

LAHYS DE GIÁCOMO CAETANO

**Desenvolvimento de Sensores para Determinação de Acetato de
Etila em Etanol Combustível**

Orientador: Prof. Dr. Nelson Ramos Stradiotto

Araraquara
2011

LAHYS DE GIÁCOMO CAETANO

**Desenvolvimento de Sensores para Determinação de Acetato de
Etila em Etanol Combustível**

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

Araraquara
2011

FICHA CATALOGRÁFICA

C128d Caetano, Lahys de Giácomo
Desenvolvimento de sensores para determinação de
acetato de etila em etanol combustível / Lahys de Giácomo
Caetano. – Araraquara : [s.n], 2011
81 f. : il.

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

1. Eletroanalítica. 2. Etanol - Combustível. 3. Sensores.
I. Título.

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

LAHYS DE GIÁCOMO CAETANO

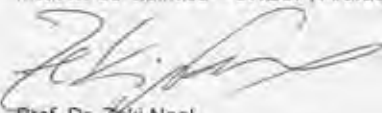
Dissertação apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual Paulista,
como parte dos requisitos para obtenção do
título de Mestre em Química.

Araraquara, 01 de agosto de 2011

BANCA EXAMINADORA



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



Prof. Dr. Zeki Naal
Faculdade de Ciências Farmacêuticas – USP, Ribeirão Preto



Prof. Dr. André Luiz dos Santos
Faculdade de Ciências Integradas do Pontal – UFU, Ituiutaba

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação de mestrado à minha amada família,
meu pai Eugênio, minha mãe Ana Cristina e minha irmã Daniella.
Por serem referência na minha vida. Muito obrigada pelos constantes momentos
de amor, amizade, cumplicidade e
alegria que sempre vivemos juntos.

AGRADECIMENTOS

- A Deus, pela alegria da vida abençoada que me proporciona.
- Ao Prof. Dr. Nelson Ramos Stradiotto, pelos infinitos ensinamentos, conselhos e amizade. Agradeço pelo exemplo que é como pessoa e como profissional. Muito obrigada, simplesmente... Muito Obrigada!
- Ao meu grande amor, meu namorado e melhor amigo Paulo, agradeço pelo amor, carinho e paciência. Incontáveis são os momentos de felicidade ao seu lado.
- Á minha amiga Tina, ou Tika, que entrou na minha vida trazendo ainda mais luz e alegria e se tornou uma pessoa presente no meu coração. Obrigada pelos estudos, pelas inúmeras brincadeiras ou mesmo por um momento de silêncio.
- Á minha amiga querida Dani Pott, que com seu jeito doce e amigo tornou sempre tudo mais divertido e simples ao seu lado. Tantas risadas vividas, momentos de aflição, de alegria, obrigada pela felicidade da sua amizade!
- Ás minhas amigas Vivi, Ju e Mazinha, pelo amor mesmo que distantes.
- Aos professores do grupo de eletroanalítica, Hideko, Pilar, Maria Valnice, muito obrigada pelos ensinamentos e pelo exemplo de caráter e profissionalismo.
- Aos amigos do grupo de eletroanalítica que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.
- Á CAPES pela bolsa concedida para a realização deste mestrado.

EPÍGRAFE

“Se...

Se eu pudesse deixar algum presente a você,
deixaria acesso ao sentimento de amar a vida dos seres humanos.
A consciência de aprender tudo o que foi ensinado pelo tempo afora...
Lembraria os erros que foram cometidos para que não mais se repetissem.
A capacidade de escolher novos rumos.
Deixaria para você, se pudesse, o respeito àquilo que é indispensável:
Além do pão, o trabalho.
Além do trabalho, a ação.
E, quando tudo mais faltasse, um segredo:
O de buscar no interior de si mesmo
a resposta e a força para encontrar a saída."

Mahatma Gandhi

RESUMO

A crise global de 1970 desencadeou a sensibilização dos muitos países da sua vulnerabilidade à escassez de petróleo, alertando-os a busca outras fontes de energia. Surgiu então no Brasil em 1975, o Programa Nacional do Álcool (Proálcool), que diversificou a atuação da indústria açucareira e possibilitou a ampliação da plantação cana-de-açúcar e a implantação de destilarias de álcool. Uma grande vantagem da utilização do etanol como fonte de energia renovável é a vasta opção de matérias primas para a obtenção do mesmo, onde pode ser proveniente da cana de açúcar, de outros vegetais ricos em açúcar, ricos em amido, ou até mesmo de celulose, como madeira – principalmente dos eucaliptos. Além do foco ambiental, o etanol provoca em países como o Brasil, impactos econômico-sociais de primeira grandeza. Diante da importância do etanol como biocombustível no mundo, tem-se a necessidade de implementação de uma regulamentação mais rigorosa que atenda as especificações do mercado mundial. Sabendo-se da presença do acetato de etila neste combustível como contaminante e considerando-se que o método oficial para determinação do mesmo é bastante dispendioso, neste trabalho desenvolveu-se um método de determinação rápido, sensível e não dispendioso, utilizando sensores para determinação de acetato de etila em álcool combustível hidratado (ACH). Os sensores serão preparados com a deposição de um filme de Nafion® modificado com ferro sobre a superfície de um eletrodo de carbono vítreo. Os íons Fe^{3+} do filme de Nafion® complexaram com o ácido acetohidroxâmico, proveniente do acetato de etila. Estudou-se as técnicas de voltametria cíclica, de varredura linear, onda quadrada e de pulso diferencial para a aplicação do EQM. A técnica de voltametria de onda quadrada foi a que apresentou melhor resposta para a detecção de ácido acetohidroxâmico utilizando o EQM com íons férricos, a técnica apresentou $\text{LD}=1.76 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{LQ}=5.28 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Comparou-se o método proposto com o método oficial de análise (CG) apresentando um pequeno erro, de 9.37%.

ABSTRACT

The global crisis of 1970 triggered the awareness of the many countries of their vulnerability to oil shortages, prompting them to seek other sources of energy. Then there arose in Brazil in 1975, the National Alcohol Program (Alcohol Program), which diversified the role of the sugar industry and enabled the expansion of planting sugar cane and deployment of alcohol distilleries. A major advantage of using ethanol as a renewable energy source is the wide choice of raw materials for obtaining the same, which can be derived from sugar cane, other vegetables rich in sugar, rich in starch, cellulose or even like wood - especially the eucalyptus. Besides the environmental focus, ethanol causes in countries like Brazil, economic and social impacts of the first magnitude. Given the importance of ethanol as a biofuel in the world, there is the need to implement a stricter regulation that meets the specifications of the global market. Considering the presence of ethyl acetate as a contaminant in the fuel and considering that the official method for determining the same is very expensive, this study developed a method for determining rapid, sensitive and inexpensive, using sensors to determine ethyl acetate in ethanol hydrate (ACH). The sensors will be prepared with the deposition of a Nafion® film modified with iron on the surface of a glassy carbon electrode. Fe³⁺ ions in Nafion® film acetohidroxâmico complexed with the acid, from the ethyl acetate. We studied the cyclic voltammetry, linear sweep, square wave and differential pulse applied to the EQM. The technique of square wave voltammetry showed the best response to the detection of acid acetohidroxâmico NDE using ferric ions, the technique presented LD = 1.76×10^{-5} mol L⁻¹ and LQ = 5.28×10^{-6} mol L⁻¹. We compared the proposed method with the official method of analysis (GC) showing a small error of 9.37%.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Evolução da Produção Brasileira de Cana-de-açúcar, Açúcar e Álcool.	18
Figura 2: Reação de formação do ácido hidroxâmico a partir de um éster.	25
Figura 3: ácido acetohidroxâmico.....	26
Figura 4: Síntese de ácidos hidroxâmicos	26
Figura 5: Estruturas dos ácidos hidroxâmicos(1), hidroxamatos (2) e hidroxamatos (3) com isomerismo cis/trans(1a ,1b),tautomerismo(1b,1c) e ressonância (2a,2b,3a,3b).	27
Figura 6: Reação Global de ácido hidroxâmico e ferro (III)	28
Figura 7: Complexo metal-ácido hidroxâmico de coordenação octaedro.	28
Figura 8: Reações envolvidas no teste do ácido hidroxâmico.....	29
Figura 9 :Estrutura do polímero sulfonado Nafion®	32
Figura 10: Modificação da superfície eletródica de carbono vítreo com Nafion® e adsorção dos íons Fe^{3+} ao Nafion®	37
Figura 11: Formação do complexo sobre o eletrodo de carbono vítreo modificado com Nafion® contendo íons Fe^{3+}	37
Figura 12: Comportamento do EQM com Nafion® contendo íons Fe^{3+} em ácido nítrico $0,1\text{mol L}^{-1}$, com $v=100\text{mV.s}^{-1}$, variando-se o tempo de adsorção.	40
Figura 13: Voltamogramas cíclicos do a) branco(preto); b)do EQM com Nafion® contendo ferro $1.10^{-2}\text{mol L}^{-1}$ no filme de Nafion® (verde), c) do EQM com Nafion® contendo complexo $[\text{Fe}(\text{OHNHCOR})_3]^{3+}$ formado com $1.10^{-3}\text{mol L}^{-1}$ e ferro $1.10^{-2}\text{mol L}^{-1}$ no filme de Nafion® (vermelho), em meio de ácido nítrico $0,1\text{mol L}^{-1}$, com $v=100\text{mV.s}^{-1}$	41
Figura 14: Voltamogramas cíclicos do a) ferro $1.10^{-2}\text{mol L}^{-1}$ no filme de Nafion® (vermelho), b) complexo $[\text{Fe}(\text{OHNHCOR})_3]^{3+}$ formado com $1.10^{-3}\text{mol L}^{-1}$ e ferro $1.10^{-2}\text{mol L}^{-1}$ no filme de Nafion® (preto), em meio de tampão amônio pH10.	42
Figura 15: Voltamograma cíclico do a)Branco(azul), b) do EQM com Nafion® contendo ferro $1.10^{-2}\text{mol L}^{-1}$ (verde), c) do EQM com Nafion® contendo complexo $[\text{Fe}(\text{OHNHCOR})_3]^{3+}$, em meio de ácido nítrico $0,1\text{mol L}^{-1}$, com $v=100\text{mV.s}^{-1}$	43
Figura 16: Comportamento do EQM contendo íons Fe^{3+} complexado com ácido acetohidroxâmico em meio de ácido nítrico $0,1\text{mol L}^{-1}$, com $v=100\text{mV.s}^{-1}$	44
Figura 17: Voltamograma cíclico EQM contendo o complexo $[\text{Fe}(\text{OHNHCOR})_3]^{3+}$ em meio de ácido nítrico $0,1\text{mol.L}^{-1}$, com $v=100\text{mV.s}^{-1}$.a)ciclo 1(vermelho);b) ciclo 2 (verde).	45

Figura 18: Voltamograma cíclico do EQM contendo complexo $[\text{Fe}(\text{OHNHCOR})_3]^{3+}$ em ácido nítrico $0,1\text{mol.L}^{-1}$, com $v=100\text{mV.s}^{-1}$. a)ciclo 1 (vermelho);b) ciclo 2 (verde);c)ciclo 3(azul escuro);d) ciclo 4 (azul claro);e) ciclo 5 (rosa) ;f)ciclo 6 (ocre).	46
Figura 19: Comportamento do EQM com $[\text{Fe}(\text{OHNHCOR})_3]^{3+}$ em meio de ácido nítrico $0,1\text{ mol.L}^{-1}$, variando-se a velocidade de varredura.	47
Figura 20: Curva analítica do complexo $[\text{Fe}(\text{OHNHCOR})_3]^{3+}$ pela técnica de voltametria de varredura linear, variando-se as concentrações de ácido acetohidroxâmico, com $v=200\text{mV.s}^{-1}$	48
Figura 21: Comportamento da corrente de pico do complexo em meio de ácido nítrico $0,1\text{mol L}^{-1}$, $\Delta E=75\text{mV}$, variando-se a frequência.....	50
Figura 22: Comportamento do EQM contendo íons Fe^{3+} complexados com ácido acetohidroxâmico em meio de ácido nítrico $0,1\text{mol L}^{-1}$, com $f=75\text{Hz}$, variando-se a amplitude.....	51
Figura 23: curva analítica do EQM com Nafion® contendo complexo $[\text{Fe}(\text{OHNHCOR})_3]^{3+}$ pela técnica de voltametria de onda quadrada, variando-se as concentrações de ácido acetohidroxâmico em ácido nítrico $0,1\text{ mol L}^{-1}$, $f=75\text{Hz}$, $\Delta E=75\text{mV}$	52
Figura 24: Voltamograma de pulso diferencial de a)branco(preto) e b) EQM com Nafion® contendo complexo $[\text{Fe}(\text{OHNHCOR})_3]^{3+}$ (azul),em meio de ácido nítrico $0,1\text{ mol L}^{-1}$, com amplitude de pulso de 50mV , $v=10\text{mV.s}^{-1}$	53
Figura 25: Espectro de absorção do ácido hidroxâmico e do complexo $[\text{Fe}(\text{OHNHCOR})_6]^{3+}$.a) ácido hidroxâmico (preto), b) complexo (vermelho).	55
Figura 26:Voltamograma de varredura linear do ácido hidroxâmico em meio de solução tampão de amônio pH 10. a) produzido em laboratório (preto), b) comercializado (vermelho).	56
Figura 27: Voltamograma de onda quadrada do EQM contendo complexo $[\text{Fe}(\text{OHNHCOR})_3]^{3+}$ em meio de ácido nítrico $0,1\text{ mol L}^{-1}$, $f=75\text{Hz}$, $\Delta E=75\text{mV}$	58
Figura 28: Voltamogramas de onda quadrada do EQM contendo complexo $[\text{Fe}(\text{OHNHCOR})_3]^{3+}$ em meio de ácido nítrico $0,1\text{ mol L}^{-1}$, $f=75\text{ Hz}$, $\Delta E=75\text{mV}$., a) 15 segundos de contato entre o EQM contendo Nafion® e a solução do refluxo (preto); b) 30 segundos de contato entre o EQM contendo Nafion® e a solução do refluxo (azul); c)1 minuto de contato entre o EQM contendo Nafion® e a solução do refluxo (vermelho).	59

Figura 29: Voltamogramas de onda quadrada EQM com Ferro III em meio de ácido nítrico 0,1mol.L ⁻¹ , f= 75Hz, ΔE=75mV. a) sem contato com a solução de hidroxilamina saturada(preto); b) em contato com a solução de hidroxilamina saturada (vermelho).	60
Figura 30: Voltamogramas de onda quadrada do EQM contendo complexo [Fe(OHNHCOR) ₃] ³⁺ em meio de ácido nítrico 0,1 mol L ⁻¹ , f= 75Hz, ΔE=75mV.	61
Figura 31: Voltamogramas de onda quadrada do EQM com complexo [Fe(OHNHCOR) ₃] ³⁺ em meio de ácido nítrico 0,1 mol L ⁻¹ , f=75Hz, ΔE=75mV.	62
Figura 32: Cromatograma gasoso de acetato de etila de 22,4 ppm.	64
Figura 33: Cromatograma gasoso de acetato de etila de 50,2 ppm.	64
Figura 34: Cromatograma gasoso de acetato de etila de 101,2 ppm.	64
Figura 35: Cromatograma gasoso de acetato de etila de 190,9 ppm.	65
Figura 36: Cromatograma gasoso de acetato de etila de 503,2 ppm.	65
Figura 37: Curva analítica do acetato de etila pela técnica de cromatografia gasosa.	66
Figura 38: Cromatograma gasoso de etanol combustível hidratado.	66

INDICE DE TABELAS

Tabela 1: Limite de Quantificação e Limite de Detecção da curva analítica de ácido acetohidroxâmico por voltametria de varredura linear, utilizando EQM com 1.10^{-2} mol L ⁻¹ de íons Fe ³⁺	49
Tabela 2: Limite de Quantificação e Limite de Detecção da curva analítica de ácido acetohidroxâmico por voltametria de onda quadrada, utilizando EQM com 3.10^{-3} mol L ⁻¹ de íons Fe ³⁺	52
Tabela 3: Parâmetros das curvas analíticas de ácido acetohidroxâmico por voltametria de onda quadrada e voltametria de varredura linear	54
Tabela 4: Concentrações de Acetato de Etila encontradas em amostra comercial de etanol hidratado pelo método proposto com Eletrodo Quimicamente Modificado(EQM) e pelo método de Cromatografia Gasosa(CG).	67

INDICE GERAL

1.Introdução	16
1.1. Programa Nacional do Álcool(Pró-Álcool).....	16
1.2.O Álcool Etílico	18
1.2.2.1 Métodos de determinação dos contaminantes do etanol combustível	21
1.3.Ácido Hidroxâmico	25
1.4. Eletrodo Quimicamente Modificado	30
1.5.Objetivo.....	33
2. Materiais e Métodos	34
2.1. Reagentes e Soluções.....	34
2.2. Equipamentos.....	36
2.3. Metodologia	36
3.Resultados e Discussão	39
3.1. Modificação da superfície eletródica.....	39
3.2. Comportamento eletroquímico do complexo $[\text{Fe}(\text{OHNHCOR})_3]^{3+}$	41
3.3. Estudo da Estabilidade do Filme	46
3.4. Estudo do comportamento por voltametria cíclica	47
3.5. Comportamento Voltamétrico de Varredura Linear	47
3.6. Comportamento voltamétrico de Onda Quadrada	49
3.7. Comportamento voltamétrico de	53
3.8.Conversão do Acetato de Etila à ácido acetohidroxâmico	55
3.9. Estudo da Eficiência da reação de refluxo	57
3.10. Estudo do erro	58
3.11. Extração líquido-líquido do ácido acetohidroxâmico	60
3.12. Aplicação do método em amostra de etanol combustível hidratado	62
3.13. Comparação com método de Cromatografia Gasosa.....	63
3.14. Comparação entre o método proposto e o método oficial	67
4. Conclusões.....	68
REFERÊNCIAS.....	69
ANEXO A: Resolução n° 23 ANP de 6.7.2010 estabelece critérios de qualidade para comercialização de etanol anidro e hidratado.	75
ANEXO B: Especificações do etanol anidro combustível e do etanol hidratado combustível segundo Resolução n° 23 ANP de 6.7.2010.	76
APÊNDICE A: Técnicas Voltamétricas	77

Lista de abreviaturas e símbolos

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
GC	do inglês Gas Chromatograph. Em português Cromatografia Gasosa
FID	do inglês Flame Ionization Detection. Em português detecção por ionização em chama.
°C	grau Celsius
g	grama
L	litro
EQM	Eletrodo Quimicamente Modificado
ppm	Parte por milhão
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
Ep	Potencial de pico
Ip	Corrente de pico
Ea	Potencial anódico
Ec	Potencial catódico
ΔE	Variação de potencial
A	ampére

1.Introdução:

1.1. Programa Nacional do Álcool(Pró-Álcool)

Na década de 70 muitos países encontravam-se no auge do seu crescimento industrial, fazendo assim com que o consumo do combustível utilizado na época, o petróleo, fosse muito alto e tornando o mundo dependente dos principais exportadores de petróleo.

No ano de 1973 os principais exportadores de petróleo diminuíram consideravelmente a oferta do mesmo no mercado, acarretando em uma elevação dos preços dos barris de petróleo e consequentemente a chamada Crise do Petróleo, desta forma as atenções foram voltadas para a busca de energia proveniente de fontes renováveis. O álcool combustível obtido da fermentação da cana-de-açúcar mostrou-se então a alternativa mais viável, quanto a qualidade do produto final e custo benefício (ROSILLO CALLE, 1998).

Desta forma nasceu no Brasil o Programa Nacional do Álcool (Pró-Álcool) no ano de 1975. O objetivo do Proálcool era substituir rapidamente o petróleo importado por fontes energéticas nacionais, uma vez que no período de um ano, de 1973 a 1974, as despesas com a importação de combustíveis saltaram de US\$ 600 milhões para mais de US\$ 2 bilhões (UNIAO DA INDUSTRIA DE CANA-DE-ACUCAR, 2007).

Caracteriza-se o Proálcool em quatro fases. A primeira, de 1975 a 1978, ocorreu pelo incentivo ao aumento da produção de etanol para utilização como combustível misturado à gasolina, através da instalação de destilarias anexas às usinas de açúcar. A motivação principal foi o primeiro choque de preços do petróleo no mundo, em 1973, e a necessidade de aproveitar a ociosidade do parque industrial sucroalcooleiro, e a queda na rentabilidade do mercado externo de açúcar em vista da queda nos preços do produto.

A segunda fase, também motivada por outro choque do petróleo, ocorreu através da implantação de destilarias autônomas, e iniciou-se em 1979, quando os preços do petróleo dispararam no mercado internacional. Essa fase terminou com a falta de álcool hidratado nas bombas dos postos de combustível, em 1989. Nesse período, o PROÁLCOOL atingiu o seu auge, com a estruturação de uma rede de incentivos públicos fiscais e financeiros, abrangendo desde os produtores de etanol até os consumidores finais. Devido à necessidade da produção de etanol em grande

escala, para suprir a crescente demanda durante a década de 80, o Brasil conquistou uma tecnologia única no mundo para a produção de etanol (WHEALS, 1999).

