

PRISCILA MARQUES DA SILVA

DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA A  
DETERMINAÇÃO DE ÁLCOOIS SUPERIORES EM ÁLCOOL  
COMBUSTÍVEL, UTILIZANDO A TÉCNICA DE  
CROMATOGRAFIA LIQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA COM  
DETECÇÃO ELETROQUÍMICA

Dissertação apresentada ao Instituto de  
Química de Araraquara - Universidade  
Estadual Paulista, como parte dos  
requisitos necessários para obtenção do  
título de Mestre, em Química.

Orientador: Prof. Dr. Nelson Ramos Stradiotto  
Co-orientador: Marcus Henrique C. de la Cruz

ARARAQUARA - SP  
2009

FICHA CATALOGRÁFICA

S586d	<p>Silva, Priscila Marques da</p> <p>Desenvolvimento de metodologia para a determinação de álcoois superiores em álcool combustível, utilizando a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência com detecção eletroquímica / Priscila Marques da Silva. – Araraquara : [s.n], 2009</p> <p>68 f. : il.</p> <p>Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química</p> <p>Orientador: Nelson Ramos Stradiotto</p> <p>Co-orientador: Marcus Henrique Campino de la Cruz</p> <p>1. Química analítica. 2. Cromatografia. 3. Voltametria.</p> <p>I. Título.</p>
-------	---


Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara  
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

PRISCILA MARQUES DA SILVA

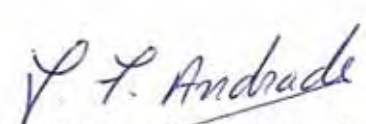
Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 08 de abril de 2009.

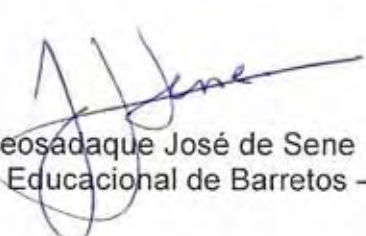
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Nelson Ramos Stradiotto (Orientador)  
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. José Fernando de Andrade  
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras – USP, Ribeirão Preto



Prof. Dr. Jeosadaque José de Sene  
Fundação Educacional de Barretos – FEB, Barretos

**Dedicatória**

**Aos meus pais, José Carlos e Rosangela,**

pelo apoio incondicional e pela confiança  
que depositaram em mim.

**A minha irmã, Liziane,**

por ser mais que somente uma irmã,  
ser uma grande amiga e em muitos momentos  
meu único raio de luz.

**Ao meu namorado, Francisco,**

pelo amor, carinho, companheirismo, incentivo e  
pelas palavras de conforto nos momentos difíceis.

**AMO VOCÊS!**

---

---

## Agradecimentos

Primeiramente a Deus por iluminar o meu caminho e me permitir chegar onde estou, confiando que Ele sempre me mantenha no caminho certo, rumo não só ao sucesso profissional, mas sim a uma vida plena e feliz.

Aos meus pais, José Carlos e Rosângela, por sempre me ajudarem a transpor qualquer tipo de empecilho que houvesse em meu caminho, e me ensinarem que não é nas vitórias que aprendemos as lições mais importantes da vida e sim nas derrotas. Obrigada por Tudo.

À Julia, por estar presente em todos os momentos da minha vida, tanto nos bons quanto nos ruins, você é especial. Obrigada por me Amar como uma filha!

À minha irmã, Liziane, por sempre ter algo positivo para me dizer, por sua alegria e simplesmente por sempre estar no quarto ao lado quando eu preciso.

Ao meu namorado, Francisco, que se mostrou ser o melhor companheiro que eu poderia ter sonhado; obrigado pelas longas horas de conversa, pelo carinho, pelo apoio, em resumo, obrigado por ter confundido nossa amizade... Te amo!

Aos meus amigos Michelle, Thiago, Fabíola e Adriano, obrigada por gostarem desta menina que às vezes ri sem parar e chora sem motivo, mas saibam de uma coisa, ela adora vocês do fundo da alma.

Aos meus colegas de laboratório Paula e Magno, a vocês dois meus amigos eu tenho muito que agradecer, sem vocês com certeza eu não teria escrito esta dissertação.

Ao prof. Dr. Nelson Ramos Stradiotto, meu orientador, agradeço pela atenção, zelo e ensinamentos, obrigada por tudo.

À Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Maria Valnice Boldrin Zanoni, Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Hideko Yamanaka e Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Maria Del Pilar Taboada Sotomayor, por contribuírem direta e indiretamente na realização deste trabalho.

A todos do Departamento de Eletroanalítica e NDCOM, obrigada pela amizade.

Ao pessoal do INMETRO, pelo auxílio na pesquisa.

Aos funcionários do Instituto de Química, pelos serviços prestados.

À CAPES, pela bolsa concedida.

**RESUMO**

A presença de alcoóis superiores em etanol combustível, tais como, n-propanol, isobutanol e isoamílico dentre os contaminantes orgânicos encontrados constituem um grande problema do ponto de vista ambiental, além de serem irritantes aos olhos e ao trato respiratório. Por esta razão, os comportamentos eletroquímicos destes alcoóis foram estudados por voltametria cíclica, em eletrodos de platina e ouro, visando estabelecer um método de detecção destes alcoóis em álcool combustível. Os picos voltamétricos controlados por difusão foram obtidos em eletrodo de platina em ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$ )  $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  para etanol (0,48 V e 0,28 V), n-propanol (0,49 V e 0,27 V), isobutanol (0,86 V e 0,26 V) e isoamílico (0,89 V e 0,25 V) vs. eletrodo de referência  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{sat}}$ . O método voltamétrico proposto apresentou uma boa resposta linear a partir  $7,0$  até  $56,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e um limite de detecção de ( $1,7$  e  $3,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) para o etanol, ( $8,0$  e  $7,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) para o n-propanol, ( $4,4$  e  $7,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) para o isobutanol e ( $2,2$  e  $4,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) para o isoamílico. O estudo voltamétrico também foi realizado em eletrodo de ouro, como eletrólito suporte foi utilizado hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ )  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  com 5 % (v/v) de acetonitrila (ACN). Os picos voltamétricos da oxidação para o etanol (0,037 V e -0,087 V), n-propanol (0,038 V e -0,085 V), isobutanol (0,034 V e -0,087 V) e isoamílico (0,047 V e -0,074 V) vs. eletrodo de referência  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{sat}}$ . O método voltamétrico proposto apresentou uma boa resposta linear a partir  $2,5$  até  $10,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  e um limite de detecção de ( $7,0$  e  $4,6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) para o etanol, ( $9,1$  e  $8,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) para o n-propanol, ( $9,9$  e  $6,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) para o isobutanol e ( $9,4$  e  $8,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) para o isoamilico.

**Palavras-chaves:** Voltametria Cíclica; n-propanol; isobutanol; isoamilico; Álcool Combustível.

**ABSTRACT**

The presence of higher alcohols in ethanol fuel, such as propyl alcohol, isobutyl alcohol and isoamyl alcohol found among the organic contaminants are a serious problem for the environment, beside that they are known as irritants to eyes and respiratory tract. For this reason, the electrochemical behaviors of these alcohols were studied by cyclic voltammetry at platinum and gold electrodes looking for a determination method for these higher alcohols in ethanol fuel. The voltammetric peaks were controlled by diffusion of the platinum electrode in perchloric acid ( $\text{HClO}_4$ )  $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  for ethyl alcohol (0.48 V and 0.28 V), propyl alcohol (0.49 V and 0.27 V), isobutyl alcohol (0.86 V and 0.26 V) and isoamyl alcohol (0.89 V and 0.25 V) vs. reference electrode  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{sat}}$ . The proposed voltammetric method showed good linear response from 7.0 to  $56.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  and a limit of detection of ( $1.7$  and  $3.1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) for ethyl alcohol, ( $8.0$  and  $7.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) for propyl alcohol, ( $4.4$  and  $7.8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) for isobutyl alcohol and ( $2.2$  and  $4.4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) for the isoamyl alcohol. The voltammetric study also was performed in the gold electrode and the supporting electrolyte used was sodium hydroxide ( $\text{NaOH}$ )  $0.15 \text{ mol L}^{-1}$  with 5 % (v/v) acetonitrile (ACN). The voltammetric peaks for the oxidation of ethyl alcohol (0.037 V and -0.087 V), propyl alcohol (0.038 V and -0.085 V), isobutyl alcohol (0.034 V and -0.087 V) and isoamyl alcohol (0.047 V and -0.074 V) vs. reference electrode  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{sat}}$ . The proposed voltammetric method showed good linear response from 2.5 to  $10.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  and a limit of detection of ( $7.0$  and  $4.6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) for ethyl alcohol, ( $9.1$  and  $8.2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) for propyl alcohol, ( $9.9$  and  $6.2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) for isobutyl alcohol and ( $9.4$  and  $8.8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) for the isoamyl alcohol.

**Keywords:** Cyclic Voltammetry; Propyl Alcohol; Isobutyl Alcohol; Isoamyl Alcohol; Ethanol Fuel.

**ÍNDICE DE FIGURAS**

<b>Figura 1.</b> Células eletroquímicas utilizadas em CLAE com detecção eletroquímica A) fluxo, B) “thin-layer” e C) “wall-jet”.....	21
<b>Figura 2.</b> Voltamograma cíclico do eletrodo de platina em solução de $\text{HClO}_4$ $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . .....	28
<b>Figura 3.</b> Voltamogramas cíclicos das oxidações eletroquímicas de $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ dos álcoois sobre eletrodo de platina.....	30
<b>Figura 4.</b> Mecanismo da oxidação dos álcoois em eletrodo de platina em meio ácido.....	32
<b>Figura 5.</b> Voltamogramas cíclicos das oxidações eletroquímicas de $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ dos álcoois em diversas concentrações de $\text{HClO}_4$ , sobre eletrodo de platina.....	33
<b>Figura 6.</b> Voltamogramas cíclicos das oxidações eletroquímicas de $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ dos álcoois em $\text{HClO}_4$ $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , sobre eletrodo de platina em diferentes velocidades de varredura.....	35
<b>Figura 7.</b> Efeito da variação da corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura de uma solução de $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ dos álcoois estudados, em $\text{HClO}_4$ $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . .....	38
<b>Figura 8.</b> Efeito da variação da concentração dos álcoois no comportamento corrente-potencial, em $\text{HClO}_4$ $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ a uma velocidade de varredura de $50 \text{ mV s}^{-1}$ .....	40
<b>Figura 9.</b> Curvas analíticas da oxidação do etanol em $\text{HClO}_4$ $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .....	41
<b>Figura 10.</b> Curvas analíticas da oxidação do n-propanol em $\text{HClO}_4$ $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .....	42
<b>Figura 11.</b> Curvas analíticas da oxidação do isobutanol em $\text{HClO}_4$ $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .....	43
<b>Figura 12.</b> Curvas analíticas da oxidação do isoamílico em $\text{HClO}_4$ $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . .....	43
<b>Figura 13.</b> Voltamograma cíclico em eletrodo de ouro em solução de $\text{NaOH}$ $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ .....	44
<b>Figura 14.</b> Voltamogramas cíclicos das oxidações eletroquímicas de $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ dos álcoois em $\text{NaOH}$ $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ com 5% de Acetonitrila sobre eletrodo.....	45
<b>Figura 15.</b> Mecanismo da oxidação dos álcoois sobre eletrodo de ouro em meio básico.....	47
<b>Figura 16.</b> Efeito da variação da concentração do eletrólito suporte em $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ dos álcoois estudados no comportamento corrente-potencial, em eletrodo de ouro.....	48
<b>Figura 17.</b> Efeito da variação da concentração de acetonitrila em $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{NaOH}$ para $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ dos álcoois estudados no comportamento corrente-potencial em eletrodo de ouro. ....	50



- Figura 18.** Voltamogramas cíclicos das oxidações de  $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  dos álcoois em NaOH  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  com 5% de Acetonitrila sobre eletrodo de ouro em diferentes velocidades de varredura..... 52
- Figura 19.** Efeito da variação da corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura de uma solução de  $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  dos alcoóis estudados em NaOH  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  com 5% de Acetonitrila..... 54
- Figura 20.** Efeito da variação da concentração dos álcoois no comportamento corrente-potencial em NaOH  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  com 5% de Acetonitrila..... 56
- Figura 21.** Curvas analíticas da oxidação do etanol em NaOH  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  com 5% de Acetonitrila..... 57
- Figura 22.** Curvas analíticas da oxidação do n-propanol em NaOH  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  com 5% de Acetonitrila..... 58
- Figura 23.** Curvas analíticas da oxidação do isobutanol em NaOH  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  com 5% de Acetonitrila..... 59
- Figura 24.** Curvas analíticas da oxidação do isoamílico em NaOH  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  com 5% de Acetonitrila..... 59
- Figura 25.** Cromatograma referente a fase móvel com concentração de  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{HClO}_4$ , obtido utilizando-se uma coluna PRP-X300 (250 x 4,1 mm d. i.;  $7 \mu\text{m}$ ) e fluxo de  $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ ; com detecção amperométrica pulsada em eletrodo de platina em  $E_{\text{det}} = +0,3 \text{ V}$ ,  $t_{\text{det}} = 280 \text{ ms}$ ,  $t_{\text{int}} = 20 \text{ ms}$ ,  $E_{\text{oxd}} = +1,4 \text{ V}$ ,  $t_{\text{oxd}} = 120 \text{ ms}$ ,  $E_{\text{red}} = -0,4 \text{ V}$ ,  $t_{\text{red}} = 420 \text{ ms}$  ..... 61
- Figura 26.** Cromatograma referente a  $17,14 \text{ mol L}^{-1}$  de etanol obtido pela injeção de  $20 \mu\text{L}$ , utilizando-se uma coluna PRP-X300 (250 x 4,1 mm d. i.;  $7 \mu\text{m}$ ), fase móvel com  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{HClO}_4$  e fluxo de  $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ ; em eletrodo de platina com  $E_{\text{det}} = +0,3 \text{ V}$ ,  $t_{\text{det}} = 280 \text{ ms}$ ,  $t_{\text{int}} = 20 \text{ ms}$ ,  $E_{\text{oxd}} = +1,4 \text{ V}$ ,  $t_{\text{oxd}} = 120 \text{ ms}$ ,  $E_{\text{red}} = -0,4 \text{ V}$ ,  $t_{\text{red}} = 420 \text{ ms}$  ..... 62
- Figura 27.** Cromatograma referente a  $13,19 \text{ mol L}^{-1}$  de n-propanol obtido pela injeção de  $20 \mu\text{L}$ , utilizando-se uma coluna PRP-X300 (250 x 4,1 mm d. i.;  $7 \mu\text{m}$ ), fase móvel com  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{HClO}_4$  e fluxo de  $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ ; em eletrodo de platina com  $E_{\text{det}} = +0,3 \text{ V}$ ,  $t_{\text{det}} = 280 \text{ ms}$ ,  $t_{\text{int}} = 20 \text{ ms}$ ,  $E_{\text{oxd}} = +1,4 \text{ V}$ ,  $t_{\text{oxd}} = 120 \text{ ms}$ ,  $E_{\text{red}} = -0,4 \text{ V}$ ,  $t_{\text{red}} = 420 \text{ ms}$  ..... 62
- Figura 28.** Cromatograma referente a  $10,8 \text{ mol L}^{-1}$  de isobutanol obtido pela injeção de  $20 \mu\text{L}$ , utilizando-se uma coluna PRP-X300 (250 x 4,1 mm d. i.;  $7 \mu\text{m}$ ), fase móvel com  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{HClO}_4$  e fluxo de  $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ ; em eletrodo de platina com  $E_{\text{det}} = +0,3 \text{ V}$ ,  $t_{\text{det}} = 280 \text{ ms}$ ,  $t_{\text{int}} = 20 \text{ ms}$ ,  $E_{\text{oxd}} = +1,4 \text{ V}$ ,  $t_{\text{oxd}} = 120 \text{ ms}$ ,  $E_{\text{red}} = -0,4 \text{ V}$ ,  $t_{\text{red}} = 420 \text{ ms}$  ..... 63
- Figura 29.** Cromatograma referente a  $9,0 \text{ mol L}^{-1}$  de isoamilico obtido pela injeção de  $20 \mu\text{L}$ , utilizando-se uma coluna PRP-X300 (250 x 4,1 mm d. i.;  $7 \mu\text{m}$ ), fase móvel com  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{HClO}_4$  e fluxo de  $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ ; em eletrodo de platina com  $E_{\text{det}} = +0,3 \text{ V}$ ,  $t_{\text{det}} = 280 \text{ ms}$ ,  $t_{\text{int}} = 20 \text{ ms}$ ,  $E_{\text{oxd}} = +1,4 \text{ V}$ ,  $t_{\text{oxd}} = 120 \text{ ms}$ ,  $E_{\text{red}} = -0,4 \text{ V}$ ,  $t_{\text{red}} = 420 \text{ ms}$  ..... 63

**ÍNDICE DE TABELAS**

<b>Tabela 1.</b> Países produtores de Etanol .....	14
<b>Tabela 2.</b> Produção de Etanol no Brasil.....	15
<b>Tabela 3.</b> Exportações Brasileiras de Álcool Combustível por País .....	15
<b>Tabela 4.</b> Especificações do AEAC e do AEHC proveniente da portaria nº36 da ANP 18	
<b>Tabela 5.</b> Vantagens e Limitações da CLAE.....	19
<b>Tabela 6.</b> Propriedades de Alguns Detectores usados em CLAE .....	20
<b>Tabela 7.</b> Valores de Potencial e Corrente de pico para os álcoois estudados em $\text{HClO}_4$ $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ( $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ) .....	32
<b>Tabela 9.</b> Influência da velocidade de varredura de potencial nos parâmetros voltamétricos da oxidação do etanol em $\text{HClO}_4$ $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .....	36
<b>Tabela 10.</b> Influência da velocidade de varredura de potencial nos parâmetros voltamétricos da oxidação do n-propanol em $\text{HClO}_4$ $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .....	36
<b>Tabela 11.</b> Influência da velocidade de varredura de potencial nos parâmetros voltamétricos da oxidação do isobutanol em $\text{HClO}_4$ $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .....	36
<b>Tabela 12.</b> Influência da velocidade de varredura de potencial nos parâmetros voltamétricos da oxidação do isoamilico em $\text{HClO}_4$ $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .....	36
<b>Tabela 13.</b> Equações de retas e coeficientes de correlação para o primeiro e para o terceiro pico anódico.....	39
<b>Tabela 14.</b> Valores de Potencial e Corrente de pico para os álcoois estudados.....	47
<b>Tabela 15.</b> Valores de Potencial e Corrente de pico para os álcoois estudados em diferentes concentrações de NaOH ( $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ).....	49
<b>Tabela 16.</b> Influência da velocidade de varredura de potencial nos parâmetros voltamétricos da oxidação do etanol em NaOH $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ com 5% de Acetonitrila. 52	
<b>Tabela 17.</b> Influência da velocidade de varredura de potencial nos parâmetros voltamétricos da oxidação do n-propanol em NaOH $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ com 5% de Acetonitrila.....	53
<b>Tabela 18.</b> Influência da velocidade de varredura de potencial nos parâmetros voltamétricos da oxidação do isobutanol em NaOH $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ com 5% de Acetonitrila.....	53
<b>Tabela 19.</b> Influência da velocidade de varredura de potencial nos parâmetros voltamétricos da oxidação do isoamilico em NaOH $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ com 5% de Acetonitrila.....	53
<b>Tabela 20.</b> Equações de retas e coeficientes de correlação para o primeiro e para o terceiro pico anódico.....	55

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

AEAC	Álcool Etílico Anidro Combustível
AEHC	Álcool Etílico Hidratado Combustível
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
EUA	Estados Unidos da América
Proálcool	Programa Nacional do Álcool
PAD	Pulsed Amperometric Detection

**SUMÁRIO**

<b>1 - INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
1.1 - ESPECIFICAÇÕES DO ÁLCOOL ETÍLICO COMBUSTÍVEL .....	16
1.2 - CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE) .....	19
1.2.1 - CLAE acoplada ao Detector Eletroquímico .....	21
1.3 – ÁLCOOIS SUPERIORES .....	22
<b>2 – OBJETIVO .....</b>	<b>25</b>
<b>3 - PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>26</b>
3.1 – REAGENTES.....	26
3.2 - ESTUDO VOLTAMÉTRICO DOS ÁLCOOIS SUPERIORES .....	26
3.2.1 - Limpeza e ativação de eletrodos .....	26
3.2.2 - Soluções.....	27
3.3 – ESTUDO CROMATOGRÁFICO DOS ÁLCOOIS SUPERIORES .....	27
<b>4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>28</b>
4.1 - COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO ELETRODO DE PLATINA .....	28
4.1.1 - COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DOS ÁLCOOIS .....	30
4.1.2 – Influencia da Concentração do Eletrólito Suporte.....	32
4.1.3 - Influência da Velocidade de Varredura .....	34
4.1.4 - Influência da Concentração dos Álcoois .....	40
4.1.4.1 – Etanol.....	41
4.1.4.2 - N-propanol .....	41
4.1.4.3 – Isobutanol .....	42
4.1.4.4 – Isoamílico .....	43
4.1.5 - Conclusões Parciais.....	44
4.2 - COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO ELETRODO DE OURO.....	44
4.2.1- Comportamento Eletroquímico dos Alcoóis .....	45
4.2.2 – Influência da Concentração do Eletrólito Suporte.....	48
4.2.3 - Estudo da influência da velocidade de varredura .....	51
4.2.4 - Estudo da influência da concentração.....	56
4.2.4.1 – Etanol.....	57
4.2.4.2 – n-Propanol .....	57
4.2.4.3 –Isobutanol .....	58
4.2.4.4 –Isoamílico .....	59
4.2.5 - Conclusões Parciais.....	60
4.3 – ESTUDO CROMATOGRÁFICO .....	60
<b>5 - CONCLUSÕES .....</b>	<b>65</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>66</b>

## 1 - Introdução

Conhecido desde a antiguidade como componente da cerveja dos egípcios ou do vinho dos povos da Mesopotâmia e da Grécia, o álcool etílico (etanol) ocupou lugar de destaque em culturas variadas. Resultante da fermentação do arroz, na China, e do milho, no Peru, os procedimentos para sua fabricação eram guardados a sete chaves, para preservar a produção de bebidas e de remédios, e resguardar os segredos da conservação de plantas medicinais.

O etanol ampliou suas utilidades tradicionais e saiu dos laboratórios para as ruas no final século XIX, com o advento dos automóveis, especialmente dos equipados com o motor de combustão interna. O famoso modelo T, da Ford, era provido de carburador ajustável e de outros equipamentos que permitiam o uso de etanol. No início do século XX, o combustível começou a ser utilizado na iluminação pública e na indústria química<sup>(1)</sup>.

Pioneiro na utilização em larga escala do etanol, o Brasil é reconhecido por suas respostas às crises de escassez ou de preços do petróleo. Em 1975, visando autonomia energética, o Brasil desenvolveu o Programa Nacional do Álcool (Proálcool). A solução operacional foi criar procedimentos, incentivos e facilidades que permitissem, num primeiro momento, misturar etanol à gasolina consumida no País, e posteriormente, contar quase exclusivamente com esse combustível para abastecer a frota de veículos leves nacionais.

Em 1979, surgiu o carro a álcool brasileiro e com ele as raízes de um parque produtor com capacidade anual instalada de 18 bilhões de litros de etanol combustível, equivalentes a 100 milhões de barris de gasolina por ano. O desenvolvimento de tecnologia específica conquistou os brasileiros e a frota nacional chegou a ser formada por 85% de veículos leves movidos a etanol, no final dos anos 1980<sup>(2)</sup>.

A queda dos preços do petróleo e as dificuldades econômicas enfrentadas pelo País, no quarto final do século passado, promoveram mudanças significativas na política governamental, que desestimularam o consumo, a produção de etanol hidratado e de veículos movidos por esse combustível. Mas o crescimento do mercado de derivados de petróleo impulsionou a fabricação e o emprego do etanol anidro, na forma de aditivo, em 25% da gasolina consumida no Brasil. Prática testada, comprovada e até hoje incorporada à matriz brasileira de combustíveis.

Recentemente, com o lançamento dos veículos “flex fuels”, foi resgatado a afeição dos brasileiros pelo etanol, um combustível que polui menos, melhora o desempenho e aumenta a vida útil dos automóveis. Além disso, com o “flex fuel” o consumidor decide, segundo suas conveniências, conforme as ofertas do mercado ou sua própria logística de abastecimento.

A partir do terço final do século passado, o Planeta começou a ser alertado de forma incisiva sobre os riscos de uma economia mundial fundada na utilização de energia fóssil e finita, cujas reservas já tinham destino decadente previsto. Não tem sido por acaso que nos diversos fóruns mundiais sucessores da Conferência da Terra do Rio de Janeiro – Rio 92, a recomendação básica é diminuir o uso do combustível fóssil e substituí-lo por fontes renováveis de energia<sup>(2)</sup>.

