

## RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a),  
o texto completo desta dissertação  
será disponibilizado somente a partir  
de 23/02/2020.

EDERVALDO BUFFON

**DESENVOLVIMENTO DE SENSOR ELETROQUÍMICO BASEADO EM POLÍMERO  
MOLECULARMENTE IMPRESSO PARA DETERMINAÇÃO DE  
HEXAHIDROFARNESOL EM BIOQUEROSENE DE AVIAÇÃO**

Dissertação apresentada ao Instituto de  
Química de Araraquara da Universidade  
Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”  
como parte dos requisitos para obtenção do  
título de Mestre em Química

Orientador: Prof. Dr. Nelson Ramos Stradiotto

ARARAQUARA  
2018

FICHA CATALOGRÁFICA

B929d Buffon, Edervaldo  
Desenvolvimento de sensor eletroquímico baseado em polímero molecularmente impresso para determinação de hexahidrofarnesol em bioquerosene de aviação / Edervaldo Buffon. – Araraquara-SP : [s.n.], 2018  
76 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química  
Orientador: Nelson Ramos Stradiotto

1. Biocombustíveis. 2. Aviões. 3. Análise eletroquímica.  
4. Impressão molecular. 5. Controle de qualidade. I. Título.

**CERTIFICADO DE APROVAÇÃO**

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "Desenvolvimento de sensor eletroquímico baseado em polímero molecularmente impresso para determinação de hexahidrofarnesol em bioquerosene de aviação"

**AUTOR: EDERVALDO BUFFON**

**ORIENTADOR: NELSON RAMOS STRADIOTTO**

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:



Prof. Dr. NELSON RAMOS STRADIOTTO  
Departamento de Química Analítica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof. Dr. DENIS RICARDO MARTINS DE GODOI  
Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof. Dr. MARCELO FIRMINO DE OLIVEIRA  
Departamento de Química / Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras - USP -Ribeirão Preto

Araraquara, 23 de fevereiro de 2018

## DADOS CURRICULARES

### 1 INFORMAÇÕES PESSOAIS

Nome: Edervaldo Buffon  
Nome em citações bibliográficas: BUFFON,E.; BUFFON, EDERVALDO  
Nacionalidade: Brasileira  
Nascimento: 09/07/1993 – Castelo/ES – Brasil

### 2 INFORMAÇÕES PROFISSIONAIS

Endereço Profissional: Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”  
Instituto de Química de Araraquara  
Departamento de Química Analítica  
Rua Prof. Francisco Degni, 55  
Bairro Quitandinha, 14800–900  
Araraquara, SP – Brasil

Telefone: (16) 3301-9581

Endereço eletrônico: edervaldo.buffon@iq.unesp.br

### 3 FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2016-2018 Mestrado em Química

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP, Brasil.

Título: Desenvolvimento de sensor eletroquímico baseado em polímero molecularmente impresso para determinação de hexahidrofarnesol em bioquerosene de aviação.

Orientador: Prof. Dr. Nelson Ramos Stradiotto

2011-2015 Graduação em Química

Universidade Federal do Espírito Santo, UFES, Brasil.

Título: Preparação e caracterização de eletrodos modificados com filme de hexacianoferrato de cobre e sua interação com o íon sulfeto.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Luciene Paula Roberto Profeti

Com amor e carinho,  
Dedico esse trabalho aos meus pais José M. Buffon e Ana Lúcia B. Buffon.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço...

A Deus por guiar e iluminar meus passos durante essa caminhada.

Ao Prof. Dr. Nelson Ramos Stradiotto pela orientação, liberdade, confiança e pelo exemplo de dedicação, ética e amor à pesquisa.

Ao Prof. Dr. Demetrius Profeti e à Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Luciene Paula Roberto Profeti por todo o apoio e incentivo à pesquisa desde a graduação.

Aos companheiros de laboratório, Acelino, Daniel, José Luiz, Josiel, Luiz Felipe, Maísa, Thulio e Victor, pelas discussões científicas, pela agradável convivência e pelos momentos de descontração.

Ao Prof. Dr. Denis Ricardo Martins de Godoi e à Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria del Pilar Taboada Sotomayor pelas contribuições para o desenvolvimento deste trabalho durante o Exame Geral de Qualificação.

À Rúbia Bastos pela convivência, paciência e momentos de descontração.

Ao Instituto de Química de Araraquara da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (IQAr-Unesp) pela excelente infraestrutura.

A todos os funcionários do IQAr-Unesp que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho.

Ao Laboratório de Microscopia Avançada (LMA-IQ) pela disponibilidade de utilização do microscópio eletrônico de varredura.

À CAPES pela bolsa concedida.

À FAPESP (processos 2014/23846-5 e 2017/25329-6) pelo auxílio financeiro.

E a todos que não foram citados aqui, mas que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho.

## RESUMO

A atual expansão do setor de aviação tem aumentado a dependência das companhias aéreas ao querosene de aviação e a outros derivados fósseis. A dependência desse setor para com esses combustíveis se reflete em grandes índices de poluição atmosférica devido à emissão do CO<sub>2</sub> proveniente da queima dessas substâncias. Tendo em vista a necessidade de reduzir esse poluente, têm-se desenvolvido novas tecnologias para a produção de querosenes alternativos de aviação (bioquerosenes de aviação). Uma das formas de obtenção do bioquerosene de aviação é a partir da fermentação de açúcares. O biocombustível obtido através dessa rota tecnológica é composto basicamente pelo farnesano e possui como principal contaminante o hexahidrofarnesol. A preocupação com a presença do hexahidrofarnesol no bioquerosene de aviação se deve principalmente a sua solubilidade em água e a degradação dos componentes do sistema de combustível. Diante disso, se fazem necessárias metodologias analíticas simples, sensíveis, seletivas e de baixo custo para determinar esse contaminante no bioquerosene de aviação. Uma vez que essas características são encontradas nos sensores eletroquímicos, o objetivo deste trabalho consiste no desenvolvimento de um sensor eletroquímico baseado em polímero molecularmente impresso para a determinação de hexahidrofarnesol em bioquerosene de aviação. O sensor proposto foi preparado pela eletropolimerização da *o*-fenilenodiamina sobre um eletrodo de carbono vítreo na presença da molécula de hexahidrofarnesol pela técnica de voltametria cíclica. O eletrodo modificado foi caracterizado por várias técnicas, tais como voltametria cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia RAMAN e microscopia de força atômica. Os parâmetros que influenciam o desempenho do sensor impresso, como a razão molar entre o monômero funcional e a molécula molde, o número de ciclos utilizados na eletropolimerização, o pH da solução utilizada durante a eletropolimerização, o tempo de extração da molécula molde e o tempo de religação da molécula de hexahidrofarnesol nas cavidades impressas do sensor foram otimizados. O sensor desenvolvido apresentou duas faixas lineares de trabalho, de  $5,0 \times 10^{-8}$  a  $1,5 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> e de  $1,5 \times 10^{-7}$  a  $1,5 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>. As constantes de dissociação aparente (K<sub>d</sub>) para a primeira e a segunda faixa linear desse dispositivo foram calculadas pela isoterma de adsorção de Langmuir como sendo  $4,8 \times 10^{-7}$  e  $9,1 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> respectivamente. As figuras de mérito, tais como sensibilidade, limite de detecção e limite de quantificação foram obtidas utilizando a primeira faixa linear e foram estimadas em 67 A L mol<sup>-1</sup>;  $1,2 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup> e  $4,1 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup> respectivamente. Na presença de moléculas potencialmente interferentes que compõem o bioquerosene de aviação, o sensor GCE-MIP demonstrou-se seletivo para o reconhecimento da molécula de hexahidrofarnesol. Além disso, esse sensor apresentou considerável repetibilidade inter-dia e intra-dia, com valores de RSD ≤ 4,8%, e teve 96% de sua corrente inicial preservada após ser armazenado por 10 dias em contato com o ar à temperatura ambiente. O método desenvolvido foi aplicado com sucesso na determinação de hexahidrofarnesol em bioquerosene de aviação. As recuperações médias variaram de 97,6% a 105,8%, com RSDs entre 1,7% a 3,9%, indicando que o método desenvolvido possui uma boa exatidão para a determinação de hexahidrofarnesol.

**Palavras-chave:** Sensor eletroquímico. Eletrodo modificado. Polímero molecularmente impresso. *o*-fenilenodiamina. Hexahidrofarnesol. Bioquerosene de aviação.



