

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

LUCY ROSE DE MARIA OLIVEIRA MOREIRA

AVALIAÇÃO VOLTAMÉTRICA DOS ÍONS METÁLICOS (COBRE, CÁDMIO E CHUMBO) EM AMOSTRAS DE COMBUSTÍVEIS PREVIAMENTE DIGERIDAS EM MICROONDAS USANDO ELETRODO QUÍMICAMENTE MODIFICADO POR SAIS TETRAZÓLIOS

São Luís

2010

LUCY ROSE DE MARIA OLIVEIRA MOREIRA

AVALIAÇÃO VOLTAMÉTRICA DOS ÍONS METÁLICOS (COBRE, CÁDMIO E CHUMBO) EM AMOSTRAS DE COMBUSTÍVEIS PREVIAMENTE DIGERIDAS EM MICROONDAS USANDO ELETRODO QUIMICAMENTE MODIFICADO POR SAIS TETRAZÓLIOS

Dissertação apresentado ao programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão, para a obtenção do Título de Mestre em Química Analítica

Orientador: Prof^o Dr. Edmar Pereira Marques
Co-orientadora: Prof^a Dr^a Aldaléa L. B. Marques

São Luís

2010

MOREIRA, LUCY ROSE DE MARIA OLIVEIRA

Avaliação Voltamétrica dos Íons Metálicos (Cobre, Cádmio e Chumbo) em Amostras de Combustíveis Previamente Digeridas em Microondas Usando Eletrodo Quimicamente Modificado por Sais Tetrazólios/

Lucy Rose de Maria Oliveira Moreira. – São Luís, 2010.

Nº de pág f.: il. 77

Orientador: Edmar Pereira Marques

Co-orientador: Aldaléa L. B. Marques

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-Graduação em Química 2010.

1. Voltametria - 2. Íons Metálicos. - 3. Biocombustíveis – I- Título.

CDU 543.552

LUCY ROSE DE MARIA OLIVEIRA MOREIRA

AVALIAÇÃO VOLTAMÉTRICA DOS ÍONS METÁLICOS (COBRE, CÁDMIO E CHUMBO) EM AMOSTRAS DE COMBUSTÍVEIS PREVIAMENTE DIGERIDAS EM MICROONDAS USANDO ELETRODO QUIMICAMENTE MODIFICADO POR SAIS TETRAZÓLIOS

Dissertação apresentado ao programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de mestre em Química Analítica.

Aprovada em ____ / ____ / ____

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Edmar Pereira Marques (Orientador)
Departamento de Química
Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra
Departamento de Química
Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dra Celmy Maria Bezerra de Meneses Barbosa
Departamento de Engenharia Química
Universidade Federal de Pernambuco

Deus, que me fez nascer e descobrir as limitações humanas e conseguir vencer mais este obstáculo concedeu-me mais essa dádiva na vida.

Ao prof. Edmar Pereira Marques, quero expressar meus sinceros agradecimentos pela orientação deste trabalho, pela amizade, paciência e ensinamentos.

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer, em primeiro lugar, a Deus, por ter me concedido mais essa graça em minha vida e os meus passos na escolha desta profissão.

A minha mãe Maria do Rosário e meus irmãos Lucimar e Luis Carlos, pela confiança, pelo apoio e incentivo sempre dados.

A todos os meus parentes, tios (as), primos (as), por acreditarem em mim, pelas manifestações de carinho e pelo apoio moral que recebi ao longo dessa caminhada.

Ao meu orientador, professores Edmar Pereira Marques a co-orientadora Prof^a Aldaléa Brandes Lopes Marques, pela paciência, dedicação e orientação segura.

A todos os professores do Programa de pós-graduação em Química Analítica UFMA.

A todos os meus colegas do LPQA, pelo convívio interessante e agradável, no laboratório.

A Jethania, Wendell e André pela ajuda que me deram durante os meus primeiros passos para a realização desse trabalho.

A Janiciara Botelho pelo ensinamento ajuda e dedicação na realização desse trabalho.

A Mirela pela ajuda e dedicação na interpretação de dados ICP-OES.