A terceira fase, iniciada após esse episódio, estende-se até a crise de superprodução de etanol, na safra 1999/2000. Nela predominou um padrão de preços baixos do petróleo no mercado internacional, desestruturação do sistema de apoio e continuidade parcial do processo intervencionista o que acarretou no excesso de produção de etanol e em queda de preços. O programa se susteve pelo consumo do anidro, dada a demanda da gasolina, e pela manutenção da frota de veículos a álcool em uso, mas a produção superou o consumo e gerou um estoque excedente que pressionou seus preços para baixo.

A quarta fase, após 2000, iniciou-se com a renovação do PROÁLCOOL, principalmente através de ações corporativas, articulando cada vez mais segmentos econômicos, sociais e políticos, marcada pela liberação de preços dos produtos setoriais, introdução dos veículos flex fuel, possibilidades de aumento nas exportações de etanol e patamares de preços elevados, nos curto e médio prazos, de petróleo no mercado mundial (VEIGA FILHO, 2006).

Em um momento em que se assiste à retomada de interesse pelas energias renováveis, por conta da acentuada ascensão do preço do petróleo e da crescente tomada de consciência sobre os efeitos nocivos do acúmulo de gases de efeito estufa na atmosfera, o Brasil se coloca como o país que apresenta o maior potencial de expansão de produção de biocombustíveis atualmente no mundo. Tal liderança no campo da biomassa é, sobretudo, perceptível com o álcool etílico e pode ser atribuída às profundas mudanças ocorridas no sistema produtivo e de inovação que gira em torno da produção e processamento da cana-de-açúcar (FURTADO, 2007).

Assim nota-se, nos últimos anos, o crescente interesse pelo etanol como combustível, especialmente devido à questões ambientais. O menor impacto ambiental quando comparado à utilização de combustíveis fósseis (MACEDO , 1988), o surgimento de automóveis flex, e o interesse internacional por novas fontes energéticas menos poluentes têm trazido um novo impulso à produção do etanol combustível brasileiro, como se pode observar na Figura 1.

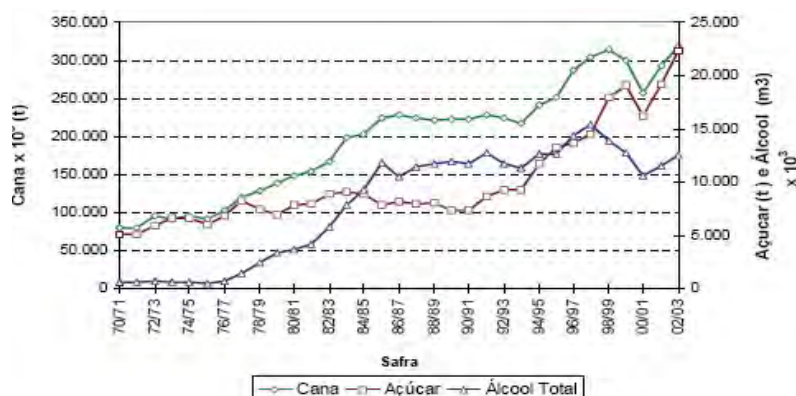


Figura 1: Evolução da Produção Brasileira de Cana-de-açúcar, Açúcar e Álcool.

1.2.O Álcool Etílico

Por ser uma molécula muito simples, de fácil obtenção, de baixo peso molecular, contendo oxigênio, miscível com a grande maioria dos líquidos de baixo peso molecular, o álcool etílico (etanol) encontra grande aplicação na natureza, como combustível, solvente industrial, antisséptico, conservante, fabricação de bebidas, etc. Pode ser fabricado pela via bioquímica (fermentações de açúcares), ou pela via química, principalmente, a partir da hidratação do etileno, encontrando neste caso aplicações restritas, como combustível e outros produtos industriais não destinados ao consumo humano.

É um líquido incolor, de odor aromático, de sabor ardente e por ser muito higroscópico retira a umidade das mucosas. É bem conhecido o uso humano do etanol na forma de bebidas como cervejas, vinhos, licores, destilados e derivados.

É um solvente fortemente polar devido ao grupo hidroxila (HO-) e por isso tem grande afinidade com a água, numerosas substâncias de estrutura polar, compostos orgânicos e inorgânicos, dissolvendo também essências, hidrocarbonetos, graxas, etc.

Há a divisão dos tipos (classes) comerciais de álcool, em etanol hidratado, quando o álcool é concentrado até basicamente 96,0% v/v (93,8% m/m), e etanol anidro ou absoluto, na concentração mínima de 99,0% v/v (98,4% m/m), portanto, com teor de água menor que 1%.

Dentre as várias aplicações do álcool etílico hidratado destaca-se o seu uso como combustível de veículos no Brasil.

Para a medição da qualidade do álcool são verificados vários parâmetros, sendo utilizados segundo o grau de qualidade requerido para a aplicação do álcool. Os parâmetros verificados são acidez, condutividade elétrica, resíduo fixo e a quantidade de substâncias de alta massa molar presentes no álcool,- Teste de Barbet (ou Teste de Permanganato) e absorbância (ZARPELON, 2011).

1.2.2. O etanol como combustível

O etanol combustível brasileiro tem como precursora para sua fabricação a cana-de-açúcar, sendo produzidos a partir da sua fermentação o álcool anidro e o hidratado, onde envolve os processos de moagem, liquefação, sacarose, fermentação, destilação, desidratação e desnaturalização.

O primeiro é utilizado como um aditivo da gasolina com o objetivo de aumentar sua octanagem, sendo adicionado, no máximo, 25 % (v/v) de álcool anidro à gasolina. Esta medida promoveu a completa substituição do tetraetila de chumbo, substância anteriormente adicionada à gasolina para melhorar sua octanagem. Desta maneira, reduziu-se a emissão de chumbo a aproximadamente zero pelos veículos brasileiros movidos à gasolina, uma vez que o etanol pode conter traços de chumbo.

O álcool hidratado é utilizado diretamente como combustível em motores movidos a álcool ou misturado à gasolina, em diferentes proporções, em automóveis bicombustível. Os níveis de emissão de CO e hidrocarbonetos dos motores que utilizam o álcool como combustível são significativamente inferiores aos níveis apresentados pelos motores movidos exclusivamente à gasolina. Recentemente, a mistura etanol-diesel tem sido reavaliada para a utilização em motores movidos a diesel (HANSEN, 2005). Introduzindo-se o etanol ao diesel tem-se um grande impacto na redução de emissão de poluentes, contribuindo, assim, para o desenvolvimento sustentável, em especial em países que têm como principal forma de transporte de produtos as vias rodoviárias.

Além das vantagens ao meio ambiente, a produção do etanol combustível teve um considerável impacto social no Brasil, uma vez que na safra entre 1996 e 1997 havia cerca de 1 milhão de pessoas empregadas no setor sucroalcooleiro, nas

quais 400 mil somente em São Paulo , estado responsável por 65 % da produção nacional de álcool. Economicamente, a atividade canavieira também desempenha um papel crucial, sendo o faturamento da safra 96/97 da indústria sucroalcooleira paulista estimado em 5 bilhões de dólares (UNIAO DA INDUSTRIA DE CANA-DE-ACUCAR, 2007). Apesar da desaceleração, com o fim do ProÁlcool, a produção de álcool continuou a crescer nos últimos 25 anos, sendo que, em 2005, a produção total de etanol (anidro + hidratado) foi de aproximadamente 16 bilhões de litros.

Além de reduzir os níveis de emissão de poluentes, a produção do etanol combustível é um processo que absorve grandes quantidades de CO₂. Estima-se que as grandes áreas de cultivo de cana-de-açúcar absorvem o equivalente a um quinto da emissão total de carbono resultante da queima de combustíveis fósseis no Brasil, ou seja, uma redução de 39 milhões de toneladas de CO₂ por ano. Atualmente, a queima do bagaço de cana para co-geração de calor e eletricidade é uma prática promissora (MACEDO, 1996) e que tornou as usinas paulistas autosuficientes em eletricidade.

Neste contexto, o etanol apresenta-se como um combustível limpo, renovável, estritamente nacional e que pode contribuir de maneira significativa para a autonomia energética do Brasil e comprovadas as reservas petrolíferas do pré-sal (60 a 70 bilhões de barris) e assegurados os recursos financeiros da sua extração, o Brasil poderá ser incluído definitivamente no rol dos maiores produtores e exportadores de energia de todo o mundo (BERTELLI, 2011).

Além disso, nos últimos anos, as características atrativas do etanol combustível produzido no Brasil têm despertado o interesse de diversos países, como Alemanha, Estados Unidos da América e Japão. Desta forma o etanol combustível brasileiro poderá, em um futuro próximo, desempenhar um importante papel dentro da política energética mundial.

No entanto, para que o etanol combustível brasileiro seja introduzido com êxito no mercado internacional, é de extrema importância um maior rigor na regulamentação quanto aos constituintes e possíveis impurezas, orgânicas ou inorgânicas, presentes neste combustível. Além disso, tais impurezas, mesmo em baixas concentrações, podem influenciar negativamente o desempenho do motor (PEREIRA; PASA, 2005; TAYLOR; SYNOVEC, 1993), intensificar as propriedades corrosivas do etanol (TANAKA; WOLYNEC; FAIRBANKS; PINTO , 1981) ou

aumentar os níveis de emissão de poluentes. Assim, é de extrema importância a identificação e quantificação destas impurezas, as quais podem ser incorporadas ao etanol durante as etapas de produção e/ou armazenamento do mesmo.

1.2.2.1 Métodos de determinação dos contaminantes do etanol combustível

O etanol combustível apresenta em sua composição inúmeros contaminantes, que são de natureza orgânica e inorgânica. Dentre os contaminantes inorgânicos destacam-se os ânions: sulfato e cloreto; e íons metálicos, tais como: potássio, sódio, ferro, níquel e cobre; sendo os três últimos, geralmente, provenientes de processos corrosivos sofridos pelas colunas de destilação e reservatórios das destilarias

Além dos contaminantes inorgânicos, também são encontrados contaminantes de natureza orgânica, estes contaminantes são mais voláteis que o etanol combustível e encontram-se mais significantes quantitativamente, uma vez que o etanol é obtido por destilação (BRÜNING; MALM, 1982; VILAR; SILVA; SCHOSSLER; VESES; PIATNICKI; SAMIOS; CARAMÃO, 2003). Os principais contaminantes orgânicos presentes no etanol são metanol, acetaldeído, acetato de etila, cetonas e aldeídos superiores.

Dentre estes, o acetato de etila é um líquido límpido, incolor e com odor característico. É um éster volátil, com alto poder de solvência, produzido principalmente pela reação do ácido acético com o etanol.

Atualmente o método oficial de quantificação do acetato de etila em etanol combustível segue a norma NBR10260 de 04/1988, a qual define a determinação dos teores de acetal, acetaldeído, acetato de etila, acetona, álcool metílico, álcoois superiores e benzeno em etanol por cromatografia gasosa.

Para a determinação de ésteres, como o acetato de etila, existem na literatura vários métodos aplicados em diferentes matrizes, dentre estes encontram-se os cromatográficos (LIXIANG; YI; TANGUY; XINGFEI; HONG; XIAOXIONG, 2009; XIAORUI; XIAOHUI; LI; ZHENDUO; XIAOLI; PING; FANGXIA; YONGFEN; KAISHUN, 2008; RICHARDSON; BREMMER; O'GRADY, 1992; GUANG; SHUO;

HUAPING; GUOZHEN; YAN, 2008; SILVA; AQUINO; DOREA; NAVICKIENE, 2008), os espectrofotométricos(KANCHANA; SAKAI; TESHIMA; KATOH; GRUDPAN ,2007; DANG; WANG; FENG; BURON; VILLAMENA; WANG; KUPPUSAMY ,2007; SPADAVECCHIA; CICCARELLA; VALLI; RELLA, 2006) , eletroforéticos (NOVAKOVA; KRIVANKOVA, 2008; CHEN; LEE; LIN, 2004), voltamétricos (JANES; LUST, 2005; MOAD; KLEIN; PETERS, 2002) , entre outros.

Dentre os métodos eletroanalíticos encontram-se os sensores, os quais são principalmente de eletrodos quimicamente modificados (EQMs), que são formados pela modificação da superfície de um eletrodo com um mediador redox, formando um filme sobre o eletrodo, que estabelece uma grande detectibilidade e seletividade (POURNAGHI-AZAR; NAHALPARVARI, 2005).

Assim Santos e colaboradores (SANTOS; LOZANO; ALEIXANDRE; SAYAGO; FERNANDEZ; ARES; GUTIERREZ, 2004) determinaram compostos como ácido acético, acetato de etila, acetaldeído, tricloroanisol e SO₂ em água, etanol e vinho, utilizando um sensor com uma fina camada de óxido de estanho sobre alumina e dopado com crômio e índio.

Penza e colaboradores (PENZA; CASSANO; SERGI; LO STERZO; RUSSO, 2001) investigaram propriedades químicas de três filmes poliméricos (orgânicos e organometálicos) com uma onda acústica de superfície (SAW) e um sensor de onda de superfície transversal (STW). As membranas poliméricas foram testados, à temperatura ambiente, com gases NO₂, NO, NH₃, CO CH₄, SO₂, H₂S em N-2, umidade relativa (HR), e vapores de etanol, acetona e acetato de etila, mostrando alta sensibilidade.

Janes *et AL* (JANES; LUST, 2005) relatam as características elétricas dos condensadores elétricos de dupla camada baseados em carbono nanoporoso 1 M triethylmethylammonium tetrafluoroborate em carbonato de etileno misturado com carbonato de dimetil, carbonato de metila etílico, carbonato de dietila, formiato metila, acetato de metila e acetato de etila na proporção 1:1 v/v foram estudados utilizando a voltametria cíclica e os métodos de espectroscopia impedância eletroquímica. A região de polarizabilidade ideal dos eletrodos de carbono nanoporoso foi de $\Delta E > 3,0$ V e foi possível a discriminação de todos os compostos.

Moad *et al* (MOAD; KLEIN; PETERS, 2002) utilizaram as técnicas de voltametria cíclica, eletrólise a potencial controlado, e ionização de eletrospray e espectrometria de massa para investigar e caracterizar a redução catalítica de cloroacetato de etila (ECA) por cobalto (I) salophen, [Co (I) L](-), eletrogerado em um cátodo de carbono em dimetilformamida contendo tetrametilamônia tetrafluoroborato. Para a redução catalítica do TCE por [CO (I) L](-), que procede através do complexo etoxicarbonilmetilcobalto (III) salophen, [RCo (III) L], os principais produtos são acetato de etila, etanol, e de 1,2 ,3-Ciclopropano ácido tricarboxílico trietilo éster. Além disso, verificou-se que, durante a redução catalítica do TCE por [Co (I) L](-), uma nova espécie de cobalto (I), [Co (I) LR] (2 -), pode ser formada cataliticamente e que tem um etoxicarbonilmetil agrupamento vinculado à um átomo de carbono do ligante salophen .

Prestelo e colaboradores (PERESTRELO; NOGUEIRA; CÂMARA, 2009) descreveram a extração adsorbtiva com barra de agitação, extração por dessorção líquida seguida de injeção de grande volume acoplado a cromatografia gasosa-espectrometria de massas quadrupolo (SBSE-LD/LVI-GC-qMS) foi avaliada para a determinação simultânea de acetatos de álcoois superiores, ésteres isoamílicos e ésteres etílicos, como o acetato de etila, de ácidos graxos em "Terras Madeirenses" vinhos de mesa. O desempenho do método foi avaliada e comparada com a técnica de solvente, o microextração em fase sólida (SPME) em modo headspace. A boa reprodutibilidade foi atingida e limites de detecção baixos foram obtidos com as duas metodologias SBSE-LD (0,03-28,96 mg L⁻¹) e HS-SPME (0,02-20,29 mg L⁻¹). Os limites de quantificação para SBSE-LD abordagem que vão 0,11-96,56 mg L⁻¹ e 0,06-67,63 mg L⁻¹ para o HS-SPME. Um total de 16 ésteres foram identificados e quantificados a partir dos extratos de vinho por HS-SPME que, através da técnica SBSE-LD foram encontrados 25 ésteres, que incluem 2 acetatos de álcoois superiores, ésteres isoamílico 4 e 19 de ésteres etílicos de ácidos graxos. Geralmente SBSE-LD proporcionou maior sensibilidade com o tempo de análise reduzido.

Brar e colaboradores (BRAR; CHARAN, 1996) descrevem a formação de copolímeros de metacrilato de vinil acetato de etila (VAC-EMA, V / E) a partir do acetato de etila por polimerização em solução utilizando o peróxido de benzoíla como iniciador. A composição dos copolímeros foi calculada com base na

espectroscopia nuclear ^1H por ressonância magnética (RMN). Índices de reatividade comonômero foram calculados a partir do método de Kelen-Tüdös, o método de erro-em-variáveis e espectros de $^{13}\text{C}^{1}\text{H}$ rmn dos copolímeros. As distribuições seqüência tríade em termos de V e E-centrado foram obtidos a partir dos espectros de rmn $^{13}\text{C}^{1}\text{H}$ dos copolímeros. O comportamento dos copolímeros como uma função de conversão também é relatado.

Bruning e Malm (BRÜNING; MALM, 1982) realizaram a identificação e quantificação dos principais contaminantes orgânicos do etanol anidro e hidratado por meio da técnica de Cromatografia Gasosa (GC). Analisou-se amostras de álcool obtidas de diferentes destilarias, e verificou-se que, independentemente da origem do álcool, seus principais contaminantes foram sempre o propionato de etila e o acetal. Neste trabalho, foi detectada apenas uma pequena quantidade de acetaldeído, e grande quantidade de acetal. Segundo os autores, a produção do acetal por meio da reação entre o etanol e o acetaldeído ocorre durante o armazenamento deste combustível, sendo esta reação responsável pela baixa concentração de acetaldeído encontrada. Assim, este trabalho demonstrou que o etanol e seus contaminantes constituem uma mistura de componentes químicos muito reativos entre si e, portanto, suas proporções tendem a sofrer alterações no decorrer da estocagem.

Uma alta concentração de acetaldeído em etanol combustível hidratado também foi relatada por Saczk e colaboradores (SACZK; OKUMURA; OLIVEIRA; ZANONI; STRADIOTTO, 2005 a; SACZK; OKUMURA ; OLIVEIRA; ZANONI; STRADIOTTO, 2005 b). Os autores utilizaram a técnica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) para a determinação de acetaldeído, com detector Ultravioleta Visível (UV-vis)^{Erro! Indicador não definido.} e com detector eletroquímico. Ambos os métodos são baseados na derivatização do acetaldeído por meio de sua reação com 2,4- dinitrofenilhidrazina, cujo produto pode ser detectado tanto espectrofotometricamente quanto eletroquimicamente. Os métodos propostos pelos autores foram aplicados para a quantificação de acetaldeído em amostras comerciais de álcool combustível. Os teores de acetaldeído encontrados nestas amostras variaram entre 61,5 e 195 mg L⁻¹.

Vilar *et AL* (VILAR; SILVA; SCHOSSLER; VESES; PIATNICKI, 2003) utilizaram a técnica de GC acoplada à Espectrometria de Massas (GCMS) para caracterizar os constituintes orgânicos do etanol combustível anidro, que são

metanol, acetato de etila, cetonas, aldeídos e álcoois superiores. As amostras foram percoladas por uma coluna preparativa contendo sílica gel ativada e, posteriormente, as frações foram analisadas por GC-MS, sendo detectados como maiores contaminantes oxigenados dessa matriz os aldeídos, cetonas e alcoóis superiores.

Noto e colaboradores (NOTO; SACCON; BRESADOLA; ZANNETTI, 1990) realizaram Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier com reflectância total atenuada foi utilizado para a determinação de acetato de etila, acetona e etanol, intercalados ou coordenada, em matrizes inorgânicas, como o cloreto de magnésio. Os espectros foram registrados diretamente em soluções obtidas por dissolução dos suportes inorgânicos em etanol ou água. O método proposto é sensível e rápido e parece ser muito confiável quando comparado com outros métodos, como a extração de solvente seguido por cromatografia em fase gasosa ou análise espectrofotométrica ultravioleta.

Lee ET AL. (LEE, G. L.; WALDRON, 1976) adsorveram vapores de acetato de etila sobre a sílica gel contida em um tubo de amostragem em liga de alumínio. A influência de outros vapores orgânicos na escolha do acabamento desorbante e analítico é considerado. O tubo pode ser usado com uma bomba pequena operada para medir a exposição pessoal sobre vapores de acetato de etila.

1.3. Ácido Hidroxâmico

Feigl (FEIGL, F., 1966) descreve que ésteres, como o acetato de etila, quando colocado em presença de soluções saturadas de hidroxilamina e hidróxido de sódio, e submetido ao sistema de refluxo, dão origem a um ácido hidroxâmico, através da reação apresentada na Figura 2.

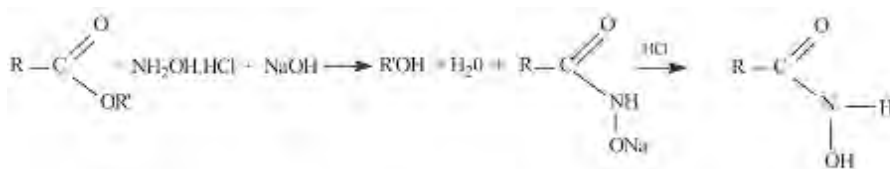


Figura 2: Reação de formação do ácido hidroxâmico a partir de um éster.