## ABSTRACT

Current expansion of the aviation sector has increased the dependence of airlines to aviation kerosene and other fossil derivatives. Dependence of this sector to such fuels is reflected in high rates of air pollution due to the emission of CO<sub>2</sub> originated from burning of these substances. In view of the need for lower emissions these pollutants, new technologies have been developed for the production of alternative aviation kerosene (aviation biokerosene). One of the ways of get the aviation biokerosene is from the fermentation of sugars. The biofuel obtained through this technological route is basically composed of farnesane, and it has as main contaminant the hexahydrofarnesol. The concern with the presence of hexahydrofarnesol in aviation biokerosene is mainly due to its solubility in water and the degradation of fuel system components. Thus, the developments of simple, sensitive, selective and low cost analytical methodologies to determine such contaminant in the aviation biokerosene are necessary. Once these characteristics are found in the electrochemical sensors, the objective of this work consists in the development of an electrochemical sensor based on molecularly imprinted polymer for the determination of hexahydrofarnesol in aviation biokerosene. The proposed sensor was prepared by electropolymerization of the *o*-phenylenediamine on a glassy carbon electrode in the presence of the hexahydrofarnesol molecule by the cyclic voltammetry technique. The modified electrode was characterized by several techniques, such as cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy, scanning electron microscopy, RAMAN spectroscopy, and atomic force microscopy. Parameters that influence the performance of the imprinted sensor, such as the molar ratio between the functional monomer and the template molecule, the number of cycles used in the electropolymerization, the pH of the solution used during the electropolymerization, the extraction time of the template molecule and the time of rebinding of the hexahydrofarnesol molecules in the imprinted cavities were optimized. The developed sensor presented two linear ranges of work,  $5.0 \times 10^{-8}$  to  $1.5 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> and  $1.5 \times 10^{-7}$  to  $1.5 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>. Apparent dissociation constants (K<sub>d</sub>) for the first and second linear range of this device were calculated by Langmuir adsorption isotherm as being  $4.8 \times 10^{-7}$  and  $9.1 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> respectively. Figures of merit, such as sensitivity, limit of detection and limit of quantification were obtained using the first linear range and were estimated in 67 A L mol<sup>-1</sup>;  $1.2 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup> and  $4.1 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup> respectively. In the presence of potentially interfering molecules that compose the aviation biokerosene, the GCE-MIP sensor showed up selective for recognition of the hexahydrofarnesol molecule. In addition, this sensor showed considerable inter-day and intra-day repeatability, with RSD values ≤ 4.8%, and had 96% of its initial current preserved after to be stored for 10 days in contact with the air at room temperature. The developed method was successfully applied in the determination of hexahydrofarnesol in aviation biokerosene. Average recoveries varied from 97.6% to 105.8%, with RSDs between 1.7% and 3.9%, indicating that the developed method had good accuracy for the determination of hexahydrofarnesol.

**Keywords:** Electrochemical sensor. Modified electrode. Molecularly imprinted polymer. *o*-phenylenediamine. Hexahydrofarnesol. Aviation biokerosene.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação estrutural das moléculas de farneseno e farnesano. ...	20
Figura 2 - Representação estrutural das moléculas de farnesol e hexahidrofarnesol. ....	23
Figura 3 - Esquema geral de preparação dos MIPs. Adaptado de Malisteta et al. (31). ....	26
Figura 4 - Representação estrutural da molécula de <i>o</i> -fenilenodiamina. ....	27
Figura 5 - Voltamogramas cíclicos do GCE na (A) ausência e na (B) presença de HHF $1,0 \times 10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup> em uma solução hidroalcoólica de etanol (1:1, v:v) em KCl 0,50 mol L <sup>-1</sup> , utilizando uma velocidade de varredura de 50 mV s <sup>-1</sup> . ....	36
Figura 6 - Voltamogramas cíclicos do GCE na (A) ausência e na (B) presença de HHF $5,0 \times 10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup> em uma solução de acetonitrila em LiClO <sub>4</sub> 0,10 mol L <sup>-1</sup> , utilizando uma velocidade de varredura de 50 mV s <sup>-1</sup> . ....	37
Figura 7 – Voltamogramas cíclicos para a eletropolimerização de $5,0 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> de <i>o</i> -PD na presença de $1,0 \times 10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup> de HHF em uma velocidade de varredura de 50 mV s <sup>-1</sup> . ....	39
Figura 8 - Esquema geral da eletropolimerização da <i>o</i> -PD. Adaptado de Li et al. (38). ....	40
Figura 9 - Reação redox ocorrida com o filme de <i>o</i> -PD. ....	41
Figura 10 - Voltamogramas cíclicos em uma velocidade de varredura de 50 mV s <sup>-1</sup> para: (a) GCE, (b) GCE-MIP antes da remoção da molécula molde, (c) GCE-MIP após a remoção da molécula molde, (d) GCE-MIP após a religação em uma solução de HHF $1,0 \times 10^{-7}$ mol L <sup>-1</sup> em [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> $5,0 \times 10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup> e (e) GCE-NIP, utilizando uma solução de [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> $5,0 \times 10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup> em KCl 0,50 mol L <sup>-1</sup> . ....	42
Figura 11 - (A) Voltamogramas cíclicos para o sensor GCE-MIP utilizando uma solução de [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> $5,0 \times 10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup> em KCl 0,50 mol L <sup>-1</sup> em diferentes velocidades de varredura. (B) Relação entre as correntes de pico anódica e catódica com a raiz quadrada da velocidade de varredura. ....	43

Figura 12 - Espectros de impedância eletroquímica para: (a) GCE, (b) GCE-MIP antes da remoção da molécula molde, (c) GCE-MIP após a remoção da molécula molde, (d) GCE-MIP após a religação em uma solução de HHF $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ em $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e (e) GCE-NIP, utilizando um potencial de 0,22 V vs. Ag/AgCl ( $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) e uma amplitude de potencial (RMS) de 10 mV vs. Ag/AgCl ( $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) em uma faixa de frequência de 100 kHz a 0,10 Hz. Inserção: Circuito equivalente ao diagrama de Nyquist composto pela resistência da solução ( $R_s$ ), pela resistência de transferência de carga ( $R_{ct}$ ), pelo elemento de constante de fase (CPE) e pelo elemento de difusão de Warburg (W). .....	44
Figura 13 - Imagens de SEM-FEG para: (A) GCE e (B) GCE-MIP. ....	46
Figura 14 - Espectro RAMAN para o sensor GCE-MIP. ....	47
Figura 15 - Imagens de AFM para: (A) GCE-MIP após a eletropolimerização, (B) GCE-NIP após a eletropolimerização, (C) GCE-MIP após a remoção da molécula molde e (D) GCE-MIP após a religação em uma solução de HHF $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ em $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . ....	48
Figura 16 - Influência da razão molar entre o-PD:HHF no processo de formação das cavidades impressas do sensor GCE-MIP durante a etapa de eletropolimerização utilizando uma solução composta por $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de o-PD em tampão acetato $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,8) e por HHF em um intervalo de concentração de $5,0 \times 10^{-4}$ a $1,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em etanol na proporção 1:1 (v:v), quando foram aplicados 25 ciclos voltamétricos em um intervalo de potencial de -0,40 a 1,0 V vs. Ag/AgCl ( $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) em uma velocidade de varredura de $50 \text{ mV s}^{-1}$ . ....	50
Figura 17 - Influência do número de ciclos voltamétricos na resposta do sensor GCE-MIP durante a etapa de eletropolimerização utilizando uma solução composta por $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de o-PD em tampão acetato $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,8) e por $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de HHF em etanol na proporção 1:1 (v:v), quando foi empregado um intervalo de potencial de -0,40 a 1,0 V vs. Ag/AgCl ( $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) em uma velocidade de varredura de $50 \text{ mV s}^{-1}$ . ....	51
Figura 18 - Resposta de corrente obtida para o sensor GCE-MIP após a etapa de eletropolimerização utilizando soluções compostas por $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de o-PD em tampão acetato $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ e por $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de HHF em etanol na proporção 1:1 (v:v) em diferentes valores de pHs, quando foram aplicados 25 ciclos voltamétricos em um intervalo de potencial de -0,40 a 1,0 V vs. Ag/AgCl ( $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) em uma velocidade de varredura de $50 \text{ mV s}^{-1}$ . ....	53
Figura 19 - Influência do tempo na performance do sensor GCE-MIP durante a extração da molécula molde utilizando uma solução de etanol-ácido acético 9:1 (v:v). Para comparação, o desempenho do sensor GCE-NIP também foi avaliado. ....	54