A Érica Vanessa pelo convívio durante a realização desse trabalho no LPQA.

A amigas Janiciara, Janyeid, Jethania, Érica, Raimunda e Nadege pelo incentivo apoio e amizade.

Às demais pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização desde sonho.

A CAPES pela bolsa de estudo concedida.

"O insucesso é apenas uma oportunidade para
recomeçar de novo com mais inteligência."

Henry Ford

RESUMO

Este trabalho descreve um procedimento analítico para determinação dos metais traço cobre, cádmio e chumbo em amostras de combustíveis, utilizando eletrodo de grafite pirolítico plano basal modificado pelas espécies sais tetrazólios: ([3,3'-(3-3'-dimetoxi-4,4'-bifenilileno-bis[2-(4-nitrofenil)-5-fenil-2H-tetrazolio-(NBT)Cl; 3-(4,5-dimetitiazol-2il)-2,5-difenil-2H Tetrazólio- (MTT)Br]. As amostras de combustíveis (álcool, biodiesel e gasolina) foram previamente digeridas em forno de microondas utilizando-se os meios ácido nítrico e peróxidos (biodiesel) e somente ácido nítrico (álcool e gasolina). As espécies tetrazólio utilizadas adsorveram espontaneamente e irreversivelmente na superfície do eletrodo e apresentaram picos de oxidação característicos dependentes do pH. Os íons metálicos estudados reagiram na superfície do eletrodo quimicamente modificado produzindo modificações acentuadas nos correspondentes voltamogramas. A corrente de pico produzida no voltamograma do EQM na presença do íon metálicos foi utilizada para quantificação do metal na amostra de combustível. Na determinação das espécies de interesse os melhores resultados foram em pH 5,0 para o cobre e pH 6,0 para as demais espécies. A faixa de concentração estudada para o cobre foi $2,0 \times 10^{-6}$ a $1,25 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹; e para cádmio e chumbo a faixa variou de $1,0 \times 10^{-9}$ a $1,0 \times 10^{-8}$ mol.L⁻¹. O limite de detecção nas amostras de combustíveis (álcool, biodiesel gasolina), por VRA foi de $2,5 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹. A exatidão da técnica proposta (VRA) para as determinações de cobre em álcool, biodiesel e gasolina foi comparada com a técnica espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), fornecendo resultados concordantes entre si, ou seja o teor de cobre encontrado nas amostras analisadas pelas duas técnicas, para um nível de certeza de 95%, não diferiram significativamente.

Palavras-chave: Voltametria, Íons metálicos, biocombustíveis.

ABSTRACT

This paper describes an analytical procedure for determination of trace metals copper, cadmium and lead in fuel samples, using Basal Plane Pyrolytic Graphite Modified Electrode (BPPGME) by tetrazolium salts: ([3,3' - (3,3'-dimethoxy-4,4'-biphenyl)-5-phenyl-2H-tetrazolium (NBT) Cl⁻ 3 - (4,5 - dimethyl-2-yl) -2,5-diphenyl-2H-Tetrazolium (MTT) Br⁻]. Samples of fuels (ethanol, biodiesel and gasoline) were previously digested in a microwave oven using nitric acid media and peroxides (biodiesel) and only nitric acid (alcohol and gasoline). The species of tetrazolium employed adsorbed spontaneously and irreversibly at the electrode surface and showed redox peaks characteristic of pH dependent. The metal ions studied reacted at the electrode surface chemically modified to produce marked changes in the corresponding voltammograms. Peak current produced in the voltammograms using Chemically Modified Electrode in the presence of metallic ion was used for quantification of metal in the sample of fuel. In order to determine the species of interest the best results were in pH 5.0 for copper and pH 6.0 for other species. The concentration range for copper was $2,0 \times 10^{-6}$ to $1,25 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹; and for cadmium and lead the range varied from $1,0 \times 10^{-9}$ to $1,0 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹. The limit of detection in samples fuels (ethanol, biodiesel or petrol), by VRA was $2,5 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹. The accuracy of the proposed technique (VRA) for the determination of copper in ethanol, biodiesel and gasoline was compared with the emission spectroscopy technique Optical inductively coupled plasma (ICP-OES), providing results in agreement among themselves, i.e. the copper concentration in the samples analyzed by both techniques to a level of certainty of 95%, not statistically different.