Quando utiliza-se o acetato de etila como éster precursor da reação, mostrada na Figura 2, o ácido hidroxâmico resultante é o ácido acetohidroxâmico, o qual sua estrutura encontra-se apresentada na Figura 3.

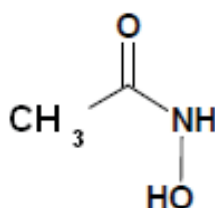


Figura 3: ácido acetohidroxâmico

Em química orgânica, um ácido hidroxâmico é uma classe de compostos químicos que compartilham o mesmo grupo funcional, em que um grupo hydroxylamino é inserido em um ácido carboxílico. Sua estrutura geral é R-CO-NH-OH, com R como resíduos orgânicos, o CO como um grupo carbonilo e um grupo hydroxylamino NH-OH. Eles são usados como agentes quelantes de metal (BAROCAS; BARONCELLI; BIONDI; GROSSI, 1966; BARONCELLI; GROSSI, 1965; FOUCHÉ, K. F. ; LE ROUX; PHILLIPS, 1970; AGRAWAL, 1979; NIRMAL; HUBER; SMITH; GOPALAN, 1994; GOPALAN; HUBER; ZINCIRCIOGLU; SMITH, 1992).

São produzidos através da reação nucleofílica entre um derivado de ácido carboxílico e hidroxilamina ou uma N-alquil/arol hidroxilamina, como ilustrado na Figura 4.

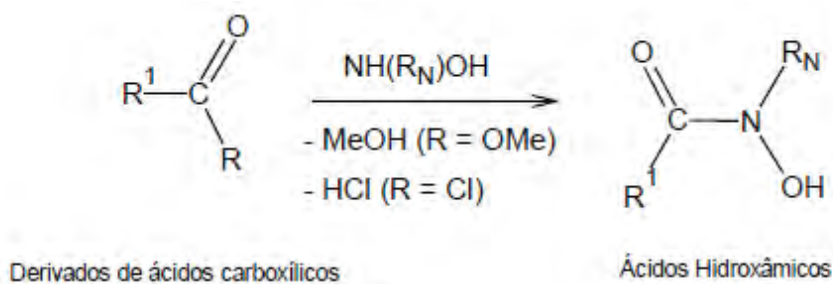


Figura 4: Síntese de ácidos hidroxâmicos

Geralmente os ácidos hidroxâmicos são ácidos fracos com valores de pKa do próton N-OH em solventes aquosos na ordem de 8,5 a 10,3 (ROUSHDY; ISSA; EL-ZEIN; EL-DEEN, 1999; FAZARY, 2005).

Ácidos hidroxâmicos primários(R=N) podem realizar dois tipos de desprotonação sucessiva(Figura 5) : a perda do primeiro próton resulta no ânion hidroxamato(2a,2b); a perda do segundo próton resulta do diânion hidroxamato(3a). Os grupos de ácidos hidroxâmicos e hidroxamatos podem existir na forma isomérica cis/trans(1a,1b) resultante da rotação da ligação C-N, tautomérica ceto-imidol(1b,1c) e varias estruturas que contribuem para a ressonancia (2a,2b e 3a,3c).As estabilidades relativas destas estruturas de ácidos hidroxâmicos e dos complexos metal-hidroxamato tem sido estudada utilizando a teoria do funcional da densidade(TFD) (CODDY, 2008).

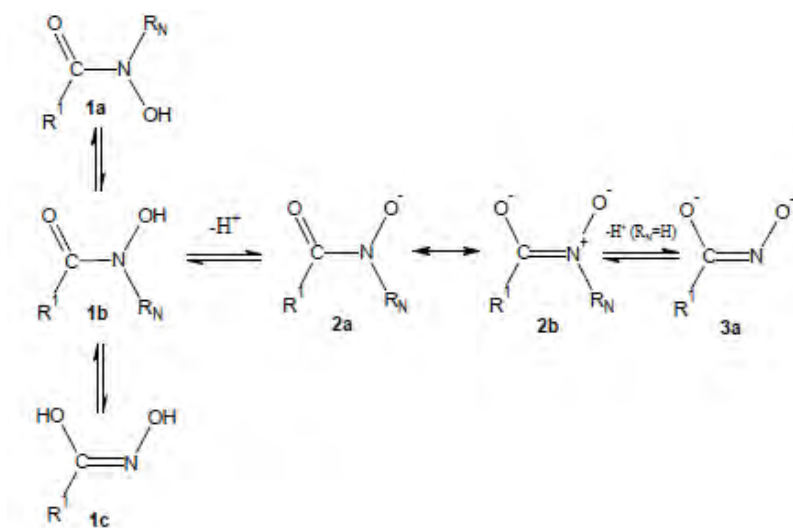


Figura 5: Estruturas dos ácidos hidroxâmicos(1), hidroxamatos (2) e hidroxamatos (3) com isomerismo cis/trans(1a , 1b),tautomerismo(1b,1c) e ressonância (2a,2b,3a,3b).

Monzyk e Crumbliss(1979) (MONZYK; CRUMBLISS, 1979) demonstraram que a maior estabilidade do complexo formado é quando os C- e N- substituintes estão doando eletrons, deste modo aumentando a carga negativa localizada nos átomos de oxigênios de coordenação(2a,2b,3a).

Uma das características de ácidos hidroxâmicos é sua afinidade em formar complexos estáveis com metais de transição, especialmente os íons de ferro(III).A Figura 6 apresenta a reação:

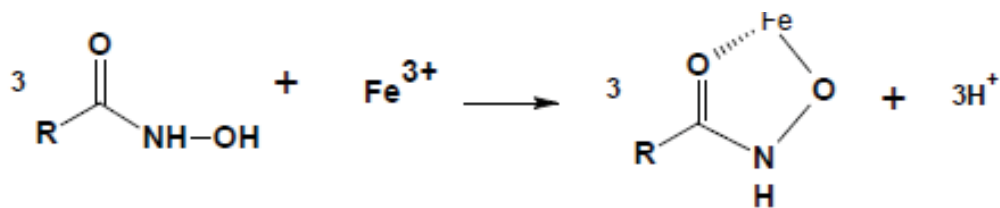


Figura 6: Reação Global de ácido hidroxâmico e ferro (III)

A reação de complexação de metais com ácidos hidroxâmicos são ponto de partida de várias determinações analíticas. Todos os ácidos hidroxâmicos de N-hidroxilamina reagem com ferro(III) resultando em complexos mononucleares com ligantes bidentados O`O-hidroxamato de forma geométrica octaedro.

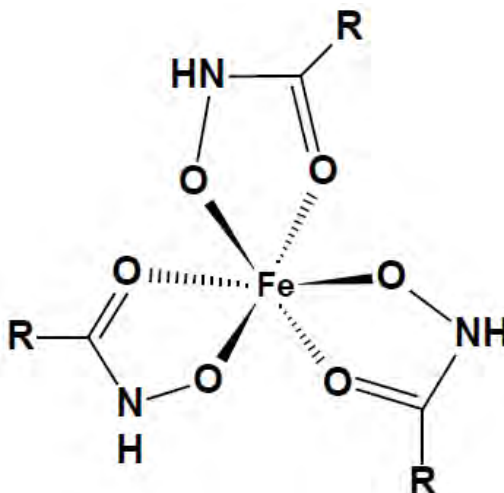


Figura 7: Complexo metal-ácido hidroxâmico de coordenação octaedro.

Os hidroximatos, sais de ácidos hidroxâmico, são fatores de crescimento essenciais, ou vitaminas, para alguns micróbios. Sua função é ligar-se a compostos de ferro (sideróforos) que permite a solubilização e transporte de ferro na célula (MILLER, 1989).

Conforme descrito por Farkas, E et al. (FARKAS; ENYEDY; CSO'KA, 1999) Sideróforos microbianos são compostos de baixo peso molecular presentes em organismos, a fim de solubilizar e transportar ferro (III) para as células nas concentrações necessárias (CRUMBLISS, 1991). A maioria dos sideróforos do tipo hidroxamato contém três grupos quelantes (-CONHO) e completam a esfera de

coordenação octaédrica do ferro (III) em seus complexos 1:1. Em alguns casos, no entanto, os micróbios sintetizam tipo dihydroxamate sideróforos que formam espécies dinuclear muito estável, $[\text{Fe}_2\text{L}_3]$, com o ferro (III) (CARRANO; RAYMOND, 1978; BARCLAY; RILEY; RAYMOND, 1982; HOU; SUNDERLAND; NISHIO; RAYMOND, 1996).

A poderosa propriedade quelante do ácido hidroxâmico e seus derivados são explorados pelas bactérias e micróbios. Uma vez que o complexo ferro-hidroxamato entra na célula, o ferro é liberado e o ácido hidroxâmico pode ser excretado e re-utilizado para o transporte de ferro.

O ácido hidroxâmico pode ser determinado pela sua reação com íons Fe^{3+} , formando um complexo com coloração que pode variar de púrpura ao vermelho, esta reação é conhecida como teste do ácido hidroxâmico e descreve-se por:

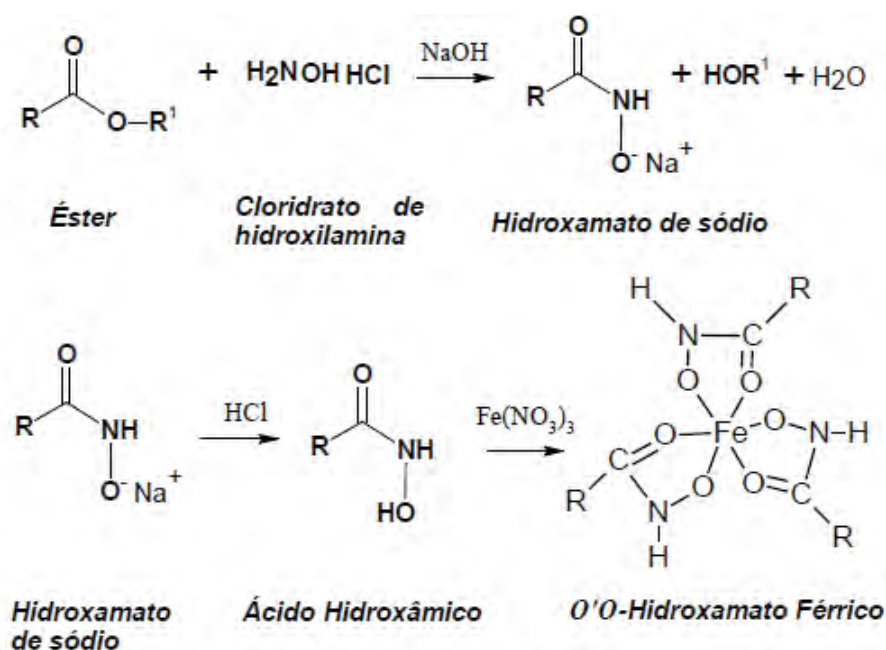


Figura 8: Reações envolvidas no teste do ácido hidroxâmico

A reação de complexação entre o Ferro(III) e o ácido hidroxâmico apresentada na Figura 8, é rápida, eficiente e forma um complexo muito estável.

Damien e colaboradores (ARRIGAN; DEASY; GLENNON; JOHNSTON; SVEHLA, 1993) estudaram a reação de complexação descrita na Figura 8, onde

modificaram o eletrodo de trabalho com filme do polímero Nafion® contendo ácido hidroxâmico revestindo um eletrodo de carbono vítreo. Estes ligantes foram detectados no filme visualmente, após reação com ferro (III), e eletroquimicamente. O complexo de ferro com desferroxamina foi eletroquimicamente ativo, no centro do filme de Nafion®. A eletroquímica deste complexo, neste filme também concorda com a solução eletroquímica relatados por outros trabalhos: irreversível em baixo pH e reversível em alto pH. A habilidade do eletrodo modificado para funcionar como um sensor de ferro foi avaliada.

1.4. Eletrodo Quimicamente Modificado

A denominação eletrodo quimicamente modificado (EQM) foi inicialmente utilizada na eletroquímica na década de 70 (MOSES, P. R.; WIER, P.; MURRAY, R. W.; 1975), para designar eletrodos com espécies quimicamente ativas convenientemente imobilizadas na superfície desses dispositivos.

Eletrodos não modificados apresentam utilidade limitada pelo bloqueio gradual da superfície, por adsorção de produtos gerados durante os processos eletroquímicos, apresentam ainda limitação em discriminar compostos com características redox semelhantes, os eletrodos quimicamente modificados buscam a eliminação destas limitações.

O principal objetivo dessa modificação é pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo-solução como uma forma de alterar a reatividade e seletividade do sensor base, favorecendo assim, o desenvolvimento de eletrodos para vários fins e aplicações, desde a catálise de reações orgânicas e inorgânicas até a transferência de elétrons em moléculas de interesse.

Um EQM consiste de duas partes, isto é, o eletrodo base e uma camada do modificador químico. A forma de preparação de um eletrodo quimicamente modificado é determinada pelas características analíticas desejadas do sensor. Os diversos estudos realizados com estes dispositivos, buscando otimizar suas performances, levaram à uma grande evolução destes sensores (PEREIRA; SANTOS; KUBOTA, 2002).

A escolha do material para o eletrodo base, cuja superfície sofrerá a modificação, é um aspecto muito importante da preparação de um EQM. Entre os materiais convencionais podemos citar ouro, platina, carbono vítreo, mercúrio na forma de filme, fibras de carbono e pasta de carbono.

Esta grande variedade de materiais e possibilidades de combiná-los proporciona um grande campo de atuação destes dispositivos, sendo até mesmo utilizados em ambientes com matriz complexas, tais como o líquido intra-celular, durante a aplicação de um ultramicroeletrodo em medidas clínicas (MALINSKI, ; TAHA, 1990; MOSCONE; PASINI; MASCINI, 1992; GILLIGAN; SHULTS; RHODES, 1994).

Do ponto de vista analítico a sensibilidade e/ou a seletividade de uma determinação deve aumentar com a utilização de um EQM para que seu uso seja justificado. Isto pode ser obtido por meio de um ou mais dos seguintes fenômenos: préconcentração, eletrocatalise e exclusão de interferentes (SOUZA, 1997).

A modificação da superfície eletródica pode ser feita por diversas maneiras, uma modificação que apresenta boas respostas é o recobrimento com membranas poliméricas, que devem ser condutores ou permeáveis ao eletrólito de suporte e à espécie de interesse. A modificação com membranas poliméricas permite a imobilização de muitas monocamadas (1 a 20000) da espécie ativa na superfície modificada, o que resulta na ampliação da resposta eletroquímica. Dependendo da aplicação pode ser escolhido um polímero eletroativo (se o objetivo é uma eletrocatalise), quimicamente ativo (propriedades ligante ou de troca iônica para préconcentração), ou inerte (apenas exclusão de interferentes). Os filmes eletroativos se subdividem em duas categorias principais, dependendo de como o centro redox é imobilizado: polímeros redox, se o centro redox é parte do esqueleto polimérico; e polímeros de troca iônica se o componente redox ativo é um contra-íon de um filme poli-iônico como polivinilpiridina ou Nafion®.

O Nafion® , é um polímero de troca iônica perfluorosulfonado, higroscópico, sendo encontrado comercialmente na forma de filmes ou em solução hidro-alcóolica (5% m/m em álcoois de baixa massa molar com 10% de água). Sua estrutura molecular geral é apresentada na Figura 9.

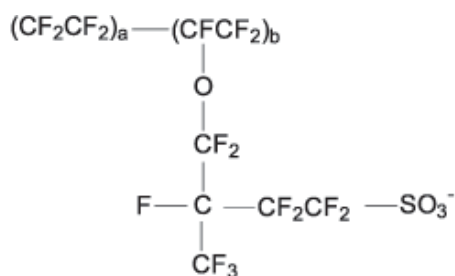


Figura 9 :Estrutura do polímero sulfonado Nafion® .

A estrutura do Nafion® é composta, basicamente, por três regiões: uma cadeia hidrofóbica de fluorcarbono; sítios hidrofílicos de clusters iônicos de grupos sulfonato e uma região interfacial entre estas duas regiões. Essa estrutura não homogênea do Nafion®, juntamente com sua estabilidade e insolubilidade em meio aquoso, torna-o um polímero bastante utilizado como suporte para sensores. O Nafion® apresenta propriedades excelentes, tais como estabilidade química, mecânica e térmica; seletividade a diferentes cátions e alta condutividade, sendo bastante adequado para a produção de filmes.

Este polímero tem sido empregado no desenvolvimento de células combustíveis, membranas para separação, sensores eletroquímicos e ópticos.

1.5.Objetivo

Diante da importância do etanol como biocombustível e da necessidade de implementação de uma regulamentação mais rigorosa que atenda as especificações do mercado mundial, teve-se como objetivo neste trabalho o desenvolvimento de um método eletroanalítico para determinação de acetato de etila em etanol combustível hidratado.

Considerando as vantagens dos EQM e das boas respostas apresentadas pelos filmes de Nafion® , procurou-se neste trabalho definir a preparação do EQM com filme de Nafion® contendo íons ferro(III) para complexar com o ácido acetohidroxâmico proveniente do acetato de etila, definir a melhor técnica voltmétrica a ser utilizada, aplicar o método em amostra real Etanol Combustível Hidratado e comparar com o método oficial de análise, a fim de se obter um método rápido, eficaz e pouco dispendioso.

2. Materiais e Métodos

2.1. Reagentes e Soluções

Os reagentes utilizados foram: nitrato férrico nonahidratado - SIGMA ALDRICH; Nafion® – SIGMA ALDRICH; acetato de etila – SYNTH; hidróxido de sódio - MALLINCKRODT BAKER; ácido nítrico – QUEMIS; etanol – QUEMIS; cloridrato de hidroxilamina – SYNTH; ácido clorídrico – QUEMIS; alumina – AROTEC; ácido acetohidroxâmico – SIGMA ALDRICH; hexano- TEDIA.

Para o estudo da modificação eletródica, meio a ser utilizado e comportamento do filme formado sobre o EQM, utilizou-se solução de nitrato férrico nonahidratado em concentração de 1.10^{-2} mol L⁻¹, em metanol levemente acidificado com ácido nítrico e solução de ácido acetohidroxâmico 1.10^{-3} mol L⁻¹ em água Milli-Q.

Para o estudo por voltametria cíclica para definição do eletrólito suporte utilizou-se o EQM com solução de nitrato férrico nonahidratado em concentração de 1.10^{-2} mol L⁻¹ em metanol levemente acidificado com ácido nítrico e solução de ácido acetohidroxâmico de 1.10^{-3} mol L⁻¹.

Para o estudo por voltametria cíclica para resposta do complexo utilizou-se o EQM com solução de nitrato férrico nonahidratado em concentração de 2.10^{-2} mol L⁻¹ em metanol levemente acidificado com ácido nítrico e solução de ácido acetohidroxâmico de 2.10^{-3} mol L⁻¹.

Para a construção da curva analítica por voltametria de varredura linear utilizou-se o EQM com solução de nitrato férrico nonahidratado em concentração de 1.10^{-2} mol L⁻¹ em metanol levemente acidificado com ácido nítrico e soluções de ácido acetohidroxâmico de 6.10^{-4} mol L⁻¹, 1.10^{-3} mol L⁻¹, 3.10^{-3} mol L⁻¹, 6.10^{-3} mol L⁻¹, 9.10^{-3} mol L⁻¹ e 1.10^{-2} mol L⁻¹.

Nos experimentos com voltametria de onda quadrada utilizou-se o EQM solução de nitrato férrico nonahidratado em concentração de 1.10^{-2} mol L⁻¹ em metanol levemente acidificado com ácido nítrico e solução de ácido acetohidroxâmico de 1.10^{-2} mol L⁻¹ para os experimentos de estudo da frequência e amplitude. A construção da curva analítica por voltametria de onda quadrada

utilizou-se o EQM com solução de nitrato férrico nonahidratado em concentração de $3.10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em metanol levemente acidificado com ácido nítrico e soluções de ácido acetohidroxâmico de $9.10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $1.10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $3.10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $6.10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $9.10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $1.10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Para a aplicação da técnica de voltametria de pulso diferencial utilizou-se o EQM solução de nitrato férrico nonahidratado em concentração de $3.10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em metanol levemente acidificado com ácido nítrico e solução de ácido acetohidroxâmico de $9.10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

No estudo da eficiência da reação de conversão do acetato de etila à ácido acetohidroxâmico, para a conversão do acetato de etila em ácido acetohidroxâmico utilizou-se 2 mL solução saturada de cloridrato de hidroxilamina em etanol; 2 mL de solução saturada de hidróxido de sódio em etanol; 25 mL de ácido clorídrico 2 mol L^{-1} em etanol e 150 μL de acetato de etila $0,0182 \text{ mol L}^{-1}$, resultando em $9,35.10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. O eletrodo foi modificado com solução de nitrato férrico nonahidratado em concentração de $3.10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

No estudo da exatidão do método utilizou-se o EQM solução de nitrato férrico nonahidratado em concentração de $3.10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em metanol levemente acidificado com ácido nítrico e solução de ácido acetohidroxâmico de $9,35.10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

No experimento da extração líquido-líquido o EQM solução de nitrato férrico nonahidratado em concentração de $3.10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em água Milli-Q levemente acidificada com ácido nítrico. Para a conversão do acetato de etila em ácido acetohidroxâmico utilizou-se 2 mL solução saturada de cloridrato de hidroxilamina em etanol; 2 mL de solução saturada de hidróxido de sódio em etanol; 25 mL de ácido clorídrico 2 mol L^{-1} em etanol e 0,105 μL de acetato de etila $0,0182 \text{ mol L}^{-1}$.