Figura 20 - Imagens de SEM-FEG para: (A) GCE, (B) GCE-NIP após a eletropolimerização, e (C) GCE-NIP após a exposição ao solvente por 60 segundos. ....	56
Figura 21 - Influência do tempo na performance do sensor GCE-MIP durante a religação em uma solução de HHF $1,0 \times 10^{-7}$ mol L <sup>-1</sup> em $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ $5,0 \times 10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup> . Para comparação, o desempenho do sensor GCE-NIP também foi avaliado. ....	57
Figura 22 - Curva analítica para o sensor GCE-MIP obtida em soluções de diferentes concentrações de HHF em $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ $5,0 \times 10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup> . Inserção: Voltamogramas de pulso diferencial obtidos utilizando soluções de HHF em $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ $5,0 \times 10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup> em uma faixa de concentração de $4,0 \times 10^{-8}$ a $1,5 \times 10^{-6}$ mol L <sup>-1</sup> . ....	58
Figura 23 – Curvas de Langmuir para o sensor GCE-MIP obtidas na: (A) primeira faixa linear ( $4,0 \times 10^{-8}$ a $1,5 \times 10^{-7}$ mol L <sup>-1</sup> ) e na (B) segunda faixa linear ( $1,5 \times 10^{-7}$ a $1,5 \times 10^{-6}$ mol L <sup>-1</sup> ). ....	61
Figura 24 – Representação estrutural das moléculas de farnesano, HHF, SALPN e BHT. ....	63
Figura 25 – Intensidades de corrente obtidas para os sensores GCE-MIP e GCE-NIP após o processo de religação utilizando soluções de $1,0 \times 10^{-7}$ mol L <sup>-1</sup> de HHF, BHT, farnesano e SALPN em $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ $5,0 \times 10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup> (tempo de religação: 15 min.). A resposta do sensor foi monitorada através da técnica de DPV utilizando uma solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ $5,0 \times 10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup> em KCl $0,50$ mol L <sup>-1</sup> . ....	64
Figura 26 - Curva de adição de padrão para o sensor GCE-MIP obtida com as adições de $5,0$ ; $7,0$ e $9,0 \times 10^{-8}$ mol L <sup>-1</sup> de HHF em etanol à solução de bioquerosene de aviação. Inserção: Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para a solução de bioquerosene de aviação fortificada com diferentes concentrações de HHF. ....	67

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição do querosene alternativo SIP. ....	23
Tabela 2 – Parâmetros de seletividade do sensor GCE-MIP para HHF e moléculas potencialmente interferentes. ....	65
Tabela 3 – Recuperações de HHF na amostra de bioquerosene de aviação (n=3). ....	68

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AFM – microscopia de força atômica (do inglês: *atomic force microscopy*)
- ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
- ASTM – Sociedade Americana para Testes e Materiais (do inglês: *American Society for Testing and Materials*)
- BHT – 2,6-di-terc-butil-4-metil-fenol
- BID – Banco Interamericano de Desenvolvimento
- BQAv – bioquerosene de aviação
- CME – eletrodo quimicamente modificado (do inglês: *chemically modified electrode*)
- CPE – elemento de constante de fase (do inglês: *constant phase element*)
- CV – voltametria cíclica (do inglês: *cyclic voltammetry*)
- DPV – voltametria de pulso diferencial (do inglês: *differential pulse voltammetry*)
- EIS – espectroscopia de impedância eletroquímica (do inglês: *electrochemical impedance spectroscopy*)
- EUA – Estados Unidos da América
- GCE – eletrodo de carbono vítreo (do inglês: *glassy carbon electrode*)
- GC-FID – Cromatografia gasosa com detector por Ionização de Chama (do inglês: *gas chromatography-flame ionization detector*)
- GC-MS – Cromatografia gasosa com espectrometria de massa (do inglês: *gas chromatography-mass spectrometry*)
- HCD – codestilação *headspace* (do inglês: *headspace co-distillation*)
- HHF – hexahidrofarnesol
- IATA – Associação Internacional de Transportes Aéreos (do inglês: *International Air Transport Association*)
- IPCC – Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (do inglês: *Intergovernmental Panel on Climate Change*)
- LOD – limite de detecção (do inglês: *limit of detection*)
- LOQ – limite de quantificação (do inglês: *limit of quantification*)
- máx. – máximo

MF – monômero funcional

mín. – mínimo

MIP – polímero molecularmente impresso (do inglês: *molecularly imprinted polymer*)

MM – molécula molde

NIP – polímero não impresso (do inglês: *non imprinted polymer*)

*o*-PD – *o*-fenilenodiamina (do inglês: *o-phenylenediamine*)

R<sub>a</sub> – rugosidade média (do inglês: *roughness average*)

R<sub>ct</sub> – resistência à transferência de carga (do inglês: *charge transfer resistance*)

RMS – raiz do valor quadrático médio (do inglês: *root mean square*)

rpm – rotação por minuto

R<sub>s</sub> – resistência da solução (do inglês: *solution resistance*)

RSD – desvio padrão relativo (do inglês: *relative standard deviation*)

SALPN – N,N'-bis(salicilideno)-1,2-propanodiamina

SD – destilação a vapor (do inglês: *steam distillation*)

SDE – destilação e extração simultânea (do inglês: *simultaneous distillation and extraction*)

SEM-FEG – microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (do inglês: *scanning electron microscopy-field emission gun*)

SIP – isoparafinas sintéticas (do inglês: *synthetic isoparaffins*)

SPK – querosene parafínico sintético (do inglês: *synthetic paraffinic kerosene*)

SPK-FT – querosene parafínico sintético obtido pelo processo de Fischer-Tropsch (do inglês: *synthesized paraffinic kerosene-Fischer-Tropsch*)

SPK-HEFA – querosene parafínico sintético obtido pelo hidrocessamento de ésteres e ácidos graxos (do inglês: *synthesized paraffinic kerosene-hydroprocessing of esters and fatty acids*)

TX – Texas

Ubrabio – União Brasileira do Biodiesel e Bioquerosene

W – elemento de difusão de Warburg

## LISTA DE SÍMBOLOS

% – porcentagem

$[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{-4/-3}$  – par redox ferrocianeto/ferricianeto

$[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{-3}$  – íon ferrocianeto

$[\text{Fe}(\text{Cp}_2)]^{0/+1}$  – par redox ferroceno/ferrocino

> – maior

$\geq$  – maior ou igual

A – Ampère

$A_a$  – área ativa

Ag/AgCl – eletrodo de prata/cloreto de prata ( $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ )

c – comprimento

C – concentração

$C_{\text{HHF}}$  – concentração de HHF

cm – centímetro

d – diâmetro

$D_0$  – coeficiente de difusão

F – constante de Faraday

g – grama

Hz – hertz

$i_0$  – corrente inicial

$i_p$  – corrente de pico

$i_{pa}$  – corrente de pico anódica

$i_{pc}$  – corrente de pico catódica

$i_x$  – corrente final

$K_D$  – constante de dissociação aparente

kg – quilograma

kHz – quilohertz

$\text{km}^2$  – quilômetro quadrado

$\text{k}\Omega$  – quiloohm

L – litro

$\text{m}^3$  – metro cúbico



M – média das recuperações  
m – sensibilidade  
mg – miligrama  
mL – mililitro  
m:m – relação massa:massa  
mV – milivolt  
MΩ – megaohm  
n<sup>o</sup> – número  
n – número de repetições  
n<sub>e</sub> – número de elétrons  
nm – nanômetro  
ppm – parte por milhão  
Q – carga  
r – coeficiente de correlação de Pearson  
Rec.% – quantidade percentual recuperada  
Rec.<sub>100%</sub> – recuperação percentual desejada  
s – segundo  
S – desvio-padrão  
S<sub>x/y</sub> – desvio padrão residual  
v<sup>1/2</sup> – raiz quadrada da velocidade de varredura  
V – Volt  
v:v – relação volume:volume  
vs. – *versus*  
α – fator de impressão  
β – fator de seletividade  
Δi – diferença de corrente  
μA – microampère  
μg – micrograma  
μm – micrômetro  
Γ – excesso superficial  
θ – grau de cobertura

## SÚMARIO

1	INTRODUÇÃO.....	18
1.1	Bioquerosene de aviação.....	18
1.2	Hexahidrofarnesol.....	22
1.3	Métodos de determinação de hexahidrofarnesol.....	24
1.4	Sensores eletroquímicos.....	25
2	OBJETIVOS.....	29
2.1	Objetivo geral.....	29
2.2	Objetivos específicos.....	29
3	PARTE EXPERIMENTAL.....	30
3.1	Instrumentação.....	30
3.2	Reagentes e soluções.....	30
3.3	Procedimento de limpeza do eletrodo de carbono vítreo.....	31
3.4	Comportamento eletroquímico do HHF em eletrodo de carbono vítreo....	31
3.5	Preparação do sensor GCE-MIP.....	31
3.6	Caracterização do sensor GCE-MIP.....	32
3.7	Medidas eletroquímicas.....	33
3.8	Estudo de seletividade.....	33
3.9	Determinação de HHF em bioquerosene de aviação.....	34
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	36
4.1	Comportamento eletroquímico do HHF em eletrodo de carbono vítreo....	36
4.2	Preparação e caracterização do sensor GCE-MIP.....	39
4.2.1	Eletropolimerização da <i>o</i> -PD na superfície do GCE.....	39
4.2.2	Caracterização eletroquímica do sensor GCE-MIP.....	42
4.2.3	Caracterização da superfície do sensor GCE-MIP.....	45
4.3	Otimização dos parâmetros experimentais.....	49
4.3.1	Razão molar entre o monômero funcional e a molécula molde.....	50
4.3.2	Efeito do número de ciclos na eletropolimerização.....	51
4.3.3	Efeito do pH no processo de eletropolimerização.....	52
4.3.4	Efeito do tempo de extração da molécula molde.....	54
4.3.5	Efeito do tempo de religação.....	57

4.4	Performance analítica do sensor GCE-MIP.....	58
4.5	Isoterma de adsorção de Langmuir.....	59
4.6	Seletividade do sensor GCE-MIP.....	63
4.7	Repetibilidade inter-dia e intra-dia.....	66
4.8	Estabilidade do sensor GCE-MIP.....	66
4.9	Determinação de HHF em bioquerosene de aviação.....	66
4.10	Validação da metodologia analítica desenvolvida.....	68
5	CONCLUSÕES.....	70
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	72

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Bioquerosene de aviação

A necessidade de locomoção das pessoas é uma característica marcante da população mundial. Atualmente, a tendência é que essa necessidade aumente com o desenvolvimento de países emergentes como África do Sul, Brasil e Índia. Os principais meios de transporte utilizados pelas pessoas na atualidade são abastecidos por combustíveis fósseis derivados do petróleo, tais como gasolina, diesel e querosene (1). Devido à agilidade e à segurança, o transporte aéreo, abastecido pelo querosene de aviação, tem sido um dos meios de transporte mais utilizados pela população em geral.