O álcool etílico (etanol) é um produto renovável e limpo, extraído da biomassa da cana-de-açúcar no Brasil e de outras matérias primas em outros países como mostrado na **Tabela 1**, com reconhecido potencial para seqüestrar carbono da atmosfera, o que lhe confere grande importância no combate global ao efeito estufa.

No Brasil, o uso intenso do álcool restringe a emissão de poluentes da crescente frota de veículos, principalmente de monóxido de carbono, óxidos de enxofre e compostos orgânicos tóxicos.

**Tabela 1.** Países produtores de Etanol

<b>MATÉRIAS-PRIMAS</b>	<b>PAÍSES</b>
Cana de Açúcar	Brasil, Índia, Peru, Austrália, Argentina e América Central
Milho	EUA e Canadá
Beterraba	Espanha, Alemanha e França
Mandioca	Tailândia
Trigo	China
Sorgo	China, Índia e Países Africanos
Restos Florestais	Suécia

Nessa área se concentra uma perspectiva histórica para a utilização do etanol combustível. A exemplo do que ocorreu no Brasil, o indicador do caminho é a mistura à gasolina, que já promove uma redução significativa dos índices de poluição causados por automóveis. Os Estados Unidos, por exemplo, produzem hoje 24,597 bilhões de litros de etanol carburante sendo o maior produtor (dados de 2007) e adicionam 10% do mesmo a gasolina<sup>(3)</sup>.

O uso do álcool combustível impulsiona a segurança energética, gera empregos, evita a poluição local e contribui para a redução do efeito estufa. Cada tonelada de cana-de-açúcar cultivada para a fabricação de álcool hidratado (contém 4% de água) e álcool anidro combustível economiza, respectivamente, a emissão de 0,17 e 0,25 tonelada de CO<sub>2</sub>, (dióxido de carbono, um dos gases responsáveis pelo efeito estufa), já contabilizadas as emissões desse e de outros gases resultantes do processo industrial de transformação e da queima do álcool etílico na propulsão de motores dos veículos<sup>(2)</sup>.

Na **Tabela 2**, mostra-se o crescimento da produção de etanol com o passar dos anos demonstrando também o crescimento do consumo do mesmo e na **Tabela 3** os dez maiores importadores de etanol Brasileiro.

**Tabela 2.** Produção de Etanol no Brasil<sup>(2)</sup>

Região/Safra	90/91 (m <sup>3</sup> )	94/95 (m <sup>3</sup> )	98/99 (m <sup>3</sup> )	02/03 (m <sup>3</sup> )	06/07 (m <sup>3</sup> )	07/08 (m <sup>3</sup> )
<b>CENTRO-SUL</b>	9.707,850	11.132,760	12.216,817	11.152,084	16.006,345	20.345,559
<b>NORTE-NORDESTE</b>	1.807,301	1.549,613	1.631,216	1.471,141	1.712,864	2.133,390
<b>BRASIL</b>	11.515,151	12.682,373	13.848,033	12.623,225	17.719,209	22.478,949

**Tabela 3.** Exportações Brasileiras de Álcool Combustível por País <sup>(2)</sup>

PAÍS	VOLUME (mil m <sup>3</sup> )	
	2006	2007
<b>TOTAL EXPORTADO</b>	<b>3.416,6</b>	<b>3.530,1</b>
1 – Estados Unidos	1.749,2	849,7
2 - Países Baixos	344,5	800,9
3 – Japão	227,7	367,2
4 – Jamaica	133,0	312,1
5 - El Salvador	182,7	226,8
6 - Costa Rica	92,2	172,2
7 – Trinidad e Tobago	72,3	160,5
8 – Suécia	201,3	128,5
9 – Nigéria	43,1	124,2
10 - Coreia do Sul	93,4	67,4

A mistura do etanol anidro à gasolina, hoje utilizado na proporção de 25%, eliminou totalmente os aditivos ambientais venenosos da matriz brasileira de

combustíveis e contribui significativamente na redução de poluentes, como o ozônio nos grandes centros urbanos brasileiros, em especial na cidade de São Paulo.

Fruto de uma decisão estratégica e de uma política pública do Estado Brasileiro no sentido de estabelecer e manter a competitividade do etanol em relação à gasolina, sua incorporação à matriz energética nacional se beneficia das características ambientais e sociais positivas da utilização de combustíveis limpos e renováveis, consagrada nos fóruns internacionais como um dos componentes fundamentais do desenvolvimento sustentável.

Por isso o Brasil tem sido considerado e reconhecido, inclusive pelas comunidades científicas e acadêmicas mundiais, líder e parceiro indispensável nos esforços políticos e econômicos das nações, para implementar e estabelecer efetivamente o Protocolo de Kioto<sup>(1)</sup>.

O Brasil tem tradição e experiência demonstradas no desenvolvimento sustentável ao combinar atuação ambiental responsável, segurança energética, exploração de vocações econômicas locais e geração descentralizada de empregos e renda.

### *1.1 - Especificações do Álcool Etílico Combustível*

O crescente uso do etanol no Brasil e no mundo, seja como combustível, aditivo ou matéria prima para as indústrias, motivou vários estudos sobre as substâncias nele presentes<sup>(4)</sup>. O monitorizarão dessas substâncias desempenha um papel fundamental para a garantia de qualidade do mesmo, pois a presença destas pode representar uma diminuição do rendimento dos motores, além de acarretar problemas ao meio ambiente.

A qualidade do Álcool combustível é influenciada pela presença de álcoois superiores, ésteres, ácidos orgânicos, aldeídos e cetonas, estes compostos não acarretam nenhum prejuízo ao motor, e sim ao meio ambiente.

A queima parcial do combustível e a sua evaporação representam uma grande fonte de emissão destas substâncias para a atmosfera, sendo que alguns destes compostos são reconhecidamente irritantes aos olhos e ao trato respiratório, podendo causar depressão<sup>(5)</sup>.



Dentre os contaminantes orgânicos encontrados no etanol combustível os álcoois superiores, com três, quatro e cinco carbonos (n-propanol, isobutanol e isoamílico) constituem um grande problema do ponto de vista ambiental <sup>(6)</sup>.

As especificações para o álcool etílico combustível Anidro e Hidratado, obedecem à Portaria ANP nº 36, de 6 dezembro de 2005, mostrada na **Tabela 4** <sup>(7)</sup>. As especificações determinadas por esta portaria apresentam métodos oficiais de análise, descritos pelas normas técnicas das NBRs e da ASTM. No Brasil, não há especificações estabelecidas para quantidades máximas toleradas de álcoois superiores, até o momento; porém a presença destes compostos no álcool combustível pode exigir cuidados específicos de estocagem e manipulação. Por outro lado, já existem especificações sobre a quantidade máxima permitida de álcoois superiores em etanol combustível em outros países, por exemplo, a ASTM e o Conselho de Normas Europeu, nos quais o limite máximo permitido para álcoois superiores em etanol combustível é igual a 2% (v/v) e 2% (m/m), respectivamente. Os métodos de análises determinados para que estas especificações sejam cumpridas são ASTM D 5501 <sup>(8)</sup>, EN 13132 e EN 1601, os quais utilizam como método para a determinação do teor de álcoois superiores em álcool etílico combustível a técnica de cromatografia gasosa.

**Tabela 4.** Especificações do AEAC e do AEHC proveniente da portaria nº36 da ANP<sup>(7)</sup>

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	ESPECIFICAÇÕES	
		AEAC	AEHC
Aspecto	-	(1)	(1)
Cor	-	(2)	(3)
Acidez total (como ácido acético), máx.	mg/L	30	30
Condutividade elétrica, máx.	µS/m	500	500
Massa específica a 20°C	kg/m <sup>3</sup>	791,5 máx.	807,6 a 811,0 (4)
Teor alcoólico	°INPM	99,3 mín.	92,6 a 93,8 (4)
Potencial hidrogeniônico (pH)	-	-	6,0 a 8,0
Resíduo por evaporação, máx. (5)	mg/100mL	-	5
Teor de hidrocarbonetos, máx.(5)	%vol.	3,0	3,0
Íon Cloreto, máx. (5)	mg/kg	-	1
Teor de etanol, mín. (6)	%vol.	99,6	95,1
Íon Sulfato, máx.(7)	mg/kg	-	4
Ferro, máx. (7)	mg/kg	-	5
Sódio, máx. (7)	mg/kg	-	2
Cobre, máx. (7)(8)	mg/kg	0,07	-

(2) Límpido e isento de impurezas. (3) Incolor antes da adição de corante, segundo especificação constante da Tabela II deste Regulamento Técnico, que deverá ser adicionado no teor de 15 mg/L proporcionando ao produto a cor laranja. (4) Incolor. (5) Aplicam-se na Importação, Distribuição e Revenda os seguintes limites para massa específica e teor alcoólico do AEHC: 805,0 a 811,0 e 92,6 a 94,7 respectivamente. (6) Limite requerido na Importação, Distribuição e Revenda, não sendo exigida esta análise para emissão do Certificado da Qualidade pelos Produtores. (7) Requerido quando o álcool não for produzido por via fermentativa a partir da cana-de-açúcar ou em caso de dúvida quando da possibilidade de contaminação por outros tipos de álcool. (8) O produtor deverá transcrever no Certificado da Qualidade o resultado obtido na última determinação quinzenal, conforme previsto no § 1º do Art.5º da presente Resolução. (9) Deverá ser determinado no AEAC que tiver sido transportado ou produzido em local que possua equipamentos ou linhas de cobre, ou ligas que contenham este metal.

## 1.2 - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

A Cromatografia é uma técnica utilizada para a separação dos componentes de uma mistura. A separação cromatográfica é baseada na distribuição dos componentes entre uma fase estacionária e uma fase móvel. Esta separação resulta das diferenças de velocidades dos componentes arrastados pela fase móvel, devido às diferentes interações com a fase estacionária <sup>(9)</sup>.

CLAE é um tipo de cromatografia que emprega pequenas colunas, recheadas de materiais especialmente preparados e uma fase móvel que é eluída sob altas pressões, que tem a capacidade de realizar separações e análises quantitativas de uma grande quantidade de compostos (espécies iônicas ou macromoléculas e compostos termolábeis) presentes em vários tipos de amostras, em escala de tempo de poucos minutos (rapidez na análise), com versatilidade, reprodutibilidade, estabilidade, com alta resolução, eficiência, seletividade e sensibilidade. Na **Tabela 5** são apresentadas as vantagens e limitações da técnica CLAE.

**Tabela 5.** Vantagens e Limitações da CLAE

<b>Vantagens</b>	<b>Limitações</b>
Menor tempo de análise	Alto custo da instrumentação
Alta resolução	Alto custo de operação
Resultados quantitativos	Pouco usada para análises qualitativas
Boa sensibilidade	Falta de detector universal sensível
Versatilidade	Necessidade de experiência no seu manuseio
Automação	

A fase móvel da CLAE deve ser um solvente que respeite algumas características impostas por esse método analítico. A principal característica é que a fase móvel dissolva a amostra sem que a amostra sofra qualquer tipo de modificação em sua estrutura química. Esta fase deve ter alto grau de pureza ou ser de fácil purificação, para que se possa fazer análises de alta sensibilidade, pois as impurezas podem interferir na detecção do analito. A fase móvel deve ser compatível com o detector empregado e, também possuir polaridade adequada para permitir uma separação conveniente dos componentes da amostra. Embora existam vários solventes, os mais utilizados são água, metanol e acetonitrila.

Como fase estacionária utilizam-se sólidos, cujas partículas porosas esféricas ou irregulares apresentam diferentes diâmetros e suportam pressão até 350 bar. A coluna cromatográfica é feita de um material inerte que resista às pressões sob as quais a mesma será utilizada. As colunas geralmente utilizadas são: octadecil (C18, RP18, ODS), octil (C8, RP8), CN (cianopropil) e NH<sub>2</sub> (amina). A capacidade da coluna é determinada pelo seu comprimento, diâmetro e material de recheio.

Quanto aos detectores, não existe um que apresente todas as propriedades para que o mesmo seja ideal para CLAE. Os detectores mais usados na CLAE são os fotométricos, fluorescência, índice de refração e eletroquímicos, sendo as propriedades dos mesmos apresentadas na **Tabela 6**. Um detector ideal para a CLAE seria aquele que apresentasse as seguintes características:

- a) Alta sensibilidade, baixo limite de detecção e resposta rápida a todos os analitos;
- b) Insensibilidade às mudanças de temperatura e fluxo da fase móvel;
- c) Resposta independente da FM e que aumente linearmente com a quantidade do soluto;
- d) Pequena contribuição ao alargamento do pico pelo volume extra da célula do detector;
- e) Não destruição do soluto e informação qualitativa do pico desejado.

No entanto, não existe até o presente momento um detector que apresente todas estas propriedades reunidas.

**Tabela 6.** Propriedades de Alguns Detectores usados em CLAE<sup>(9)</sup>

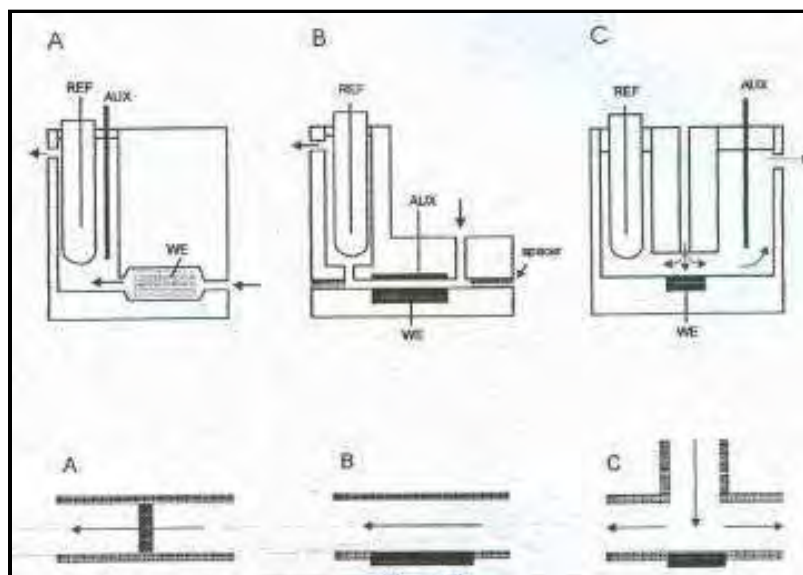
Item	Detector espectrofotométrico (UV-VIS)	Detector por índice de Refração	Detector por fluorescência	Detector eletroquímico
<b>Princípio de operação</b>	absorbância de luz na faixa do UV-VIS	mudanças no índice de refração da fase móvel	Emissão fluorescente após excitação com luz	oxidação ou redução em potencial fixo
<b>Tipo</b>	seletivo	Universal	Altamente Seletivo	seletivo
<b>Sensibilidade à temperatura</b>	baixa	Alta	Baixa	média
<b>Sensível à vazão da fase móvel</b>	não	Não	Não	sim
<b>Útil com gradientes</b>	sim	Não	Não	não
<b>Aplicações</b>	compostos que absorvam na região de trabalho	compostos em geral	compostos ou derivados que Floresçam	Espécies que se oxidam ou se reduzam

### 1.2.1 - CLAE acoplada ao Detector Eletroquímico

Métodos eletroquímicos de detecção oferecem a mais promissora solução para o problema de desenvolvimento de um detector para CLAE, que apresente alta detectibilidade. É importante destacar que, neste tipo de detecção, a amostra tem que ser constituída de íons ou compostos que se oxidam ou se reduzam na superfície do eletrodo de trabalho.

Este tipo de detector é seletivo porque detecta somente as espécies que se oxidam (ou reduzem) em um potencial inferior ou igual ao fixado. Medidas sob potencial constante, amperometria ou coulometria, são amplamente utilizadas na detecção eletroquímica. Logo, a detecção é usada para medida de compostos que são eletroativos. Os detectores eletroquímicos são adequados para as modalidades de cromatografia que usam fases móveis aquosas, tais como a cromatografia por troca iônica, por exclusão ou com fase reversa por pares de íons ou até com fase reversa com compostos oxidáveis na fase água-álcool<sup>(10)</sup>.

Detectores eletroquímicos típicos operam com eletrodos de trabalho constituídos de diversos materiais, tais como: carbono vítreo, ouro e platina. As células eletroquímicas dos detectores eletroquímicos utilizam a configuração clássica de um sistema de três eletrodos. As células eletroquímicas podem ser divididas em três tipos: células de fluxo, “thin layer” e “wall-jet”, conforme mostra a **Figura 1**.



**Figura 1.** Células eletroquímicas utilizadas em CLAE com detecção eletroquímica A) fluxo, B) “thin-layer” e C) “wall-jet”.

A célula eletroquímica “wall-jet” apresenta características importantes quanto: (i) sensibilidade, pois o movimento de transferência de massa ocorre por meio de um processo rápido de convecção e (ii) volume da célula variável, podendo-se obter configurações com um mínimo de 0,5  $\mu\text{L}$ .

O uso característico do detector eletroquímico com CLAE requer conhecimento das reações redox e sua dependência com a composição da fase móvel. Na maioria dos casos, um experimento simples de voltametria cíclica pode fornecer as informações adequadas.

### 1.3 – Álcoois Superiores

Os álcoois superiores são álcoois com três, quatro e cinco carbonos (n-propanol, isobutanol e isoamílico, são exemplos respectivos), que se formam no processo de produção do álcool combustível. Todos tem odores intensos, irritantes aos olhos e às membranas mucosas, podendo causar depressão<sup>(5)</sup>.

Por esse motivo é importante a quantificação destas substâncias no etanol combustível. Os álcoois alifáticos (superiores) podem ser quantificados e separados por diversos métodos<sup>(11,12,13,14,15,16,17,18,19,20)</sup>, entre eles por Cromatografia líquida de alta eficiência<sup>(21,22,23,24,25,26,27,28,29,30)</sup>, inclusive com detecção eletroquímica<sup>(31)</sup>.

Álcoois alifáticos são compostos difíceis de serem oxidados devido à falta de ligação conjugada. A ausência da ligação  $\pi$  para os compostos alifáticos resulta em baixos níveis de oxidação em eletrodos inertes, isto é, eletrodos não-catalíticos, mesmo que a reação seja termodinamicamente favorecida. Esta ausência da ligação  $\pi$  para os compostos alifáticos os tornam pobres cromóforos e/ou fluoróforos para detecção fotométrica<sup>(32)</sup>.

Nos eletrodos de ouro e de platina, a oxidação é facilitada ou até promovida pelas características catalíticas dos mesmos, isto é, pela formação de um filme de íons hidroxila na sua superfície. No caso do eletrodo de ouro, a formação deste filme é responsável pela oxidação dos álcoois, já que por possuir o orbital “d” completo o eletrodo de ouro não poderia ser capaz de oxidar os álcoois.

Além disso, o filme de óxidos formado após a oxidação da camada de íons hidroxila torna os eletrodos passivados, e desta maneira a PAD (Pulsed Amperometric Detection) se encaixa perfeitamente, já que uma de suas etapas é a limpeza do eletrodo,

removendo então o filme de óxidos e reduzindo-os em camada de íons hidroxila novamente, restaurando e reativando a superfície do eletrodo.

A PAD foi introduzida em 1981 para a detecção de álcoois simples em eletrodos de platina<sup>(33)</sup>. A partir desse trabalho, a CLAE – PAD, tem sido aplicada para a detecção direta de álcoois, monossacarídeos, dissacarídeos, aminoácidos com o uso dos eletrodos de platina e ouro.

LaCourse et al<sup>(31)</sup> separaram e identificaram treze álcoois alifáticos utilizando CLAE com detecção amperométrica pulsada em eletrodos de platina e ouro. Estes autores mostraram que o eletrodo de Pt apresentava uma melhor performance em meios ácidos que o eletrodo de Au, e em soluções alcalinas o eletrodo de ouro é o mais indicado pois apresentava uma sensibilidade maior para a detecção de álcoois. A detecção dos analitos utilizando CLAE com PAD em eletrodo de platina foi realizada em uma coluna de troca iônica ICE-AS1-Dionex e fase móvel  $\text{HClO}_4$   $5,0 \times 10^{-2}$  mol  $\text{L}^{-1}$ . As curvas analíticas apresentaram-se lineares para o intervalo de concentração de 10 - 200 mg  $\text{L}^{-1}$ , com limites de detecção de 0,1 a 2,0 mg  $\text{L}^{-1}$ .

A detecção dos analitos utilizando eletrodo de ouro foi obtida utilizando uma coluna OmniPAC PCX-500 (Dionex) e fase móvel composta por acetonitrila e água em uma proporção 90:10 v/v. Após a saída da coluna cromatográfica foi acoplada uma pós-coluna contendo uma solução de hidróxido de sódio 0,3 mol  $\text{L}^{-1}$ . O limite de detecção foi de 10 mg  $\text{L}^{-1}$ . Os voltamogramas foram realizados com fluxo de 1,0 mL  $\text{min}^{-1}$  e os álcoois alifáticos foram identificados em matrizes alcoólicas como conhaques e vinhos.

Jun Cheng et al<sup>(34)</sup> investigaram o comportamento de um microeletrodo de platina frente a vários compostos orgânicos, entre eles os alcoóis, em meio ácido utilizando CLAE com detecção eletroquímica. A separação cromatográfica com a detecção eletroquímica em potencial de +0,30 V para misturas contendo sorbitol, glicerol, etileno glicol, metanol, etanol, propanol e butanol foram realizadas em uma coluna IonPac ICE-AS1<sup>®</sup> (250 x 4,0 mm), fase móvel 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  de ácido metanossulfônico e fluxo de 0,2 mL  $\text{min}^{-1}$ . As curvas analíticas para o etanol, propanol e butanol apresentaram-se lineares em um intervalo de concentração de 9,2 a 20000  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , tendo os compostos analisados apresentado limites de detecção de 5,43; 4,17; 4,75  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , respectivamente.

Hanko & Rohrer<sup>(35)</sup> compararam as seletividades de duas colunas de exclusão aniônica na determinação de carboidratos e alcoóis, com eletrodo de ouro como eletrodo de trabalho usando PAD em culturas de células. A detecção dos alcoóis e carboidratos

na coluna CarboPac MA1 (Dionex 250 x 4,0 mm) e pré-coluna (50 x 4,0 mm) foi realizada com fase móvel de NaOH  $480 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e fluxo de  $0,4 \text{ mL min}^{-1}$ . As curvas analíticas para o 2,3 butanodiol, etanol, metanol e glicerol foram lineares no intervalo de concentração estudado ( $0,1 - 1000 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ ) com limites de detecção de 100; 30000; 70000 e  $40 \text{ ng mL}^{-1}$  para injeções de  $10 \mu\text{L}$  dos analitos respectivamente.



## **2 – Objetivo**

O objetivo do presente trabalho é investigar a oxidação eletroquímica dos álcoois superiores (n-propanol, isobutanol e isoamílico) e do álcool etílico por técnicas voltamétricas em eletrodo de platina e ouro, em diferentes eletrólitos suporte.

Posteriormente utilizando os resultados obtidos na etapa voltamétrica pretende-se desenvolver uma metodologia analítica utilizando a técnica de CLAE acoplada ao detector eletroquímico para detectar estes álcoois em amostras comerciais de álcool etílico combustível, tanto na sua forma anidra, quanto hidratada.

### 3 - Parte experimental

#### 3.1 – Reagentes

Os álcoois utilizados foram o n-propanol, isobutanol (Mallinckrodt), o álcool isoamílico (Acros Organics) e etanol (J. T. Baker); todos grau cromatográfico.

O ácido perclórico e o hidróxido de sódio (Mallinckrodt) apresentando 5 % (v/v) de acetonitrila (J. T. Baker) foram utilizados como eletrólitos suportes para estudo eletroquímico dos compostos em eletrodo de Platina e Ouro, respectivamente, sendo que ambos foram diluídos em água deionizada, obtida a partir do equipamento Millipore (Millipore, Bedford, MA, USA). Para a limpeza do eletrodo de ouro foi utilizado ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio (Quemis).

#### 3.2 - Estudo voltamétrico dos álcoois superiores

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um Potenciostato / Galvanostato (AUTOLAB PGSTAT 30), conectado a um eletrodo de disco da marca Methrom, contendo um disco de platina ( $\phi = 4,0$  mm) e na segunda etapa um disco de ouro de ( $\phi = 4,0$  mm). Utilizou-se um eletrodo de Ag/AgCl como referência e um fio de platina como eletrodo auxiliar. A aquisição dos dados foi realizada por um computador Pentium III Dell GX-110, por meio do programa GPES versão 4.9.

Foi utilizado o Software Microcal Origin™ versão 7.5 para a confecção dos voltamogramas e das curvas analíticas.