Para a aplicação em amostra real de etanol combustível hidratado, utilizou-se 2 mL solução saturada de cloridrato de hidroxilamina em etanol; 2 mL de solução saturada de hidróxido de sódio em etanol; 25 mL de ácido clorídrico 2 mol L^{-1} em etanol e 1 mL de etanol combustível hidratado. O eletrodo foi modificado com solução de nitrato férrico nonahidratado em concentração de $3.10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Na técnica de cromatografia gasosa as soluções de acetato de etila utilizadas foram de $22.4 \text{ ng.}\mu\text{L}^{-1}$, $50.3 \text{ ng.}\mu\text{L}^{-1}$, $101.20 \text{ ng.}\mu\text{L}^{-1}$, $190.9 \text{ ng.}\mu\text{L}^{-1}$ e $500.3 \text{ ng.}\mu\text{L}^{-1}$.

2.2. Equipamentos

Um potenciostato / galvanostato da Autolab, modelo PGSTAT 30, foi conectado a uma célula eletroquímica contendo um eletrodo de carbono vítreo, com 0.35 cm de diâmetro, quimicamente modificado, como eletrodo de trabalho, um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata e uma placa de platina como eletrodo auxiliar.

2.3. Metodologia

2.3.1 Formação do Ácido Acetohidroxâmico

O ácido acetohidroxâmico foi obtido submetendo-se acetato de etila concentrado à um sistema de refluxo com hidroxilamina e hidróxido de sódio saturados, por alguns minutos, posteriormente acidificou-se o meio com ácido clorídrico 2 mol L⁻¹.

2.3.2. Formação do Eletrodo Quimicamente Modificado

A preparação do eletrodo quimicamente modificado (EQMs) foi realizada com deposição de uma solução de Nafion® 5% em meio de metanol sobre o eletrodo de carbono vítreo gotejando-se 5uL da solução na superfície do eletrodo, a fim de formar o filme na superfície do mesmo. Adicionou-se íons Fe³⁺ ao filme de Nafion® pelo processo de imersão, deixando o eletrodo modificado com filme de Nafion® em solução de nitrato férrico nonahidratado sob constante agitação.

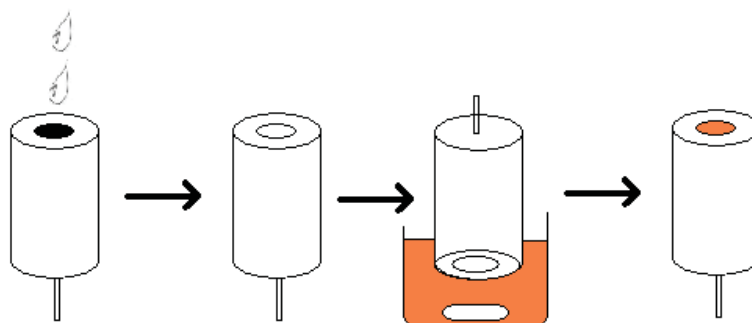


Figura 10: Modificação da superfície eletródica de carbono vítreo com Nafion® e adsorção dos íons Fe^{3+} ao Nafion®.

O EQM com Fe^{3+} foi então imerso em solução de ácido acetohidroxâmico sobre constante agitação, onde ocorreu a formação do complexo de interesse, como apresentado na Figura 11.

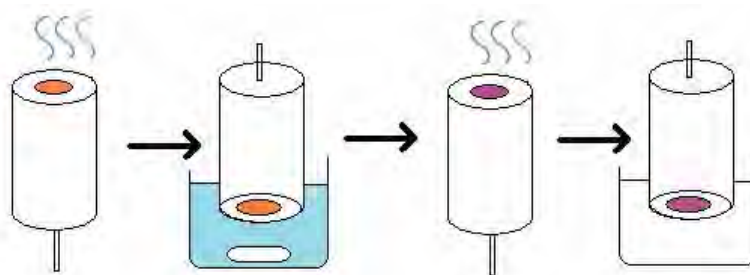


Figura 11: Formação do complexo sobre o eletrodo de carbono vítreo modificado com Nafion® contendo íons Fe^{3+} .

2.3.3.Complexo O`O Acetohidroxamato Férrico ($[\text{Fe}(\text{OHNHCOR})_3]^{3+}$)

Estudou-se o comportamento do complexo $[\text{Fe}(\text{OHNHCOR})_3]^{3+}$ formado entre ácido hidroxâmico e ferro III utilizando a técnica de voltametria cíclica, voltametria de varredura linear e voltametria de onda quadrada, todas em meio de ácido nítrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

2.4.3. Estudo da Formação do Ácido Acetohidroxâmico

Inicialmente testou-se a formação do complexo de ácido hidroxâmico a partir do acetato de etila através da técnica de espectrofotometria na região do UV-vis.

Posteriormente testou-se também a formação do ácido hidroxâmico utilizando a técnica de voltametria de varredura linear em meio solução tampão de amônio pH 10.

3.Resultados e Discussão

3.1. Modificação da superfície eletródica

Inicialmente realizou-se a etapa de preparação do eletrodo de trabalho quimicamente modificado com Nafion® contendo íons Fe^{3+} , primeiramente realizou-se a limpeza do eletrodo de carbono vítreo utilizando solução de alumina, com o eletrodo devidamente limpo iniciou-se a modificação, gotejou-se sobre o mesmo 5uL de uma solução de Nafion®[®] 5% e secou-se com jato de ar frio a uma distancia fixa de 50 cm.

Com o Nafion® depositado sobre o eletrodo adicionou-se os íons Fe^{3+} no filme, sendo o eletrodo imerso em 10mL de solução de nitrato férrico nonahidratado $1.10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ sob constante agitação. A incorporação dos íons Fe^{3+} ao filme de Nafion® se dá através do processo espontâneo de adsorção, devido à atração das cargas negativas, do filme de Nafion®, e positiva, dos íons férricos.

Estudou-se então qual o melhor tempo de imersão do filme de Nafion® na solução contendo íons ferro III através da técnica de voltametria cíclica, com velocidade de varredura da 100mV.s^{-1} em um intervalo de potencial de -0,3 a 1 V utilizando ácido nítrico $0,1\text{mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte e variando-se os tempos de 1 a 7 minutos. As medidas foram realizadas em triplicata. O comportamento das correntes de pico obtidas variando-se o tempo de adsorção do ferro encontra-se na Figura 12.

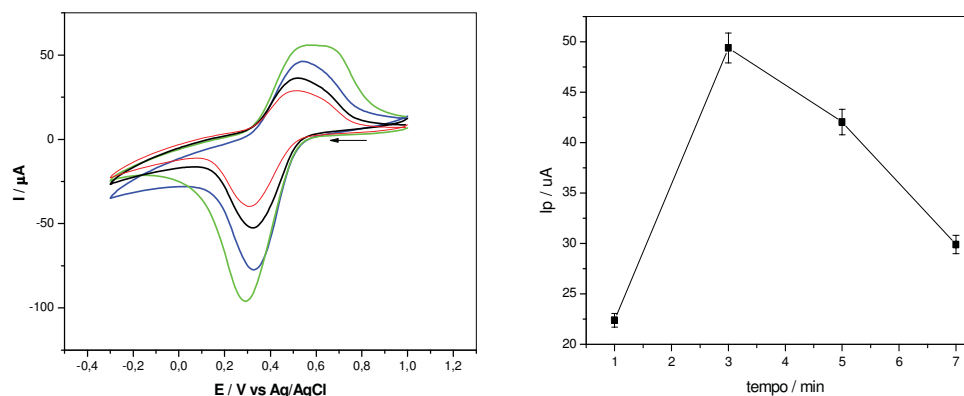


Figura 12: Comportamento do EQM com Nafion® contendo íons Fe^{3+} em ácido nítrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com $v=100 \text{ mV.s}^{-1}$, variando-se o tempo de adsorção.

Observou-se nos voltamogramas cíclicos do Fe^{3+} , mostrados na Figura 12, o pico catódico em aproximadamente 350mV, característico da redução da espécie Fe^{3+} a sua espécie reduzida Fe^{+2} e o pico anódico em aproximadamente 500mV é referente a oxidação da espécie reduzida Fe^{+2} novamente a Fe^{3+} , confirmando assim a adsorção dos íons ferro na membrana de Nafion®.

Observou-se ainda que a corrente de pico aumentou de forma considerável quando imerso em solução por 3 minutos, porém após este tempo a resposta da corrente de pico decresceu, o que indica que os íons Fe^{3+} ocuparam por completo os sítios da membrana de Nafion®, saturando a superfície eletródica, logo fazendo com o sinal observado diminua acima deste tempo de adsorção.

Definiu-se desta forma que o melhor tempo a se manter o eletrodo modificado com Nafion® imerso em íons Fe^{3+} em concentração de $1.10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ foi de 3 minutos, uma vez que foi o menor tempo com o máximo sinal de corrente, viabilizando os experimentos.

3.2. Comportamento eletroquímico do complexo $[\text{Fe}(\text{OHNHCOR})_3]^{3+}$

3.2.1. Estudo do meio

Testou-se o eletrólito suporte a ser utilizado visando obter o eletrólito suporte que permitisse melhor resposta eletroquímica do analito. O EQM com Nafion® contendo íons Fe^{3+} foi então imerso em solução de ácido acetohidroxâmico $1.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ por 30 segundos para a formação do complexo sobre o filme de Nafion®, em seguida foram realizadas as medidas de voltametria cíclica.

Inicialmente testou-se o ácido nítrico com concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a fim de se encontrar o pico referente a redução do complexo, os voltamogramas encontram-se na Figura 13.

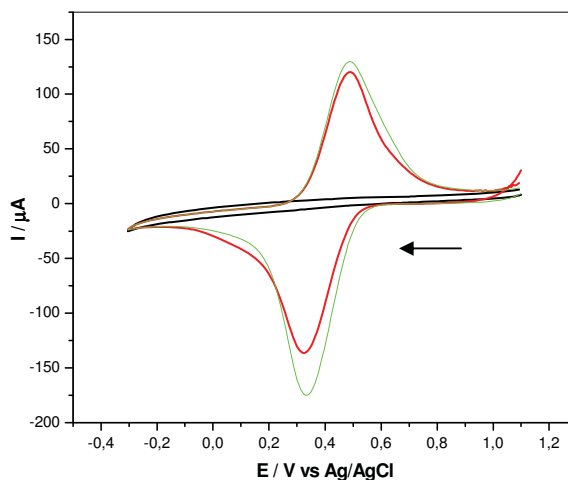


Figura 13: Voltamogramas cíclicos do a) branco(preto); b)do EQM com Nafion® contendo ferro $1.10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ no filme de Nafion® (verde), c) do EQM com Nafion® contendo complexo $[\text{Fe}(\text{OHNHCOR})_3]^{3+}$ formado com $1.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e ferro $1.10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ no filme de Nafion® (vermelho), em meio de ácido nítrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com $v=100 \text{ mV.s}^{-1}$.

Pode-se observar que o ácido nítrico não apresentou picos interferentes e mostrou-se eficiente para obtenção do sinal de corrente do ferro e do complexo (observado pelo segundo pico em $0,1 \text{ V}$, onde o sinal de corrente da redução do complexo foi de $2,11 \text{ uA}$).

Posteriormente testou-se a utilização de um meio reacional básico, o qual utilizou-se o tampão amônio pH 10 como eletrólito suporte e seu voltamograma encontra-se na Figura 14.

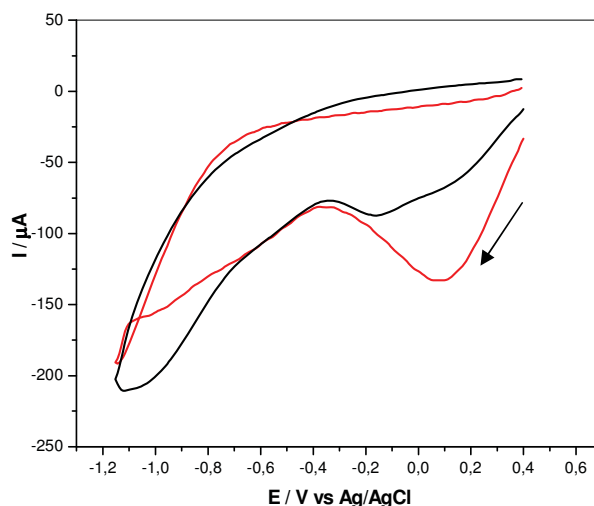


Figura 14: Voltamogramas cíclicos do a) ferro $1.10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ no filme de Nafion® (vermelho), b) complexo $[\text{Fe}(\text{OHNCOR})_3]^{3+}$ formado com $1.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e ferro $1.10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ no filme de Nafion® (preto), em meio de tampão amônio pH10.

O primeiro pico catódico observado em 0,18V refere-se a redução da espécie de Fe^{3+} , e segundo pico catódico, observado em -0,15V se dá pela redução da espécie de ferro(III) complexada. O valor da corrente de pico para o complexo foi de 1,03 μA , sinal este inferior ao obtido quando utilizado o meio ácido como meio reacional. O meio básico foi testado visando desprezar o ácido acetohidroxâmico protonado.

Considerando-se os valores da I_p da redução do complexo, definiu-se como eletrólito suporte o ácido nítrico 0,1 mol L^{-1} .

Estudou-se então a formação do complexo $[\text{Fe}(\text{OHNCOR})_3]^{3+}$, mostrado na Figura 5, através da técnica de voltametria cíclica utilizando ácido nítrico 0,1 mol L^{-1} como eletrólito suporte.

O eletrodo modificado com íons Fe^{3+} no filme de Nafion® foi então imerso em solução de ácido acetohidroxâmico, a fim de se formar o complexo de interesse sobre o eletrodo de carbono vítreo.

Primeiramente testou-se a formação do complexo em meio de ácido nítrico 0,1 mol L^{-1} , onde o eletrodo modificado com ferro a $2.10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ foi imerso em

solução de ácido acetohidroxâmico $2.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, utilizando a técnica de voltametria cíclica com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} . Realizou-se as medidas em triplicata. O comportamento voltamétrico do EQM com Nafion® contendo íons ferro(III) e complexo encontram-se na Figura 15.

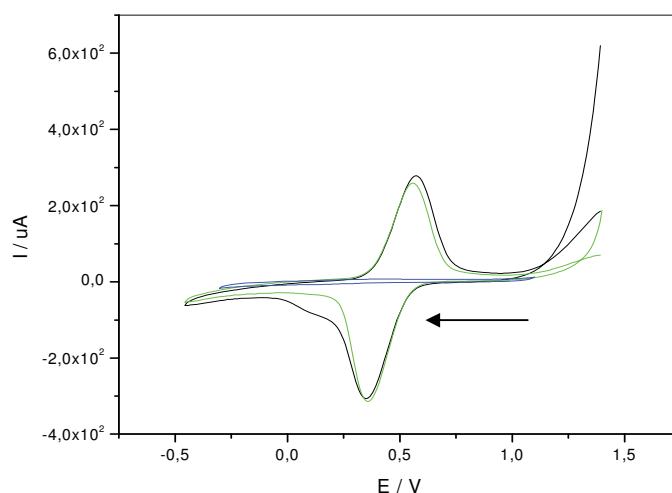
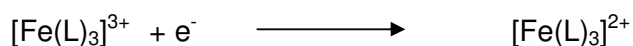


Figura 15: Voltamograma cíclico do a) Branco (azul), b) do EQM com Nafion® contendo ferro $1.10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (verde), c) do EQM com Nafion® contendo complexo $[\text{Fe}(\text{OHNHCOR})_3]^{3+}$, em meio de ácido nítrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com $v=100 \text{ mV.s}^{-1}$.

Colocando-se o eletrodo modificado com ferro (III) em contato com uma solução de ácido acetohidroxâmico $1.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ observou-se o aparecimento de um primeiro pico catódico observado em $0,3 \text{ V}$ refere-se a redução da espécie de Fe^{3+} e um segundo pico catódico em $0,1 \text{ V}$, devido à redução da espécie de ferro(III) complexada. O pico catódico em aproximadamente $0,1 \text{ V}$ apresenta $I_p = 15,1 \text{ uA}$.

Os picos referentes aos íons ferro continuam presentes, pois há a necessidade de excesso deste elemento para garantir que todo o ácido acetohidroxâmico seja complexado, porém um novo pico catódico foi observado.

Este pico é resultante da redução do complexo de interesse $[\text{Fe}(\text{OHNHCOR})_3]^{3+}$ e sua ausência de pico no sentido da oxidação deste voltamograma mostra que a espécie reduzida permaneceu ligada ao eletrodo, como se confirma na literatura.



Posteriormente otimizou-se o tempo para formação do complexo sobre eletrodo modificado. Imergiu-se o eletrodo quimicamente modificado com ferro 1.10^{-2} mol L⁻¹ em solução de ácido acetohidroxâmico 1.10^{-3} mol L⁻¹ por tempos de 30 segundos, 1 minuto e 2 minutos, e para cada medida limpou-se o eletrodo e formou-se um novo filme de Nafion® /Fe³⁺, novamente realizou-se as medidas em triplicata.

Os tempos estudados foram pequenos pois a reação de complexação do ferro com o ácido acetohidroxâmico é rápida.

Os voltamogramas cíclicos foram feitos em meio de ácido nítrico 0,1mol L⁻¹, com velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹ e os valores das correntes de pico encontram-se na Figura 16.

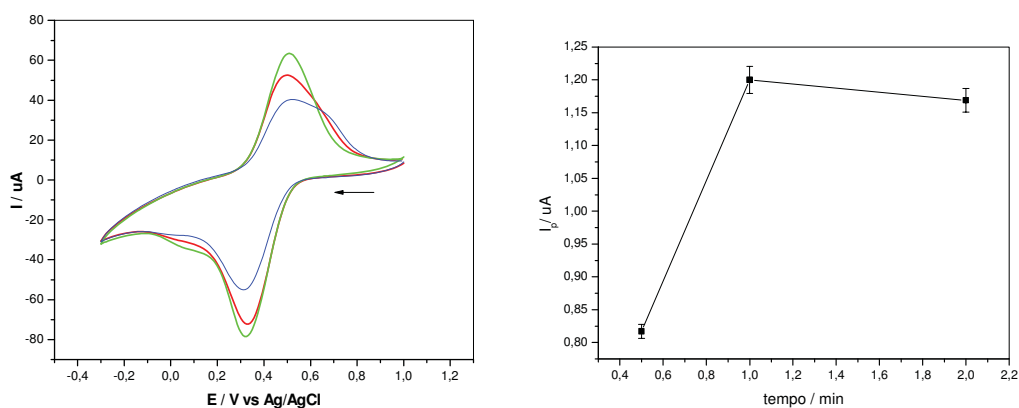


Figura 16: Comportamento do EQM contendo íons Fe³⁺ complexado com ácido acetohidroxâmico em meio de ácido nítrico 0,1mol L⁻¹, com $v=100\text{mV.s}^{-1}$.

Observou-se que o melhor tempo de imersão do eletrodo quimicamente modificado com ferro(III) em solução de ácido acetohidroxâmico 1.10^{-3} mol L⁻¹ foi de 1 minuto, o qual apresentou maior intensidade na corrente do pico referente ao complexo, e definiu-se como tempo de reação nas medidas seguintes.

Definida a preparação do eletrodo quimicamente modificado e o tempo de formação do complexo, estudou-se a estabilidade do filme de Nafion® contendo íons Fe³⁺ complexado com ácido acetohidroxâmico.

Com o eletrodo modificado com íons férricos 1.10^{-2} mol L⁻¹, reagiu-se o mesmo com ácido acetohidroxâmico 1.10^{-2} mol L⁻¹ efetuando 2 ciclos sucessivos em meio de ácido nítrico 0,1 mol L⁻¹, com velocidade de varredura de 100mV s⁻¹ em

intervalo de potencial de -0,3 a 1,1V a fim de se observar o comportamento do complexo.

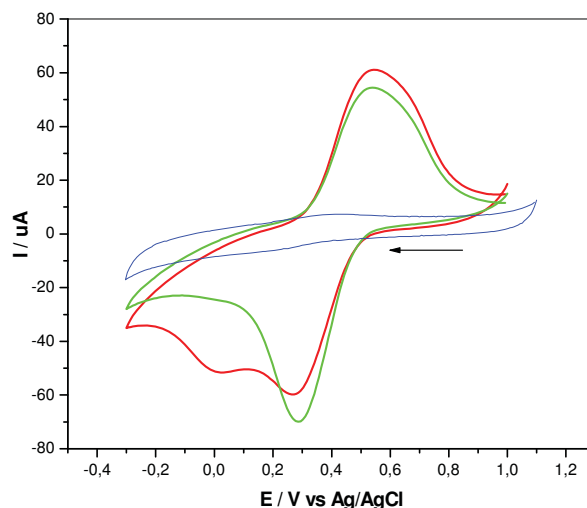


Figura 17: Voltamograma cíclico EQM contendo o complexo $[\text{Fe}(\text{OHNHCOR})_3]^{3+}$ em meio de ácido nítrico $0,1\text{mol.L}^{-1}$, com $v=100\text{mV.s}^{-1}$. a)ciclo 1(vermelho);b) ciclo 2 (verde).