O querosene de aviação é um combustível obtido através do refino do petróleo, composto basicamente por alcanos de cadeias saturadas contendo entre 9 e 15 carbonos. Tais hidrocarbonetos possuem uma taxa lenta de evaporação e um baixo ponto de congelamento, além de serem insolúveis em água (2). O consumo atual de querosene de aviação no Brasil é em torno de 8 milhões de m<sup>3</sup> por ano e a estimativa é que esse valor se eleve para 12 milhões em 2020 (3).

A forte dependência do setor aéreo para com o querosene de aviação contribui com a poluição atmosférica devido à liberação de CO<sub>2</sub>. De acordo com Araujo (2), o transporte aéreo, com a queima de combustíveis fósseis, produz cerca de 2% de todo o CO<sub>2</sub> liberado para a atmosfera, sendo que esse valor pode atingir cerca de 3% em 2050, caso as companhias aéreas continuem a crescer em uma taxa constante de 5% ao ano. Embora o percentual de CO<sub>2</sub> liberado pelas aeronaves seja considerado pequeno, segundo o IPCC (Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas) (4), esses níveis são mais prejudiciais quando comparados com outras fontes emissoras, uma vez que o CO<sub>2</sub> emitido pelos aviões é lançado próximo à camada de ozônio, intensificando o efeito estufa, e conseqüentemente, o aquecimento global.

Diante da necessidade de se reduzir as emissões de poluentes, as empresas aéreas associadas a IATA (Associação Internacional de Transportes Aéreos) se comprometeram a diminuir em 50% as emissões de CO<sub>2</sub> até 2050, tendo como referência os níveis emitidos em 2005 (5). Além disso, novas tecnologias estão

sendo desenvolvidas para a produção de querosenes alternativos de aviação, também conhecidos como bioquerosenes de aviação.

Os bioquerosenes de aviação pertencem à classe dos biocombustíveis de segunda geração, os quais são produzidos a partir de matérias-primas renováveis que não sejam utilizadas como fontes de alimentação humana (2). Além de não concorrer com a indústria alimentícia, a matéria-prima de um biocombustível de segunda geração não deve ameaçar o ecossistema em que está inserida, não deve necessitar de grandes quantidades de água para sua produção, deve agregar valores socioeconômicos à região em que está sendo cultivada, deve ser produzida em terras inapropriadas para a produção de alimentos, e claro, proporcionar a redução de emissão de poluentes e fornecer conteúdo energético igual ou superior ao apresentado pelos combustíveis fósseis (6-7). Dessa forma, a literatura tem destacado algumas potenciais matérias-primas para produção de bioquerosenes de aviação, como os óleos de pinhão-manso (8), macaúba (9), babaçu e carmelina (10). Neste âmbito, o Brasil por apresentar o quinto maior território do mundo com aproximadamente 8.511.965 km<sup>2</sup> e por possuir uma indústria aeronáutica com várias companhias aéreas é reconhecido como um espaço propício para o cultivo dessas matérias-primas e para o desenvolvimento de novas tecnologias para a produção de bioquerosene de aviação (11,12).

Outro fator importante a ser considerado no cenário brasileiro de transportes aéreos é a logística de produção e distribuição de biocombustíveis de aviação para os aeroportos. De acordo com Oliveira (13), o Brasil possui 108 aeroportos que recebem voos nacionais e internacionais, representando cerca de 1 milhão de voos anuais dentro do espaço aéreo brasileiro, além desses voos, outros 62 mil voos internacionais anuais saem do Brasil com destino 58 aeroportos em 35 países. Nesse cenário, apenas os voos internacionais representam o consumo de 60% de todo o querosene de aviação consumido no país (13). Essas características demonstram o futuro promissor que o Brasil possui dentro do setor de biocombustíveis de aviação.

De modo geral, o bioquerosene de aviação ou querosene parafínico sintético (SPK) é constituído essencialmente por isoparafinas, n-parafinas e cicloparafinas. Atualmente, existem três principais rotas tecnológicas para a obtenção de bioquerosene de aviação: processo Fischer-Tropsch (FT),

hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos (HEFA) e fermentação de açúcares para a obtenção de isoparafinas sintéticas (SIP) (15).

O querosene alternativo SPK-FT é um biocombustível obtido a partir do processo Fischer-Tropsch, utilizando um catalisador de ferro (Fe) ou cobalto (Co). O processo Fischer-Tropsch é um processo químico para a produção de hidrocarbonetos líquidos utilizando compostos gasosos como materiais de partida. Nesse processo, a biomassa é gaseificada em altas temperaturas e os principais produtos gasosos de sua decomposição são os gases hidrogênio e o monóxido de carbono, que por sua vez, se combinam na superfície de um catalisador de Fe ou Co para a produção de hidrocarbonetos líquidos e água (15).

O querosene alternativo SPK-HEFA é um biocombustível obtido através de uma reação de transesterificação, semelhante à da produção de biodiesel, onde um ácido graxo reage com um álcool em presença de um catalisador para a formação de ésteres. Em comparação com a produção de biodiesel, essa rota de produção necessita de uma etapa adicional para a purificação e a separação das frações mais leves dos ésteres produzidos, uma vez que são os ésteres mais leves que possuem características adequadas para serem utilizados como bioquerosene de aviação (15).

O querosene alternativo SIP é um biocombustível que é produzido utilizando leveduras geneticamente modificadas para transformar açúcares em hidrocarbonetos líquidos a partir do processo de fermentação. Esse processo é semelhante à produção de etanol, entretanto, ao invés de produzir etanol, a fermentação utilizando essas leveduras produz farneseno, que após sofrer uma reação de hidrogenação é transformado em farnesano (2,6,10-trimetildodecano), uma molécula que possui características adequadas para ser utilizada como bioquerosene de aviação (13). A Figura 1 apresenta as estruturas das moléculas de farneseno e farnesano:

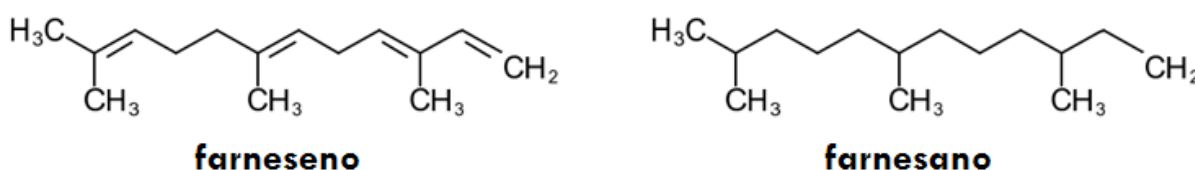


Figura 1 - Representação estrutural das moléculas de farneseno e farnesano.

O bioquerosene de aviação precisa ser aprovado por órgãos reguladores para que possa ser produzido e distribuído para o abastecimento do mercado aéreo. No cenário internacional, o bioquerosene de aviação é regulamentado pela Sociedade Americana para Testes e Materiais (ASTM) através da norma D7566 (16), que contém as especificações para os combustíveis alternativos de aviação. Já no Brasil, seguindo as recomendações da ASTM, o bioquerosene de aviação é regulamentado pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), através da resolução nº 63, de 05/12/2014 (14).

Por apresentar condições favoráveis para o desenvolvimento de novas tecnologias para a produção de bioquerosene de aviação e pela existência de uma regulamentação vigente para esse biocombustível, várias empresas estão investindo no Brasil para a produção de querosenes alternativos para a aviação.

Dentre as iniciativas nacionais para o desenvolvimento de tecnologias para a produção de bioquerosene de aviação, destaca-se a JETBIO, empresa especializada em projetos para biocombustíveis. A empresa com sede no estado de São Paulo, possui uma parceria com a multinacional SG Biofuels para o desenvolvimento de bioquerosene de aviação, utilizando como matéria-prima o óleo de pinhão-manso. De acordo com estudos realizados na Universidade Tecnológica de Michigan, quando comparado com o querosene de aviação convencional derivado do petróleo, o bioquerosene de aviação produzido a partir do pinhão-manso reduz em cerca de 65% a 80% as emissões de gases do efeito estufa (17).