##### 3.2.1 - Limpeza e ativação de eletrodos

Antes de cada medida eletroquímica o eletrodo de trabalho de platina foi polido com alumina da marca Arotec (3  $\mu\text{m}$ ) e posteriormente lavado com água deionizada.

Após a limpeza, seguia-se o procedimento de ativação por meio da técnica de voltametria cíclica entre os potenciais de -0,2 V a +1,2 V, por 50 ciclos em solução aquosa de  $\text{HClO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ . Ao término de cada medida, o procedimento de limpeza era refeito.

Para o eletrodo de trabalho de ouro a limpeza era realizada imergindo-o em uma solução composta por três partes de ácido sulfúrico concentrado e uma parte de

peróxido de hidrogênio (v/v), por aproximadamente 10 minutos e posteriormente lavado com água deionizada.

Após a limpeza, seguia-se o procedimento de ativação por meio da técnica de voltametria cíclica entre os potenciais de -0,9 V a +0,5 V, por 15 ciclos em solução aquosa de NaOH 0,5 mol L<sup>-1</sup>. Ao término da medida, o procedimento de limpeza era refeito.

### 3.2.2 - Soluções

As soluções padrões dos alcoóis superiores e do etanol utilizada nos experimentos de voltametria cíclica foi preparada pela transferência de alíquotas quantitativas dos mesmos separadamente, para um volume final de 25 mL em uma célula eletroquímica contendo HClO<sub>4</sub> 5,0 x10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup> como eletrólito suporte no caso do eletrodo de platina e NaOH 0,15 mol L<sup>-1</sup> com 5% de acetonitrila no caso do eletrodo de trabalho de ouro. Os eletrólitos suportes estavam em meio aquoso.

### *3.3 – Estudo Cromatográfico dos Álcoois Superiores*

O cromatógrafo líquido utilizado foi um sistema CLAE ProStar Varian®, contendo um detector eletroquímico, modelo 370, em condições isocráticas equipado com duas bombas (Varian ProStar modelo 210/215) e uma válvula de injeção manual da Rheodyne®, modelo 7725, com alça de amostragem de 20 µL. A coluna empregada nesses experimentos foi a PRP-X300 (250 x 4,1 mm diâmetro interno, 7 µm) da Phenomenex®. Como célula eletroquímica utilizou-se uma célula do tipo “wall-jet” constituída de três eletrodos, platina com área de 0,71 cm<sup>2</sup> (eletrodo de trabalho), um disco de platina (eletrodo auxiliar) e Ag/AgCl (eletrodo de referência). As soluções dos alcoóis n-propanol, isobutanol e isoamílico, assim como todos os solventes utilizados nos experimentos, foram filtrados em filtros 0,45 µm da Millipore® e posteriormente degaseificados utilizando um sistema de ultrassom.

Os parâmetros cromatográficos utilizados no detector eletroquímico utilizando a amperometria pulsada foram: E<sub>det</sub> = +0,3 V, t<sub>det</sub> = 280 ms, t<sub>int</sub> = 20 ms, E<sub>oxd</sub> = +1,4 V, t<sub>oxd</sub> = 120 ms, E<sub>red</sub> = -0,4 V, t<sub>red</sub> = 420 ms e a composição da fase móvel foi HClO<sub>4</sub> 5 x 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> com fluxo de 0,5 mL min<sup>-1</sup>.

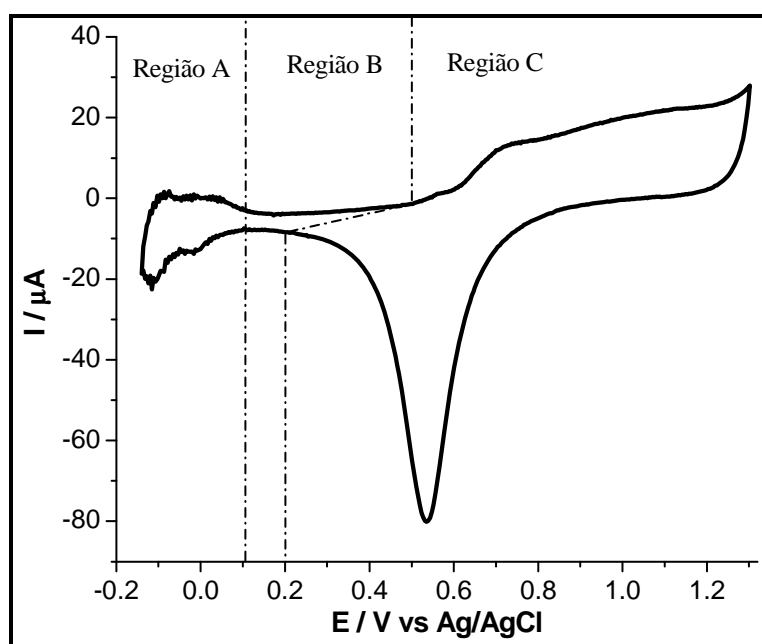
## 4 - Resultados e Discussão

### 4.1 - Comportamento Eletroquímico do Eletrodo de Platina

A voltametria é uma técnica eletroquímica capaz de mostrar informações qualitativas e quantitativas de uma espécie química, fornecendo informações importantes a respeito da natureza do processo eletródico.

Entre as aplicações para esta técnica, destacam-se os estudos envolvendo a oxidação e redução de espécies em diferentes meios, processos de adsorção em superfícies e mecanismos de transferência de elétrons em superfícies eletródicas<sup>(36)</sup>; além da obtenção dos parâmetros eletroquímicos para a otimização de método cromatográfico, com detecção eletroquímica, na determinação dos alcoóis em estudo.

O comportamento eletroquímico do eletrodo de platina imerso em uma solução de ácido perclórico  $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  em uma velocidade de varredura de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , na ausência de espécie eletroativa, é mostrado na **Figura 2**.



**Figura 2.** Voltamograma cíclico do eletrodo de platina em solução de  $\text{HClO}_4$   $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .

Na **região A**, considerando a parte superior do voltamograma (varredura anódica), têm-se a reação de desprendimento de hidrogênio, ocorrendo até o potencial de  $0,1 \text{ V}$  (*versus* Ag/AgCl). Esta região é classicamente denominada de região de hidrogênio, pois nela há a oxidação do hidrogênio atômico adsorvido. Em sua parte

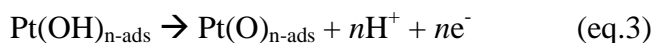
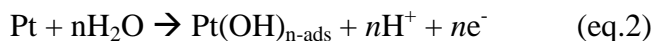
inferior do voltamograma (varredura catódica) ocorre o processo inverso, caracterizado pela adsorção do hidrogênio atômico formado a partir da redução do  $H^+$ .

A reação catódica (eq.1) pode ser representada por:



O processo eletródico em questão é reversível<sup>(37)</sup>, pois as quantidades de cargas envolvidas nas varreduras catódicas e anódicas são idênticas. Nesta região, os vários picos observados devem-se às diversas orientações cristalográficas da platina expostas ao meio reacional.

Na **região B**, de 0,0 V a 0,5 V *versus* Ag/AgCl, têm-se os processos não faradáicos em que o eletrodo é idealmente polarizável. Esta região é conhecida também como região da dupla camada elétrica. Prosseguindo com a varredura anódica, na **região C**, entre 0,5 V e 1,3 V, tem-se a oxidação superficial do eletrodo de platina (Pt/O<sub>2</sub>) (eq.3). Este processo está relacionado com a adsorção de OH<sup>-</sup> proveniente da oxidação da água (eq.2).

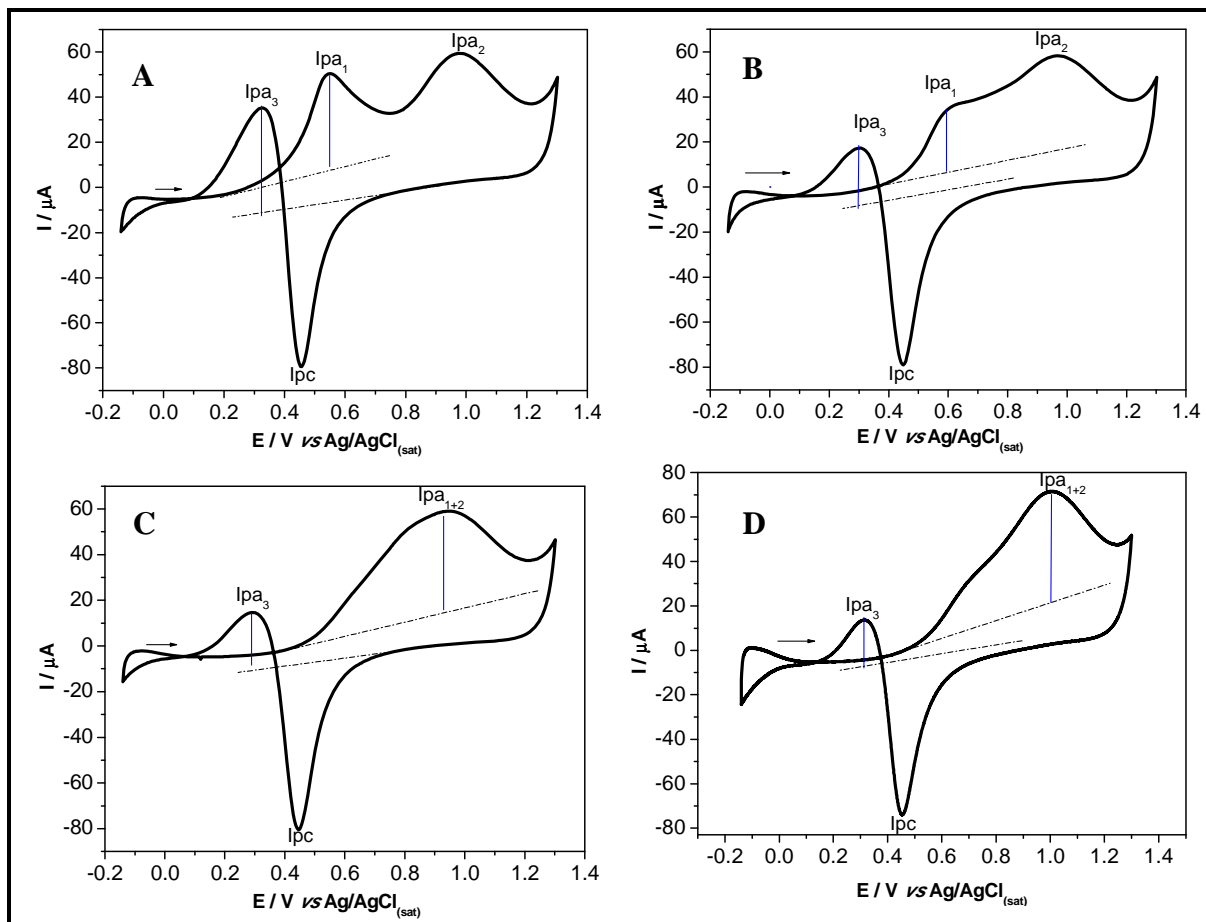


Na varredura catódica, o pico observado em aproximadamente 0,55 V *versus* Ag/AgCl corresponde à redução dos óxidos formados na varredura anódica.

Diferentemente do que ocorre na região de hidrogênio, os potenciais de oxi-redução na **região C** não são semelhantes, caracterizando assim um processo irreversível.

#### 4.1.1 - Comportamento Eletroquímico dos Alcoóis

O Comportamento eletroquímico de  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  dos alcoóis estudados presentes no eletrólito suporte composto por  $\text{HClO}_4$   $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , foram investigados em velocidade de varredura de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , e os voltamogramas mostrados na **Figura 3**.

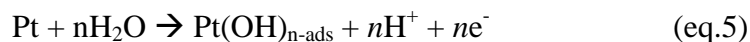


**Figura 3.** Voltamogramas cíclicos das oxidações eletroquímicas de  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  dos álcoois: (A) etanol, (B) n-propanol, (C) isobutanol e (D) isoamílico em  $\text{HClO}_4$   $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  sobre eletrodo de platina,  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .

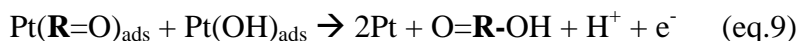
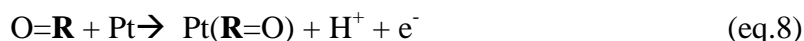
Na **Figura 3**, o primeiro pico anódico ( $I_{pa1}$ ) refere-se à oxidação dos álcoois (eq.4), sendo que para o isobutanol e isoamílico, ocorreu uma aproximação deste pico com o segundo pico anódico ( $I_{pa2}$ ), impossibilitando a visualização individual de cada pico. Os valores dos potenciais e das correntes de pico são mostrados na **Tabela 7** e a equação de oxidação dos alcoóis<sup>(38)</sup> pode ser representada por:



No segundo pico anódico (Ipa2) ocorre a formação de um filme de óxidos (eq.6) a partir da oxidação da água (eq.5). Estas reações<sup>(38)</sup> podem ser apresentadas pelas equações:

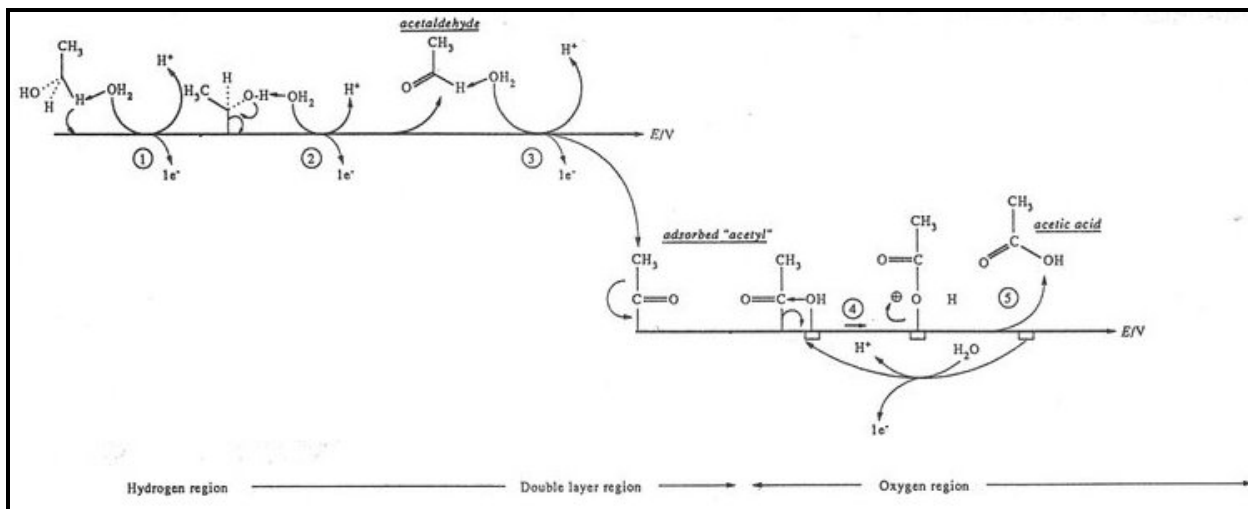


Na varredura catódica não se observam picos entre 1,3 V e 0,8 V *versus* Ag/AgCl, indicando a ausência de atividade na superfície recoberta de óxidos. Na região composta pelo pico catódico, tem-se a dissolução catódica do óxido, ao qual ocasiona uma reativação na superfície do eletrodo<sup>(38)</sup> (eq.7), permitindo, neste potencial, uma readsorção<sup>(39)</sup> (eq.8) e uma reoxidação<sup>(39)</sup> (eq.9) dos produtos da oxidação do pico 1 (Ipa3). Os valores dos potenciais e das correntes de pico são mostrados na **Tabela 7** e a reação de oxidação catalítica pode ser representada por:



Este pico reverso é considerado na literatura como sendo um pico anódico, isto porque ele é decorrente de uma reação de oxidação mesmo estando na varredura catódica, na qual se esperaria a redução dos analitos. Os dois picos anódicos observados (Ipa<sub>1</sub> e Ipa<sub>3</sub>) aumentam com a concentração dos alcoóis. Por outro lado, o pico catódico indicado como Ip<sub>C</sub>, não varia com a concentração, sendo um pico característico da superfície da platina e o pico anódico indicado como Ipa<sub>2</sub> corresponde á formação da camada de óxido proveniente da oxidação dos íons hidroxila que recobrem o eletrodo de platina.

Na **Figura 4**<sup>(40)</sup>, o mecanismo da oxidação de alcoóis alifáticos em eletrodo de platina em meio ácido elucidando-se as equações de 4 a 9.



**Figura 4.** Mecanismo da oxidação dos álcoois em eletrodo de platina em meio ácido<sup>(40)</sup>.

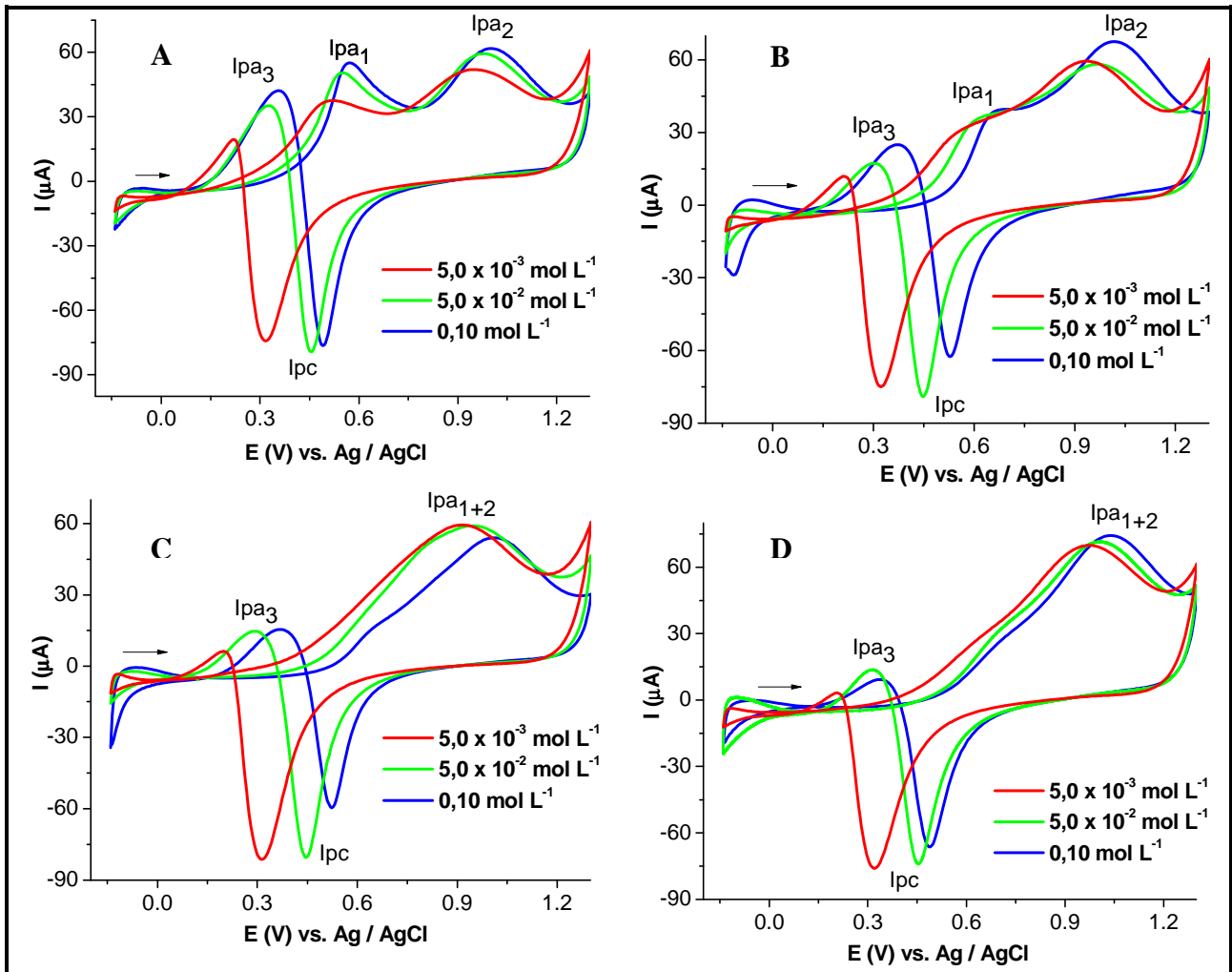
**Tabela 7.** Valores de Potencial e Corrente de pico para os álcoois estudados em  $\text{HClO}_4$   $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  ( $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ )

Álcoois	Pico 1		Pico 3	
	Epa (V)	Ipa ( $\mu\text{A}$ )	Epa (V)	Ipa ( $\mu\text{A}$ )
Etanol	0,54	52,0	0,32	44,4
n-Propanol	0,59	26,9	0,31	29,4
Isobutanol	Pico 1 + 2		Pico 3	
	Epa (V)	Ipa ( $\mu\text{A}$ )	Epa (V)	Ipa ( $\mu\text{A}$ )
Isobutanol	0,94	44,2	0,30	24,8
Isoamílico	1,00	49,8	0,31	25,4

#### 4.1.2 – Influência da Concentração do Eletrólito Suporte

A influência da variação da concentração do eletrólito suporte sobre a oxidação dos alcoóis estudados na concentração de  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , foi investigada nas concentrações de  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  e  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  sobre um eletrodo de platina para que se pudesse estabelecer a melhor condição experimental para a obtenção de voltamogramas com melhor definição. O estudo foi realizado em velocidade de varredura de  $100 \text{ mV s}^{-1}$  para todos os alcoóis e os voltamogramas obtidos são mostrados na **Figura 5**.





**Figura 5.** Voltamogramas cíclicos das oxidações eletroquímicas de  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  dos álcoois: (A) etanol, (B) n-propanol, (C) isobutanol e (D) isoamílico em diversas concentrações de  $\text{HClO}_4$  sobre eletrodo de platina,  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .

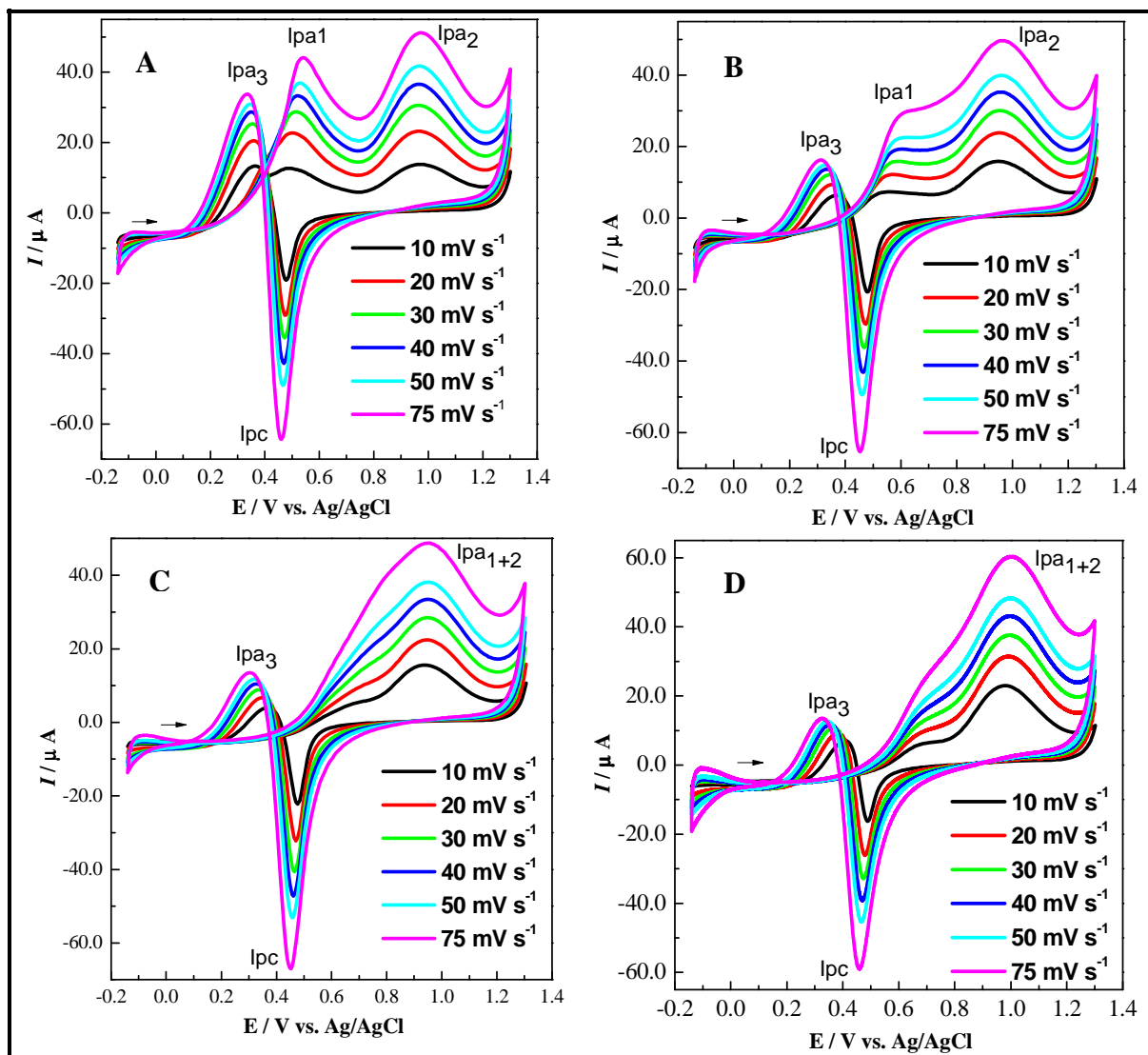
**Tabela 8.** Valores de Potencial e Corrente de pico para os álcoois estudados em três diferentes concentrações de  $\text{HClO}_4$  ( $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ )

Álcoois	Conc. Eletrólito Suporte ( $\text{mol L}^{-1}$ )	Pico 1		Pico 3	
		Epa (V)	Ipa ( $\mu\text{A}$ )	Epa (V)	Ipa ( $\mu\text{A}$ )
Etanol	$5 \times 10^{-3}$	0,50	32,9	0,22	26,3
	$5 \times 10^{-2}$	0,54	52,0	0,32	44,4
	0,1	0,55	53,7	0,35	54,7
n-Propanol	$5 \times 10^{-3}$	0,55	26,1	0,22	19,9
	$5 \times 10^{-2}$	0,59	26,9	0,31	29,4
	0,1	0,66	31,9	0,36	39,1
	Conc. Eletrólito Suporte ( $\text{mol L}^{-1}$ )	Pico 1 + 2		Pico 3	
		Epa (V)	Ipa ( $\mu\text{A}$ )	Epa (V)	Ipa ( $\mu\text{A}$ )
Isobutanol	$5 \times 10^{-3}$	0,92	45,8	0,20	13,8
	$5 \times 10^{-2}$	0,94	44,2	0,30	24,8
	0,1	1,02	45,0	0,37	24,7
Isoamilico	$5 \times 10^{-3}$	0,96	48,8	0,22	7,03
	$5 \times 10^{-2}$	1,00	49,8	0,31	25,4
	0,1	1,01	50,7	0,37	15,1

A partir dos dados expostos na **Tabela 8** e na **Figura 5**, pode-se observar que com o aumento da concentração do eletrólito suporte há um aumento na corrente de pico anódico tanto para o Ipa1 quanto para o Ipa3, até a concentração igual a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , exceto para o isoamílico, onde o aumento na corrente de pico não é mais pronunciado, isto porque foi atingida a corrente limitante<sup>(41)</sup>. O deslocamento do potencial de pico para valores mais positivos em pHs menores, é resultado da presença de espécies protonadas no meio eletrodo.