Observou-se na Figura 17 que o pico catódico referente a redução do complexo $[\text{Fe}(\text{OHNHCOR})_3]^{3+}$ desaparece a partir do segundo ciclo, devido a não oxidação da espécie reduzida do complexo, pois esta não permanece adsorvida na sua forma reduzida no filme de Nafion®.

A redução do complexo formado envolve a transferência eletrônica de um elétron de átomo central de ferro. A ausência do pico anódico revela que a redução do complexo envolve uma transferência eletrônica irreversível ou uma transferência eletrônica reversível acoplada a uma reação química. O comportamento irreversível do complexo em baixo pH é descrito na literatura por Arrigan e colaboradores (ARRIGAN; DEASY; GLENNON; JOHNSTON; SVEHLA, 1993).

Assim definiu-se o primeiro ciclo como padrão de medidas nos estudos seguintes.

3.3. Estudo da Estabilidade do Filme

A estabilidade do filme formado sobre o eletrodo de carbono vítreo foi testada realizando-se ciclos sucessivos a fim de se observar se o sinal de corrente mantinha-se constante.

Utilizando a técnica de voltametria cíclica, realizou-se 6 ciclos sucessivos com velocidade de varredura de 100mV s^{-1} , os voltamogramas encontram-se na Figura 18.

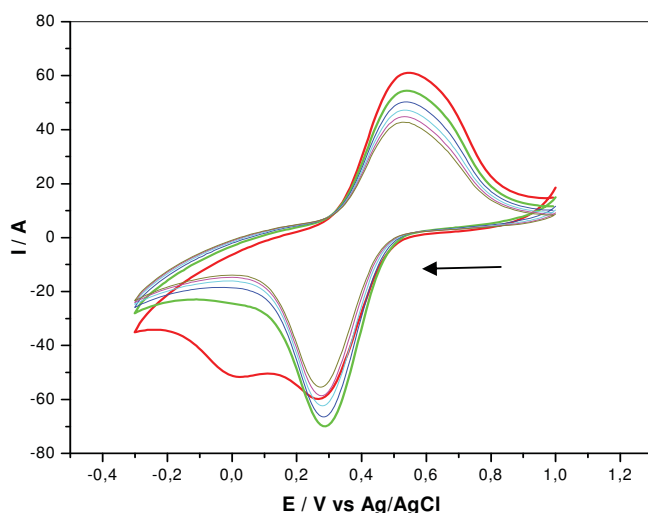


Figura 18: Voltamograma cíclico do EQM contendo complexo $[\text{Fe}(\text{OHNHCOR})_3]^{3+}$ em ácido nítrico $0,1\text{mol.L}^{-1}$, com $v=100\text{mV.s}^{-1}$. a)ciclo 1 (vermelho);b) ciclo 2 (verde);c)ciclo 3(azul escuro);d) ciclo 4 (azul claro);e) ciclo 5 (rosa) ;f)ciclo 6 (ocre).

Pode-se observar o desaparecimento do pico referente a redução do complexo que a intensidade do sinal de corrente do pico catódico referente ao ferro em aproximadamente $0,3\text{V}$, decaiu com as sucessivas medidas, o mesmo se pode observar com o pico anódico referente a oxidação dos íons ferro II.

O pico catódico em $0,3\text{V}$ referente a redução do Fe não complexado aumenta após o primeiro ciclo, isso pode ocorrer pois o complexo formado sobre o filme de nafion se desprende do filme após sofrer redução, expondo então os íons de Fe não complexados presentes na camada seguinte do filme de Nafion.

Desta forma definiu-se como método de trabalho a construção do eletrodo modificado a cada medida realizada, a fim de se obter o melhor sinal de corrente.

3.4. Estudo do comportamento por voltametria cíclica

Iniciou-se com a técnica de voltametria cíclica, na qual o parâmetro a ser otimizado foi a velocidade de varredura utilizada.

Formou-se o complexo no eletrodo de carbono vítreo modificado com ferro $1.10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, com ácido acetohidroxâmico $3.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e em meio de ácido nítrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ variou-se a velocidade de varredura no intervalo de 25 a 200 mV s^{-1} em intervalo de potencial de 1,1 a $-0,3\text{V}$, as medidas foram realizadas em triplicata e para cada medida sempre foi construído um novo filme, os valores das correntes de pico encontram-se na Figura 19.

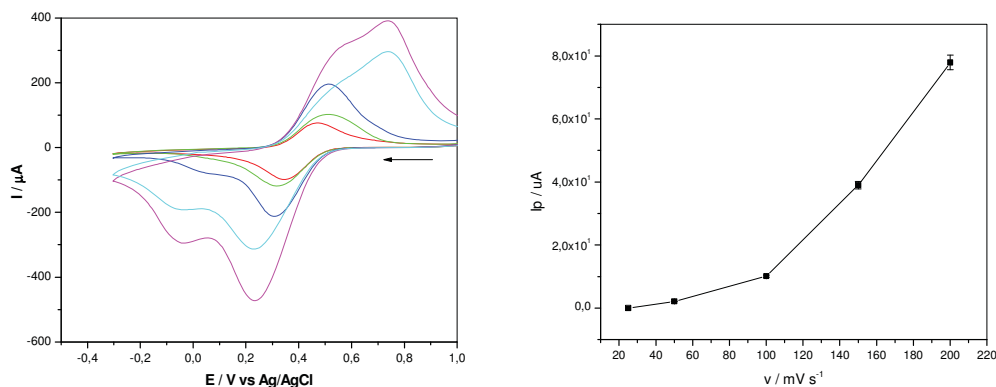


Figura 19: Comportamento do EQM com $[\text{Fe}(\text{OHNHCOR})_3]^{3+}$ em meio de ácido nítrico $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, variando-se a velocidade de varredura.

A maior intensidade da corrente de pico do complexo foi obtida com velocidade de varredura de 200 mV s^{-1} , desta forma a velocidade de varredura de 200 mV s^{-1} foi utilizada para a construção da curva analítica.

3.5. Comportamento Voltamétrico de Varredura Linear

Estudou-se em seguida diferentes técnicas voltamétricas a fim de se definir a melhor resposta para futura aplicação em amostra real de etanol combustível.

Como observado na técnica de voltametria cíclica, a corrente de pico do complexo foi observada com maior intensidade utilizando-se velocidade de varredura de 200 mV s^{-1} , assim utilizou-se para a construção da curva analítica utilizando a técnica de voltametria de varredura linear.

Variou-se as concentrações de ácido acetohidroxâmico de $6 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ até $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ para a construção da próxima curva analítica, em triplicata, e o eletrólito suporte utilizado foi ácido nítrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A curva analítica encontra-se na Figura 20.

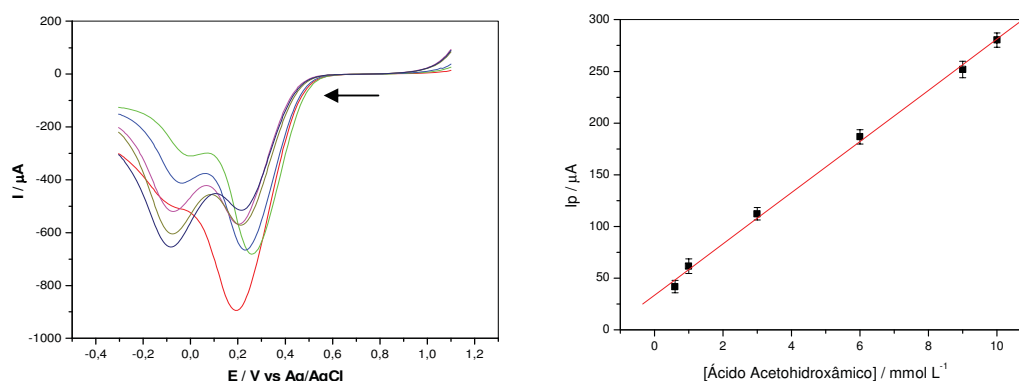


Figura 20: Curva analítica do complexo $[\text{Fe}(\text{OHNHCOR})_3]^{3+}$ pela técnica de voltametria de varredura linear, variando-se as concentrações de ácido acetohidroxâmico, com $v=200 \text{ mV.s}^{-1}$.

A curva analítica apresentada na Figura 21 apresentou a equação $I_p (\mu\text{A}) = 2,55 \times 10^{-5} + 0,0192 \cdot C_{\text{ácido acetohidroxâmico}} (\text{mmol.L}^{-1})$, coeficiente de correlação igual a 0,990, os valores de LD e LQ encontram-se na Tabela 1.

	Método Proposto(EQM) utilizando Voltametria de Varredura Linear
Intervalo da curva analítica	6.10^{-4} a 1.10^{-2} mol L ⁻¹
Limite de Quantificação Obtido(LQ)	2.01×10^{-3} mol L ⁻¹
Limite de Detecção Obtido(LD)	6.05×10^{-4} mol L ⁻¹

Tabela 1: Limite de Quantificação e Limite de Detecção da curva analítica de ácido acetohidroxâmico por voltametria de varredura linear, utilizando EQM com 1.10^{-2} mol L⁻¹ de íons Fe³⁺.

Valores mais baixos de concentrações de ácido acetohidroxâmico foram testados para a construção da curva analítica, porem não apresentaram sinal nas técnicas de voltametria cíclica e voltametria de varredura linear.

3.6. Comportamento voltamétrico de Onda Quadrada

A fim de se obter menores valores de LD e LQ, estudou-se ainda a técnica analítica de voltametria de onda quadrada, na qual os parâmetros otimizados foram frequência e amplitude.

Inicialmente testou-se frequências no intervalo de 25 a 125 Hz, em triplicata, com amplitude fixa de 50 mV em intervalo de potencial de 1,1 a -0,3V. Utilizou-se ácido acetohidroxâmico a 1.10^{-2} mol L⁻¹ para a formação do complexo com íons férricos a 1.10^{-2} mol L⁻¹ adsorvidos sobre o eletrodo e meio de ácido nítrico 0,1 mol L⁻¹, os valores das correntes de pico encontram-se na Figura 21.

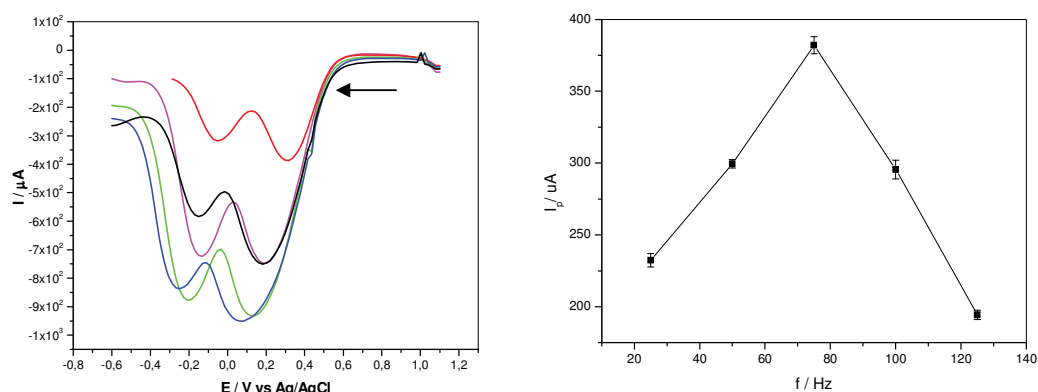


Figura 21: Comportamento da corrente de pico do complexo em meio de ácido nítrico 0,1 mol L⁻¹, $\Delta E=75$ mV, variando-se a frequência.

Observou-se dois picos na região de redução, o primeiro pico, em aproximadamente 0.3 V se dá pela redução dos íons Fe^{3+} a Fe^{2+} , presentes em excesso. O segundo pico catódico em aproximadamente 0.1 V se dá pela redução do complexo estudado e apresentou $I_p = 381 \mu\text{A}$ com frequência de 75 Hz.

A frequência escolhida foi a frequência que apresentou maior sinal de I_p , e também pela melhor separação entre os picos de redução do ferro e do complexo estudado, uma vez que o aumento na intensidade do sinal da I_p possibilita a detecção de menores concentrações de analito.

O maior sinal de corrente de pico quando a frequência utilizada foi de 75 Hz, desta forma definiu-se a frequência de 75 Hz para otimizar posteriormente a amplitude.

Utilizando-se solução de ácido acetohidroxâmico $1.10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ para a formação do complexo e meio de ácido nítrico 0,1 mol L⁻¹ variou-se a amplitude de 25 a 125 mV, com frequência fixa de 75 Hz, definida pelo estudo anterior. Os resultados encontram-se apresentados na Figura 22.

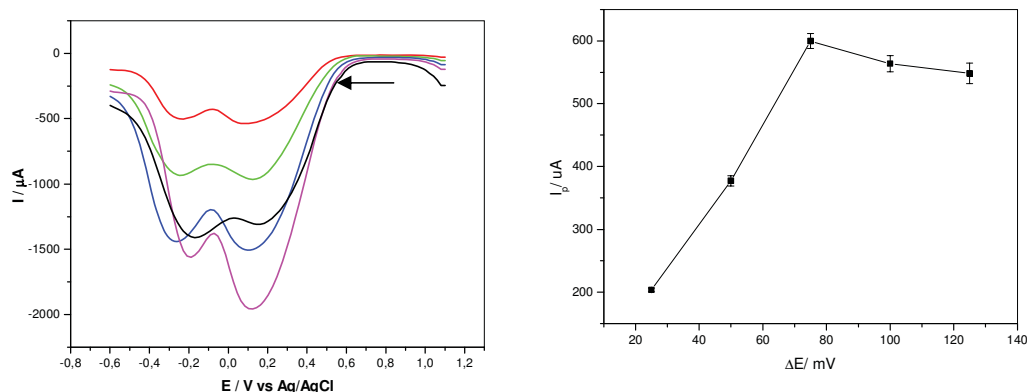


Figura 22: Comportamento do EQM contendo íons Fe^{3+} complexados com ácido acetohidroxâmico em meio de ácido nítrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com $f=75\text{Hz}$, variando-se a amplitude.

O primeiro pico catódico, em aproximadamente 0.3V se dá pela redução dos íons Fe^{3+} a Fe^{2+} , presentes em excesso. O segundo pico catódico em aproximadamente 0.1V se dá pela redução do complexo estudado e apresentou $I_p = 596 \text{ uA}$ com amplitude de 75 mV.

O maior sinal da corrente de pico foi observada aplicando-se amplitude de 75 mV, definiu-se assim a frequência de 75 Hz e amplitude de 75 mV para a construção da curva analítica.

Conhecendo-se a melhor sensibilidade da técnica de voltametria de onda quadrada a utilizou-se solução de íons ferro para a modificação do eletrodo com concentração de $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e variou-se as concentrações de ácido acetohidroxâmico de $9 \cdot 10^{-6}$ a $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. A curva analítica encontra-se na Figura 23.

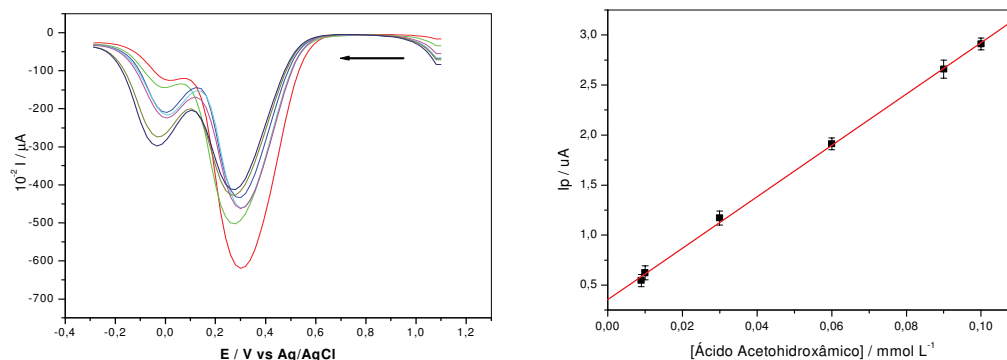


Figura 23: curva analítica do EQM com Nafion® contendo complexo $[\text{Fe}(\text{OHNHCOR})_3]^{3+}$ pela técnica de voltametria de onda quadrada, variando-se as concentrações de ácido acetohidroxâmico em ácido nítrico 0,1 mol L^{-1} , $f=75\text{Hz}$, $\Delta E=75\text{mV}$.

A curva analítica apresentada na Figura 23 apresentou a equação $I_p (\mu\text{A}) = 3.55 \times 10^{-7} + 0.0257 \cdot C_{\text{ácido acetohidroxâmico}} (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$, coeficiente de correlação igual a 0,993, os valores de LD e LQ encontram-se na Tabela 2.

	Método Proposto(EQM) utilizando Voltametria de Onda Quadrada
Intervalo da curva analítica	$9 \cdot 10^{-6}$ a $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$
Limite de Quantificação Obtido(LQ)	$1.76 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$
Limite de Detecção Obtido(LD)	$5.28 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$

Tabela 2: Limite de Quantificação e Limite de Detecção da curva analítica de ácido acetohidroxâmico por voltametria de onda quadrada, utilizando EQM com $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de íons Fe^{3+} .

3.7. Comportamento voltamétrico de pulso diferencial

Buscando utilizar a técnica com melhores limites de detecção e quantificação, testou-se ainda a técnica analítica de voltametria de pulso diferencial, devido a alta sensibilidade da técnica, assim como a técnica de voltametria de onda quadrada, utilizou-se solução $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Fe^{3+} para a modificação do eletrodo, e ácido acetohidroxâmico na concentração de $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. A medida foi realizada com ΔE de 50mV e o voltamograma obtido encontra-se na Figura 24 .

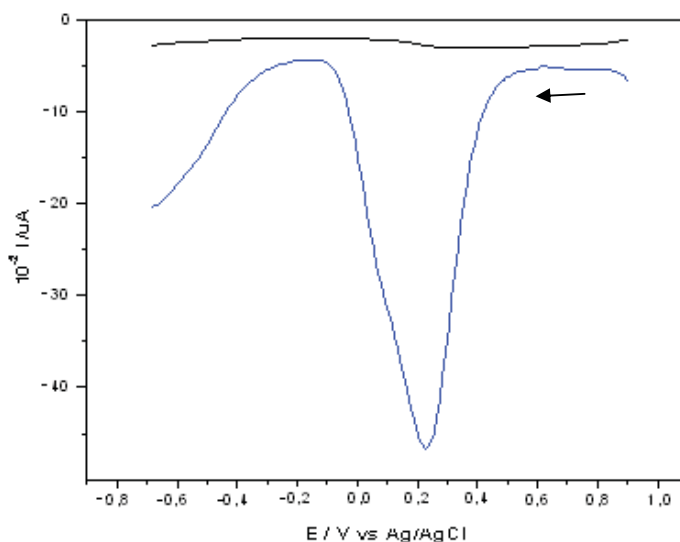


Figura 24: Voltamograma de pulso diferencial de a)branco(preto) e b) EQM com Nafion® contendo complexo $[\text{Fe}(\text{OHNCOR})_3]^{3+}$ (azul),em meio de ácido nítrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com amplitude de pulso de 50mV, $v=10\text{mV.s}^{-1}$.

Pode-se observar na Figura 24 que quando utilizada a técnica de pulso diferencial o pico catódico do complexo O`O acetohidroxamato férrico mostrou-se muito próximo ao pico catódico à redução dos íons Fe^{3+} a Fe^{+2} , que necessariamente se encontram em excesso.

Os picos catódicos mostraram-se tão próximos que se sobrepuseram parcialmente, impedindo a utilização desta técnica para a realização das medidas em amostra de etanol combustível hidratado. Este comportamento possivelmente ocorreu devido a baixa velocidade da técnica de voltametria de pulso diferencial,

pois como os picos de redução do ferro livre e do ferro complexado apresentam potenciais de redução próximos, e com a baixa velocidade da técnica houve um deslocamento do pico catódico dos íons de ferro livres, acarretando na sobreposição dos picos catódicos.

Desta maneira, as técnicas voltamétricas que apresentaram boa resposta para a aplicação do EQM com Nafion® contendo íons Fe^{3+} para formação do complexo com ácido acetohidroxâmico foram as técnicas de voltametria de varredura linear e voltametria de onda quadrada, as quais os resultados de suas curvas analíticas encontram-se na Tabela abaixo.

	Voltametria de Varredura Linear	Voltametria de Onda Quadrada
Intervalo de concentração da curva analítica	$6 \cdot 10^{-4}$ a $1 \cdot 10^{-2}$ mol L ⁻¹	$9 \cdot 10^{-6}$ a $1 \cdot 10^{-4}$ mol L ⁻¹
Limite de Detecção (LD)	6.05×10^{-4} mol L ⁻¹	5.28×10^{-6} mol L ⁻¹
Limite de Quantificação (LQ)	2.01×10^{-3} mol L ⁻¹	1.76×10^{-5} mol L ⁻¹
Coeficiente de Correlação (r)	0.990	0.993
Sensibilidade (Coeficiente angular da reta)	0,0192 uA/mmol L ⁻¹	0,0257 uA/mmol L ⁻¹

Tabela 3: Parâmetros das curvas analíticas de ácido acetohidroxâmico por voltametria de onda quadrada e voltametria de varredura linear.

Observando os dados apresentados na Tabela 3, conclui-se que a curva analítica por voltametria de onda quadrada apresentou melhores resultados, pois mostrou-se com valores de LD e LQ mais baixos e maior sensibilidade.