Além da parceria com a SG Biofuels, a JETBIO é líder de uma iniciativa que conta com outras empresas que estão interessadas na produção de bioquerosene de aviação a partir do pinhão-manso, como a Airbus, o Banco Interamericano de Desenvolvimento (BID), a Bioventures Brasil, a Rio Pardo Bioenergia, a Air BP e a TAM Linhas Aéreas (17).

As características do mercado aéreo brasileiro também têm motivado empresas multinacionais de bioenergia a se instalarem no Brasil e a investirem no desenvolvimento de tecnologias para a produção de bioquerosene de aviação. Entre as tecnologias mais avançadas em desenvolvimento no país, estão as instalações das empresas Solazyme e Amyris.

A Solazyme é uma empresa fundada em 2003 na Califórnia nos Estados Unidos e produz bioquerosene de aviação a partir de microalgas alimentadas com açúcares. O primeiro voo comercial utilizando o bioquerosene produzido pela

Solazyme aconteceu em 2011 entre as cidades de Houston e Chicago nos Estados Unidos. De acordo com dados da própria empresa, este voo de 1700 quilômetros deixou de emitir entre 10 a 12 toneladas de CO<sub>2</sub> para a atmosfera. A Solazyme atua no Brasil desde 2011 em parceria com a empresa Bunge, onde construíram uma unidade para a produção de bioquerosene de aviação no interior do Estado de São Paulo, no município de Orindiúva (13).

Também de origem americana, a Amyris é uma empresa fundada em Berkeley no ano de 2003 por pesquisadores da Universidade da Califórnia. A Amyris se instalou no Brasil em 2007 no município de Brotas (SP) e, desde 2012, em parceria com a multinacional francesa Total (a maior distribuidora de querosene de aviação da Europa), produz farnesano a partir do caldo de cana-de-açúcar, utilizando uma linhagem de leveduras *Saccharomyces cerevisiae* geneticamente modificadas para realizar o processo de fermentação (13).

O primeiro voo teste no Brasil utilizando uma mistura de querosene de aviação convencional com o bioquerosene produzido pela Amyris foi realizado em 2012 durante a Conferência Rio+20. O voo realizado entre os aeroportos de Viracopos (SP) e Santos Dumont (RJ) em um jato da Azul Linhas Aéreas contou com a presença de 60 pessoas, dentre elas jornalistas, autoridades políticas e executivas das empresas envolvidas. O teste demonstrou que o biocombustível utilizado teve uma avaliação positiva, uma vez que apresentou um desempenho similar ao combustível fóssil e reduziu as taxas de emissões de poluentes (18). Ainda dentro da Rio+20, a União Brasileira do Biodiesel e Bioquerosene (Ubrabio) lançou a Plataforma Brasileira de Bioquerosene com o objetivo de afirmar a importância socioeconômica e ambiental da utilização dos biocombustíveis e demonstrar que esta prática já pode ser uma realidade para o setor de aviação (19).

## 1.2 Hexahidrofarnesol

Durante o processo de conversão de açúcares em hidrocarbonetos para a obtenção de isoparafinas sintéticas (SIP), além do farneseno, outro isoprenóide produzido é o farnesol, que após sofrer uma reação de hidrogenação é transformado em hexahidrofarnesol (HHF) (3,7,11-trimetil-1-dodecanol), que é o principal contaminante do querosene alternativo SIP. A Figura 2 apresenta a estrutura das moléculas de farnesol e HHF:



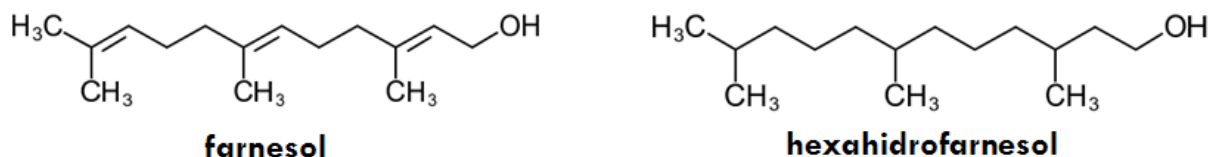


Figura 2 - Representação estrutural das moléculas de farnesol e hexahidrofarnesol.

De acordo com a norma D7566 da ASTM (16), a composição requerida para o querosene alternativo de aviação obtido através da fermentação de açúcares é apresentada pela Tabela 1.

Tabela 1 - Composição do querosene alternativo SIP.

Composição	Unidade	Limite	Método
<b> Hidrocarbonetos saturados, mín.</b>	% (m:m)	98	D7974
<b> Farnesano, mín.</b>	% (m:m)	97	D7974
<b> Hexahidrofarnesol, máx.</b>	% (m:m)	1,5	D7974
<b> Olefinas, máx.</b>	mgBr <sub>2</sub> :100g	300	D2710/IP 299
<b> Aromáticos, máx.</b>	% (m:m)	0,5	D2425
<b> Carbono e hidrogênio, mín.</b>	% (m:m)	99,5	D5291
<b> Nitrogênio, máx.</b>	mg:kg	2	D4629/IP 379
<b> Água, máx.</b>	mg:kg	75	D6304/IP 438
<b> Enxofre, máx.</b>	mg:kg	2	D5453/D2622F
<b> Metais (Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Pd, Pt, Sn, Sr, Ti, V e Zn), máx.</b>	ppm	0,1 por metal	D7111/UOP 389
<b> Halogênios</b>	mg:kg	1 por halogênio	D7359

Fonte: Adaptado de ASTM (16).

Conforme observado na Tabela 1, o querosene alternativo SIP deve ser composto por no mínimo 97% em massa de farnesano e no máximo 1,5% em massa de HHF. Em virtude do HHF ser o principal contaminante do farnesano, que é o

componente majoritário do bioquerosene de aviação, concentrações superiores a 1,5% na mistura podem afetar consideravelmente o desempenho das aeronaves. A preocupação com a presença do HHF no bioquerosene de aviação se deve principalmente a sua solubilidade em água e a degradação dos componentes do sistema de combustível, uma vez que esse contaminante pode formar cadeias poliméricas e sedimentar-se nas estruturas que compõem esse sistema. Diante disso, se fazem necessárias metodologias analíticas capazes de permitir a determinação da concentração deste contaminante no bioquerosene de aviação, garantindo assim a qualidade deste biocombustível.

### 1.3 Métodos de determinação de hexahidrofarnesol

Conforme estabelece a norma D7974 da ASTM (20), a determinação de HHF em bioquerosene de aviação deve ser realizada pela técnica de GC-FID. Enquanto que, na literatura, as metodologias descritas para a determinação dessa molécula em diversas matrizes são baseadas na técnica de GC-MS.

Rodríguez-Solana et al. (21) identificaram a presença da molécula de HHF em extratos de erva-doce, utilizando a técnica de GC-MS, porém, neste trabalho, não houve a quantificação deste analito.

Yang et al. (22) quantificaram a molécula de HHF durante um estudo sobre a mudança da composição do aroma do suco de framboesa durante o armazenamento por 20 dias, utilizando a técnica de GC-MS. Neste trabalho, os autores determinaram uma concentração de  $26 \mu\text{g L}^{-1}$  para a molécula de HHF no início do armazenamento e observaram que, após 15 dias de armazenamento, a concentração desta molécula no aroma do suco de framboesa era de  $2,4 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Peng et al. (23) determinaram a concentração de HHF e de outros compostos voláteis presente em folhas de tabaco por GC-MS utilizando diferentes técnicas de extração: destilação a vapor (SD), destilação e extração simultânea (SDE) e codestilação *headspace* (HCD). As concentrações de HHF obtidas utilizando as técnicas de extrações SD, SDE e HCD foram 0,57; 0,76 e  $0,61 \mu\text{g L}^{-1}$  respectivamente.

Embora a técnica de cromatografia gasosa possua um alto poder de resolução, necessite de uma pequena quantidade de amostra e seja considerada uma excelente metodologia quantitativa, permitindo a detecção de concentrações da

ordem de picogramas ( $10^{-12}$  g) a miligramas ( $10^{-3}$  g), essa técnica possui alguns inconvenientes, como a análise de apenas substâncias voláteis e termicamente estáveis, limitações nos aspectos qualitativos das separações, dificuldade de ser utilizada como uma técnica preparativa e a necessidade de uma etapa de pré-tratamento da amostra, que aumenta consideravelmente o custo e o tempo de duração das análises (24,25).

Devido às limitações apresentadas pela técnica de cromatografia gasosa, torna-se interessante o desenvolvimento de novas metodologias que permitam a determinação da concentração de HHF no bioquerosene de aviação.