#### 4.1.3 - Influência da Velocidade de Varredura

A influência da variação da velocidade de varredura de potencial sobre a oxidação dos álcoois estudados na concentração de  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  presente no eletrólito suporte composto por  $\text{HClO}_4$   $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , foi investigado no intervalo de  $10$  a  $75 \text{ mV s}^{-1}$ , e os voltamogramas obtidos são mostrados na **Figura 6**.



**Figura 6.** Voltamogramas cíclicos das oxidações eletroquímicas de  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  dos álcoois: (A) etanol, (B) n-propanol, (C) isobutanol e (D) isoamílico em  $\text{HClO}_4$   $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  sobre eletrodo de platina em diferentes velocidades de varredura.

Os respectivos valores de correntes de pico anódico ( $I_{pa1}$ ) e pico anódico ( $I_{pa3}$ ) e os potenciais desses picos anódicos ( $E_{pa1}$  e  $E_{pa3}$ ) para cada álcool estudado são apresentados nas **Tabelas 9 a 12**.

**Tabela 9.** Influência da velocidade de varredura de potencial nos parâmetros voltamétricos da oxidação do etanol em  $\text{HClO}_4$   $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ 

Pico 1				Pico 3			
$v$ ( $\text{mV s}^{-1}$ )	$E_{p_a}$ (V)	$I_{p_a}$ ( $\mu\text{A}$ )	$ E_p - E_{p_2} $ (mV)	$v$ ( $\text{mV s}^{-1}$ )	$E_{p_a}$ (V)	$I_{p_a}$ ( $\mu\text{A}$ )	$ E_p - E_{p_2} $ (mV)
10	0,47	18,0	143	10	0,36	14,3	59,0
20	0,49	26,9	123	20	0,36	22,6	57,0
30	0,50	31,6	100	30	0,35	28,4	55,0
40	0,51	35,9	87,0	40	0,35	31,7	54,0
50	0,52	38,3	76,0	50	0,35	36,4	53,0
75	0,53	47,0	65,0	75	0,33	43,8	53,0

**Tabela 10.** Influência da velocidade de varredura de potencial nos parâmetros voltamétricos da oxidação do n-propanol em  $\text{HClO}_4$   $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ 

Pico 1				Pico 3			
$v$ ( $\text{mV s}^{-1}$ )	$E_{p_a}$ (V)	$I_{p_a}$ ( $\mu\text{A}$ )	$ E_p - E_{p_2} $ (mV)	$v$ ( $\text{mV s}^{-1}$ )	$E_{p_a}$ (V)	$I_{p_a}$ ( $\mu\text{A}$ )	$ E_p - E_{p_2} $ (mV)
10	0,57	9,10	69,0	10	0,37	7,20	53,0
20	0,57	13,5	63,0	20	0,35	11,3	55,0
30	0,59	16,6	57,0	30	0,34	15,7	54,0
40	0,60	19,1	57,0	40	0,33	18,9	54,0
50	0,62	21,0	57,0	50	0,33	20,5	55,0
75	0,62	25,1	57,0	75	0,31	25,9	56,0

**Tabela 11.** Influência da velocidade de varredura de potencial nos parâmetros voltamétricos da oxidação do isobutanol em  $\text{HClO}_4$   $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ 

Pico 1 + 2				Pico 3			
$v$ ( $\text{mV s}^{-1}$ )	$E_{p_a}$ (V)	$I_{p_a}$ ( $\mu\text{A}$ )	$ E_p - E_{p_2} $ (mV)	$v$ ( $\text{mV s}^{-1}$ )	$E_{p_a}$ (V)	$I_{p_a}$ ( $\mu\text{A}$ )	$ E_p - E_{p_2} $ (mV)
10	0,93	19,0	152	10	0,37	4,90	46,0
20	0,93	26,8	209	20	0,34	8,30	55,0
30	0,93	31,7	247	30	0,33	11,6	55,0
40	0,93	34,9	257	40	0,33	14,3	55,0
50	0,93	39,7	264	50	0,32	16,3	56,0
75	0,94	43,9	242	75	0,30	20,0	57,0

**Tabela 12.** Influência da velocidade de varredura de potencial nos parâmetros voltamétricos da oxidação do isoamilico em  $\text{HClO}_4$   $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ 

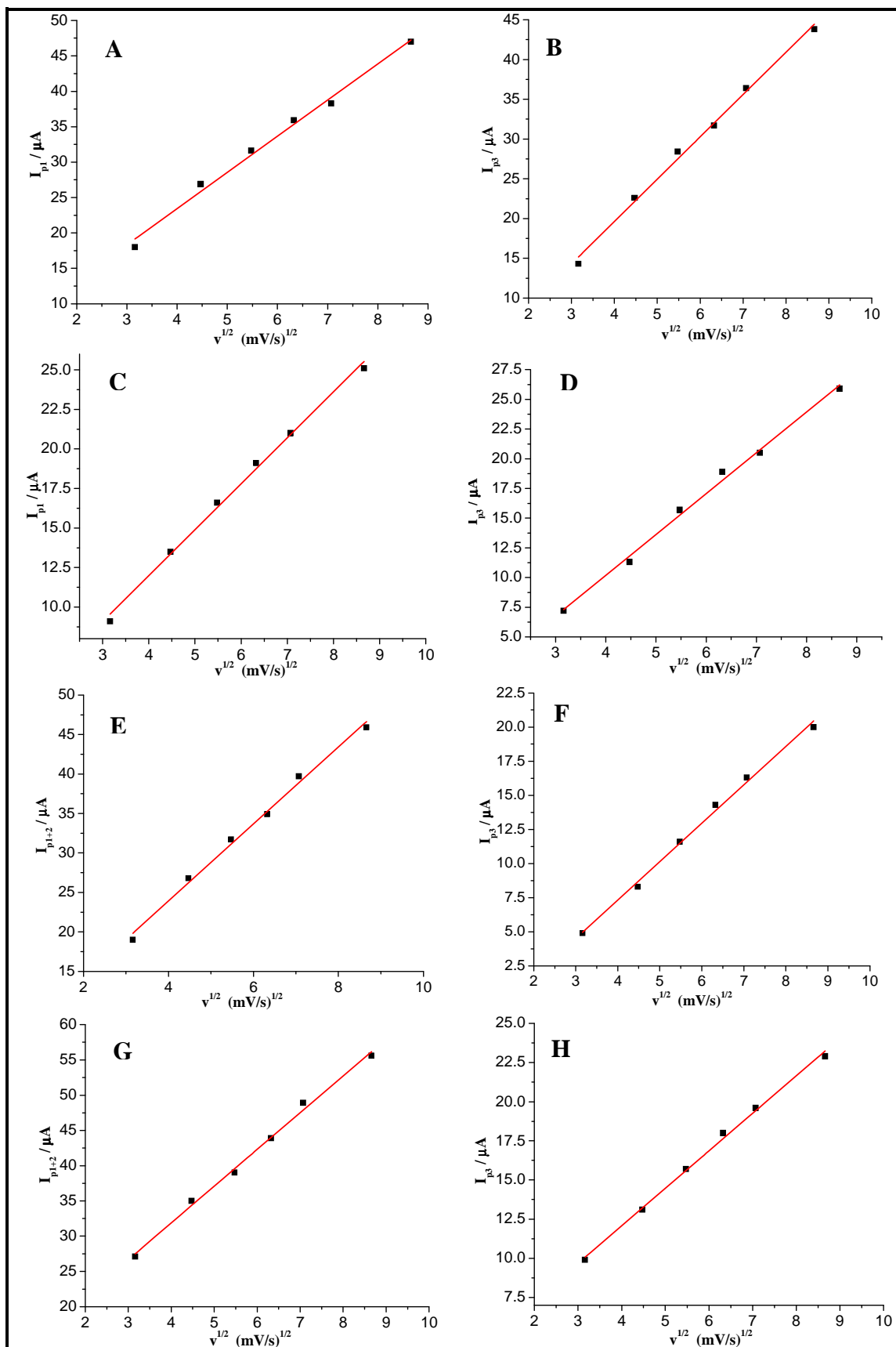
Pico 1 + 2				Pico 3			
$v$ ( $\text{mV s}^{-1}$ )	$E_{p_a}$ (V)	$I_{p_a}$ ( $\mu\text{A}$ )	$ E_p - E_{p_2} $ (mV)	$v$ ( $\text{mV s}^{-1}$ )	$E_{p_a}$ (V)	$I_{p_a}$ ( $\mu\text{A}$ )	$ E_p - E_{p_2} $ (mV)
10	0,96	27,1	120	10	0,40	9,90	43,0
20	0,96	35,0	133	20	0,38	13,1	45,0
30	0,97	39,0	148	30	0,36	15,7	47,0
40	0,97	43,9	154	40	0,35	18,0	48,0
50	0,98	46,9	178	50	0,35	19,6	46,0
75	0,99	48,6	212	75	0,32	22,9	49,0

Os processos reversíveis apresentam valores de potencial de pico constantes em relação a variação da velocidade de varredura, no entanto os valores encontrados para os picos anódicos  $I_{pa_1}$  e  $I_{pa_3}$  dos alcoóis estudados apresentam um deslocamento do potencial de pico com o aumento da velocidade de varredura. Os valores de  $|E_p - E_{p/2}|$  mostrados nas Tabelas 9 a 12 indicam que o processo eletródico afasta-se da reversibilidade<sup>(42)</sup>. Segundo a equação (eq.10) :

$$|E_p - E_{p/2}| = \frac{59}{n} \quad (\text{eq.10})$$

na qual  $n$  é o número de elétrons.

Os valores correspondentes a corrente de pico para cada um dos picos anódicos estudados em função da raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial são mostrados na **Figura 7**.



**Figura 7.** Efeito da variação da corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura de uma solução de  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  dos álcoois estudados: Etanol: (A)Pico anódico 1 e (B)Pico anódico 3; n-Propanol: (C)Pico anódico 1 e (D)Pico anódico 3; Isobutanol: (E)Pico anódico 1 e (F)Pico anódico 3; Isoamílico: (G)Pico anódico 1 e (H) Pico anódico 3 em  $\text{HClO}_4$   $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .

A análise da **Figura 7** evidencia um comportamento similar para os quatro álcoois estudados, isto é, tanto para o primeiro pico anódico ( $I_{pa1}$ ) quanto para o terceiro pico anódico ( $I_{pa3}$ ), obtêm-se uma relação linear entre  $I_{pa}$  versus  $v^{1/2}$ . As equações de retas para os picos anódicos ( $I_{pa1}$  e  $I_{pa3}$ ) estão apresentadas na **Tabela 13**.

**Tabela 13.** Equações de retas e coeficientes de correlação para o primeiro e para o terceiro pico anódico

Álcoois	Pico1		Pico 3	
	Equações de Retas	Coefficientes de Correlação	Equações de Retas	Coefficientes de Correlação
<b>Etanol</b>	$I_{pa1} = 3,0 + 5,1 v^{1/2}$	0,9901	$I_{pa3} = -1,7 + 5,3 v^{1/2}$	0,9940
<b>N-Propanol</b>	$I_{pa1} = 0,4 + 2,9 v^{1/2}$	0,9949	$I_{pa3} = -3,6 + 3,4 v^{1/2}$	0,9936
<b>Isobutanol</b>	$I_{pa_{1+2}} = 4,4 + 4,9 v^{1/2}$	0,9925	$I_{pa3} = -3,9 + 2,8 v^{1/2}$	0,9947
<b>Isoamílico</b>	$I_{pa_{1+2}} = 11,0 + 5,2 v^{1/2}$	0,9944	$I_{pa3} = 2,5 + 2,4 v^{1/2}$	0,9964

Estes resultados sugerem que o processo de oxidação dos álcoois apresenta um controle difusional do transporte de massa. Os gráficos  $I_{pa}$  versus  $v^{1/2}$  apresentam relações lineares de acordo com a equação de Randles e Sevcik (eq.11) <sup>(43)</sup>:

$$I_p = (2,687 \times 10^5) \times n^{3/2} \times A \times D_o^{1/2} \times C_o \times v^{1/2} \quad (\text{eq. 11})$$

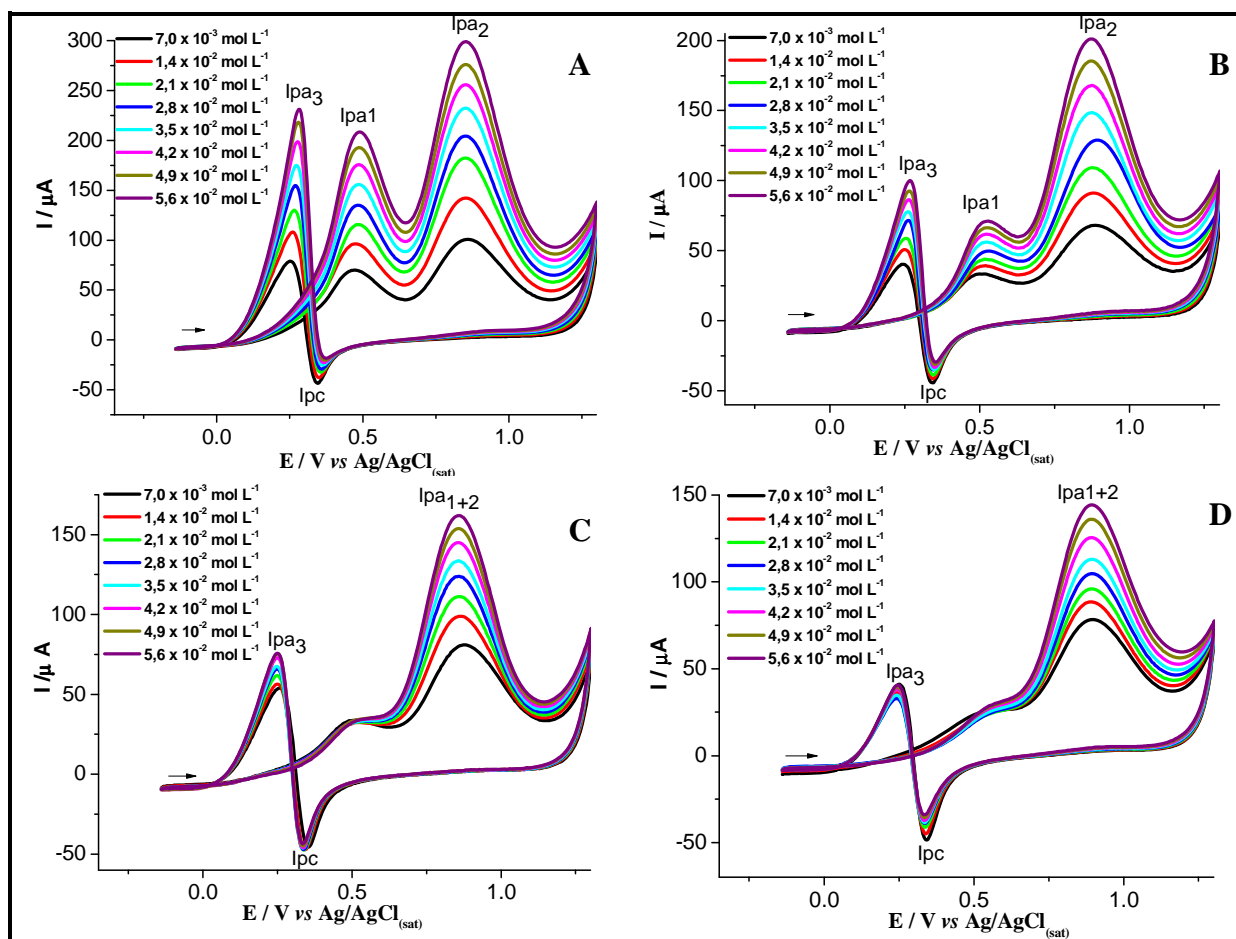
na qual  $n$  é o número de elétrons,  $D_o$  é coeficiente de difusão em  $\text{cm}^2/\text{s}$ ,  $A$  é a área do eletrodo em  $\text{cm}^2$  e  $C_o$  é a concentração da espécie eletroativa  $\text{mol}/\text{dm}^3$ .

Observa-se, também, no gráfico que a reta afasta-se um pouco em relação à origem, evidenciando a contribuição da adsorção destas espécies na superfície do eletrodo de trabalho.

A velocidade de varredura otimizada a partir do estudo realizado na **Figura 6**, é a velocidade de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , pois é nesta velocidade que os picos de interesse, picos anódicos 1 e 3, se encontram melhores definidos, encontram-se maiores e menos alargados.

#### 4.1.4 - Influência da Concentração dos Álcoois

A influência da concentração de Etanol, n-Propanol, Isobutanol e Isoamílico nos parâmetros eletroquímicos foi investigada em um intervalo de concentração de  $7,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  a  $5,6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  em uma solução de  $\text{HClO}_4$   $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  a uma velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , os resultados obtidos são mostrados na **Figura 8**.



**Figura 8.** Efeito da variação da concentração dos álcoois: (A) etanol, (B) n-propanol, (C) isobutanol e (D) isoamílico no comportamento corrente-potencial em  $\text{HClO}_4$   $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  a uma velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

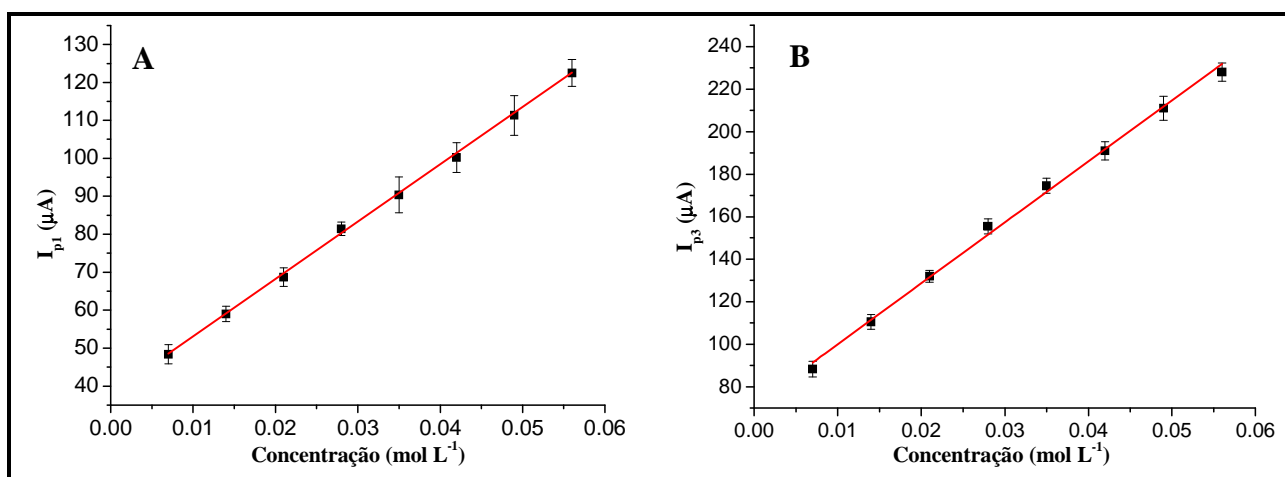
Os valores correspondentes da corrente de pico em função da concentração dos álcoois estudados são apresentados nas **Figuras 9 a 12**.

A análise desta figura evidencia que a corrente de pico aumenta linearmente com a concentração de analito em todo o intervalo de concentração estudado ( $7,0 \times 10^{-3}$  a  $5,6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ), de acordo com a equação de Randles e Sevcik.