A partir de então utilizou-se frequência de 75 Hz, amplitude de 75 mV e intervalo de potencial de -0,3 a 1,1V para as medidas de voltametria de onda quadrada, as mesmas medidas utilizadas para a construção da curva analítica.

3.8. Conversão do Acetato de Etila à ácido acetohidroxâmico

Primeiramente estudou-se a formação do ácido acetohidroxâmico proveniente do acetato de etila e utilizou-se a técnica de espectrofotometria na região do UV, a fim de detectar o complexo formado com ferro III.

Assim, fez-se o espectro do branco, que foi composto por etanol, uma vez que as soluções utilizadas foram feitas em meio etanólico, o qual não apresentou picos interferentes na região do pico do complexo desejado.

Em seguida fez-se o espectro do produto submetido ao sistema de refluxo, onde deveria conter o ácido acetohidroxâmico e por fim leu-se o espectro do complexo formado entre ácido acetohidroxâmico e ferro III.

Obteve-se então o espectro apresentado na Figura 25.

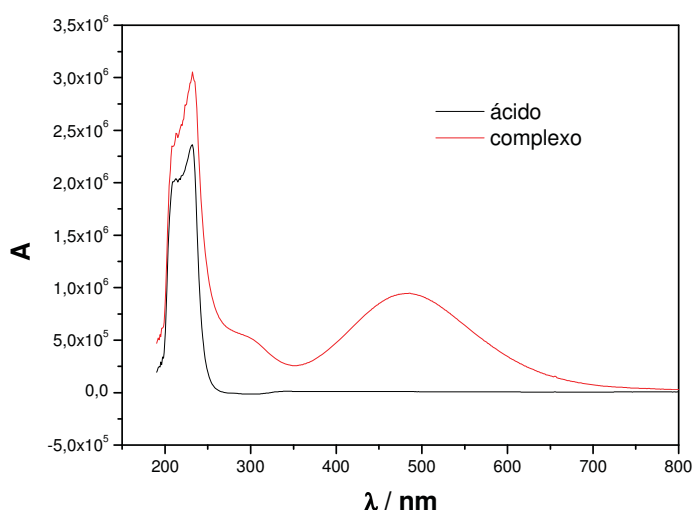


Figura 25: Espectro de absorção do ácido hidroxâmico e do complexo $[\text{Fe}(\text{OHNHCOR})_6]^{3+}$. a) ácido hidroxâmico (preto), b) complexo (vermelho).

Observa-se no espectro da Figura 25 um pico em 480 nm, comprimento de onda característico da absorção do complexo formado entre o ácido acetohidroxâmico e o Ferro.

Desta forma notou-se a formação do complexo, confirmando a ação quelante do ácido que se ligou aos íons Fe^{3+} .

Realizou-se um estudo eletroquímico a fim de confirmar a formação do ácido acetohidroxâmico proveniente da reação de refluxo do acetato de etila, utilizando-se a técnica de voltametria de varredura linear, com velocidade de varredura de $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, em intervalo de potencial de 0 a 2,5 V em meio solução de amônio pH 10, sobre um eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de Nafion®.

O mesmo estudo foi realizado com ácido acetohidroxâmico da marca SIGMA a fim de identificar o ácido acetohidroxâmico produzido em laboratório. Os voltamogramas estão apresentados na Figura 26.

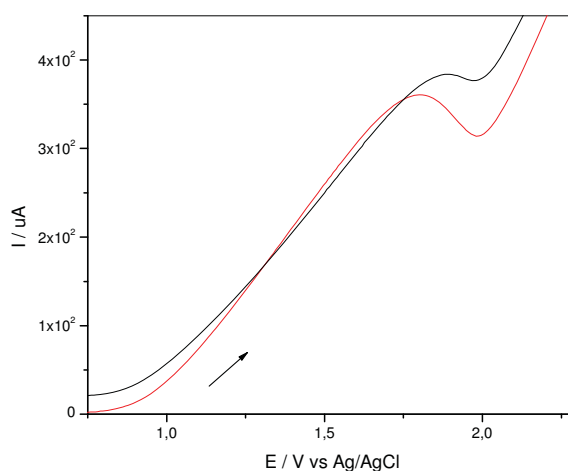


Figura 26: Voltamograma de varredura linear do ácido hidroxâmico em meio de solução tampão de amônio pH 10. a) produzido em laboratório (preto), b) comercializado (vermelho).

Realizou-se a medida com o ácido acetohidroxâmico produzido em laboratório. Os voltamogramas obtidos dos dois ácidos estudados mostraram que o ácido hidroxâmico proveniente do acetato de etila foi o acetohidroxâmico, uma vez que o perfil da curva mostrou-se próximo ao ácido comercializado com potenciais de pico anódicos praticamente idênticos.

O tempo necessário para a absorção do ácido acetohidroxâmico no Nafion® presente na superfície do eletrodo foi muito elevado, havendo a necessidade do eletrodo modificado com Nafion® ser imerso em solução de ácido acetohidroxâmico por mais de 12 horas para se obter um sinal de corrente da ordem de uA, desta forma justifica-se a reação de complexação deste analito na superfície eletródica com ferro(III), formando o complexo O`O-acetohidroxamato férrico.

3.9. Estudo da Eficiência da reação de refluxo

Estudou-se posteriormente a eficiência da reação de refluxo na qual ocorre a conversão do acetato de etila a ácido acetohidroxâmico.

Inicialmente colocou-se sobre refluxo 2 mL de hidróxido de sódio saturado em meio etanólico, 2 mL de hidroxilamina saturada em meio etanólico e 150 uL de acetato de etila $0,0182 \text{ mol L}^{-1}$, a reação permaneceu em refluxo por 1 minuto após o início da formação de bolhas. Após o refluxo a reação foi acidificada com 25 mL ácido clorídrico 2 mol L^{-1} em meio de água deionizada, obtendo-se uma concentração de $9,36 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de acetato de etila.

Para se estudar a eficiência da conversão do acetato a ácido, preparou-se o eletrodo modificado com Nafion® e íons ferro III (com concentração de $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, a mesma utilizada para construção da curva analítica pela técnica de voltametria de onda quadrada) e pelo processo de imersão manteve-se o eletrodo modificado em contato com o produto obtido do refluxo por 1 minuto, o voltamograma encontra-se na Figura 27.

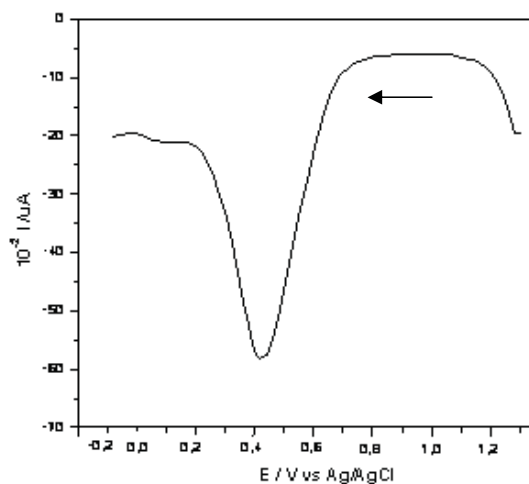


Figura 27: Voltamograma de onda quadrada do EQM contendo complexo $[\text{Fe}(\text{OHNHCOR})_3]^{3+}$ em meio de ácido nítrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $f=75\text{Hz}$, $\Delta E=75\text{mV}$.

Observou-se o primeiro pico catódico em aproximadamente $0,3\text{V}$, referente a redução do Fe^{3+} a espécie Fe^{2+} . Observou-se o segundo pico catódico em aproximadamente $0,1\text{V}$ com uma baixa intensidade de corrente com valor de $13,5 \text{ uA}$, valor este, que quando inserido na curva analítica resulta em uma concentração de $2,63 \pm 0,13 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, valor este que não confere com o inicial de $9,36 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, o que acarreta em um valor de erro de 72%.

3.10. Estudo do erro

A fim de se encontrar a fonte de erro realizou-se medidas com diferentes tempos de reação entre o eletrodo quimicamente modificado e o produto obtido do sistema em refluxo.

Inicialmente construiu-se o eletrodo quimicamente modificado e manteve-se o eletrodo imerso na solução proveniente do refluxo por 15 segundos, posteriormente por 30 segundos e por fim manteve-se o eletrodo imerso na solução por 1 minuto. O eletrodo foi limpo e construiu-se um novo filme a cada medida.

As medidas foram realizadas com 75 Hz , 75 mV e intervalo de potencial de $1,1$ a $-0,3\text{V}$, os voltamogramas encontram-se na Figura 28.

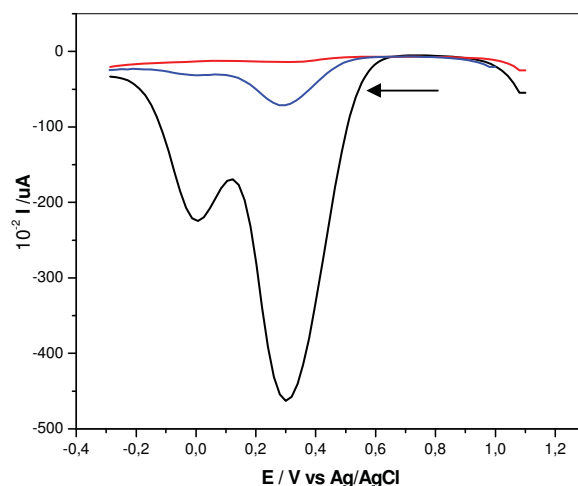


Figura 28: Voltamogramas de onda quadrada do EQM contendo complexo $[\text{Fe}(\text{OHNCOR})_3]^{3+}$ em meio de ácido nítrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $f=75 \text{ Hz}$, $\Delta E=75 \text{ mV}$., a) 15 segundos de contato entre o EQM contendo Nafion® e a solução do refluxo (preto); b) 30 segundos de contato entre o EQM contendo Nafion® e a solução do refluxo (azul); c) 1 minuto de contato entre o EQM contendo Nafion® e a solução do refluxo (vermelho).

Pode-se observar que quanto maior o tempo de contato entre o eletrodo quimicamente modificado, ou sensor, e a solução proveniente do refluxo, menor é o sinal de corrente observado, o que indica que há a remoção do filme ou o consumo dos íons ferro III, o qual apresenta o pico catódico em $0,3 \text{ V}$ pela redução à espécie ferro II, por outra espécie presente no meio.

Estudou-se então quais as possíveis espécies presentes no meio que poderiam causar este resultado. Iniciou-se o estudo pela hidroxilamina, uma vez que esta funciona como agente redutor, podendo então reduzir o Fe^{3+} presente do sensor à sua espécie reduzida Fe^{+2} .

O eletrodo foi modificado com Nafion® e $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ íons Fe^{3+} e imerso em solução etanólica de hidroxilamina, o resultado encontra-se apresentado na Figura 29.

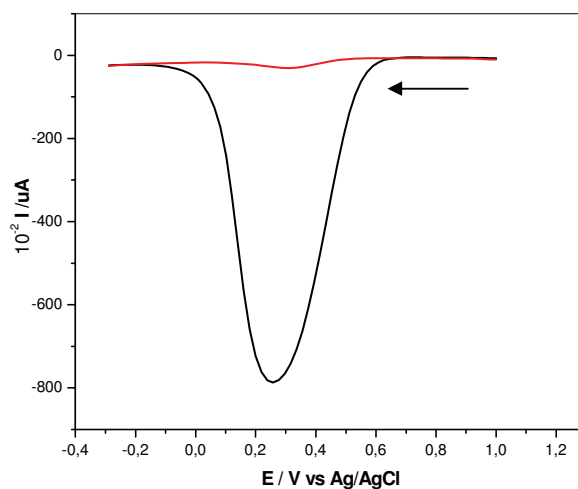


Figura 29: Voltamogramas de onda quadrada EQM com Ferro III em meio de ácido nítrico $0,1\text{mol.L}^{-1}$, $f= 75\text{Hz}$, $\Delta E=75\text{mV}$. a) sem contato com a solução de hidroxilamina saturada (preto); b) em contato com a solução de hidroxilamina saturada (vermelho).

Pode-se observar que o sinal de corrente obtido pelo pico da redução do Fe^{3+} a Fe^{+2} em $0,3\text{V}$, foi consideravelmente reduzido quando o eletrodo foi imerso por 1 minuto em solução de hidroxilamina saturada em meio etanólico.

Desta forma conclui-se que a hidroxilamina agiu como agente redutor, reduzindo os íons Fe^{3+} a Fe^{+2} , assim o excesso de hidroxilamina no sistema em refluxo impediu que o ferro complexasse com o ácido acetohidroxâmico.

Para a solução deste problema fez-se então a extração do ácido acetohidroxâmico, presente na solução de refluxo, com hexano por extração líquido-líquido em funil de separação, no qual a fase superior, apolar, apresentou o hexano com o ácido acetohidroxâmico extraído totalmente.

3.11. Extração líquido-líquido do ácido acetohidroxâmico

Inicialmente colocou-se sobre refluxo 2 mL de hidróxido de sódio saturado em meio etanólico, 2 mL de hidroxilamina saturada em meio etanólico e 105 μL de acetato de etila $0,0182\text{ mol L}^{-1}$, a reação permaneceu em refluxo por 1 minuto após o início da formação de bolhas. Após o refluxo a reação foi acidificada com 25 mL de

ácido clorídrico 2 mol L^{-1} em meio de água deionizada, obtendo-se uma concentração de $6,70 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de acetato de etila.

Todo o volume da solução submetida ao sistema de refluxo foi misturado a 10 mL de hexano, sabendo-se que o hexano é extremamente eficiente na extração de ácidos hidroxâmicos, tem-se a concentração de ácido acetohidroxâmico produzido em refluxo de $6,70 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Adicionou-se o EQM com íons férricos $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ na solução de hexano por 1 minuto para que houvesse a formação do complexo. Posteriormente o EQM foi imerso na célula eletroquímica de 25 mL contendo ácido nítrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito, e realizou-se a medida de voltametria de onda quadrada.

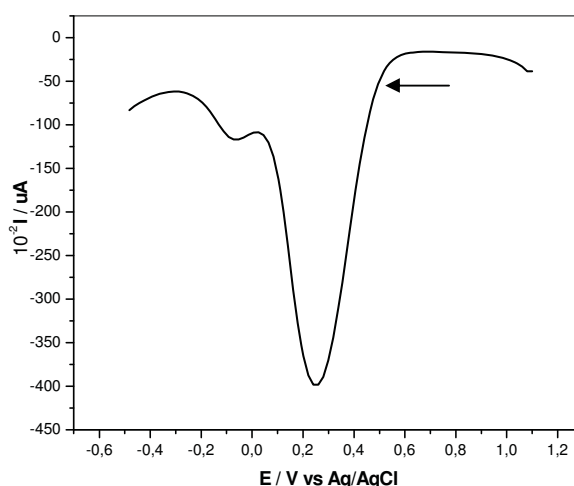


Figura 30: Voltamogramas de onda quadrada do EQM contendo complexo $[\text{Fe}(\text{OHNHCOR})_3]^{3+}$ em meio de ácido nítrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $f = 75 \text{ Hz}$, $\Delta E = 75 \text{ mV}$.

O primeiro pico catódico observado em 0,3V na Figura 30, refere-se a redução do Fe^{3+} em excesso. A corrente de pico catódica em aproximadamente 0,1V, referente a redução do complexo, apresentou corrente de pico de $I_p = 2,03 \text{ uA}$, valor que quando interpolado na curva analítica da técnica de voltametria de onda quadrada corresponde a $6,53 \pm 0,19 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, o que acarreta em um erro de apenas 2,4% quando comparado ao valor inicial da concentração de ácido acetohidroxâmico que é de $6,70 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Assim pode-se comprovar a eficiência do eletrodo quimicamente modificado (EQM) com íons Fe^{3+} para complexação com ácido acetohidroxâmico.

Conferida a eficiência do método aplicou-se então a técnica em amostra comercial de etanol combustível hidratado.

3.12. Aplicação do método em amostra de etanol combustível hidratado

A amostra de álcool combustível foi preparada pela reação em meio básico sobre refluxo, onde reagiu-se 2 mL de hidroxilamina saturada, 2 mL de hidróxido de sódio saturado, ambos em meio etanólico, e 1 mL de amostra comercial de etanol combustível hidratado, submeteu-se a reação em refluxo por 1 minuto após a formação das primeiras bolhas. Após o refluxo a reação foi acidificada com 5 mL de ácido clorídrico 2 mol L⁻¹ em meio de água deionizada.

Todo o volume de solução submetida ao sistema de refluxo foi misturado a 10 mL de hexano, para que houvesse a extração do ácido acetohidroxâmico formado pelo acetato de etila.

O EQM foi construído com 3.10⁻⁴ mol L⁻¹ de íons férricos sobre o filme de Nafion®, e imerso na solução de hexano contendo ácido acetohidroxâmico por 1 minuto sobre agitação constante e realizou-se então a medida voltamétrica pela técnica de voltametria de varredura linear com frequência de 75 Hz, amplitude de 75 mV e intervalo de potencial de -0,3 a 1,1V.

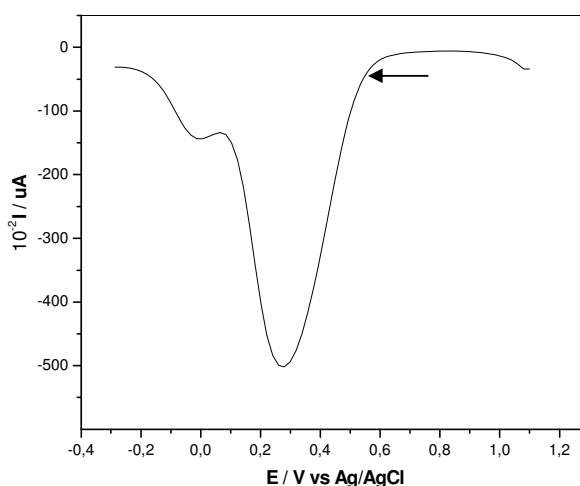


Figura 31: Voltamogramas de onda quadrada do EQM com complexo [Fe(OHNCOR)₃]³⁺ em meio de ácido nítrico 0,1 mol L⁻¹, f=75Hz, ΔE=75mV.

O pico presente em 0,3V se dá pela redução dos íons Fe^{3+} em excesso, o segundo pico em 0,1 V se refere à redução do complexo estudado. A corrente de pico referente ao pico catódico do complexo foi igual a 0,927 uA, que quando interpolado na curva analítica o resultado obtido foi de $4,99 \pm 0,26 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de ácido acetohidroxâmico na amostra. Levando-se em conta a diluição da amostra no volume para o sistema de refluxo, tem-se um fator de diluição de 10 vezes, assim a concentração real de ácido acetohidroxâmico foi de $4,99 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Considerando-se a eficiência da reação do éster ao ácido de 100%, tem-se $4,99 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de acetato de etila na amostra, o que significa 43,97 ppm(mg.L^{-1}) de acetato de etila na amostra. Valor abaixo do limite máximo exigido pelas normas européias que é de 91,3ppm.

3.13. Comparação com método de Cromatografia Gasosa

Posteriormente testou-se a confiabilidade do método proposto comparando-se o resultado obtido com o resultado obtido pela técnica de cromatografia gasosa, técnica oficial de análise utilizada atualmente.

Os parâmetros utilizadas foram:

- Temperatura do injetor: 100 °C
- Temperatura do detector: 100 °C
- Fluxo do gás de arraste: 1mL/min
- Programação do forno: 40 °C (isotérmico)
- Modo de injeção: Split 1:100

A curva analítica foi construída utilizando-se um detector FID e coluna cromatográfica DB WAX, 60 m de comprimento e 0,25mm de diâmetro interno e fase estacionária com 0,5µm. Construiu-se a curva analítica pela injeção de padrão analítico de acetato de etila com concentrações entre 22 a 503 ppm, para quantificação do acetato de etila na mesma amostra de Etanol Combustível

Hidratado utilizada para aplicação do método proposto. Os cromatogramas para cada concentração encontram-se apresentados abaixo.

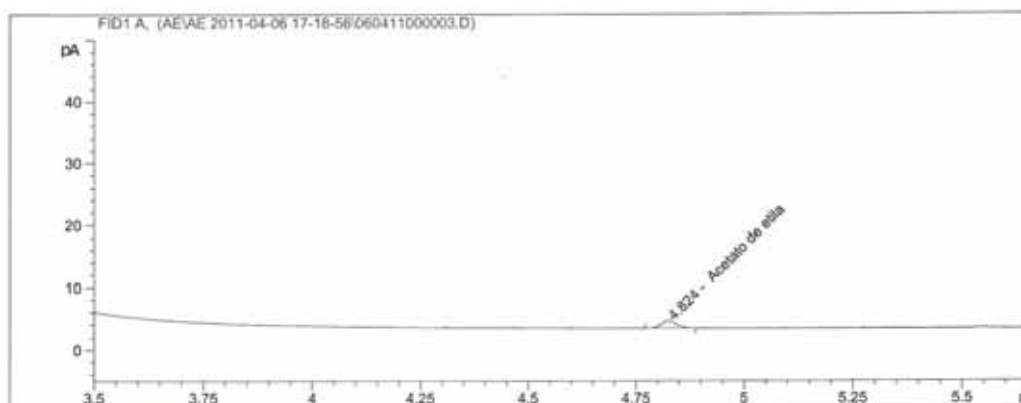


Figura 32: Cromatograma gasoso de acetato de etila de 22,4 ppm.