#### 1.4 Sensores eletroquímicos

A utilização de sensores eletroquímicos tem aumentado consideravelmente nos últimos anos devido a algumas características vantajosas apresentadas por esses dispositivos, como portabilidade, possibilidade de automação, obtenção de informações *in situ*, sensibilidade, seletividade, pequenos limites de detecção e quantificação e baixo custo dos equipamentos (26).

Os sensores eletroquímicos podem ser constituídos por eletrodos não modificados (convencionais), tais como carbono, ouro, platina e mercúrio e por eletrodos modificados. O termo eletrodo quimicamente modificado (do inglês, *chemically modified electrode* – CME) foi introduzido na eletroquímica por Murray et al. (27) para caracterizar os eletrodos que possuíam algum tipo de espécie eletroativa imobilizada em sua superfície. O principal objetivo dessa modificação é estabelecer um maior controle da natureza físico-química da interface eletrodo/solução, de modo a alterar a reatividade e a seletividade do eletrodo em relação à espécie de interesse, possibilitando assim, a produção de eletrodos para diversas aplicações analíticas (28).

O primeiro relato da utilização de um CME foi realizado em 1973, quando Lane e Hubbard (29) adsorveram na superfície de eletrodos de platina várias olefinas funcionalizadas. Este trabalho propiciou a investigação da capacidade do ácido 3-alil-salicílico em se coordenar seletivamente com íons ferro em função do potencial aplicado.

Mais tarde, em 1975, Murray et al. (27) relataram a modificação de eletrodos de  $\text{SnO}_2$ , via organosilanos, com grupos amino, piridínio e etilenodiamino. Ainda em

1975, Watkins et al. (30) desenvolveram CMEs para a eletrossíntese de álcoois a partir da redução de cetonas. Para a preparação desses CMEs, eletrodos de carbono vítreo, via grupos carboxilas, foram modificados com aminoácidos opticamente ativos por meio de ligações covalentes.

Atualmente, dentre os diversos materiais utilizados para se modificar a superfície de eletrodos, pode-se destacar os polímeros molecularmente impressos (do inglês, *molecularly imprinted polymers* – MIPs) devido a sua capacidade de agir como receptores seletivos à molécula de interesse. A Figura 3 apresenta o esquema geral de preparação dos MIPs.

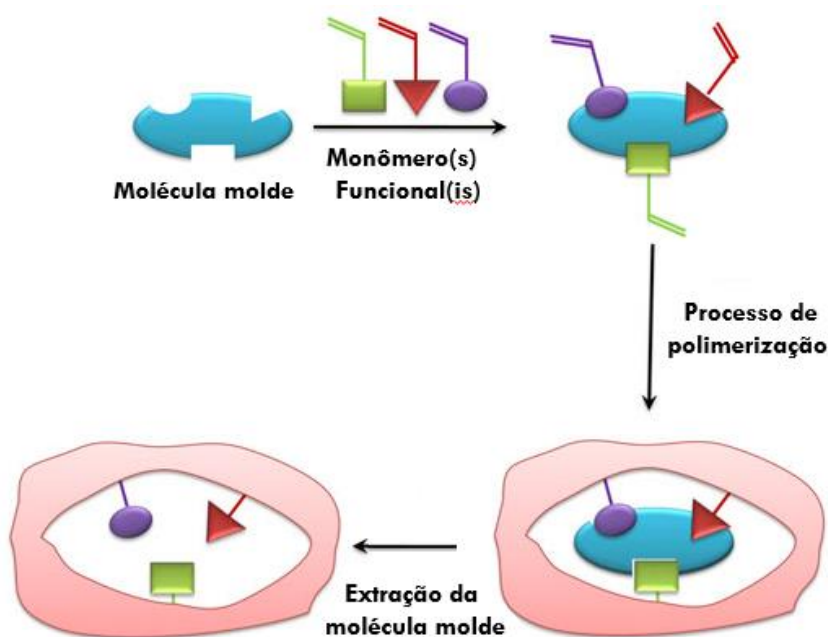


Figura 3 - Esquema geral de preparação dos MIPs. Adaptado de Malisteta et al. (31).

A síntese dos MIPs baseia-se em envolver uma molécula molde (MM) em torno de uma matriz polimérica (que possui um monômero funcional (MF) como precursor) através de um processo de polimerização, de modo que as interações entre a MM e o MF ocorram através dos grupos funcionais destas espécies em posições complementares aos grupos funcionais da molécula de interesse. A remoção da MM proporciona a formação de cavidades seletivas ao analito. Dependendo do tamanho da MM, tais cavidades podem até apresentar uma capacidade enantiosseletiva (32), o que permite a aplicação destes dispositivos em matrizes complexas que apresentem moléculas estruturalmente similares em sua composição.

A interação do analito com as cavidades do MIP pode produzir uma resposta analítica direta ou indireta. A resposta analítica será obtida diretamente quando o analito for eletroativo na faixa de potencial utilizada durante a análise. Desta forma, o sinal obtido será diretamente proporcional à concentração da espécie de interesse que ocupará as cavidades impressas no polímero. Analogamente, a resposta analítica será obtida indiretamente quando o analito não for eletroativo na faixa de potencial investigada. Desta forma, obtém-se a resposta analítica através de um par redox conhecido, que atuará como uma “sonda eletroquímica”, tais como, os pares  $[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{-4/-3}$  e  $[\text{Fe}(\text{Cp}_2)]^{0/+1}$ . Neste contexto, a resposta analítica obtida será do par redox que ocupará as cavidades impressas no polímero, de modo que a diminuição da resposta do par redox será proporcional ao aumento da concentração da espécie de interesse.

Um dos métodos utilizados para a preparação de MIPs é o método de eletropolimerização, que consiste na mistura de uma solução contendo um MF com uma solução contendo a MM em uma célula eletroquímica, e na aplicação de uma programação de potencial característica de eletropolimerização do monômero utilizado. Além disso, a eletropolimerização possibilita um maior controle da espessura do polímero através das condições eletroquímicas empregadas (33).

Dentre os MFs utilizados para a preparação de MIPs, a *o*-fenilenodiamina (*o*-PD) apresenta características adequadas para estes fins, uma vez que essa estrutura forma um polímero fino e compacto na superfície do eletrodo, proporcionando um curto tempo de resposta para o sensor eletroquímico desenvolvido (33). A Figura 4 apresenta a estrutura da molécula de *o*-PD:

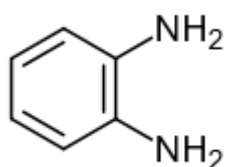


Figura 4 - Representação estrutural da molécula de *o*-fenilenodiamina.

Na literatura, embora não se tenha registro de nenhum sensor para a determinação de HHF, alguns trabalhos relatam a determinação de diferentes álcoois utilizando sensores eletroquímicos baseados em MIPs com *o*-PD. Pan et al. (34), realizaram a determinação de 4-nonilfenol em amostras de água utilizando um sensor eletroquímico baseado na copolimerização dos monômeros

*o*-PD e *o*-toluidina sobre a superfície de um eletrodo de carbono vítreo (GCE) modificado com nanofitas de grafeno dopadas com nitrogênio e com o líquido iônico N-metil-piperidínio bis((trifluorometil)sulfonil)imida. Esse sensor apresentou uma faixa linear de  $4,0 \times 10^{-8}$  a  $6,0 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> e um limite de detecção de  $8,0 \times 10^{-9}$  mol L<sup>-1</sup>.

Beluomini et al. (35), desenvolveram um sensor eletroquímico baseado em um filme de *o*-PD eletropolimerizado sobre a superfície de um GCE modificado com óxido de grafeno reduzido e nanopartículas de ouro para a determinação de D-manitol (2R,3R,4R,5R-hexano-1,2,3,4,5,6-hexol) em vinhaça de cana-de-açúcar. O sensor apresentou duas faixas lineares em um intervalo de concentração de  $1,0 \times 10^{-12}$  a  $3,0 \times 10^{-10}$  mol L<sup>-1</sup>. O sensor apresentou um limite de detecção de  $7,7 \times 10^{-13}$  mol L<sup>-1</sup>, um limite de quantificação de  $2,6 \times 10^{-12}$  mol L<sup>-1</sup> e uma sensibilidade amperométrica de  $3,9 \times 10^{10}$   $\mu$ A L mol<sup>-1</sup>.

Peng e Chen (36), desenvolveram um sensor eletroquímico para a determinação de bisfenol A em amostras de água baseado na eletropolimerização de um filme de *o*-PD sobre a superfície de um GCE modificado com nanotubos de carbono de paredes múltiplas. O sensor apresentou uma faixa linear de  $4,0 \times 10^{-7}$  a  $8,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> e um limite de detecção de  $6,0 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup>.