#### 4.1.4.1 – Etanol

As curvas analíticas para o etanol representadas na **Figura 9** apresentam um intervalo de linearidade de concentração de  $7,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  a  $5,6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , para o primeiro pico anódico (A) que obedece a equação da reta  $I_p = 38,0 + 1511,9 C$ , tendo um coeficiente de correlação de 0,9982. Os parâmetros determinados através desta relação mostram que a sensibilidade amperométrica é  $1511,9 \mu\text{A/mol L}^{-1}$  e o limite de detecção<sup>(44)</sup> é igual a  $1,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . O terceiro pico anódico (B) possui uma equação de reta de  $I_p = 71,3 + 2867,3 C$ , tendo um coeficiente de correlação de 0,9961. Os parâmetros determinados através desta relação mostram que a sensibilidade amperométrica é de  $2867,3 \mu\text{A/mol L}^{-1}$ , com um limite de detecção<sup>(44)</sup> de  $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

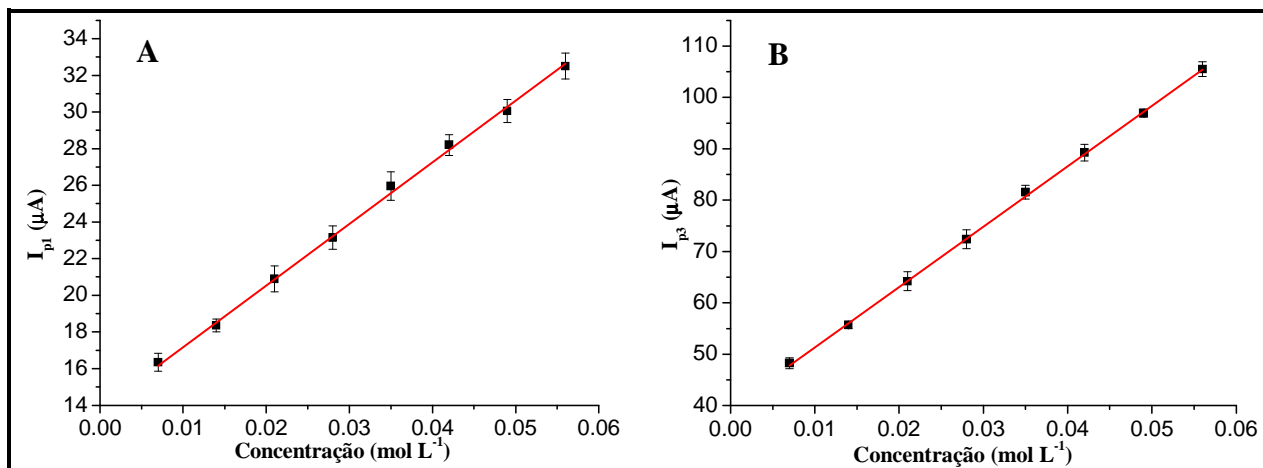


**Figura 9.** Curvas Analíticas da oxidação do etanol para (A) Pico 1, (B) Pico 3 em  $\text{HClO}_4$   $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  a uma velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

#### 4.1.4.2 - N-propanol

As curvas analíticas para o n-propanol representadas na **Figura 10** apresentam um intervalo de linearidade de concentração de  $7,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  a  $5,6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , para o primeiro pico anódico (A) que obedece a equação da reta  $I_p = 13,8 + 336,0 C$ , tendo um coeficiente de correlação de 0,9984. Os parâmetros determinados através desta relação mostram que a sensibilidade amperométrica é de  $336,0 \mu\text{A/mol L}^{-1}$  com um limite de detecção<sup>(44)</sup> de  $1,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . O terceiro pico anódico (B) apresenta uma equação da reta igual a  $I_p = 39,6 + 1175,3 C$ , tendo um coeficiente de correlação

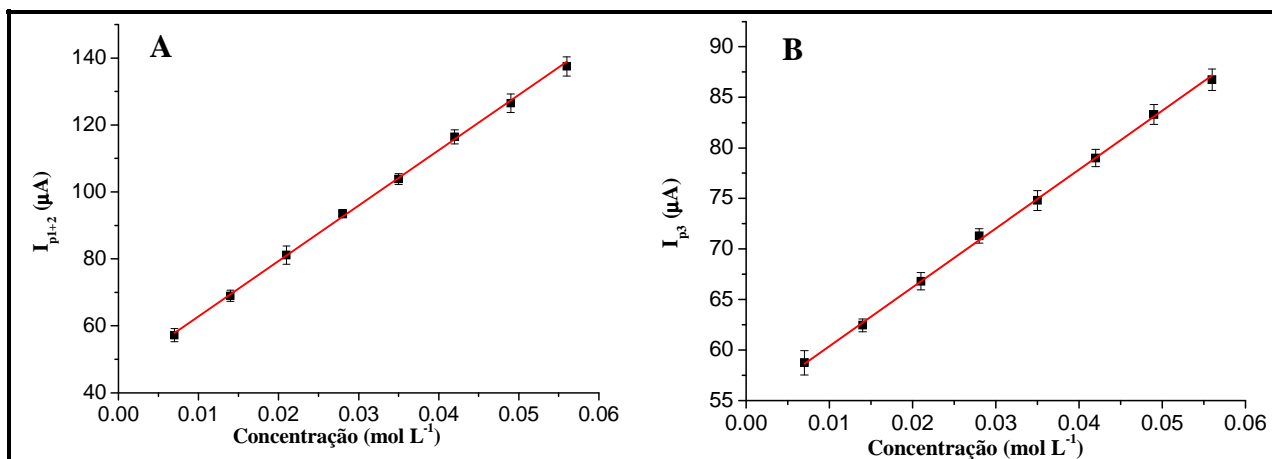
de 0,9996. Os parâmetros determinados através desta relação mostram que a sensibilidade amperométrica é de  $1175,3 \mu\text{A/mol L}^{-1}$ , com um limite de detecção<sup>(44)</sup> de  $8,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .



**Figura 10.** Curvas Analíticas da oxidação do n-propanol para (A) Pico 1, (B) Pico 3 em  $\text{HClO}_4$   $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  a uma velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

#### 4.1.4.3 – Isobutanol

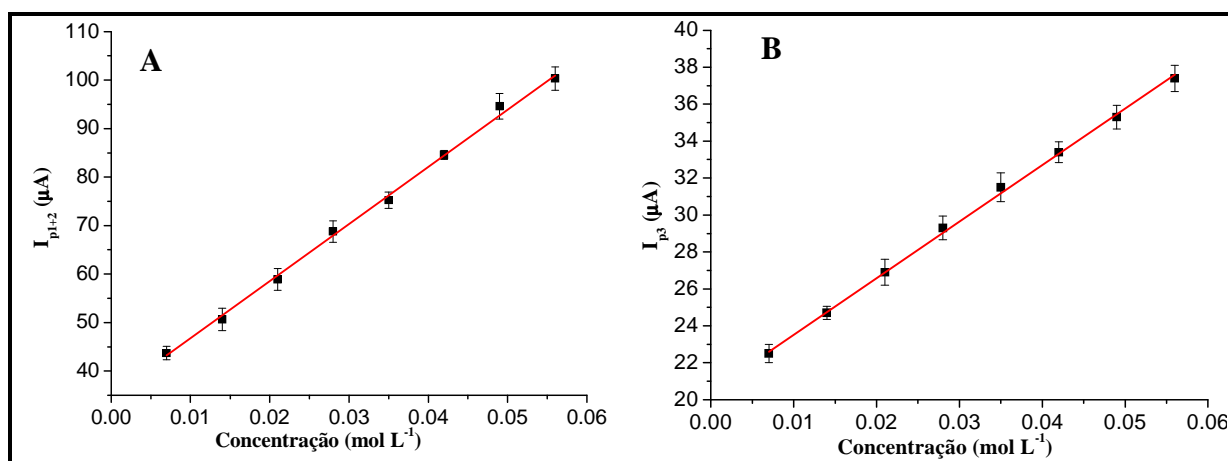
As curvas analíticas para o isobutanol representadas na **Figura 11** apresentam um intervalo de linearidade de concentração de  $7,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  a  $5,6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , o primeiro e o segundo pico anódico são tratados como sendo apenas um pico em decorrência da fusão dos mesmos. Este pico obedece uma equação da reta igual a  $I_p = 46,3 + 1653,8 C$ , tendo um coeficiente de correlação de 0,9958. Os parâmetros determinados através desta relação mostram que a sensibilidade amperométrica é de  $1653,8 \mu\text{A/mol L}^{-1}$ , com um limite de detecção<sup>(44)</sup> de  $1,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . O terceiro pico anódico (B) apresenta uma equação da reta igual a  $I_p = 54,6 + 582,3 C$ , tendo um coeficiente de correlação de 0,9988. Os parâmetros determinados através desta relação mostram que a sensibilidade amperométrica é de  $582,3 \mu\text{A/mol L}^{-1}$ , com um limite de detecção<sup>(44)</sup> de  $1,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .



**Figura 11.** Curvas Analíticas da oxidação do isobutanol para (A) Pico 1+2 e (B) Pico 3 em  $\text{HClO}_4$   $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  a uma velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

#### 4.1.4.4 – Isoamílico

As curvas analíticas para o isoamílico representadas na **Figura 12** apresentam um intervalo de linearidade de concentração de  $7,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  a  $5,6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , o primeiro e o segundo pico anódicos são tratados como sendo apenas um pico em decorrência de uma fusão dos mesmos. Este pico obedece a uma equação da reta igual  $I_p = 35,0 + 1177,6 C$ , tendo um coeficiente de correlação de 0,9982. Os parâmetros determinados através desta relação mostram que a sensibilidade amperométrica é de  $1177,6 \mu\text{A/mol L}^{-1}$ , com um limite de detecção<sup>(44)</sup> de  $1,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . O terceiro pico anódico (B) apresenta uma equação da reta igual a  $I_p = 20,5 + 306,3 C$ , tendo um coeficiente de correlação de 0,9989. Os parâmetros determinados através desta relação mostram que a sensibilidade amperométrica é de  $306,3 \mu\text{A/mol L}^{-1}$ , com um limite de detecção<sup>(44)</sup> de  $1,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .



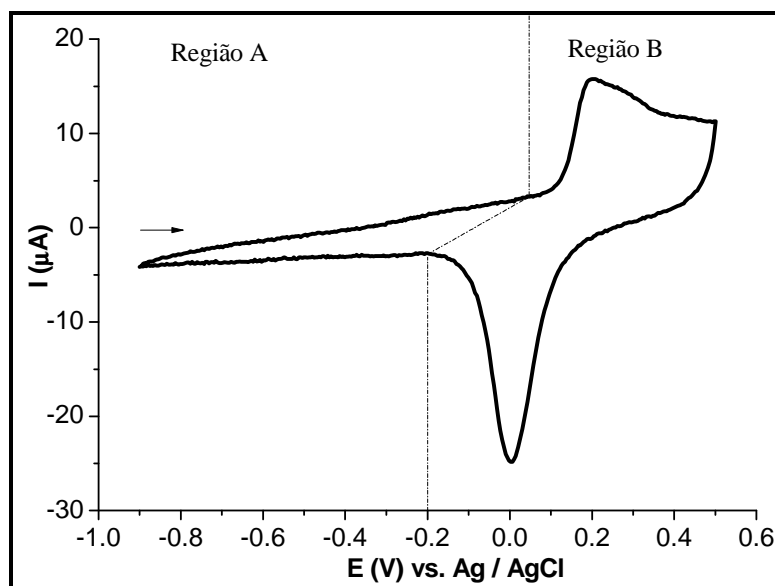
**Figura 12.** Curvas Analíticas da oxidação do isoamílico para (A) Pico 1+2 e (B) Pico 3 em  $\text{HClO}_4$   $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  a uma velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

#### 4.1.5 - Conclusões Parciais

De acordo com os resultados obtidos para o estudo do comportamento eletroquímico dos álcoois (Etanol, n-Propanol, Isobutanol e Isoamílico), pode-se concluir, que os álcoois estudados são oxidados cataliticamente em eletrodo de platina em um potencial de aproximadamente +0,30 V *versus* Ag/AgCl, em meio de HClO<sub>4</sub> 5 x 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup>. Os valores de limite de detecção obtidos para os álcoois em questão, possibilitam a análise eletroquímica em matrizes alcoólicas, em níveis de detecção na ordem de 2 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> para o etanol, 8 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> para o n-propanol, 4 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> para o isobutanol e 2 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> para o isoamílico (soma dos dois picos).

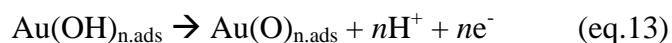
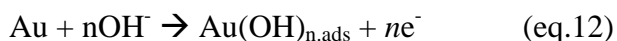
#### 4.2 - Comportamento Eletroquímico do Eletrodo de Ouro

O comportamento eletroquímico do eletrodo de ouro imerso em uma solução de hidróxido de sódio 0,50 mol L<sup>-1</sup> em velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup>, na ausência de espécie eletroativa, é mostrado na **Figura 13**.



**Figura 13.** Voltamograma cíclico em eletrodo de ouro em solução de NaOH 0,50 mol L<sup>-1</sup>.

Na **região A**, de -0,9 V a -0,2 V *versus* Ag/AgCl, têm-se os processos não faradáicos em que o eletrodo é idealmente polarizável<sup>(45)</sup>. Esta região é conhecida também como região da dupla camada elétrica. Prosseguindo com a varredura anódica, na **região B**, entre 0,1 V e 0,5 V, tem-se a oxidação da superfície de ouro (Au/O<sub>2</sub>) (eq.13).

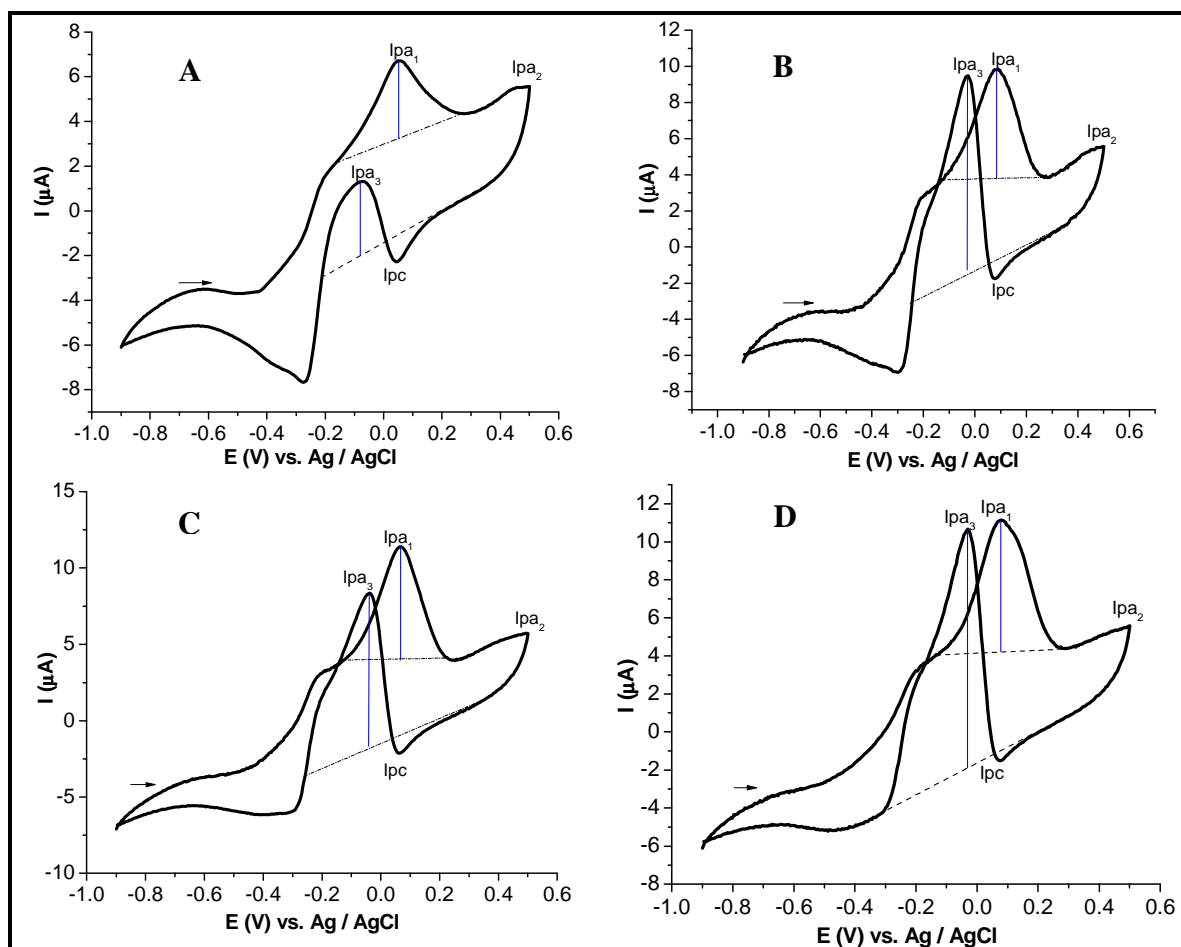


Este processo está relacionado com a adsorção de  $\text{OH}^-$  proveniente do hidróxido de sódio (eq.12), sendo que em potencial maior do que 0,5 V ocorre o desprendimento de gás oxigênio<sup>(45)</sup>.

Na varredura catódica, o pico observado em aproximadamente 0,06 V *versus* Ag/AgCl corresponde à redução dos óxidos formados na varredura anódica.

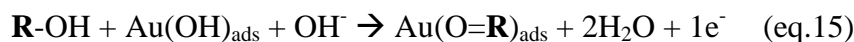
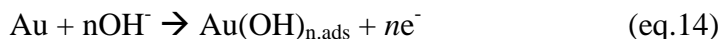
#### 4.2.1- Comportamento Eletroquímico dos Alcoóis

O Comportamento eletroquímico de  $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  dos alcoóis estudados presentes no eletrólito suporte composto por NaOH  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  com 5 % de acetonitrila, foram investigados em velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ , e os voltamogramas mostrados na **Figura 14**.

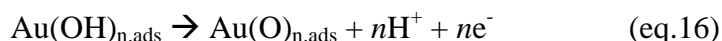


**Figura 14.** Voltamogramas cíclicos das oxidações eletroquímicas de  $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  dos álcoois: (A) etanol, (B) n-propanol, (C) isobutanol e (D) isoamílico em NaOH  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  com 5% de Acetonitrila sobre eletrodo de ouro,  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

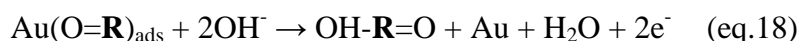
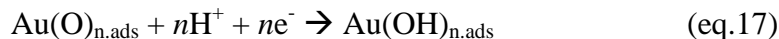
Na **Figura 14**, o primeiro pico anódico (Ipa1) refere-se à oxidação dos álcoois <sup>(46)</sup> (eq.15) decorrente da sua interação com a camada de Au-OH <sup>(46)</sup> (eq.14). Os valores dos potenciais e das correntes de pico são mostrados na **Tabela 14** e a equação de oxidação dos álcoois pode ser representada por:



No segundo pico anódico (Ipa2) ocorre a formação de um filme de óxidos <sup>(46)</sup> (eq.16) a partir da camada de recobrimento formada a partir da dissociação do hidróxido de sódio, esta reação pode ser representada pela equação:



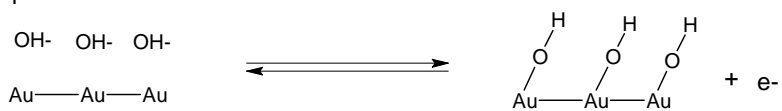
Na varredura catódica não se observam picos entre 0,5 V e 0,2 V *versus* Ag/AgCl, indicando a ausência de atividade na superfície recoberta de óxidos. Na região onde ocorre o pico catódico (Ipc), tem-se a dissolução catódica do óxido, ao qual ocasiona uma reativação na superfície do eletrodo <sup>(46)</sup> (eq.17), permitindo, neste potencial, uma reoxidação <sup>(46)</sup> (eq.18) dos produtos da oxidação do pico 1 (Ipa3). Os valores dos potenciais e das correntes de pico são mostrados na **Tabela 14** e a reação de oxidação catalítica pode ser representada por:



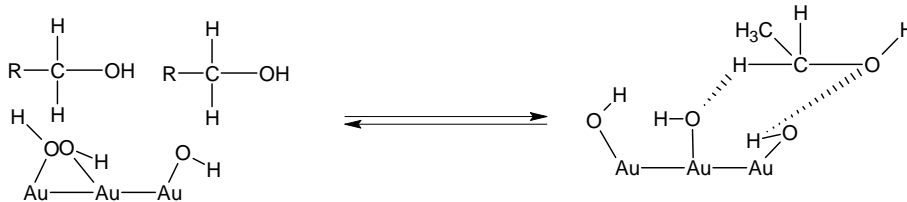
Este pico reverso é considerado na literatura como sendo um pico anódico, isto porque ele é decorrente de uma reação de oxidação mesmo estando na varredura catódica, na qual se esperaria a redução dos analitos. Os dois picos anódicos observados (Ipa<sub>1</sub> e Ipa<sub>3</sub>) aumentam com a concentração dos alcoóis. Por outro lado o pico catódico indicado como Ip<sub>C</sub>, não varia com a concentração, sendo um pico característico da superfície do ouro e o pico anódico indicado como Ipa<sub>2</sub> corresponde à formação da camada de óxido proveniente da oxidação dos íons hidroxila, que recobrem o eletrodo de ouro.

Na **Figura 15** <sup>(46)</sup>, o mecanismo da oxidação de alcoóis alifáticos em eletrodo de ouro em meio básico, elucidando-se as equações de 12 a 16.

Etapa 1:



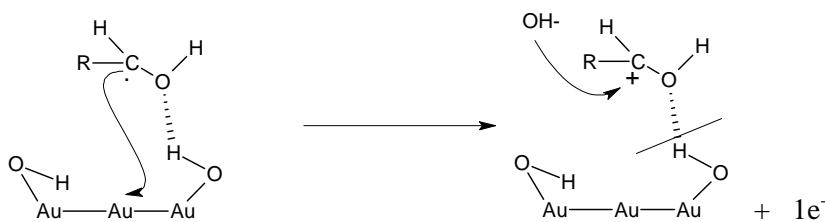
Etapa 2:



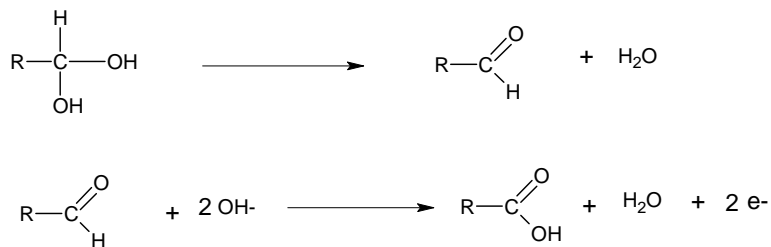
Etapa 3:



Etapas 4 e 5:



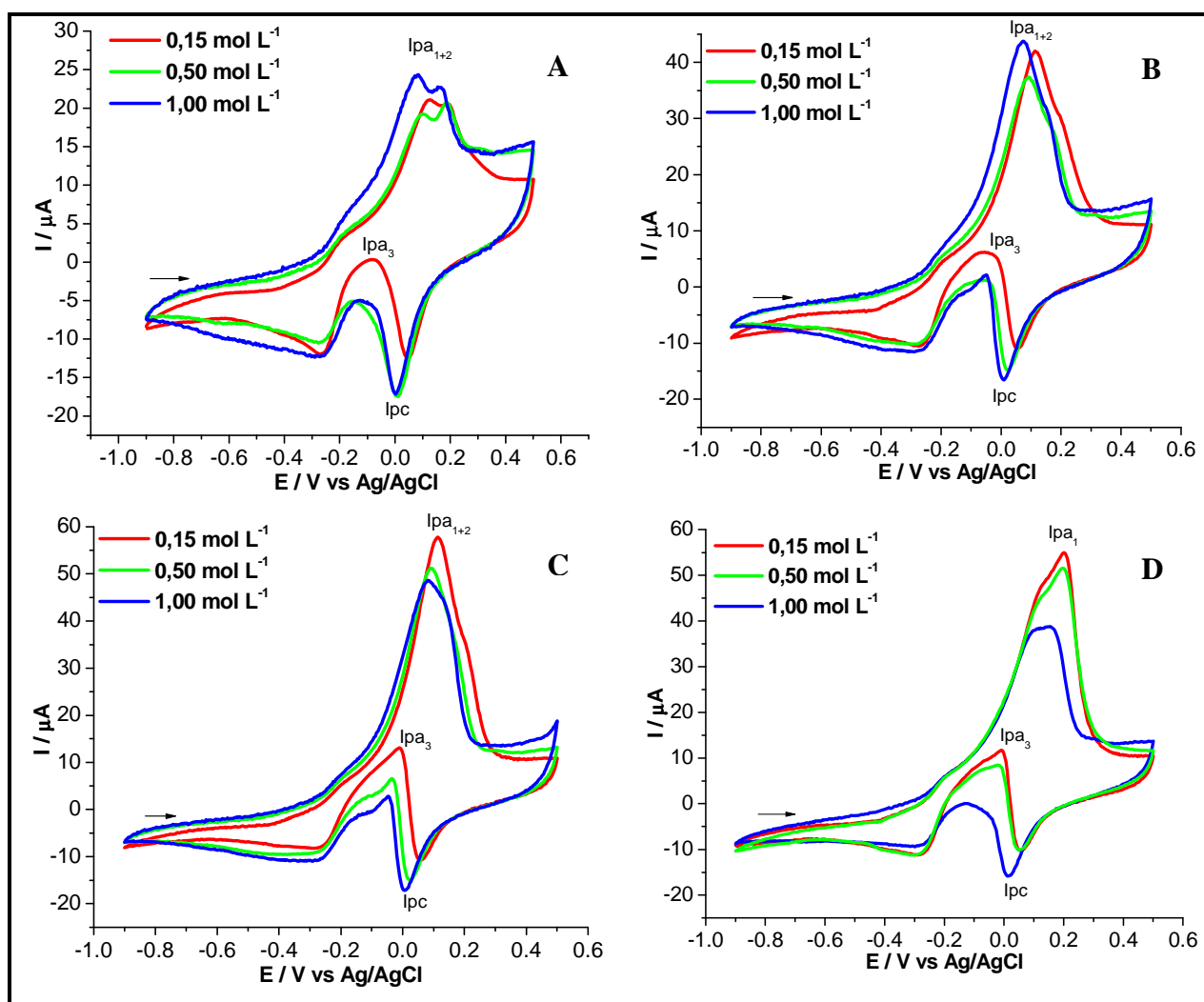
Etapa 6:

**Figura 15.** Mecanismo da oxidação dos álcoois sobre eletrodo de ouro em meio básico <sup>(46)</sup>.**Tabela 14.** Valores de Potencial e Corrente de pico para os álcoois estudados

Álcoois	Pico 1		Pico 3	
	Epa (V)	Ipa (μA)	- Epa (V)	Ipa (μA)
<b>Etanol</b>	0,064	3,05	0,076	3,40
<b>n-propanol</b>	0,056	8,90	0,068	9,90
<b>Isobutanol</b>	0,060	9,50	0,066	8,60
<b>Isoamilico</b>	0,048	6,79	0,074	9,37

#### 4.2.2 – Influência da Concentração do Eletrólito Suporte

Os voltamogramas cíclicos correspondentes às oxidações do etanol, n-propanol, isobutanol e isoamílico ( $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ) foram realizados em soluções de NaOH com concentrações de  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $0,50 \text{ mol L}^{-1}$  e  $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ , sobre um eletrodo de ouro. O estudo foi realizado a uma velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  para os alcoóis e os voltamogramas podem ser vistos na **Figura 16**.