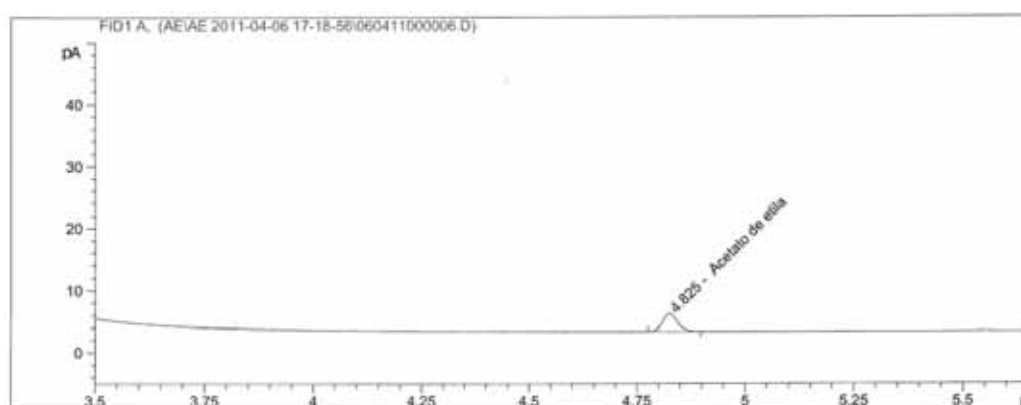


Figura 33: Cromatograma gasoso de acetato de etila de 50,2 ppm.

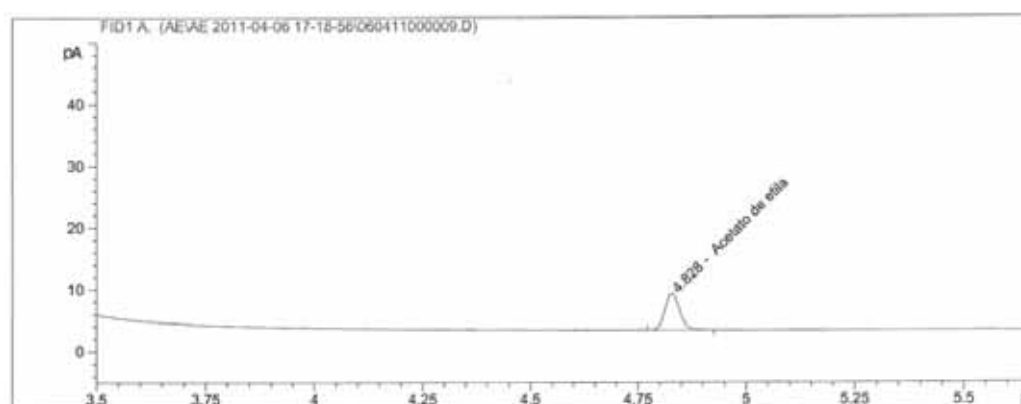


Figura 34: Cromatograma gasoso de acetato de etila de 101,2 ppm.

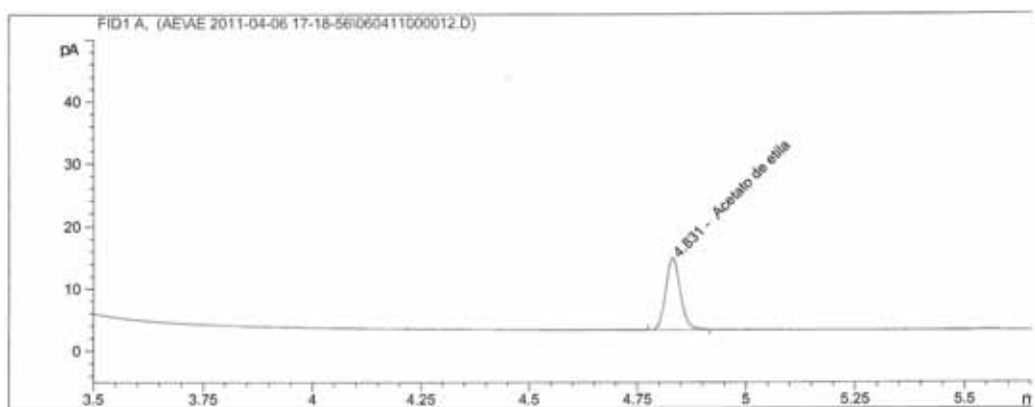


Figura 35: Cromatograma gasoso de acetato de etila de 190,9 ppm.

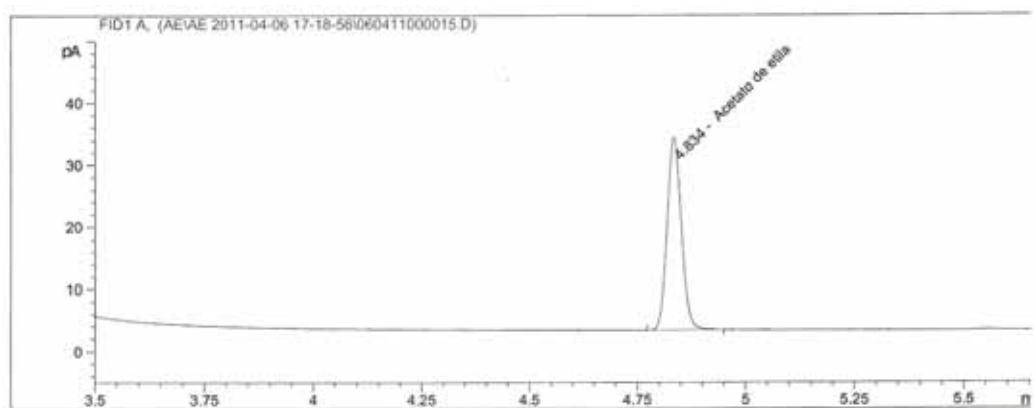


Figura 36: Cromatograma gasoso de acetato de etila de 503,2 ppm.

A curva analítica foi construída pela área de pico e pela concentração referente a cada padrão de acetato de etila.

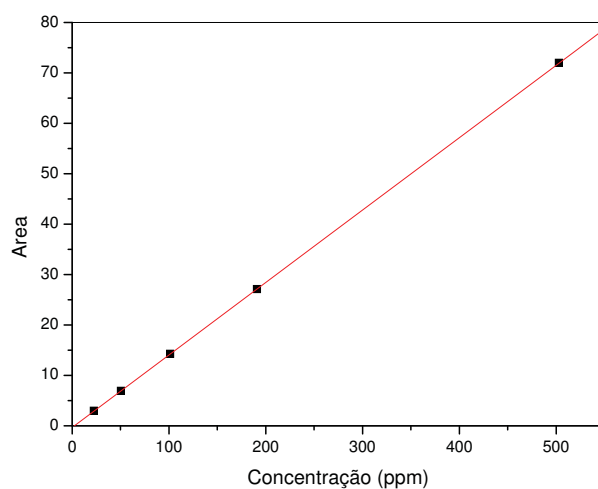


Figura 37: Curva analítica do acetato de etila pela técnica de cromatografia gasosa.

A curva analítica presente na Figura 37 apresentou a equação $\text{Área} = 0.143 \cdot C_{\text{acetato de etila}} - 0.2734$, coeficiente de correlação igual a 0,9997. A amostra foi então preparada pela extração com hexano, injetada e interpolada na curva analítica.

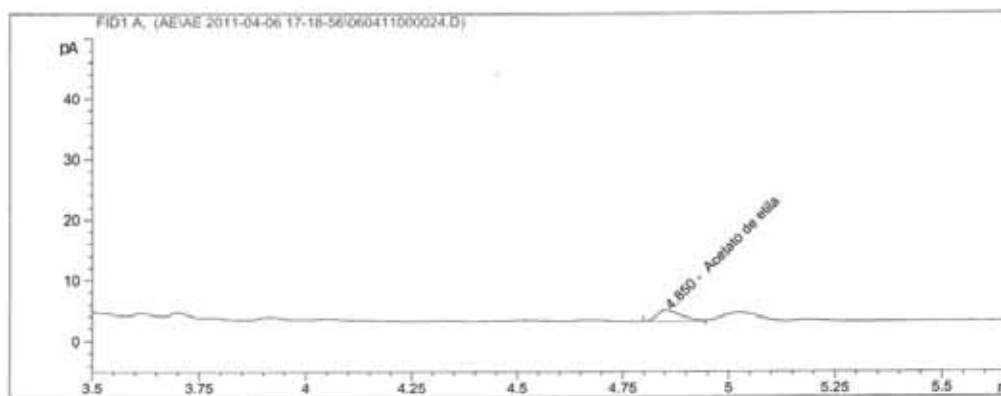


Figura 38: Cromatograma gasoso de etanol combustível hidratado.

A amostra de etanol combustível hidratado apresentou área de 6,665 pA, valor que quando interpolado na curva analítica corresponde a uma concentração de 48,52 mg.L⁻¹ de acetato de etila.

3.14. Comparação entre o método proposto e o método oficial

Os resultados obtidos pelo método proposto com EQM com íons férricos para complexação com ácido acetohidroxâmico, utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada e pela técnica de cromatografia gasosa com detector FID. Os resultados encontram-se apresentados na Tabela 4.

	Método Proposto(EQM)	Método Oficial de Análise(CG)
Intervalo da curva analítica	0,67 a 7,51 ug.L ⁻¹	20 a 500 mg.L ⁻¹
Limite de Quantificação Obtido(LQ)	$1.76 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	$1,81.10^{-4} \text{ mg.L}^{-1}$
Limite de Detecção Obtido(LD)	$5.28 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	$5,42.10^{-5} \text{ mg.L}^{-1}$

Tabela 4: Concentrações de Acetato de Etila encontradas em amostra comercial de etanol hidratado pelo método proposto com Eletrodo Quimicamente Modificado(EQM) e pelo método de Cromatografia Gasosa(CG).

A concentração de acetato de etila determinada em amostra comercial de etanol combustível hidratado foi de 43,97 mg.L⁻¹ pela técnica de voltametria de onda quadrada, já na técnica de cromatografia gasosa a quantidade de acetato de etila determinada foi 48,52 mg.L⁻¹, o que corresponde a um erro de 9,37% do método proposto quando comparado com o método oficial de análise.

4. Conclusões

Através dos estudos espectrofotométrico e voltamétricos foi possível observar a conversão do acetato de etila à ácido acetohidroxâmico em meio de excesso de hidroxilamina e hidróxido de sódio sobre sistema de refluxo.

O maior sinal de corrente foi observado em 3 minutos de imersão do EQM com Nafion® em solução de íons Fe^{3+} . O complexo O`O acetohidroxamato férrico apresentou melhor tempo de formação sobre o EQM em 1 minuto.

Foi possível a observação da redução do complexo pelas técnicas de voltametria de varredura linear e voltametria cíclica, já pela técnica de voltametria de pulso diferencial houve sobreposição dos picos catódicos do complexo e do ferro, não sendo possível a detecção do complexo por esta técnica.

A técnica de voltametria de varredura linear apresentou a curva analítica com equação $I_p(\mu\text{A}) = 3.36 \times 10^{-5} + 0.0248 \cdot C_{\text{ácido acetohidroxâmico}}(\text{mmol.L}^{-1})$, coeficiente de correlação 0,990, limite de detecção de da ordem de $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e limite de quantificação da ordem de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

A técnica de voltametria de onda quadrada foi a que apresentou melhores resultados para a aplicação do método proposto. Utilizando frequência de 75 Hz e amplitude de 75 mV, a curva analítica apresentou equação $I_p(\mu\text{A}) = 3.55 \times 10^{-7} + 0.0257 \cdot C_{\text{ácido acetohidroxâmico}}$, coeficiente de correlação 0,993, limite de detecção de da ordem de $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e limite de quantificação da ordem de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Quando comparado o método oficial de análise (GG) com o método proposto pelo EQM com íons férricos observou-se um erro de 9,37%, e ótimos valores de limites de quantificação e detecção.

Desta forma, levando-se em conta todos os resultados apresentados, conclui-se que é possível a quantificação de acetato de etila presente em Etanol Combustível Hidratado pelo método proposto, pela modificação da superfície eletródica com íons férricos para complexação com ácido acetohidroxâmico.

O método proposto permite futuramente a construção de um sensor descartável, prático, rápido e eficiente para controle de qualidade de acetato de etila em etanol combustível nos postos de gasolina.

REFERÊNCIAS

AGRAWAL, Y. K. Hydroxamic acids and their metal complexes. **Russian Chemical Reviews**, v. 10, p. 948, 1979.

ARRIGAN, D. W. M.; DEASY, B.; GLENNON, J. D.; JOHNSTON, B.; SVEHLA, G. Incorporation of hydroxamic acid ligands into Nafion® film electrodes. **Analyst**, v. 118, p. 358-359, Apr. 1993.

BARCLAY, S. J.; RILEY, P. E.; RAYMOND, K. N. Dihydroxamate analogs of rhodotorulic acid and an exceptional dimer: preparation and crystal structure of $\text{Fe}_2[\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{N}(\text{O})\text{C}(\text{:O})(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{:O})\text{N}(\text{O})\text{-iso-C}_3\text{H}_7[2(\text{OCH}_3)_2]$. **Journal of the American Chemical Society**, v. 104, n. 24, p. 6802-6804, 1982.

BAROCAS, A.; BARONCELLI, F.; BIONDI, G. B.; GROSSI, G. The complexing power of hydroxamic acids and its effect on behaviour of organic extractants in the reprocessing of irradiated fuels--II : the complexes between benzohydroxamic acid and thorium, uranium (IV) and plutonium (IV). **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 28, n. 12, p. 2961-2967, Dec . 1966.

BARONCELLI, F.; GROSSI, G. The complexing power of hydroxamic acids and its effect on the behaviour of organic extractants in the reprocessing of irradiated fuels--I the complexes between benzohydroxamic acid and zirconium, iron (III) and uranium (VI). **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 27, n. 5, p. 1085-1092, May 1965.

BERTELLI, L. G. **A força cada vez maior do etanol**. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/opiniaoweb/show.asp?msgCode={55C35CB2-4645-4264-BEBA-E6783B7356C9}>>. Acesso em: 26 maio 2011.

BRAR, A. S.; CHARAN, S. Reactivity ratios and microstructure determination of vinyl acetate-ethyl methacrylate copolymers. **Polymer**, v. 37, n.12, p. 2451-2457, June 1996.

BRÜNING, I. M. R. A.; MALM, L. B. Identificação e quantificação das impurezas presentes no etanol. **Boletim Técnico da Petrobrás**, v. 25, n. 4, p. 217-228, 1982.

CARRANO, C. J.; RAYMOND, K. N. Coordination chemistry of microbial iron transport compounds. 10. Characterization of the complexes of rhodotorulic acid, a dihydroxamate siderophore. **Journal of the American Chemical Society**, v. 100, p. 5371-5374, 1978.

CHEN, J.; LEE, Y. C.; LIN, H. C. Determination of benzoate derivatives in soy sauce by capillary electrophoresis and in-capillary microextraction procedure. **Journal of Food and Drug Analysis**, v. 12, n. 4, p. 332-335, Dec. 2004.

CODDY, R. Traversing the coordination chemistry and chemical biology of hydroxamic acids – review. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 252, p. 1387-1408, 2008.

CRUMBLISS, A. L. **Handbook of microbial iron chelates**. New York: CRC Press, 1991.

DANG, V.; WANG, J.; FENG, S.; BURON, C.; VILLAMENA, F. A.; WANG, P. G.; KUPPUSAMY, P. Synthesis and characterization of a perchlorotriphenylmethyl (trityl) triester radical: a potential sensor for superoxide and oxygen in biological systems. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, v. 17, n. 14, p. 4062-4065, July 2007.

FARKAS, E.; CSÓKA, H. Solution equilibrium studies on metal complexes of 2,3-dihydroxyphenylalanine- hydroxamic acid (Dopaha) and models: catecholate versus hydroxamate coordination in iron(III)–, aluminium(III)– and molybdenum(VI)–Dopaha complexes. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 89, p. 219-226, 2002.

FARKAS, E.; ENYEDY, E.; CSÓKA, H. A comparison between the chelating properties of some dihydroxamic acids, desferrioxamine B and acetohydroxamic acid. **Polyhedron**, v. 18, p. 2391-2398, 1999.

FAZARY, A. E. Thermodynamic studies on the protonation equilibria of some hydroxamic acids in NaNO₃ solutions in water and in mixtures of water and dioxane. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 50, n. 3, p. 888-895, 2005.

FEIGL, F. **Spot tests in organic analysis**. 7th ed. New York: Elsevier, 1966. p. 212-214.

FOUCHÉ, K. F.; LE ROUX, H. J.; PHILLIPS, F. Complex formation of Zr(IV) and Hf(IV) with hydroxamic acids in acidic solutions. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 32, n. 6, p. 1949-1962, June 1970.

FURTADO, A. T. Promessa do etanol. **Visages d'Amérique Latine**, n. 5, set. 2007.

GILLIGAN, B. J.; SHULTS, M. C.; RHODES, R. K.; UPDIKE, S. J. Evaluation of a subcutaneous glucose sensor out to 3 months in a dog model. **Diabetes Care**, v. 17, p. 881-887, Aug. 1994.

GOPALAN, A. S.; HUBER, V. J.; ZINCIRCIOGLU, O.; SMITH, P. Novel tetrahydroxamate chelators for actinide complexation: synthesis and binding studies. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, v. 17, p. 1266-1268, 1992.

GUANG, M.; SHUO, W.; HUAPING, Z.; GUOZHEN, F.; YAN, Z. Multi-walled carbon nanotubes as solid-phase extraction adsorbents for determination of atrazine and its principal metabolites in water and soil samples by gas chromatography-mass spectrometry. **Science of The Total Environment**, v. 396, n. 1, p. 79-85, June 2008.

HANSEN, A. C.; ZHANG, Q.; LYNE, P. W. L. Ethanol-diesel fuel blends-a review. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 277-285, Feb. 2005.

HOU, Z.; SUNDERLAND, C. J.; NISHIO, T.; RAYMOND, K. N. Preorganization of ferric alcaligin, Fe_2L_3 . The first structure of a ferric dihydroxamate siderophore. **Journal of the American Chemical Society**, v. 118, p. 5148-5149, 1996.

JANES, A.; LUST, E. Organic carbonate-organic ester-based non-aqueous electrolytes for electrical double layer capacitors. **Electrochemistry Communications**, v. 7, n. 5, p. 510-514, May 2005.

KANCHANA, W.; SAKAI, T.; TESHIMA, N.; KATOH, S.; GRUDPAN, K. Successive determination of urinary protein and glucose using spectrophotometric sequential injection method. **Analytica Chimica Acta**, v. 604, n. 2, p. 139-146, Dec. 2007.

LEE, G. L.; WALDRON, T. The determination of ethyl acetate vapours in air. **The Annals of Occupational Hygiene**, v. 19, n. 2, p. 129-133, 1976.

LIXIANG, L.; YI, S.; TANGUY, L.; XINGFEI, L.; HONG, Y.; XIAOXIONG, Z. Determination of polyphenolic content and antioxidant activity of kudingcha made from Ilex kudingcha C.J. Tseng. **Food Chemistry**, v. 112, n. 1, p. 35-41, Jan. 2009.

MACEDO, I. C. Greenhouse gas emissions and energy balances in bio-ethanol production and utilization in Brazil(1996). **Biomass and Bioenergy**, v. 14, p 77-81, June 1988.

MALINSKI, T.; TAHA, Z. Nitric oxide release from a single cell measured *in situ* by a porphyrinic-based microsensor. **Nature**, v. 358, p. 676-678, 1990.

MILLER, M. J. Syntheses and therapeutic potential of hydroxamic acid based siderophores and analogues. **Chemical Reviews**, v. 89, n. 7, p. 1563-1579, 1989.

MOAD, A. J.; KLEIN, L. J.; PETERS, D. G. Catalytic reduction of ethyl chloroacetate by cobalt(I) salophen electrogenerated at vitreous carbon cathodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 531, n. 2, p. 163-169, Aug. 2002.

MONZYK, B.; CRUMBLISS, A. L. Mechanism of ligand substitution on high-spin iron(III) by hydroxamic acid chelators. Thermodynamic and kinetic studies on the formation on the formation and dissociation of a series of monohydroxamatoiron(III) complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 101, n. 21, p. 6203-6213, 1979.

MOSCONE, D.; PASINI, M.; MASCINI, M. Subcutaneous microdialysis probe coupled with glucose biosensor for *in vivo* continuous monitoring. **Talanta**, v. 39, p. 1039-1044, 1992.

MOSES, P. R.; WIER, P.; MURRAY, R. W. Chemically modified tin oxide electrode. **Analytical Chemistry**, v. 47, p. 1882-1886, 1975.

NIRMAL, K.; HUBER, V.; SMITH, P.; GOPALAN, A. S. Design and synthesis of actinide specific chelators: synthesis of new cyclam tetrahydroxamate (CYTROX) and cyclam tetraacetonylacetone (CYTAC) chelators. **Tetrahedron**, v. 50, n. 9, p. 2657-2664. Feb. 1994.

NOTO, V.; SACCON, M.; BRESADOLA, S.; ZANNETTI, R. Determination of ethyl acetate, acetone or ethanol in magnesium chloride used as a Ziegler-Natta catalyst support by Fourier transform infrared attenuated total reflectance spectrometry. **Analyst**, v. 115, p. 1041-1048, 1990.