Como se pôde observar, a literatura relata a possibilidade de utilização de MIPs com *o*-PD na preparação de sensores eletroquímicos para a determinação de diferentes álcoois (desde cadeias curtas com vários grupos -OH, até cadeias longas com apenas um grupo -OH, como o HHF). O largo emprego do monômero *o*-PD no preparo de MIPs para essas moléculas se deve à interação que é estabelecida entre o átomo de nitrogênio do grupo -NH<sub>2</sub> da *o*-PD e o átomo de oxigênio do grupo -OH que está presente na estrutura dessas espécies. Essa interação é de fundamental importância para a síntese dos MIPs, pois esta possibilita o aprisionamento da molécula molde na matriz polimérica durante o processo de polimerização, e a sua posterior ruptura permite a formação das cavidades impressas para o reconhecimento da molécula de interesse.

Diante da possibilidade da utilização de MIPs com *o*-PD para a determinação de álcoois e a inexistência de metodologias eletroanalíticas descritas na literatura para a determinação de HHF, torna-se propício o desenvolvimento de um sensor eletroquímico baseado em MIP (utilizando o monômero funcional *o*-PD) para a determinação de HHF em bioquerosene de aviação.

## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, um sensor eletroquímico para a determinação de HHF em bioquerosene de aviação foi desenvolvido através da eletropolimerização de um filme de *o*-PD na presença da molécula de HHF sobre a superfície de um GCE pela técnica de CV. Os resultados obtidos pelas técnicas de CV, EIS, SEM-FEG e espectroscopia RAMAN demonstraram que o método de eletropolimerização pela técnica de CV foi satisfatório para a eletrossíntese do filme polimérico de *o*-PD sobre a superfície eletródica.

As técnicas de CV, EIS e AFM permitiram constatar que o processo de formação das cavidades para o reconhecimento de HHF foi realizado com sucesso. Por meio da técnica de espectroscopia RAMAN, foi possível diagnosticar que o filme de *o*-PD estava em sua forma oxidada na superfície do GCE, e a técnica de AFM possibilitou estimar a espessura desse filme polimérico em aproximadamente 10 nm. Além disso, através da CV foi possível verificar que o sensor GCE-MIP possui um processo eletródico controlado pela difusão da espécie  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ .

As otimizações dos parâmetros experimentais (razão molar entre o monômero funcional e a molécula molde, o número de ciclos utilizado na eletropolimerização, o pH da solução utilizada durante a eletropolimerização, o tempo de extração da molécula molde e o tempo de religação da molécula de interesse nas cavidades impressas do polímero) permitiram maximizar a performance do sensor desenvolvido, de modo que a curva analítica obtida para o sensor GCE-MIP apresentou duas faixas lineares em um amplo intervalo de concentração. As duas faixas lineares observadas para esse dispositivo obedecem ao modelo da isoterma de adsorção de Langmuir, sendo que a primeira faixa possui uma maior afinidade para o reconhecimento das moléculas de HHF.

A resposta do sensor impresso na presença de moléculas potencialmente interferentes que compõem o bioquerosene de aviação demonstrou que as cavidades impressas formadas na matriz polimérica de *o*-PD são seletivas para o reconhecimento específico da molécula de HHF.

O sensor desenvolvido apresentou excelente repetibilidade inter-dia e intra-dia, com valores de RSD  $\leq 4,8\%$ . Após ser armazenado por 10 dias em contato com o ar à temperatura ambiente, o sensor apresentou 96% de sua corrente inicial, o que representa uma considerável estabilidade.

O sensor GCE-MIP foi aplicado com sucesso na determinação de HHF na amostra de bioquerosene de aviação. As recuperações médias variaram de 97,6% a 105,8% com RSDs entre 1,7% a 3,9%, indicando que o método desenvolvido possui uma boa exatidão para a determinação de HHF e que a resposta do sensor GCE-MIP não sofre nenhum efeito significativo de matriz. Esses resultados indicam a viabilidade de utilização desse sensor para o monitoramento dos níveis de HHF em amostras de bioquerosene de aviação, de modo a garantir a qualidade deste biocombustível durante o seu processo de produção.



## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 NEULING, U.; KALTSCHMITT, M. Conversion routes for production of biokerosene-status and assessment. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 5, p. 367–385, 2015.
- 2 ARAUJO, P. H. M. **Obtenção de Bioquerosene de Aviação “Drop in” por Pirólise Rápida e Desoxigenação Catalítica a partir do Licuri (Syagrus coronata)**. 2014. 99 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.
- 3 LAVIOLA, B. G.; CAPDEVILLE, G. **Matérias-primas oleaginosas para a produção de bioquerosene – oportunidades e desafios**. Embrapa Agroenergia, 2015. (Artigo). Disponível em: <[http://www.ubrabetio.com.br/1891/noticias/artigomateriasprimasoleaginosasparaaproducaodebioquerosene\\_250721/](http://www.ubrabetio.com.br/1891/noticias/artigomateriasprimasoleaginosasparaaproducaodebioquerosene_250721/)>. Acesso em: 23 mai. 2017.
- 4 IPCC. **Summary for Policymakers: Aviation and the Global Atmosphere**. IPCC Special Report, 1999. Disponível em: <<http://www.ipcc.ch/pdf/special-reports/spm/av-en.pdf>>. Acesso em: 23 mai. 2017.
- 5 UBRABIO. **Biocombustíveis de aviação são aposta para redução de CO<sub>2</sub>**. Ubrabetio, 2015 (Artigo). Disponível em: <[http://www.ubrabetio.com.br/1891/noticias/biocombustiveisdeaviacaosaoapostaparareducaodeco2\\_244423/](http://www.ubrabetio.com.br/1891/noticias/biocombustiveisdeaviacaosaoapostaparareducaodeco2_244423/)>. Acesso em: 23 mai. 2017.
- 6 BONASSA, G. et al. Bioquerosene: panorama da produção e utilização no Brasil. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 3, p. 97–106, 2014.
- 7 BABAU, M. et al. Towards a Microbial Production of Fatty Acids as Precursors of Biokerosene from Glucose and Xylose. **Oil & Gas Science and Technology-Revue D Ifp Energies Nouvelles**, v. 68, p. 899–911, 2013.
- 8 RANUCCI, C. R. et al. Obtaining biokerosene of jatropha (*Jatropha curcas* L.) and their mixtures to fossil kerosene. **Revista Tecnológica - Edição Especial 2014**, p. 43–52, 2015.
- 9 SILVA, L. N. et al. Biokerosene and green diesel from macauba oils via catalytic deoxygenation over Pd/C. **Fuel**, v. 164, p. 329–338, 2016.
- 10 LLAMAS, A. et al. Biokerosene from babassu and camelina oils: production and properties of their blends with fossil kerosene. **Energy and Fuels**, v. 26, p. 5968–5976, 2012.
- 11 VELÁZQUEZ, R. S. G.; KUBOTANI, R. T.; VELÁZQUEZ, S. M. S. G. Novos combustíveis para a aviação: um estudo de caso. **Revista Mackenzie de Engenharia e Computação**, v. 12, p. 77–93, 2012.

12 CGEE. **Biocombustíveis aeronáuticos: progressos e desafios**. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos – Brasília: 2010 (Série de Documentos Técnicos). Disponível em: <[https://www.cgee.org.br/documents/10182/734063/biocombustiveis\\_aeronauticos\\_24012011\\_9559.pdf](https://www.cgee.org.br/documents/10182/734063/biocombustiveis_aeronauticos_24012011_9559.pdf)>. Acesso em: 14 dez. 2017.

13 OLIVEIRA, M. Voo verde. **Pesquisa Fapesp**, v. 209, p. 56–60, 2013.

14 RANUCCI, C. R. **Transesterificação seguida de destilação para a obtenção de bioquerosene de pinhão manso (*Jatropha curcas* L.), babaçu (*Orbignya phalerata*) e palmiste (*Elaeis guineenses*)**. 2015. 89 f. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) - Centro de Engenharia e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2015.

15 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D7566**: standard specification for aviation turbine fuel containing synthesized hydrocarbons. West Conshohocken, 2015. 32 p.

16 AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS. Resolução ANP nº 63, de 5 dez. 2014. Estabelece as especificações dos Querosenes de Aviação Alternativos e do Querosene de Aviação B-X (QAV B-X) contidas no Regulamento Técnico, parte integrante desta Resolução, bem como as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam esses produtos em todo o território nacional. **Diário Oficial da União**, 8 dez. 2014. Brasília, 2014. Disponível em: <<http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=anp:10.1048/enu>>. Acesso em 11 mai. 2016.

17 FRANCO, M. **Pinhão manso: aposta para combustível de aviação**. Avião Sustentável, 2013 (Artigo). Disponível em: <<http://aviacaosustentavel.blogspot.com.br/2013/03/o-desafio-do-desenvolvimento-sustentavel.html>>. Acesso em: 23 mai. 2017.

18 UNICA. **Bioquerosene de cana se torna uma realidade e deve ajudar a aviação com suas metas de redução de CO<sub>2</sub>**. ÚNICA, 2014 (Notícias). Disponível em: <<http://www.unica.com.br/noticia/1108734492039273619/bioquerosene-de-cana-se-torna-uma-realidade-e-deve-ajudar-a-aviacao-com-suas-metas-de-reducao-de-co2/>>. Acesso em: 31 mai. 2017.