**Figura 16.** Efeito da variação da concentração do eletrólito suporte em  $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  dos alcoóis estudados: (A) Etanol, (B) n-Propanol, (C) Isobutanol e (D) Isoamílico no comportamento corrente-potencial, em eletrodo de ouro, a uma velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .



**Tabela 15.** Valores de Potencial e Corrente de pico para os álcoois estudados em diferentes concentrações de NaOH ( $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ )

Álcoois	Conc. Eletrólito Suporte ( $\text{mol L}^{-1}$ )	Pico 1		Pico 3	
		Epa (V)	Ipa ( $\mu\text{A}$ )	-Epa (V)	Ipa ( $\mu\text{A}$ )
Etanol	0,15	0,19	19,9	0,09	6,53
	0,50	0,18	19,9	0,14	2,24
	1,00	0,17	20,1	0,12	2,06
n-Propanol	0,15	0,11	35,3	0,05	11,2
	0,50	0,09	30,3	0,08	6,65
	1,00	0,07	37,2	0,05	6,87
Isobutanol	0,15	0,11	48,2	0,01	18,1
	0,50	0,09	39,8	0,03	12,0
	1,00	0,08	39,9	0,05	8,35
Isoamílico	0,15	0,20	51,0	0,01	16,4
	0,50	0,19	47,6	0,02	13,6
	1,00	0,13	35,7	0,12	7,52

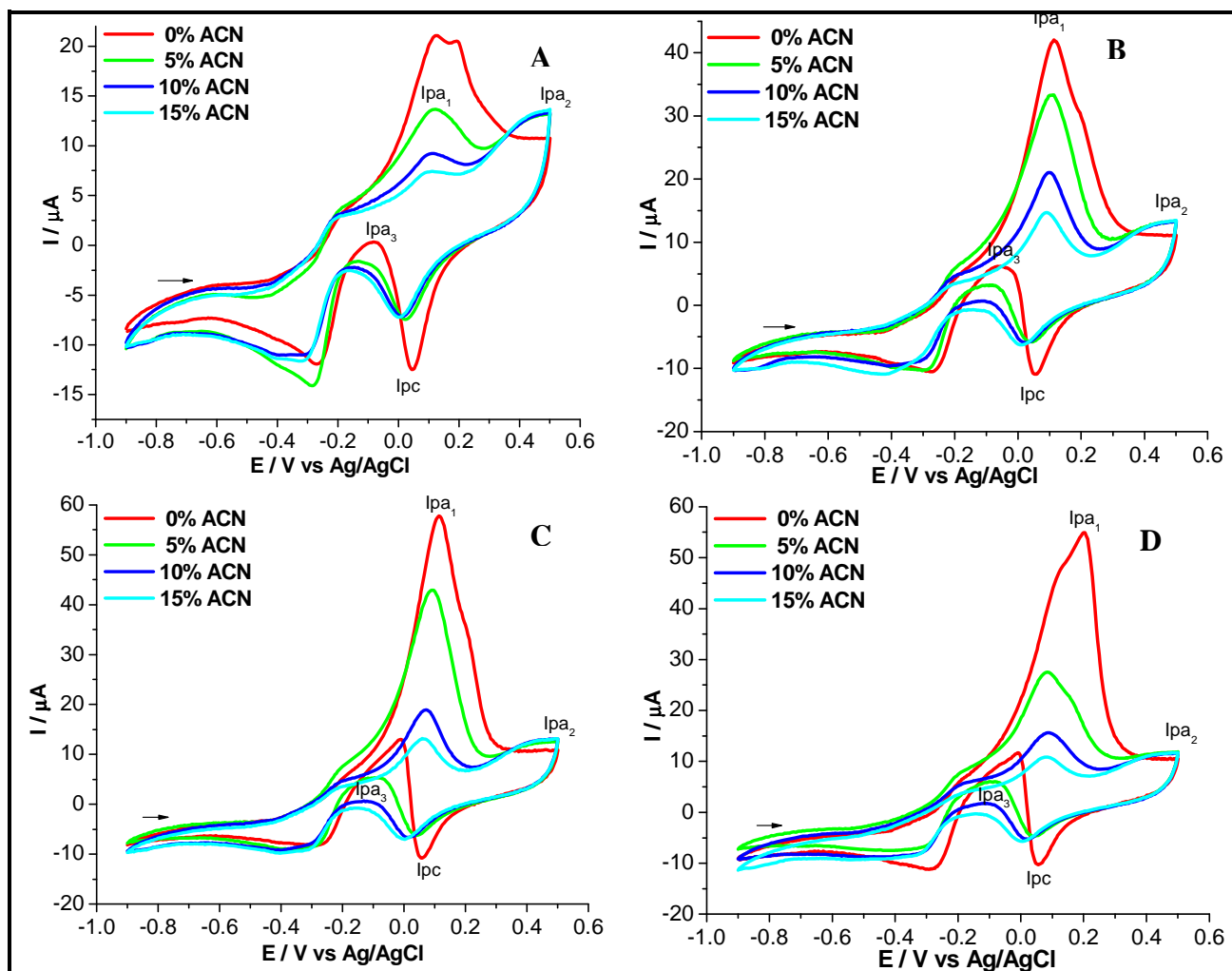
Analisando os dados da **Tabela 15** e da **Figura 16** pode-se afirmar que com o aumento da concentração do eletrólito suporte há um aumento na corrente de pico anódico (Ipa1) para o etanol e para o n-propanol, entretanto para o isobutanol e o isoamílico este aumento após a concentração responsável pela corrente limitante, faz com que a mesma decaia. Para a corrente de pico (Ipa3) observa-se que a concentração de  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  de NaOH é o valor no qual se encontra a corrente limitante desta forma, aumentando-se a concentração acima da mesma pode-se observar uma diminuição da corrente de pico.

Segundo P. Zuman<sup>(41)</sup>, com o aumento da concentração a corrente de pico tende a aumentar até a corrente de pico limitante, a partir deste valor, no caso do formaldeído, a corrente de pico diminui e este o comportamento também é observado para o isobutanol e para o isoamílico.

Em contrapartida, o deslocamento do potencial de pico para valores mais negativos em concentrações maiores, é resultado da presença de espécies termodinamicamente mais estáveis no meio eletrodico.

Posteriormente ao estudo da concentração do eletrólito suporte, foi analisada também a influência da variação da concentração de acetonitrila adicionada ao eletrólito suporte, sobre a oxidação dos álcoois estudados, nas concentrações de 0 %, 5 %, 10 % e 15 % (v/v) sobre um eletrodo de ouro. O estudo foi realizado em uma velocidade de

varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  para todos os alcoóis e os voltamogramas obtidos são mostrados na **Figura 17**.



**Figura 17.** Efeito da variação da concentração de acetonitrila em  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  de NaOH para  $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  dos alcoóis estudados: (A) Etanol, (B) n-Propanol, (C) Isobutanol e (D) Isoamílico no comportamento corrente-potencial em eletrodo de ouro a uma velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

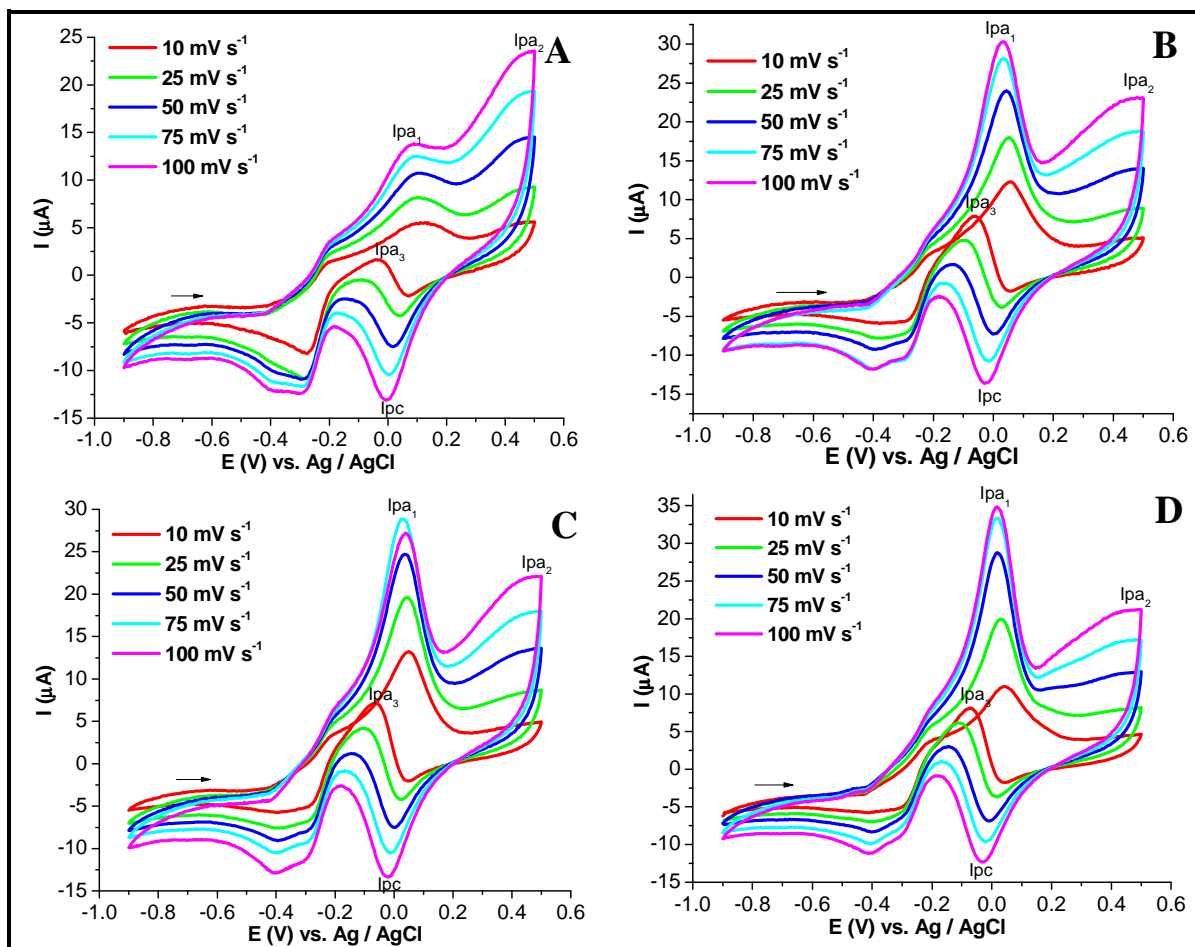
Nas **Figuras 16 e 17**, foram apresentados os voltamogramas cíclicos dos alcoóis a serem estudados em diferentes concentrações do eletrólito suporte e acetonitrila, a fim de se determinar a melhor condição de análise, isto é, onde as curvas se apresentam com melhor resolução, com os picos mais estreitos e com maior intensidade de corrente. Desta forma a condição experimental escolhida foi a que possui o eletrólito suporte na concentração de  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  com 5 % de acetonitrila; é interessante observar que com o aumento da concentração de acetonitrila tem-se uma queda na corrente de pico, isto pode ser decorrente do fato de que em altas concentrações a acetonitrila adsorve na superfície do eletrodo de ouro prejudicando a formação da camada de íons hidroxila e

com isso diminuindo a oxidação dos alcoóis, uma vez que a oxidação ocorre devido interação dos alcoóis com a camada de íons.

A acetonitrila é utilizada por dois motivos, primeiramente, porque o hidróxido de sódio em uma concentração tão elevada, não poderia ser utilizado como fase móvel para o estudo cromatográfico, etapa final do projeto, pois ele eluiria a fase estacionária danificando a coluna cromatográfica, desta forma uma das fases móveis mais utilizadas em cromatografia é a acetonitrila que foi então utilizada como fase móvel. Realizando-se os estudos voltamétricos descobriu-se que com a adição de acetonitrila, os picos anódicos 1 e 2 que estão sobrepostos se separavam, desta forma, este seria o segundo motivo para a sua adição.

#### 4.2.3 - Estudo da influência da velocidade de varredura

A influência da variação da velocidade de varredura de potencial sobre a oxidação dos alcoóis estudados na concentração de  $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  presente no eletrólito suporte composto por NaOH  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  com 5 % de acetonitrila, foi investigada no intervalo de 10 a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , e os voltamogramas mostrados na **Figura 18**.



**Figura 18.** Voltamogramas cíclicos das oxidações de  $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  dos álcoois: (A) etanol, (B) n-propanol, (C) isobutanol e (D) isoamílico em  $\text{NaOH } 0,15 \text{ mol L}^{-1}$  com 5% de Acetonitrila sobre eletrodo de ouro em diferentes velocidades de varredura.

Os respectivos valores de correntes de pico anódico para o pico 1 ( $I_{pa_1}$ ) e para o pico reverso 3 ( $I_{pa_3}$ ) e os potenciais desses picos anódicos ( $E_{pa_1}$  e  $E_{pa_3}$ ) para cada álcool estudado estão apresentados nas **Tabelas 16 a 19**.

**Tabela 16.** Influência da velocidade de varredura de potencial nos parâmetros voltamétricos da oxidação do etanol em  $\text{NaOH } 0,15 \text{ mol L}^{-1}$  com 5% de Acetonitrila

Pico 1				Pico 3			
$v \text{ (mV s}^{-1}\text{)}$	$E_{pa} \text{ (V)}$	$I_{pa} \text{ (}\mu\text{A)}$	$ E_p - E_{p2}  \text{ (V)}$	$v \text{ (mV s}^{-1}\text{)}$	$E_{pa} \text{ (V)}$	$I_{pa} \text{ (}\mu\text{A)}$	$ E_p - E_{p2}  \text{ (V)}$
10	0,064	3,03	74,0	10	-0,076	3,35	71,0
25	0,073	3,12	100,0	25	-0,138	3,04	66,0
50	0,079	3,24	85,0	50	-0,171	2,69	62,0
75	0,072	3,33	81,0	75	-0,187	2,45	56,0
100	0,064	3,41	75,0	100	-0,195	2,30	41,0

**Tabela 17.** Influência da velocidade de varredura de potencial nos parâmetros voltamétricos da oxidação do n-propanol em NaOH 0,15 mol L<sup>-1</sup> com 5% de Acetonitrila

Pico 1				Pico 3			
v (mV s <sup>-1</sup> )	Ep <sub>a</sub> (V)	Ip <sub>a</sub> (μA)	Ep-Ep <sub>2</sub>   (V)	v (mV s <sup>-1</sup> )	Ep <sub>a</sub> (V)	Ip <sub>a</sub> (μA)	Ep-Ep <sub>2</sub>   (V)
10	0,056	9,2	80,0	10	-0,068	9,64	50,0
25	0,052	11,4	76,0	25	-0,109	8,06	72,0
50	0,043	14,8	74,0	50	-0,150	6,60	73,0
75	0,035	17,0	70,0	75	-0,179	5,51	75,0
100	0,031	19,1	66,0	100	-0,195	4,71	82,0

**Tabela 18.** Influência da velocidade de varredura de potencial nos parâmetros voltamétricos da oxidação do isobutanol em NaOH 0,15 mol L<sup>-1</sup> com 5% de Acetonitrila

Pico 1				Pico 3			
v (mV s <sup>-1</sup> )	Ep <sub>a</sub> (V)	Ip <sub>a</sub> (μA)	Ep-Ep <sub>2</sub>   (V)	v (mV s <sup>-1</sup> )	Ep <sub>a</sub> (V)	Ip <sub>a</sub> (μA)	Ep-Ep <sub>2</sub>   (V)
10	0,056	9,38	82,0	10	-0,066	8,70	48,0
25	0,048	13,1	70,0	25	-0,117	7,47	60,0
50	0,035	16,2	68,0	50	-0,167	6,17	63,0
75	0,027	19,0	66,0	75	-0,187	5,41	66,0
100	0,023	21,1	65,0	100	-0,200	4,72	71,0

**Tabela 19.** Influência da velocidade de varredura de potencial nos parâmetros voltamétricos da oxidação do isoamilico em NaOH 0,15 mol L<sup>-1</sup> com 5% de Acetonitrila

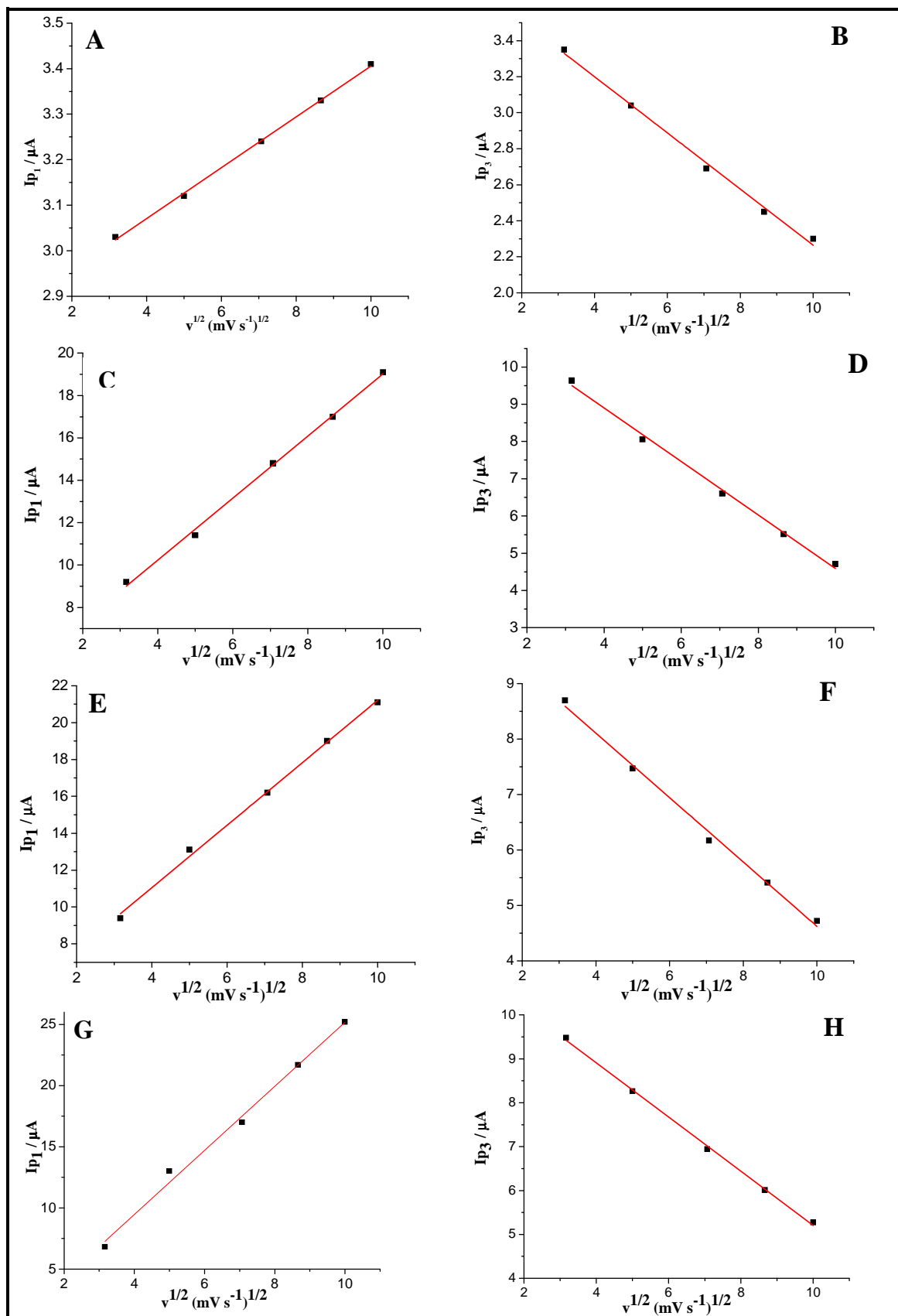
Pico 1				Pico 3			
v (mV s <sup>-1</sup> )	Ep <sub>a</sub> (V)	Ip <sub>a</sub> (μA)	Ep-Ep <sub>2</sub>   (V)	v (mV s <sup>-1</sup> )	Ep <sub>a</sub> (V)	Ip <sub>a</sub> (μA)	Ep-Ep <sub>2</sub>   (V)
10	0,048	6,81	82,0	10	-0,074	9,48	48,0
25	0,031	13,0	70,0	25	-0,117	8,26	60,0
50	0,019	17,0	68,0	50	-0,154	6,94	65,0
75	0,019	21,7	67,0	75	-0,183	6,01	71,0
100	0,019	25,2	65,0	100	-0,195	5,27	73,0

Os processos reversíveis apresentam valores de potencial de pico constantes em relação a variação da velocidade de varredura, no entanto para ambos os picos anódicos estudados existe um deslocamento do potencial de pico com o aumento da velocidade de varredura. Os valores de |Ep-Ep<sub>2</sub>| mostrados nas **Tabelas 16 a 19** indicam que o processo eletrodico afasta-se da reversibilidade<sup>(42)</sup>, segundo a equação (eq. 10).

$$|Ep-Ep_{2}| = \frac{59}{n} \quad (\text{eq. 10})$$

na qual n é o número de elétrons.

Os valores correspondentes a corrente de pico para cada um dos picos anódicos estudados em função da raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial são mostrados na **Figura 19**.



**Figura 19.** Efeito da variação da corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura de uma solução de  $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  dos alcoóis estudados: Etanol: (A)Pico anódico 1 e (B)Pico anódico 3; n-Propanol: (C)Pico anódico 1 e (D)Pico anódico 3; Isobutanol: (E)Pico anódico 1 e (F)Pico anódico 3; Isoamílico: (G)Pico anódico 1 e (H) Pico anódico 3 em NaOH  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  com 5% de Acetonitrila.

A análise da **Figura 19** evidencia um comportamento similar para os quatro álcoois estudados, isto é, tanto para o primeiro pico anódico ( $I_{pa1}$ ), quanto para o terceiro pico anódico ( $I_{pa3}$ ), obtêm-se relações lineares de  $I_{pa}$  versus  $v^{1/2}$ . As equações de retas para os picos anódicos ( $I_{pa1}$  e  $I_{pa3}$ ) estão apresentadas na **Tabela 20**.