NOVAKOVA, M.; KRIVANKOVA, L. Determination of ethyl glucuronide in human serum by hyphenation of capillary isotachopheresis and zone electrophoresis. **Electrophoresis**, v. 29, n. 8, p. 1694-1700, 2008.

OLIVEIRA, F. S.; LEITE, B. C. O.; ANDRADE, M. V. A. S.; KORN, M. Determination of total aldehydes in fuel ethanol by MBTH method - sequential injection analysis. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 1, p. 87-92, Jan. /Feb. 2005.

PENZA, A.; CASSANO, G.; SERGI, A.; LO STERZO, C.; RUSSO, M. SAW chemical sensing using poly-ynes and organometallic polymer films. **Sensors And Actuators B-Chemical**, v. 8, n. 1, p. 88-98, Dec. 2001.

PEREIRA, A. C.; SANTOS, A. S.; KUBOTA, L. T. Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas. **Química Nova**, v. 25, n. 6, nov./ dec. 2002.

PEREIRA, R. C. C.; PASA, V. M. D. Effect of alcohol and copper content on the stability of automotive gasoline. **Energy & Fuels**, v. 19, n. 2, p. 426-432, Mar./Apr. 2005.

PERESTRELO, R.; NOGUEIRA, J. M. F.; CÂMARA, J. S. Potentialities of two solventless extraction approaches-Stir bar sorptive extraction and headspace solid-phase microextraction for determination of higher alcohol acetates, isoamyl esters and ethyl esters in wines. **Talanta**, v. 80, n. 2, p. 622-630, Dec. 2009.

POURNAGHI-AZAR, M. H.; NAHALPARVARI, H. Preparation and characterization of electrochemical and electrocatalytic behavior of a zinc pentacyanonitrosylferrate film-modified glassy carbon electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 583, p. 307-317, 2005.

RICHARDSON, D. E.; BREMMER J. B.; O'GRADY, B. V. Quantitative analysis of total resin acids by high-performance liquid chromatography of their coumarin ester derivatives. **Journal of Chromatography A**, v. 595, n. 1/2, p. 155-162, Mar. 1992.

RODGHER, V. S.; OKUMURA, L. L.; SACZK, A. A.; STRADIOTTO, N. R.; ZANONI, M. V. B. Electroanalysis and determination of acetaldehyde in fuel ethanol using the reaction with 2,4-dinitrophenylhydrazine. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 61, n. 9, p. 889-895, Sept. 2006.

ROSILLO CALLE, F.; CORTEZ, L. A. B. Proálcool II: a review of brasilian bioethanol programme. **Biomass and Bioenergy**, v. 14, p. 115-124, June 1998.

ROUSHDY, M. I.; ISSA, Y. M.; EL-ZEIN, S. M.; EL-DEEN HARB, F. M. S. Potenciometric and conductometric studies on Fe^{3+} , Ni^{+2} , and Cu^{+2} complexes with some hydroxamic acid derivatives. **Materials Chemistry and Physics**, v. 58, p. 182-186, 1999.

SACZK, A. A.; OKUMURA, L. L.; OLIVEIRA, M. F.; ZANONI, M. V. B.; STRADIOTTO, N. R. Determination of acetaldehyde in fuel ethanol by high-performance liquid chromatography with electrochemical detection. **Analytical Sciences**, v. 21, n. 4, p. 441-444, Apr. 2005a.

SACZK, A. A.; OKUMURA, L. L.; OLIVEIRA, M. F.; ZANONI, M. V. B.; STRADIOTTO, N. R. Rapid and sensitive method for the determination of acetaldehyde in fuel ethanol by high-performance liquid chromatography with UV-Vis detection. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 381, n. 8, p. 1619-1624, Apr. 2005b.

SANTOS, J. P.; LOZANO, J.; ALEIXANDRE, A.; SAYAGO, I.; FERNANDEZ, M. J.; ARES, L.; GUTIERREZ, J. Discrimination of different aromatic compounds in water, ethanol and wine with a thin film sensor array. **Sensors And Actuators B-Chemical**, v. 103, n. 1/2, p. 98-103, Sept. 2004.

SILVA, M. G. D.; AQUINO, A.; DOREA, H. S.; NAVICKIENE, S. Simultaneous determination of eight pesticide residues in coconut using MSPD and GC/MS. **Talanta**, v. 76, n. 3, p. 680-684, 30 July 2008.

SOUZA, M. F. B. Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: uma breve abordagem. **Quimica Nova**, v. 20, n. 2, p. 191-195, 1997.

SPADAVECCHIA, J.; CICCARELLA, G.; VALLI, L.; RELLA, R. A novel multisensing optical approach based on a single phthalocyanine thin films to monitoring volatile organic compounds. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 113, n. 1, p. 516-525, Jan. 2006.

TANAKA, D. K.; WOLYNEC, S.; FAIRBANKS, S.; PINTO, F. B. P. Efeito de contaminantes sobre a corrosão de aço carbono pelo álcool carburante. In: SEMINÁRIO NACIONAL DE CORROSÃO, 8., 1981. Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Corrosão, 1981. p. 59-69.

TAYLOR, D. B.; SYNOVEC, R. E. Chromatographic determination of copper speciation in jet fuel. **Talanta**, v. 40, p. 495-501, Apr. 1993.

UNIAO DA INDUSTRIA DE CANA-DE-ACUCAR. **Historia de um combustível sustentável**. Disponível em: <<http://www.unica.com.br>>. Acesso em: 28 mar. 2007.

VEIGA FILHO, A. A.; RAMOS, P. Proálcool e evidências de concentração na produção e processamento de cana-de-açúcar. **Informações Econômicas**, v. 36, n. 7, jul. 2006.

VILAR, R. B. C.; SILVA, R.; SCHOSSLER, P.; VESES, R. C.; PIATNICKI, C. M. S.; SAMIOS, D.; CARAMÃO, E. B. Preliminary characterization of anhydrous ethanol used in Brazil as automotive fuel. **Journal of Chromatography A**, v. 985, p. 367-373, Jan. 2003.

WHEALS, A. E.; BASSO L. C.; ALVES, D. M. C.; AMORIN H. V. Fuel ethanol after 2 years. **Trends in Biotechnology**, v. 17, p. 482-487, Dec. 1999.

XIAORUI, G.; XIAOHUI, C.; LI, L.; ZHENDUO, S.; XIAOLI, W.; PING, Z.; FANGXIA, D.; YONGFEN, M.; KAISHUN, B. LC-MS determination and pharmacokinetic study of six phenolic components in rat plasma after taking traditional Chinese medicinal-preparation: Guanxinling lyophilized powder for injection. **Journal of Chromatography B**, v. 873, n. 1, p. 51-58, Sept. 2008.

ZARPELON, F. **As especificações do álcool focadas para o mercado mundial**. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br>>. Acesso em: 10 mar. 2011.

ANEXO A: Resolução n° 23 ANP de 6.7.2010 estabelece critérios de qualidade para comercialização de etanol anidro e hidratado.

Tabela I – Métodos ABNT

MÉTODO	TÍTULO
NBR5992	Álcool etílico e suas misturas com água - Determinação da massa específica e do teor alcoólico - Método do densímetro de vidro.
NBR8644	Álcool etílico combustível - Determinação do teor de resíduo por evaporação.
NBR9866	Álcool etílico - Determinação da acidez total.
NBR10422	Álcool etílico - Determinação da concentração de sódio - Método da fotometria de chama.
NBR10547	Álcool etílico - Determinação da condutividade elétrica.
NBR10891	Álcool etílico hidratado - Determinação do pH - Método potenciométrico.
NBR10894	Álcool etílico - Determinação da concentração de cloreto e sulfato - Método da cromatografia de íons.
NBR11331	Álcool etílico - Determinação da concentração de ferro e cobre - Método da espectrofotometria de absorção atômica.
NBR13993	Álcool etílico combustível - Determinação do teor de gasolina.
NBR15531	Álcool etílico - Determinação do teor de água - Método volumétrico de Karl Fischer
NBR15639	Álcool etílico e suas misturas com água - Determinação da massa específica e do teor alcoólico - Método da densimetria eletrônica.

Tabela II - Métodos ASTM

MÉTODO	TÍTULO
D1613	Standard Test Method for Acidity in Volatile Solvents and Chemical Intermediates Used in Paint, Varnish, Lacquer and Related Products.
D4052	Standard Test Method for Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter.
D5501	Standard Test Method for Determination of Ethanol Content of Denatured Fuel Ethanol by Gas Chromatography.
E203	Standard Test Method for Water Using Volumetric Karl Fischer Titration.

ANEXO B: Especificações do etanol anidro combustível e do etanol hidratado combustível segundo Resolução n° 23 ANP de 6.7.2010.

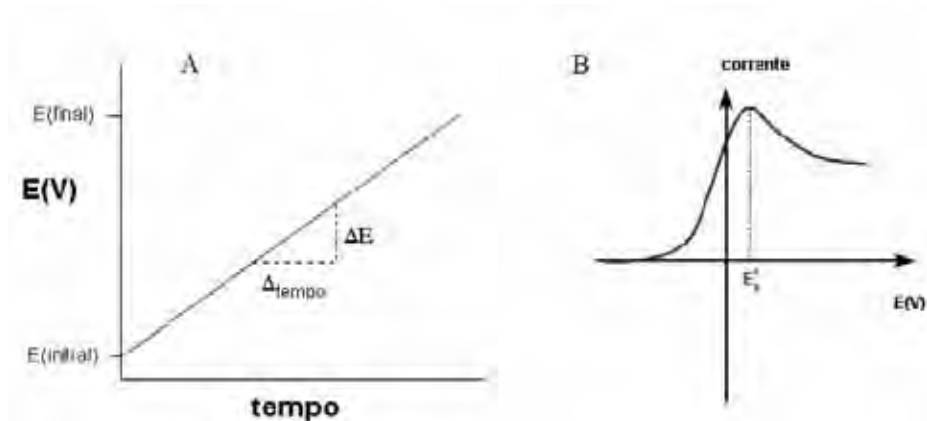
Tabela III - Especificações do EAR e do EHR

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE		MÉTODO	
		EAR	EHR	NBR	ASTM
Aspecto	-	Límpido e Isento de Impurezas		Visual	
Cor	-	Incolor		Visual	
Acidez total, máx. (em miligramas de ácido acético)	mg/L	30		9866	D1613
Condutividade elétrica a 20°C, máx.	µS/m	500		10547	-
Massa específica a 20°C	kg/m ³	791,5 máx	807,6 a 811,0	5992 e 15639	D4052
Teor alcoólico (2)	% volume	99,6 mín.	95,1 a 96,0	5992 e 15639	-
	% massa	99,3 mín	92,6 a 93,8		
Potencial hidrogeniônico (pH) a 20°C	-	-	6,0 a 8,0	10891	-
Teor de aldeídos, máx.	mg/L	60		Cromatografia Gasosa	
Teor de álcoois superiores, máx.	mg/L	500		Cromatografia Gasosa	
Teor de ésteres, máx.	mg/L	100		Cromatografia Gasosa	
Teor de etanol, mín. (3)	% volume	98,0	95,1	-	D5501
Teor de água, máx. (3)	% volume	0,4	4,9	15531	E203
Resíduo por evaporação, máx.	mg/100 mL	5		8644	-
Teor de sulfato, máx.	mg/kg	4		10894	-
Teor de sódio, máx.	mg/kg	2		10422	-

APÊNDICE A: Técnicas Voltamétricas

Voltametria de Varredura Linear

Na voltametria de varredura linear, o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho varia linearmente com o tempo, esta técnica possibilita a aplicação de velocidades de varredura relativamente altas (até 1000 mV s^{-1}).



A corrente é lida de forma direta, em função do potencial aplicado, desta forma a corrente total lida possui contribuições tanto da corrente faradaica (desejável) quanto da corrente capacitiva (ruído), o que prejudica em muito a aplicação desta técnica para aplicações quantitativas. Os limites de detecção obtidos por essa técnica, nas estimativas mais otimistas, são da ordem de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é uma técnica que emprega a varredura de potencial e registra a corrente que flui na célula eletroquímica entre os eletrodos de trabalho e o auxiliar. O potenciostato é capaz de manter o potencial constante ou variar de maneira controlada para um potencial pré-selecionado. É possível realizar varredura de potencial em uma faixa pré-determinada e o ciclo pode ser repetido várias vezes, permitindo mostrar o comportamento redox de um sistema em um grande intervalo de potencial. A corrente registrada é função do potencial aplicado no eletrodo de trabalho.

A reversibilidade de um processo eletródico também pode ser verificada e apresenta as seguintes relações:

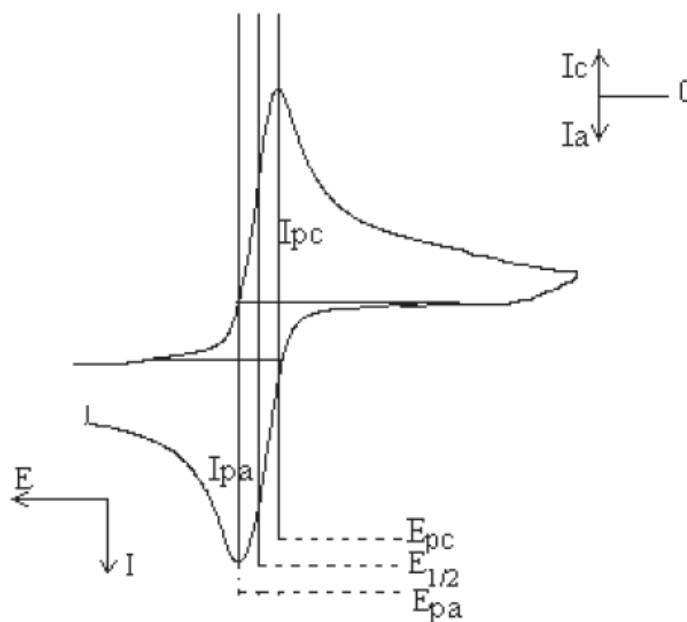
$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 59/n \text{ mV}$$

$$I_{pa}/I_{pc} = 1$$

$$E_p \text{ independente de } v$$

$$I_p \propto v^{1/2} \text{ (sendo também para sistemas irreversíveis)}$$

Os parâmetros eletroquímicos podem ser medidos diretamente das curvas corrente (I) vs potencial (E). Na Figura abaixo, estão representados os principais parâmetros eletroquímicos obtidos para um processo reversível.



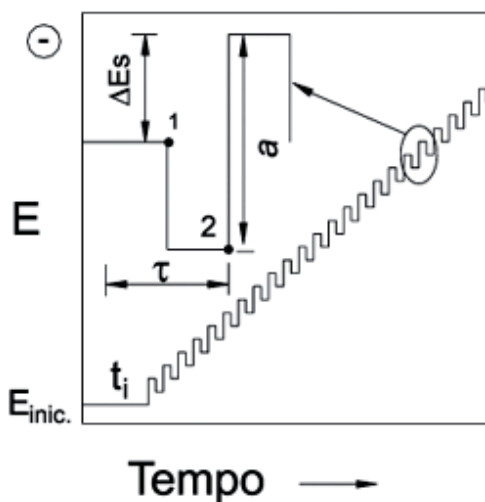
Esquema de um voltamograma cíclico reversível representando a obtenção dos principais parâmetros eletroquímicos.

Os valores de I_{pa} e I_{pc} podem ser determinados medindo-se a distância tomada verticalmente do máximo da corrente ao prolongamento da linha base. O potencial médio (E_m) é obtido como a média aritmética dos potenciais dos picos anódicos (E_{pa}) e catódicos (E_{pc}), ou seja, $E_m = (E_{pa} + E_{pc}) / 2$. A diferença entre os potenciais de pico corresponde ao parâmetro ΔE_p . A característica básica do voltamograma obtido é o aparecimento de uma corrente de pico para um potencial característico, da reação que ocorre na superfície do eletrodo. A posição e a forma

de um dado pico dependem de fatores tais como: a velocidade de varredura, o material do eletrodo, a composição da solução e a concentração dos reagentes.

Voltametria de Onda Quadrada

A voltametria de onda quadrada ("SWV – square wave voltammetry") é uma técnica voltamétrica de pulso onde a forma do pico de corrente resultante é proveniente da sobreposição de pulsos de potencial de altura a (amplitude de pulsos), a uma escada de potenciais de largura ΔE_s (incremento de varredura de potenciais) e duração $2t$ (período). As medidas de corrente são feitas no final dos pulsos diretos e reversos e o sinal obtido, após derivação, é dado como uma intensidade da corrente resultante, apresentando excelente sensibilidade e alta rejeição a correntes capacitivas. O pico voltamétrico resultante apresenta posição, largura e altura características do tipo de sistema redox avaliado. A Figura abaixo apresenta a forma de aplicação do potencial da SWV.



Forma de aplicação do potencial na voltametria de onda quadrada.

Atualmente, a SWV é uma das técnicas de pulso mais rápidas e sensíveis entre todas as outras. Os limites de detecção são da ordem de $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, podendo ser ainda melhorado.

Dentre as importantes vantagens apresentadas pela SWV podem-se destacar:

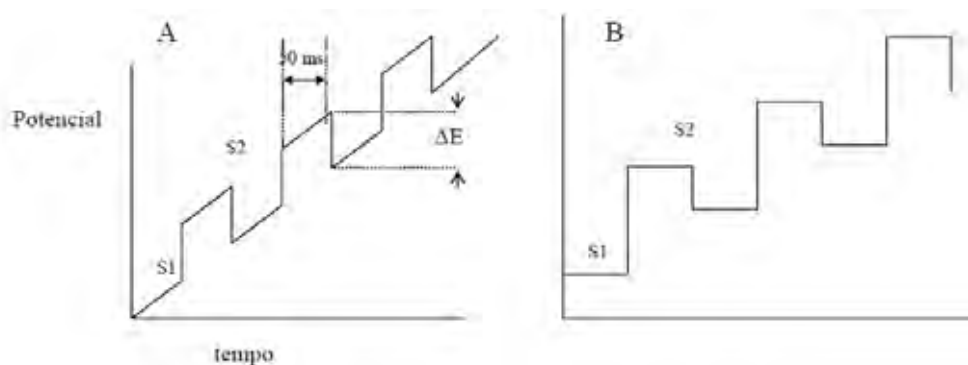
1) ausência da interferência proveniente da corrente capacitiva, já que as medidas de corrente são realizadas ao final do degrau de potencial onde a corrente capacitiva já se tornou negligenciável, melhorando a resolução dos dados experimentais, a sensibilidade analítica e, ainda, possibilitando a realização das análises em altas velocidades de varredura;

2) a análise de componentes de corrente direta e reversa possibilita a obtenção de dados mecanísticos semelhantes àqueles obtidos por voltametria cíclica, porém com maior sensibilidade, devido à minimização das correntes capacitivas.

Como limitação apresentada pela SWV é importante salientar que, apesar dos modelos teóricos desenvolvidos por Lóvric e Osteryoung abrangerem processos redox reversíveis, irreversíveis e quase-reversíveis, com adsorção de produtos e/ou reagentes e também na ausência de processos de adsorção, a aplicação em processos redox envolvendo reações químicas acopladas, ou seja, reações químicas ocorrendo antes ou após a transferência eletrônica ainda se necessitam estudos mais detalhados, a fim de melhor aplicar-se os modelos para estudos mecanísticos e cinéticos. Porém, para aplicações analíticas esta ainda é a técnica voltamétrica que fornece os melhores resultados em termos de intensidade de corrente e perfil voltamétrico, independentemente do tipo de processo redox envolvido.

Voltametria de Pulso Diferencial

Na voltametria de pulso diferencial, pulsos de amplitude fixos sobrepostos a uma rampa de potencial crescente são aplicados ao eletrodo de trabalho. A Figura abaixo mostra os dois sinais de excitação mais comuns para aparelhos comerciais de polarografia. No primeiro tipo (Figura A), ocorre a sobreposição de pulsos periódicos sobre uma rampa linear, esta forma de excitação é utilizado em equipamentos analógicos. O segundo tipo (Figura B) é usado em equipamentos digitais, nestes equipamentos combina-se um pulso de saída com um sinal em degrau.



Sinais de excitação para voltametria de pulso diferencial.

A corrente é medida duas vezes, uma antes da aplicação do pulso (S1) e outra ao final do pulso (S2). A primeira corrente é instrumentalmente subtraída da segunda, e a diferença das correntes é plotada versus o potencial aplicado, o voltamograma resultante consiste de picos de corrente de forma gaussiana, cuja área deste pico é diretamente proporcional à concentração do analito.

O objetivo de se fazer duas leituras da corrente e se trabalhar com a diferença entre elas é fazer a correção da corrente capacitiva. À medida que se aplica o pulso, ocorre um acréscimo da contribuição da corrente capacitiva e da corrente faradaica, mas a corrente capacitiva diminui exponencialmente, enquanto que a corrente faradaica diminui linearmente, assim, escolhendo um tempo apropriado para se fazer a segunda leitura, faz-se a leitura da corrente total a um valor de corrente onde a contribuição da corrente capacitiva (não-faradaica) pode ser desconsiderada. Assim, desvinculando o valor da primeira leitura de corrente da segunda, obtém-se uma minimização da contribuição da corrente de fundo. Esta correção de correntes possibilitada pelo modo de pulso diferencial permite obter limites de detecção da ordem de 10^{-8} mol L⁻¹.