19 ASSESSORIA DE COMUNICAÇÃO SOCIAL UBRABIO. **Ubrabio lança a Plataforma Brasileira do Bioquerosene na Rio+20**. UBRABIO, 2012 (Notícias). Disponível em: <[http://www.ubrablo.com.br/1891/noticias/ubrabiolancaaplataforma-brasileiradobioquerosenenario20\\_166714/](http://www.ubrablo.com.br/1891/noticias/ubrabiolancaaplataforma-brasileiradobioquerosenenario20_166714/)>. Acesso em: 31 mai. 2017.

20 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D7974**: standard test method for determination of farnesane, saturated hydrocarbons, and hexahydrofarnesol content of synthesized iso-paraffins (SIP) fuel for blending with jet fuel by gas chromatography. West Conshohocken, 2015. 10 p.

21 RODRIGUES SOLANA, R. et al. Characterization of fennel extracts and quantification of estragole: Optimization and comparison of accelerated solvent extraction and Soxhlet techniques. **Industrial Crops and Products**, v. 52, p. 528–536, 2014.

- 22 YANG, Z. Y. et al. Changes in the physicochemical characteristics, free and bound aroma compounds in the raspberry juice during storage. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 39, p. 2834–2843, 2015.
- 23 PENG, F. et al. Comparison of different extraction methods: steam distillation, simultaneous distillation and extraction and headspace co-distillation, used for the analysis of the volatile components in aged flue-cured tobacco leaves. **Journal of Chromatography A**, v. 1040, p. 1–17, 2004.
- 24 LANÇAS, F. M. **Cromatografia em fase gasosa**. 1.ed. São Carlos: Acta Eventos, 1993. 240 p.
- 25 COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de Cromatografia**. 1.ed. Campinas: Editora Unicamp, 2006. 453 p.
- 26 LOWINSOHN, D.; BERTOTTI, M. Sensores eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos. **Química Nova**, v. 29, p. 1318–1325, 2006.
- 27 MOSES, P. R.; WIER, L.; MURRAY, R. W. Chemically modified tin oxide electrode. **Analytical Chemistry**, v. 47, p. 1882–1886, 1975.
- 28 SOUZA, M. F. B. Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: uma breve abordagem. **Química Nova**, v. 20, p. 191–195, 1997.
- 29 LANE, R. F.; HUBBARD, A. T. Electrochemistry of chemisorbed molecules. I. Reactants connected to electrodes through olefinic substituents. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 77, p. 1401–1410, 1973.
- 30 WATKINS, B. F. et al. A Chiral Electrode. **Journal of the American Chemical Society**, v. 97, p. 3549–3550, 1975.
- 31 MALITESTA, C.; MAZZOTTA, E. MIP sensors – the electrochemical approach. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 402, p. 1827–1846, 2012.
- 32 HILT, J. Z.; BYRNE, M. E. Configurational biomimesis in drug delivery: molecular imprinting of biologically significant molecules. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 56, p. 1599–1620, 2004.
- 33 SHARMA, P. S.; PIETRZYK-LE, A. Electrochemically synthesized polymers in molecular imprinting for chemical sensing. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 402, p. 3177–3204, 2012.
- 34 PAN, Y. et al. A novel electrochemical 4-nonyl-phenol sensor based on molecularly imprinted poly (o-phenylenediamine-co-o-toluidine)-nitrogen-doped graphene nanoribbons-ionic liquid composite film. **Electrochimica Acta**, v. 115, p. 423–428, 2015.
- 35 BELUOMINI, M. A. et al. D-mannitol sensor based on molecularly imprinted polymer on electrode modified with reduced graphene oxide decorated with gold nanoparticles. **Talanta**, v. 165, p. 231–239, 2017.

36 PENG, Y.; CHEN, Q. Selective determination of Bisphenol A based on molecularly imprinted poly(ortho-phenylenediamine)/multi-walled carbon nanotubes composite film. **Current Analytical Chemistry**, v. 12, p. 431–438, 2016.

37 ZHAI, W. et al. Preparation and characterization of a poly-*o*-phenylenediamine film. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 91, p. 1077–1084, 2013.

38 LI, H. et al. An amperometric sensor for the determination of benzophenone in food packaging materials based on the electropolymerized molecularly imprinted poly-*o*-phenylenediamine film. **Talanta**, v. 99, p. 811–815, 2012.

39 BILAL, S.; HOLZE, R. Electrochemical copolymerization of *o*-toluidine and *o*-phenylenediamine. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 592, p. 1–13, 2006.

40 VANOSSE, D. et al. Electropolymerization of ortho-phenylenediamine. Structural characterisation of the resulting polymer film and its interfacial capacitive behaviour. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 710, p. 22–28, 2013.

41 HAN, S. et al. A kanamycin sensor based on an electrosynthesized molecularly imprinted poly-*o*-phenylenediamine film on a single-walled carbon nanohorn modified glassy carbon electrode. **Analyst**, v. 142, p. 218–223, 2017.

42 DU, D. et al. Recognition of dimethoate carried by bi-layer electrodeposition of silver nanoparticles and imprinted poly-*o*-phenylenediamine. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 6589–6595, 2008.

43 KOR, K.; ZAREI, K. Development and characterization of an electrochemical sensor for furosemide detection based on electropolymerized molecularly imprinted polymer. **Talanta**, v. 146, p. 181–187, 2016.

44 DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: Editora EDIPUCRS, 2007. 60 p.

45 FARIA, D. L. A. **Entenda o que é espectroscopia Raman**. Química Viva - CRQ-IV, 2011 (Artigo). Disponível em: <[http://crq4.org.br/sms/files/file/Espectroscopia\\_Raman\\_4.pdf](http://crq4.org.br/sms/files/file/Espectroscopia_Raman_4.pdf)>. Acesso em 14 dez. 2017.

46 SANTOS, F. C. U. et al. Electrochemical determination of total reducing sugars from bioethanol production using glassy carbon electrode modified with graphene oxide containing copper nanoparticles. **Fuel**, v. 163, p. 112–121, 2016.

47 WANG, Y. et al. An Electrochemical sensor for determination of Tryptophan in the presence of DA based on poly (L-Methionine)/Graphene modified electrode. **RSC Advances**, v. 6, p. 10662–10669, 2016.

48 WANG, L. et al. Morphology-controlled synthesis of Ag nanoparticle decorated poly(*o*-phenylenediamine) using microfluidics and its application for hydrogen peroxide detection. **Chemical Engineering Journal**, v. 268, p. 102–108, 2015.

- 49 YU, R. J. et al. Real-time sensing of *o*-phenylenediamine oxidation on gold nanoparticles. **Sensors (Switzerland)**, v. 17, p. 1–7, 2017.
- 50 FERREIRA, A. A. P.; YAMANAKA, H. Microscopia de força atômica aplicada em imunoenaios. **Química Nova**, v. 29, p. 137–142, 2006.
- 51 LOGRADO, D. L. **Microscopia de força atômica associada à espectrometria de massa na caracterização de sistemas protéicos**. 2009. 99 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2009.
- 52 TING, Y. et al. Electrochemical sensor based on a poly (para-aminobenzoic acid) film modified glassy carbon electrode for the determination of melamine in milk. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 4595–4602, 2011.
- 53 DEIMINIAT, B.; ROUNAGHI, G. H.; ARBAB-ZAVAR, M. H. Development of a new electrochemical imprinted sensor based on poly-pyrrole, sol–gel and multiwall carbon nanotubes for determination of tramadol. **Sensors & Actuators: B. Chemical**, v. 238, p. 651–659, 2017.
- 54 CHEN, L.; TANNER, E. E. L.; COMPTON, R. G. Adsorption on graphene: flat to edge to end transitions of phenyl hydroquinone. **Physical Chemistry Chemistry Physical**, v. 19, p. 17521–17525, 2017.
- 55 BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. 2nd. ed. New York: John Wiley & Sons, 2001. 856 p.
- 56 MOREIRA, F. T. C. et al. Protein-responsive polymers for point-of-care detection of cardiac biomarker. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 196, p. 123–132, 2014.
- 57 PEDROSO, M. M. et al. Electrochemical sensor for dodecyl gallate determination based on electropolymerized molecularly imprinted polymer. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 253, p. 180–186, 2017.
- 58 CASSIANO, N. M. et al. Validação em métodos cromatográficos para análises de pequenas moléculas em matrizes biológicas. **Química Nova**, v. 32, p. 1021–1030, 2009.
- 59 RIBANI, M. et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, p. 771–780, 2004.
- 60 BRITO, N. M. et al. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 13, p. 129–146, 2003.
- 61 ZITTEL, H. E.; MILLER, F. J. A glassy-carbon electrode for voltammetry. **Analytical Chemistry**, v. 37, p. 200–203, 1965.
- 62 ATKINS, P. W.; PAULA, J. **Físico-Química**. 8.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 427 p.