**Tabela 20.** Equações de retas e coeficientes de correlação para o primeiro e para o terceiro pico anódico

Álcoois	Pico1		Pico 3	
	Equações de Retas	Coefficientes de Correlação	Equações de Retas	Coefficientes de Correlação
<b>Etanol</b>	$I_{pa1} = 2,9 + 0,06 v^{1/2}$	0,9985	$I_{pa3} = 3,8 - 0,16 v^{1/2}$	0,9943
<b>N-Propanol</b>	$I_{pa1} = 4,4 + 1,5 v^{1/2}$	0,9971	$I_{pa3} = 11,8 - 0,72 v^{1/2}$	0,9950
<b>Isobutanol</b>	$I_{pa1} = 4,3 + 1,7 v^{1/2}$	0,9968	$I_{pa3} = 10,4 - 0,58 v^{1/2}$	0,9938
<b>Isoamílico</b>	$I_{pa1} = -1,0 + 2,6 v^{1/2}$	0,9916	$I_{pa3} = 11,4 - 0,61 v^{1/2}$	0,9980

Estes resultados, sugerem que o processo de oxidação dos álcoois apresenta um controle difusional do transporte de massa. Os gráficos  $I_{pa}$  versus  $v^{1/2}$  apresentam relações lineares de acordo com a equação de Randles e Sevcik (eq.11) <sup>(43)</sup>:

$$I_p = (2,687 \times 10^5) \times n^{3/2} \times A \times D_o^{1/2} \times C_o \times v^{1/2} \quad (\text{eq.11})$$

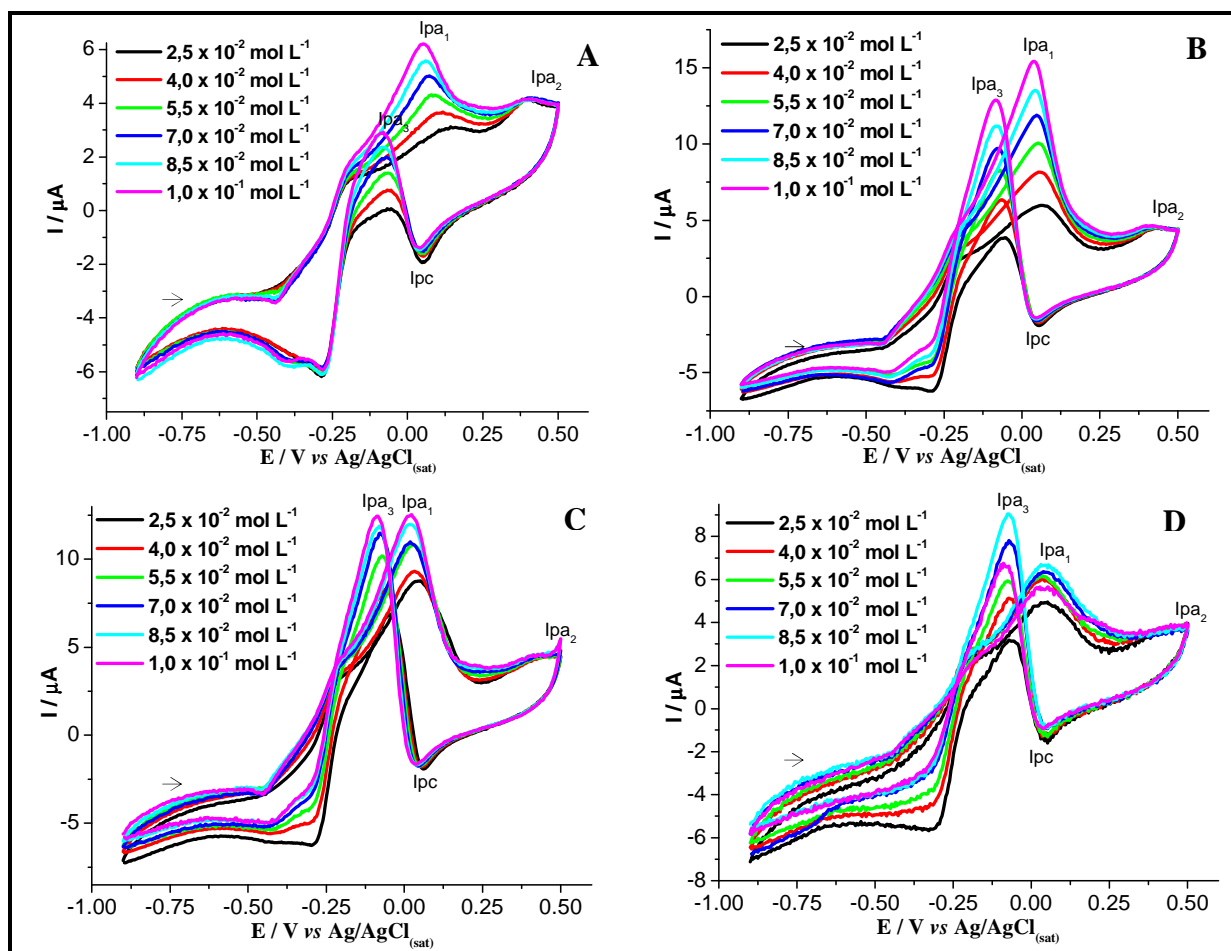
na qual,  $n$  é o número de elétrons,  $D_o$  é coeficiente de difusão em  $\text{cm}^2/\text{s}$ ,  $A$  é a área do eletrodo em  $\text{cm}^2$  e  $C_o$  é a concentração da espécie eletroativa  $\text{mol}/\text{dm}^3$ .

Observa-se, também, no gráfico que a reta afasta-se um pouco em relação à origem, evidenciando a adsorção destas espécies na superfície do eletrodo de trabalho.

A velocidade de varredura otimizada a partir do estudo realizado na **Figura 18**, é a velocidade de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ , pois é nesta velocidade que é observada a maior corrente de pico para o pico anódico 3 ( $I_{pa3}$ ), com o aumento da velocidade de varredura a corrente de pico para o pico anódico 3 ( $I_{pa3}$ ) diminui, isto pode ser interpretado como consequência da lenta oxidação dos álcoois alifáticos, desta forma, em altas velocidades de varredura, somente uma parte dos álcoois adsorvidos será oxidada, gerando uma intensidade de pico menor do que a esperada <sup>(46)</sup>.

#### 4.2.4 - Estudo da influência da concentração

A influência da concentração de Etanol, n-Propanol, Isobutanol e Isoamílico nos parâmetros eletroquímicos foi investigada em um intervalo de concentração de  $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  a  $1 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  em uma solução de NaOH  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  com 5% de Acetonitrila a uma velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ , os resultados obtidos são mostrados na **Figura 20**.



**Figura 20.** Efeito da variação da concentração dos álcoois: (A) etanol, (B) n-propanol, (C) isobutanol e (D) isoamílico no comportamento corrente-potencial em NaOH  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  com 5% de Acetonitrila a uma velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

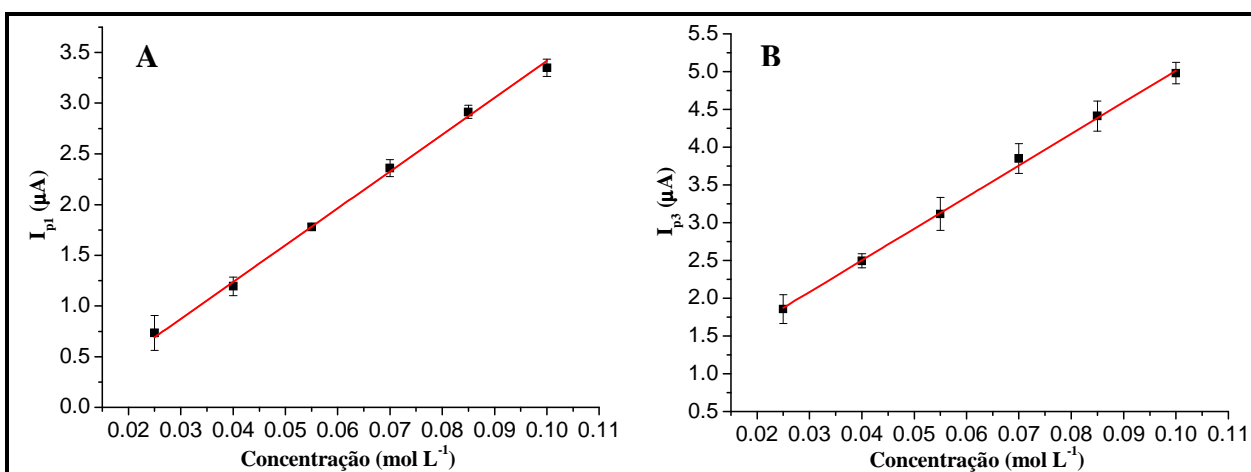
Os valores correspondentes da corrente de pico em função da concentração dos álcoois estudados estão representados nas **Figuras 21 a 24**.

A análise desta figura evidencia que a corrente de pico aumentou linearmente com a concentração de analito em todo o intervalo de concentração estudado ( $2,5 \times 10^{-2}$  a  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ), de acordo com a equação de Randles e Sevcik.



#### 4.2.4.1 – Etanol

As curvas analíticas para o etanol representadas na **Figura 21** apresentam um intervalo de linearidade de concentração de  $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  a  $1 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ , para o primeiro pico anódico (A) que obedece a equação da reta  $I_p = -0,22 + 36,3 C$ , tendo um coeficiente de correlação de 0,9972. Os parâmetros determinados através desta relação mostram que a sensibilidade amperométrica é de  $36,3 \mu\text{A/mol L}^{-1}$  e o limite de detecção<sup>(44)</sup> é igual a  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . O terceiro pico anódico (B) possui uma equação da reta de  $I_p = 0,82 + 41,9 C$ , tendo um coeficiente de correlação de 0,9988. Os parâmetros determinados através desta relação mostram que a sensibilidade amperométrica é de  $41,9 \mu\text{A/mol L}^{-1}$  com um limite de detecção<sup>(44)</sup> de  $3,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

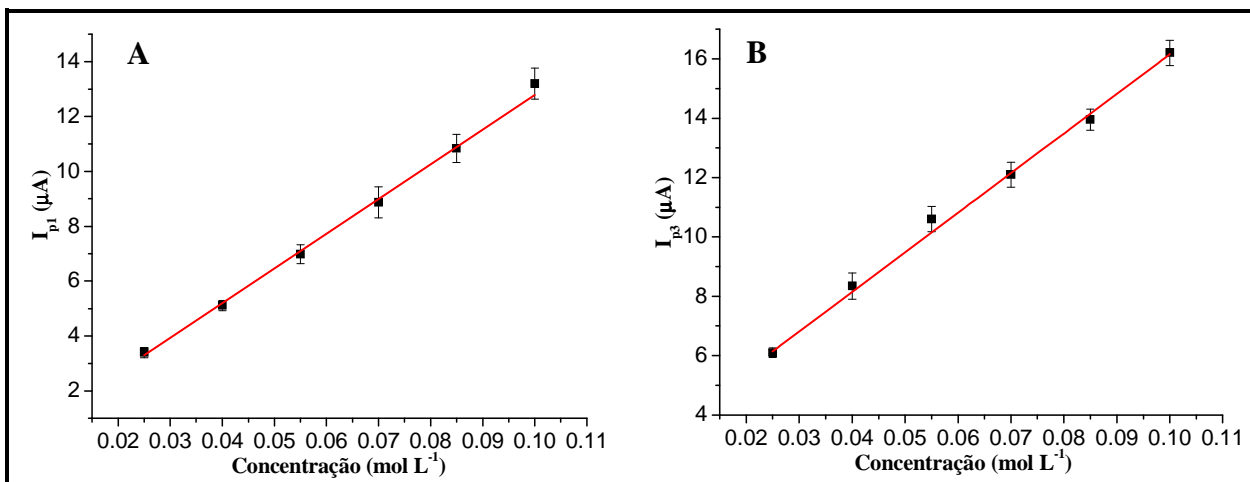


**Figura 21.** Curvas Analíticas da oxidação do etanol para (A) Pico 1 e (B) Pico 2 em NaOH  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  com 5% de Acetonitrila a uma velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

#### 4.2.4.2 – n-Propanol

As curvas analíticas para o n-propanol representadas na **Figura 22** apresentam um intervalo de linearidade de concentração de  $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  a  $1 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ , para o primeiro pico anódico (A) que obedece a equação da reta  $I_p = 0,14 + 126,4 C$ , tendo um coeficiente de correlação de 0,9968. Os parâmetros determinados através desta relação mostram que a sensibilidade amperométrica é de  $126,4 \mu\text{A/mol L}^{-1}$  e o limite de detecção<sup>(44)</sup> é igual a  $3,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . O terceiro pico anódico (B) possui uma equação de reta de  $I_p = 2,81 + 133,4 C$ , tendo um coeficiente de correlação de

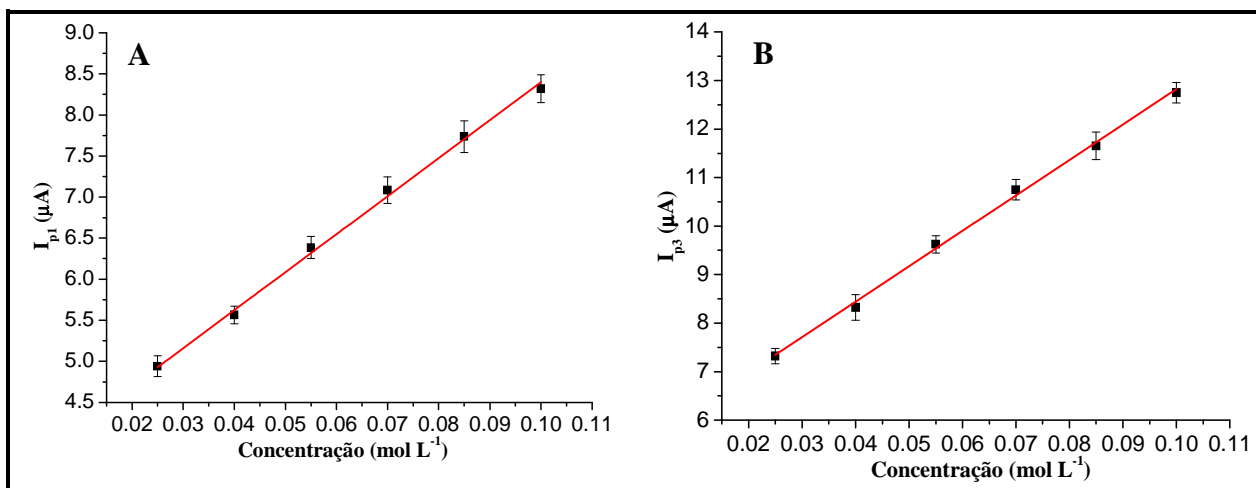
0,9975 Os parâmetros determinados através desta relação mostram que a sensibilidade amperométrica é de  $133,4 \text{ A/mol L}^{-1}$  com um limite de detecção<sup>(44)</sup> de  $3,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .



**Figura 22.** Curvas Analíticas da oxidação do n-propanol para (A) Pico 1 e (B) Pico 2 em NaOH  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  com 5% de Acetonitrila a uma velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

#### 4.2.4.3 –Isobutanol

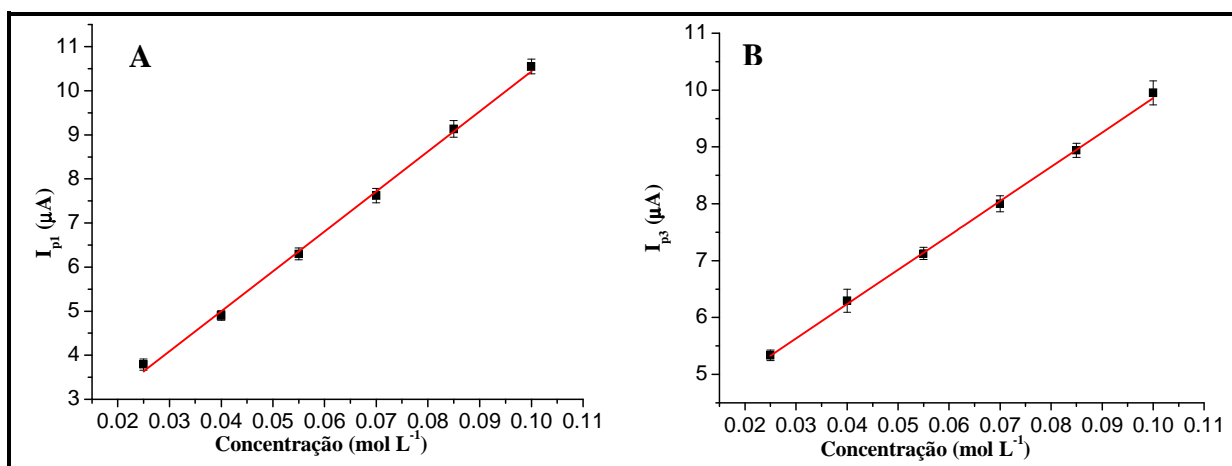
As curvas analíticas para o isobutanol representadas na **Figura 23** apresentam um intervalo de linearidade de concentração de  $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  a  $1 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ , para o primeiro pico anódico (A) que obedece a equação da reta  $I_p = 3,8 + 46,3 C$ , tendo um coeficiente de correlação de 0,9967. Os parâmetros determinados através desta relação mostram que a sensibilidade amperométrica é de  $46,3 \mu\text{A/mol L}^{-1}$  e o limite de detecção<sup>(44)</sup> é igual a  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . O terceiro pico anódico (B) possui uma equação da reta de  $I_p = 5,5 + 73,0 C$ , tendo um coeficiente de correlação de 0,9977. Os parâmetros determinados através desta relação mostram que a sensibilidade amperométrica é de  $73,0 \mu\text{A/mol L}^{-1}$  com um limite de detecção<sup>(44)</sup> de  $4,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .



**Figura 23.** Curvas Analíticas da oxidação do isobutanol para (A) Pico 1 e (B) Pico 2 em NaOH  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  com 5% de Acetonitrila a uma velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

#### 4.2.4.4 –Isoamílico

As curvas analíticas para o isoamílico representadas na **Figura 24** apresentam um intervalo de linearidade de concentração de  $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  a  $1 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ , para o primeiro pico anódico (A) que obedece a equação da reta  $I_p = 1,36 + 90,8 C$ , tendo um coeficiente de correlação de 0,9971. Os parâmetros determinados através desta relação mostram que a sensibilidade amperométrica é de  $90,8 \mu\text{A/mol L}^{-1}$  e o limite de detecção<sup>(44)</sup> de  $4,7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . O terceiro pico anódico (B) possui uma equação da reta igual a  $I_p = 3,8 + 60,3 C$ , tendo um coeficiente de correlação de 0,9994. Os parâmetros determinados através desta relação mostram que a sensibilidade amperométrica é de  $60,3 \mu\text{A/mol L}^{-1}$  com um limite de detecção<sup>(44)</sup> de  $2,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .



**Figura 24.** Curvas Analíticas da oxidação do isoamílico para (A) Pico 1 e (B) Pico 2 em NaOH  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  com 5% de Acetonitrila a uma velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

#### 4.2.5 - Conclusões Parciais

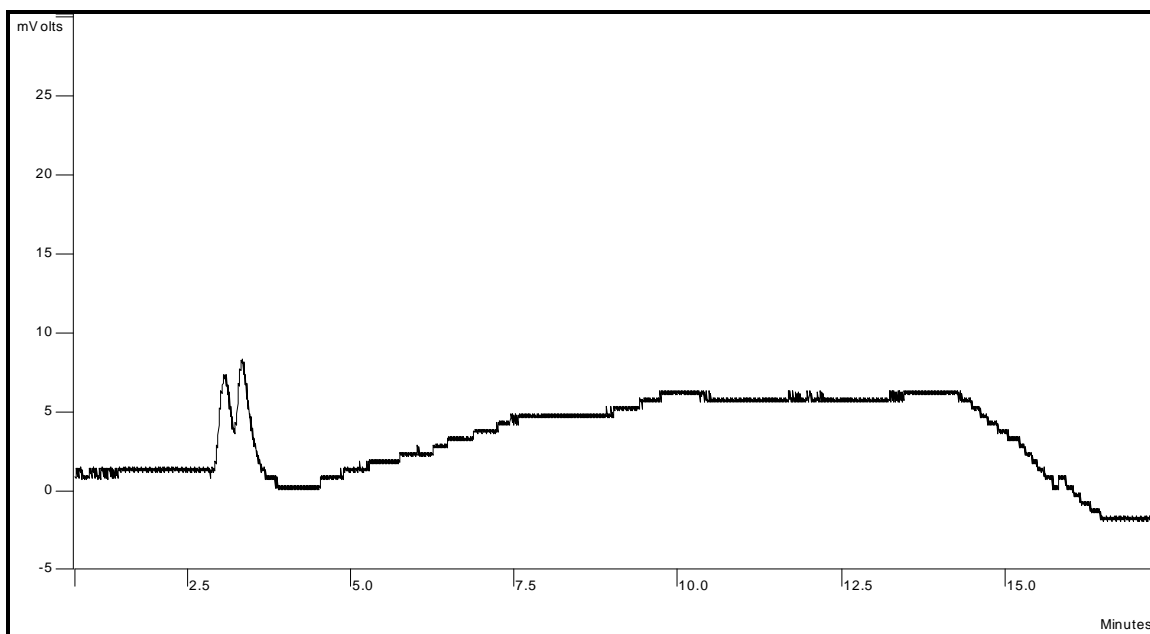
De acordo com os resultados obtidos para o estudo do comportamento eletroquímico dos álcoois (Etanol, n-Propanol, Isobutanol e Isoamílico), pode-se concluir, que os alcoóis estudados são oxidados cataliticamente em eletrodo de ouro em um potencial de aproximadamente  $-0,1$  V *versus* Ag/AgCl, em meio de NaOH  $0,15$  mol L<sup>-1</sup> com 5 % (v/v) de Acetonitrila. Os valores dos limites de detecção obtidos para os álcoois estudados de  $5 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> para o etanol,  $8 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> para o n-propanol,  $6 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> para o isobutanol e  $9 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> para o isoamílico (somatória dos dois picos) poderiam possibilitar a análise eletroquímica destes alcoóis em etanol combustível.

#### 4.3 – Estudo Cromatográfico

Após a realização do estudo voltamétrico para a obtenção dos parâmetros a serem utilizados na detecção amperométrica pulsada, que seriam mais adequados para a oxidação dos alcoóis estudados, foi realizado o estudo cromatográfico da determinação destes alcoóis.

O estudo cromatográfico foi realizado em uma célula eletroquímica do tipo “wall-jet”, composta por eletrodo de trabalho de platina, eletrodo de referência de Ag/AgCl e como eletrodo auxiliar platina. A concentração da fase móvel que deveria ser utilizada seria de  $5,0 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> <sup>(31)</sup>, mas por problemas operacionais, isto é, overload do aparelho, a concentração que foi utilizada foi a de  $5,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>, que segundo o estudo voltamétrico não é tão eficiente para a oxidação dos alcoóis em questão, isto porque o potencial que será utilizado no detector eletroquímico para a obtenção do pico cromatográfico, será o potencial correspondente ao potencial do pico anódico reverso ( $I_{pa3}$ ), que diminui com a diminuição da concentração do eletrólito suporte, sendo que para a fase móvel observa-se o mesmo comportamento.

Na **Figura 25** é mostrado o cromatograma da fase móvel, segundo parâmetros encontrados na literatura <sup>(31)</sup>:  $E_{det} = +0,3$  V,  $t_{det} = 280$  ms,  $t_{int} = 20$  ms,  $E_{oxd} = +1,4$  V,  $t_{oxd} = 120$  ms,  $E_{red} = -0,4$  V,  $t_{red} = 420$  ms e fluxo de  $0,5$  mL min<sup>-1</sup>.

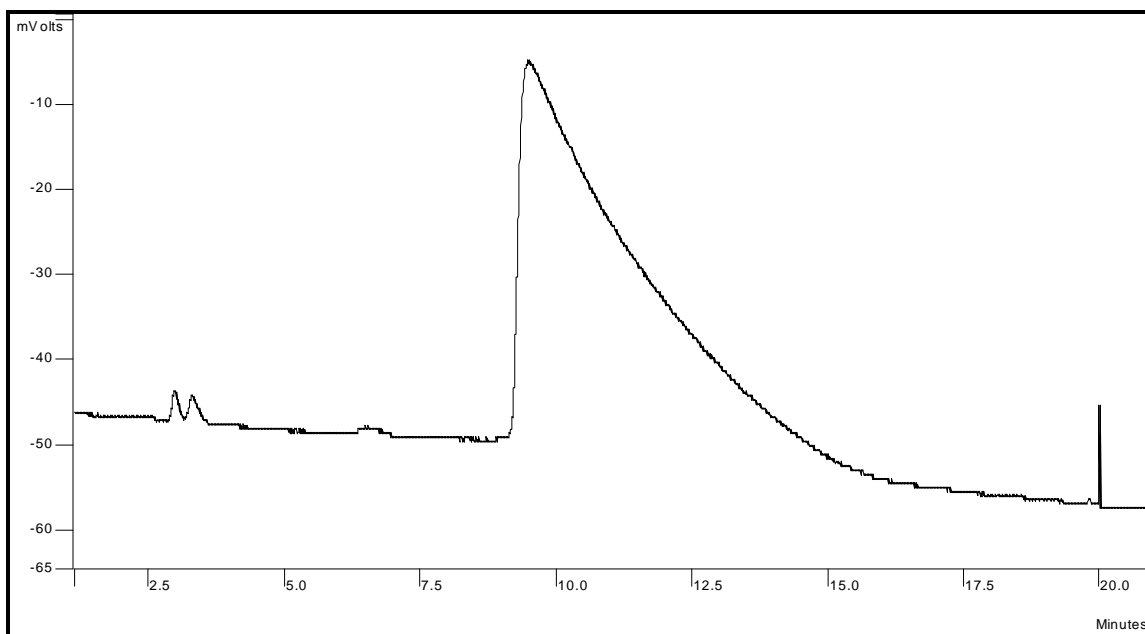


**Figura 25.** Cromatograma referente a fase móvel com concentração de  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{HClO}_4$ , obtido utilizando-se uma coluna PRP-X300 (250 x 4,1 mm d. i.; 7  $\mu\text{m}$ ) da Phenomenex® e fluxo de  $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ ; com detecção amperométrica pulsada em eletrodo de platina em  $E_{\text{det}} = +0,3 \text{ V}$ ,  $t_{\text{det}} = 280 \text{ ms}$ ,  $t_{\text{int}} = 20 \text{ ms}$ ,  $E_{\text{oxd}} = +1,4 \text{ V}$ ,  $t_{\text{oxd}} = 120 \text{ ms}$ ,  $E_{\text{red}} = -0,4 \text{ V}$ ,  $t_{\text{red}} = 420 \text{ ms}$ .

