230-1232, 1978.
- 93 BOUDART M. Surface science and catalysis. **Chemtech**, Washington, v. 12, n. 4, p. 748-749, 1974.
- 94 ILER, R. K. **The chemistry of silica**: solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry of silica. New York: John Willey & Sons, 1979.
- 95 BHATTACHARJA, S.; DORAZIO, F.; TARCZON, J. C.; HALPERIN, W. P.; GERHARDT, R. Internal structure of porous silica - a model system for characterization by nuclear magnetic-resonance. **J. Am. Cer. Soc.**, Westerville, v. 72, n. 11, p. 2126-2130, Nov. 1989.
- 96 UNGER, K. Structure of porous adsorbents. **Angew. Chem. Int. Ed.**, Berlin, v. 11, n. 4, p. 267-271, 1972.
- 97 LENHER, V. Silic acid. **J. Am. Chem. Soc.**, Washington, v. 43, n. 3, p. 391-396, Mar. 1921.
- 98 BARTELL, F. E.; DONAHUE, D. J. Preferential capillary adsorption of water from solutions of alcohols by silica gel. **J. Phys. Chem.**, Washington, v. 56, n. 5, p. 665-670, 1952.
- 99 FRIPIAT, J. J.; BRICHARD, R.; GASTUCHE, M. C. Surface heterogeneity in silica gel from kinetics of isotopic exchange OH-OD. **J. Phys. Chem.**, Washington, v. 66, n. 5, p. 805-811, 1962.
- 100 FRIPIAT, J. J.; UYTTERHOEVEN, J. Hydroxyl content in silica gel aerosol. **J. Phys. Chem.**, Washington, v. 66, n. 5, p. 800-804, 1962.
- 101 de BOER, J. H. **Advances in catalysis**. 2nd ed. New York: Academic Press, 1957. v. 37.
- 102 NAWROCKI, J. The silanol group and its role in liquid chromatography. **J. Chromatogr. A**, Amsterdam, v. 779, n. 1-2, p. 29-71, Aug. 1997.
- 103 KRAMER, P. M.; FRANKE, A.; STANDFUSS-GABISCH, C. Flow injection immunoaffinity analysis (FIIAA) - A screening technology for atrazine and diuron in water samples. **Anal. Chim. Acta**, Amsterdam, v. 399, n. 1-2, p. 89-97, Nov. 1999.

104 GILPIN, R. K.; BURKE, M. F. Role of trimethylsilanes and dimethylsilanes in tailoring chromatographic adsorbents. **Anal. Chem.**, Washington, v. 45, n. 8, p. 1383-1389, 1973.

105 ATALLAH, R. H.; CHRISTIAN, G. D.; NEVISSI, A. E. Speciation of parts-per-billion of metal-ions using silica and c18-bonded silica columns and graphite-furnace atomic-absorption spectrometry. **Anal. Lett.**, New York, v. 24, n. 8, p. 1483-1502, 1991.

106 ZAGORODNI, A. A. **Ion exchange materials: properties and applications.** Oxford: Elsevier, 2007.

107 LEGRAND, A. P. **The surface properties of silicas.** New York: John Willey & Sons, 1998.

108 CADOGAN, D. F.; SAWYER, D. T. Gas-solid chromatography using various thermally activated and chemically modified silicas. **Anal. Chem.**, Washington, v. 42, n. 2, p. 190-195, Feb. 1970.

109 SCOTT, R. P. W.; TRAIMAN, S. Solute-solvent interactions on the surface of silica-gel. 3. Multilayer adsorption of water on the surface of silica-gel. **J. Chromatogr.**, Amsterdam, v. 169, n. 2, p. 193-205, 1980.

110 WREN, J. J. A simple, general method for gradient elution using eluents of unequal density. **J. Chromatogr.**, Amsterdam, v. 12, n. 1, p. 32-36, 1963.

TOCANDO EM FRENTE

(Composição: Almir Sater e Renato Teixeira)

Ando devagar porque já tive pressa
E levo esse sorriso porque já chorei demais
Hoje me sinto mais forte, mais feliz quem sabe
Só levo a certeza de que muito pouco eu sei
Ou nada sei

Todo mundo ama um dia todo mundo chora,
Um dia a gente chega, no outro vai embora
Cada um de nós compõe a sua história
Cada ser em si carrega o dom de ser capaz
E ser feliz

Conhecer as manhãs e as manhãs,
O sabor das massas e das maçãs,
É preciso amor pra poder pulsar,
É preciso paz pra poder sorrir,
É preciso a chuva para florir.

Conhecer as manhãs e as manhãs
O sabor das massas e das maçãs
É preciso amor pra poder pulsar,
É preciso paz pra poder sorrir,
É preciso a chuva para florir.

penso que cumprir a vida seja simplesmente
Compreender a marcha e ir tocando em frente
Como um velho boiadeiro levando a boiada
Eu vou tocando dias pela longa estrada eu vou
Estrada eu sou

Ando devagar porque já tive pressa
E levo esse sorriso porque já chorei demais
Cada um de nós compõe a sua história,
Cada ser em si carrega o dom de ser capaz
E ser feliz

Conhecer as manhãs e as manhãs,
O sabor das massas e das maçãs,
É preciso amor pra poder pulsar,
É preciso paz pra poder sorrir,
É preciso a chuva para florir.

Conhecer as manhãs e as manhãs,
O sabor das massas e das maçãs,
É preciso amor pra poder pulsar,
É preciso paz pra poder sorrir,
É preciso a chuva para florir.

“Mais que uma música, uma lição de vida para ser feliz”

Léo