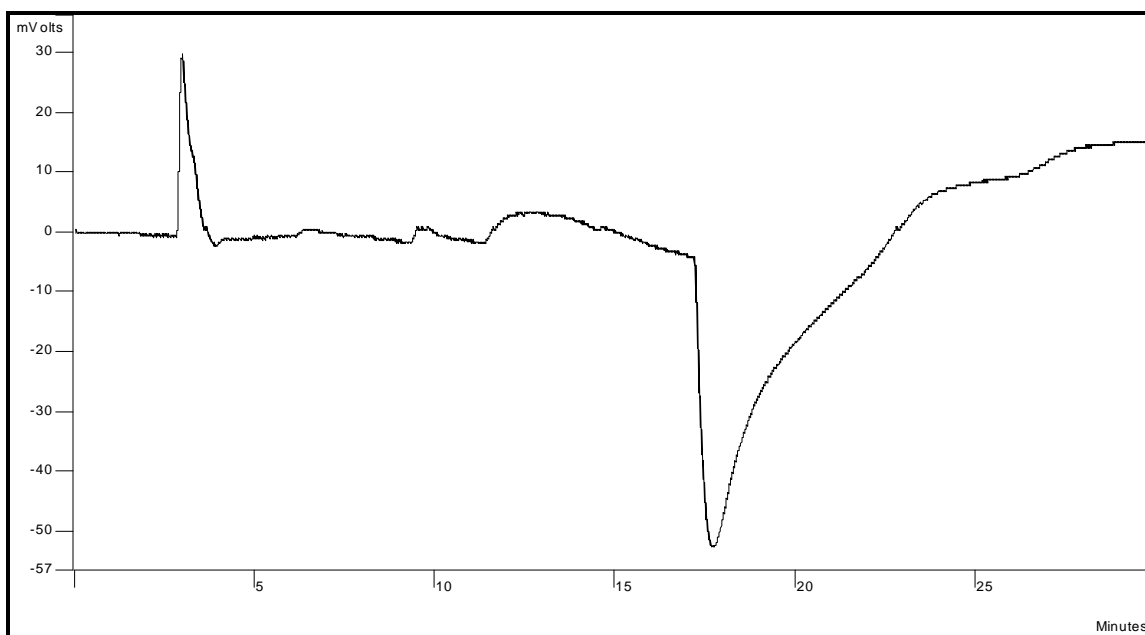
A partir do cromatograma presente na **Figura 25** pode-se afirmar que a fase móvel não apresenta interferentes nas regiões do cromatograma, nos quais segundo a literatura<sup>(31)</sup> é esperada a eluição dos álcoois.

Os álcoois foram injetados utilizando parâmetros usados no cromatograma da fase móvel.

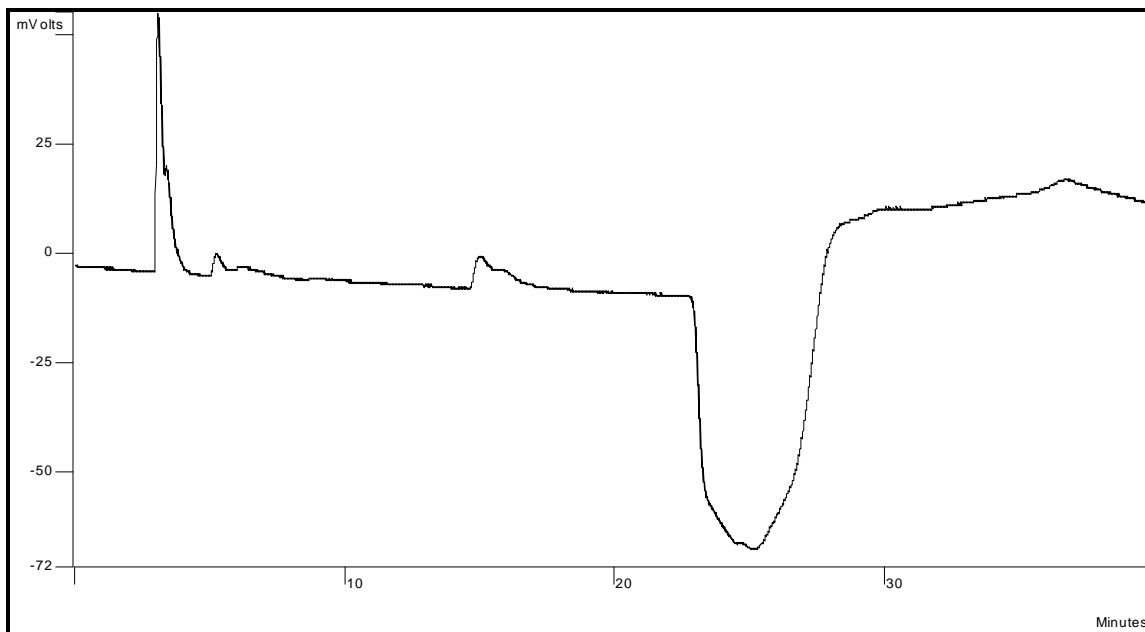
Na **Figura 26**, encontra-se o cromatograma referente ao etanol na concentração de  $17,14 \text{ mol L}^{-1}$ ; na **Figura 27**, encontra-se o cromatograma referente ao n-propanol na concentração de  $13,19 \text{ mol L}^{-1}$ ; na **Figura 28**, encontra-se o cromatograma referente ao isobutanol na concentração de  $10,80 \text{ mol L}^{-1}$  e **Figura 29**, encontra-se o cromatograma referente ao isoamílico na concentração de  $9,0 \text{ mol L}^{-1}$



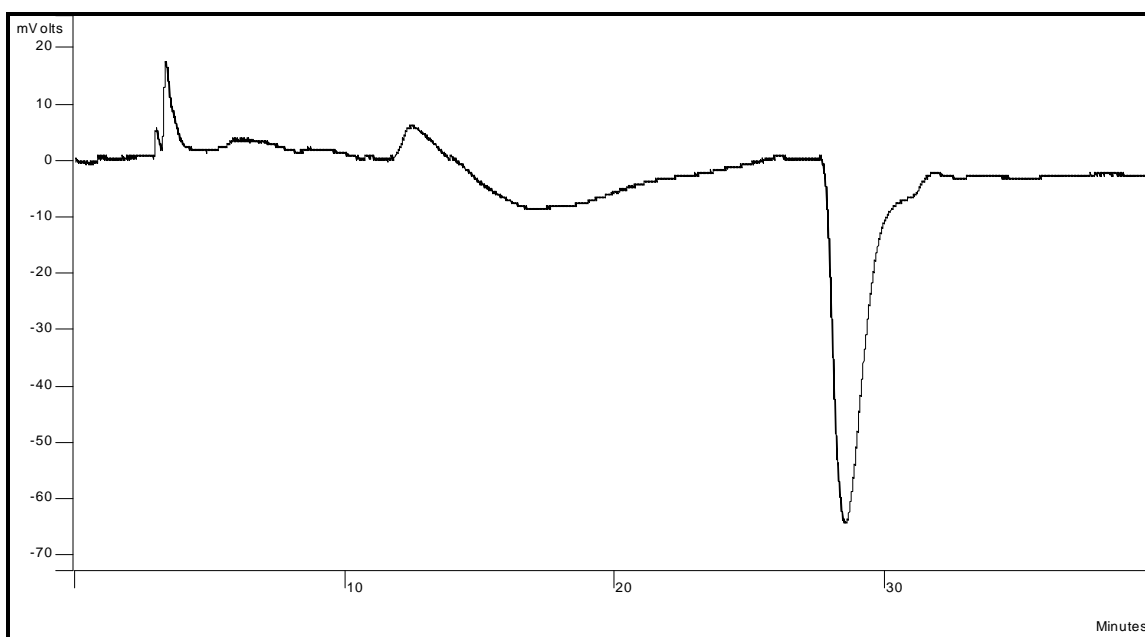
**Figura 26.** Cromatograma referente a  $17,14 \text{ mol L}^{-1}$  de etanol obtido pela injeção de  $20 \mu\text{L}$ , utilizando-se uma coluna PRP-X300 ( $250 \times 4,1 \text{ mm d. i.}$ ;  $7 \mu\text{m}$ ) da Phenomenex®, fase móvel com  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{HClO}_4$  e fluxo de  $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ ; com detecção amperométrica pulsada em eletrodo de platina em  $E_{\text{det}} = +0,3 \text{ V}$ ,  $t_{\text{det}} = 280 \text{ ms}$ ,  $t_{\text{int}} = 20 \text{ ms}$ ,  $E_{\text{oxd}} = +1,4 \text{ V}$ ,  $t_{\text{oxd}} = 120 \text{ ms}$ ,  $E_{\text{red}} = -0,4 \text{ V}$ ,  $t_{\text{red}} = 420 \text{ ms}$ .



**Figura 27.** Cromatograma referente a  $13,19 \text{ mol L}^{-1}$  de n-propanol obtido pela injeção de  $20 \mu\text{L}$ , utilizando-se uma coluna PRP-X300 ( $250 \times 4,1 \text{ mm d. i.}$ ;  $7 \mu\text{m}$ ) da Phenomenex®, fase móvel com  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{HClO}_4$  e fluxo de  $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ ; com detecção amperométrica pulsada em eletrodo de platina em  $E_{\text{det}} = +0,3 \text{ V}$ ,  $t_{\text{det}} = 280 \text{ ms}$ ,  $t_{\text{int}} = 20 \text{ ms}$ ,  $E_{\text{oxd}} = +1,4 \text{ V}$ ,  $t_{\text{oxd}} = 120 \text{ ms}$ ,  $E_{\text{red}} = -0,4 \text{ V}$ ,  $t_{\text{red}} = 420 \text{ ms}$ .



**Figura 28.** Cromatograma referente a  $10,8 \text{ mol L}^{-1}$  de isobutanol obtido pela injeção de  $20 \mu\text{L}$ , utilizando-se uma coluna PRP-X300 (250 x 4,1 mm d. i.;  $7 \mu\text{m}$ ) da Phenomenex®, fase móvel com  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{HClO}_4$  e fluxo de  $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ ; com detecção amperométrica pulsada em eletrodo de platina em  $E_{\text{det}} = +0,3 \text{ V}$ ,  $t_{\text{det}} = 280 \text{ ms}$ ,  $t_{\text{int}} = 20 \text{ ms}$ ,  $E_{\text{oxd}} = +1,4 \text{ V}$ ,  $t_{\text{oxd}} = 120 \text{ ms}$ ,  $E_{\text{red}} = -0,4 \text{ V}$ ,  $t_{\text{red}} = 420 \text{ ms}$ .



**Figura 29.** Cromatograma referente a  $9,0 \text{ mol L}^{-1}$  de isoamilico obtido pela injeção de  $20 \mu\text{L}$ , utilizando-se uma coluna PRP-X300 (250 x 4,1 mm d. i.;  $7 \mu\text{m}$ ) da Phenomenex®, fase móvel com  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{HClO}_4$  e fluxo de  $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ ; com detecção amperométrica pulsada em eletrodo de platina em  $E_{\text{det}} = +0,3 \text{ V}$ ,  $t_{\text{det}} = 280 \text{ ms}$ ,  $t_{\text{int}} = 20 \text{ ms}$ ,  $E_{\text{oxd}} = +1,4 \text{ V}$ ,  $t_{\text{oxd}} = 120 \text{ ms}$ ,  $E_{\text{red}} = -0,4 \text{ V}$ ,  $t_{\text{red}} = 420 \text{ ms}$ .

Os alcoóis foram injetados nessas concentrações para determinar o tempo de retenção e a ordem de eluição dos mesmos. Partindo destes cromatogramas pode-se

afirmar que a separação dos alcoóis em questão é possível já que, quando colocados em uma mesma solução os picos dos alcoóis não irão se sobrepor, isto porque o tempo de retenção é diferente. Os picos obtidos nos cromatogramas se apresentam alargados, em decorrência de vários motivos, entre eles a alta concentração dos alcoóis que foram injetados, a não otimização do fluxo e dos parâmetros utilizados na detecção amperométrica pulsada.

A otimização tanto do fluxo quanto dos parâmetros utilizados na PAD, não puderam ser realizados, pois surgiram problemas operacionais com o detector eletroquímico. Após a resolução destes inconvenientes, foi verificado que a célula eletroquímica do tipo “wall-jet”, que estava sendo utilizada, apresentava problemas no eletrodo de referência.

Para solucionar este defeito, tentou-se utilizar uma célula do tipo “wall-jet”, composta por eletrodo de trabalho de ouro, eletrodo de referência de platina e como eletrodo auxiliar platina, porém para se utilizar o eletrodo de ouro a fase móvel deveria ser composta por 90% de acetonitrila e 10% de água, e após a coluna PRP-X300 (250 x 4,1 mm d. i.; 7 µm) da Phenomenex® deveria ser adicionado NaOH<sup>(31)</sup> através de um misturador, isto porque para que os alcoóis se oxidem de forma eficiente em eletrodo de ouro o meio deve ser básico, isto foi comprovado pelo estudo voltamétrico que foi realizado anteriormente. O misturador foi adquirido, mas para que a solução de hidróxido de sódio fosse misturada com a solução proveniente da coluna foi utilizada uma bomba peristáltica, o que também não surtiu efeito, pois a pressão da solução que saia da coluna era maior do que a da solução de hidróxido de sódio que vinha da bomba peristáltica. Impossibilitando assim utilização do método.



## 5 - Conclusões

Os resultados obtidos permitiram concluir que o comportamento eletroquímico dos alcoóis estudados em eletrodo de platina mostrou picos voltamétricos para a oxidação destes alcoóis nos potenciais de aproximadamente +0,30 V *versus* Ag/AgCl em meio de HClO<sub>4</sub> 5 x 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup>. Os valores de limite de detecção obtidos para os álcoois em questão, possibilitam a análise eletroquímica em matrizes alcoólicas, em níveis de detecção na ordem de 2 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> para o etanol, 8 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> para o n-propanol, 4 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> para o isobutanol e 2 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> para o isoamílico (somatória dos dois picos).

O comportamento eletroquímico no eletrodo de ouro mostrou picos voltamétricos para a oxidação destes alcoóis nos potenciais de aproximadamente -0,1 V *versus* Ag/AgCl em meio de NaOH 0,15 mol L<sup>-1</sup> com 5 % de Acetonitrila. Os valores dos limites de detecção obtidos para os álcoois estudados de 5 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> para o etanol, 8 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> para o n-propanol, 6 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> para o isobutanol e 9 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> para o isoamílico (somatória dos dois picos) poderiam possibilitar a análise eletroquímica destes alcoóis em etanol combustível.

A partir do estudo do pico da oxidação catalítica por voltametria cíclica para o eletrodo de platina, o potencial que deve ser utilizado no detector eletroquímico para se determinar os álcoois superiores em eletrodo de platina é o potencial de 0,30 V. Já para o eletrodo de ouro o potencial a ser utilizado é o potencial de -0,07 V.

Comparando os resultados obtidos no presente trabalho pode-se afirmar que o eletrodo de platina é mais sensível para a análise e futura quantificação de alcoóis, no caso, etanol, n-propanol, isobutanol e isoamílico que o eletrodo de ouro, pois além de apresentar facilidade de utilização, isto é, fácil limpeza, apenas polimento, eletrólito suporte mais simples, composto por apenas uma substância, maior rapidez de análise, apresenta também menores limites de detecção.

## Referências

- 1 LEÃO, R. M. **Álcool, energia verde**. São Paulo: Iqual, 2002. p. 14-26.
- 2 UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR. **Álcool combustível**. Disponível em: <<http://unica.com.br>>. Acesso em: 21 jul. 2008.
- 3 RENEWABLE FLUES ASSOCIATION. **2007 world flue ethanol production**. Disponível em: <<http://www.ethanolrfa.org/resource/facts/trade/>>. Acesso em: 10 set. 2008.
- 4 BRUNING, I. M. R. A.; MALM, E. B. Identificação e quantificação das impurezas presentes no Álcool. **Boletim Técnico Copersucar**, n. 25, p. 217, 1984.
- 5 O'NEIL, M. J. (Ed.). **The Merck Index**. 13th ed. Whitehouse Station: Merck & Co., 2001.
- 6 PORTAL DE ESTUDOS EM QUÍMICA. **Especificações do álcool**. Disponível em: <[http://www.profpq.hpg.ig.com.br/especificacoes\\_alcool.html](http://www.profpq.hpg.ig.com.br/especificacoes_alcool.html)>. Acesso em: 12 nov. 2008.
- 7 AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. **Resolução ANP nº36, de 6 de dezembro de 2005**. Disponível em: <<http://anp.org.br>>. Acesso em: 05 dez. 2008.
- 8 SILVA JUNIOR, J. F. **Market specification and methods for ethanol analysis**. Disponível em: <<http://www.nist.gov/oiaa/felix.pdf>>. Acesso em: 25 jan. 2009.
- 9 COLLINS, C. H.; GUIMARÃES, L. F. L. **Cromatografia líquida de alta eficiência**. 3. ed. Campinas: Ed. UNICAMP, 1988. p. 179-243.
- 10 CIOLA, R. **Fundamentos da cromatografia a líquido de alto desempenho – HPLC**. São Paulo: Edgard Blucher, 1998. p. 28-41.
- 11 GAWRONSKI, J. et al. Helicity induction in a bichromophore: a sensitive and practical chiroptical method for absolute configuration determination of aliphatic alcohols. **Org. Lett.**, v. 4, n. 24, p. 4185-4188, 2002.
- 12 MIZGUNOVA, U. M. et al. Enzymatic methods for the determination of aliphatic alcohols. **J. Anal. Chem.**, v. 53, n. 10, p. 880-894, 1998.
- 13 VORBERG, S. et al. Enzymatic determination of primary aliphatic-alcohols (C6-C10) with an Nad(P)-independent alcohol-dehydrogenase from *Pseudomonas-putida*. **Monatsh. Chem.**, v. 114, n. 5, p. 563-569, 1983.
- 14 LVOVA, L. et al. Detection of alcohols in beverages: an application of porphyrin-based electronic tongue. **Sens. Actuators. B.**, v. 118, n. 1-2, p. 439-447, 2006.
- 15 KORENMAN, Y. I. et al. Determination of C-3-C-4 aliphatic alcohols in air using a quartz sensor modified with polyethylene glycol adipate. **Russ. J. Appl. Chem.**, v. 70, n. 4, p. 601-605, 1997.
- 16 LEE, W. M. et al. Capillary zone electrophoresis determination of aliphatic alcohols derivatised to their dithiocarbonates using phase transfer catalysis. **Anal. Lett.**, v. 32, n. 6, p. 1235-1243, 1999.

- 17 GIACOMETTI, J. Determination of aliphatic alcohols, squalene, alpha-tocopherol and sterols in olive oils: direct method involving gas chromatography of the unsaponifiable fraction following silylation. **Analyst**, v. 126, n. 4, p. 472-475, 2001.
- 18 SANZ-VICENTE, I. et al. Gas chromatography with UV-Vis molecular absorption spectrometry detection: increasing sensitivity of the determination of alcohols and phenols by derivatization. **Chromatographia**, v. 48, n. 7-8, p. 542-547, 1998.
- 19 CANAVACIOLO, V. L. G.; HERNANDEZ, J. M. Validation of a gas chromatographic method for determining fatty alcohols that compose policosanol in five-milligram film-coated tablets. **J. Aoac International**, v. 82, n. 4, p. 834-839, 1999.
- 20 STOLYAROV, B. V. et al. Determination of lower aliphatic-alcohols in dilute aqueous-solutions in the form of alkyl nitrites by headspace gas-chromatographic analysis. **J. Anal. Chem. USSR.**, v. 43, n. 5, p. 702-707, 1988.
- 21 CHAVEZ, G. et al. Determination of aliphatic alcohols after on-line microwave-assisted derivatization by liquid chromatography-photodiode array detection. **Talanta**, v. 64, n. 5, p. 1323-1328, 2004.
- 22 CHEN, G. F. et al. Novel fluorescence derivatization reagent for the determination of alcohol by high performance liquid chromatography and fluorescent detection. **Chin. J. Anal. Chem.**, v. 31, n. 1, p. 62-65, 2003.
- 23 YOU, J. M. et al. Determination of alcohols by high-performance liquid chromatography with fluorimetric detection after pre-column derivatisation with carbazole-9-N-acetic acid and chromatographic behaviour of alcoholic derivatives. **J. Chromatogr.**, v. 909, n. 2, p. 171-182, 2001.
- 24 HUANG, G. et al. Determination of trace C-1-C-4 aliphatic alcohols in aqueous samples by 9-fluorenylmethyl chloroformate derivatization and reversed phase high performance liquid chromatography. **Anal. Chem.**, v. 71, n. 19, p. 4245-4249, 1999.
- 25 LANUZZA, F. et al. On-line HPLC-HRGC coupling and simultaneous transfer of two different LC fractions: determination of aliphatic alcohols and sterols in olive oil. **HRC: J. High Resolut. Chromatogr.**, v. 19, n. 8, p. 444-448, 1996.
- 26 HAJYEHIA, A. I.; BENET, L. Z. Determination of alcohols by high-performance liquid chromatography with fluorimetric detection after precolumn derivatization with 2-(4-carboxyphenyl)-6-methoxybenzofuran. **J. Chromatogr.**, v. A724, n. 1-2, p. 107-115, 1996.
- 27 LIU, L. K. et al. Simultaneous determination of primary and secondary aliphatic-alcohols by reversed-phase ion-pair chromatography. **Anal. Proc.**, v. 32, n. 7, p. 271-272, 1995.
- 28 BJORKQVIST, B.; TOIVONEN, H. Separation and determination of aliphatic-alcohols by high-performance liquid-chromatography with UV detection. **J. Chromatogr.**, v. 153, n. 1, p. 265-270, 1978.
- 29 GOSS, J. Reverse-phase high-performance liquid-chromatographic determination of primary and secondary aliphatic-alcohols as phthalate monoesters by UV detection. **Chromatographia**, v. 38, n. 7-8, p. 417-420, 1994.
- 30 GANDELMAN, M. S.; BIRKS, J. W. Photooxygenation-chemiluminescence high-performance liquid-chromatographic detector for the determination of aliphatic-alcohols, aldehydes, ethers and saccharides. **J. Chromatogr.**, v. 242, n. 1, p. 21-31, 1982.

- 31 LACOURSE, W. R. et al. Pulsed amperometric detection of aliphatic-alcohols in liquid-chromatography. **Anal. Chem.**, v. 63, n. 2, p. 134-139, 1991.
- 32 BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods**. New York: John Wiley & Sons, 1980. p. 178.
- 33 HUGHES, S.; JOHNSON, D. C. Amperometric detection of simple carbohydrates at platinum electrodes in alkaline solutions by application of a triple-pulse potential waveform. **Anal. Chim. Acta**, v. 132, p. 11-22, 1981.
- 34 CHENG, J. et al. Pulsed amperometric detection waveform with disposable thin-film platinum working electrodes in high performance liquid chromatography. **J. Electroanal. Chem.**, v. 608, p. 117-124, 2007.
- 35 HANKO, V. P.; ROHRER, J. S. Determination of carbohydrates, sugar alcohols, and glycols in cell cultures and fermentation broths using high-performance anion-exchange chromatography with pulsed amperometric detection. **Anal. Biochem.**, v. 283, p. 192-199, 2000.
- 36 ALEIXO, L. M. **Voltametria: conceitos e técnicas**. Disponível em: <[http://www.chemkeys.com/bra/ag/tda\\_8/vcet\\_14/vcet\\_14.htm](http://www.chemkeys.com/bra/ag/tda_8/vcet_14/vcet_14.htm)>. Acesso em: 17 mar. 2008.
- 37 TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletrquímica: princípios e aplicações**. São Paulo: Ed. USP, 1998. p. 127-140.
- 38 RIGHTMIRE, R. A. et al. Ethyl alcohol oxidation at platinum electrodes. **J. Electrochem. Soc.**, v. 111, n. 2, p. 242-247, 1964.
- 39 ANJOS, D. M. et al. Electrocatalytic oxidation of ethanol on Pt-Mo bimetallic electrodes in acid medium. **J. Appl. Electrochem.**, v. 36, p. 1391-1397, 2006.
- 40 HITMI, H. et al. A kinetic analysis of the electro-oxidation of ethanol at a platinum electrode in acid medium. **Electrochim. Acta**, v. 39, p. 407-415, 1994.
- 41 ZUMAN, P. **The elucidation of organic electrode processes**. New York: Academic Press, 1969. p. 20-43.
- 42 MENOLASINA, S. **Fundamentos y aplicaciones de eletrquímica**. Mérida: FUNDACITE, 2004. p. 122.
- 43 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. Chap. 4, p. 137-154.
- 44 RIBANI, M. et al. Validação de métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Quim. Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.
- 45 MOLLER, H.; PISTORIUS, P. C. The electrochemistry of gold-platinum alloys. **J. Electroanal. Chem.**, v. 570, p. 243-255, 2004.
- 46 OCÓN, P. et al. Study of the electrooxidation of n-propanol on an Au electrode in basic medium. **J. Electroanal. Chem.**, v. 206, p. 179-196, 1986.