Keywords: voltammetry, Metal ions, biofuels.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Processo de redução da espécie tetrazólio a formazan onde R representa diversos radicais que podem se ligar a estrutura tetrazólio	21
Figura 2	Fórmula estrutural do composto NBT	22
Figura 3	Fórmula estrutural do composto MTT	23
Figura 4	Sinais de excitação para voltametria de diferencial de pulso	31
Figura 5	Célula eletroquímica convencional composta por um sistema de três eletrodos (trabalho, auxiliar e referência) utilizada nos experimentos de voltametria	36
Figura 6	Voltamograma cíclico em diferentes velocidades de varredura de potencial para o sistema redox ferrocianeto/ferricianeto, realizado com eletrodo de grafite pirolítico, em solução de $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ a $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, preparada em tampão Britton Robinson pH=5,3 com as velocidades de varredura: (a) 0,005, (b) 0,01, (c) 0,02, (d) 0,03, (e) 0,04, (f) 0,06, (g) 0,07, (h) 0,08, (i) 0,09, (j) 0,10 $v \cdot s^{-1}$.	41
Figura 7	Dependência da corrente de pico catódico do sistema redox ferrocianeto/ferricianeto pela raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial. Dados extraídos da Figura 6.	42
Figura 8	Equipamento de Microondas MULTIWAVE 3000 (Anton Paar) e seus acessórios.	43
Figura 9	Voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo de grafite pirolítico em tampão BR pH 2,0; (A) registro do eletrodo recém polido (B) após imersão do eletrodo recém polido em solução contendo MTT $1,0 \times 10^{-3} \text{ Mol} \cdot L^{-1}$ ($v = 100 \text{ mV} \cdot s^{-1}$).	46
Figura 10	Resposta voltamétrica para o eletrodo de grafite pirolítico (A) eletrodo recém polido imerso em eletrólito BR pH 2,0. (B) voltamograma cíclico do eletrodo modificado pelo NBT $1,0 \times 10^{-3} \text{ Mol} \cdot L^{-1}$ ($v = 100 \text{ mV} \cdot s^{-1}$).	47
Figura 11	Registros voltamétricos para o eletrodo de grafite pirolítico quimicamente modificado pelo MTT em diversos valores de pH (pH= 2,4,5,6,7 e 12) $v = 100 \text{ mV}$.	48

- Figura 12 Registros voltamétricos para o eletrodo de grafite pirolítico quimicamente modificado pelo NBT em diversos valores de pH (pH= 2,4,5,6,7 e 12) $v=100$ mV. 49
- Figura 13 Resposta voltamétrica do EQM pela espécie MTT. (A) somente o EQM em tampão BR pH=5,0. (B) idem após imersão em solução contendo Cu(II). ($[MTT]= 1,0 \times 10^{-3}$ Mol L⁻¹, $[Cu(II)]= 1,0 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹; velocidade de varredura= 100 mV.s⁻¹). 51
- Figura 14 Resposta voltamétrica do EQM pela espécie NBT. (A) somente o EQM em tampão BR pH=5,0. (B) após imersão em solução contendo Cu(II). $[NBT]=1,0 \times 10^{-3}$ Mol.L⁻¹, $[Cu(II)]=1,0 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹.; velocidade de varredura= 100 mV.s⁻¹). 52
- Figura 15 Voltamograma cíclico de MTT (b) $1,0 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ com variação de concentração do CdSO₄ (c) $1,0 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹, (d) $1,0 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ e (e) $1,0 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹ em pH=7,0 o eletrólito suporte usado foi tampão BR, velocidade de varredura de $v= 100$ mV.s⁻¹. 53
- Figura 16 Voltamograma cíclico de NBT (b) $1,0 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹; com variação de concentração do CdSO₄ (c) $1,0 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹, (d) $1,0 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ e (e) $1,0 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹ em pH=7,0. O eletrólito suporte usado foi tampão BR, velocidade de varredura de $v= 100$ mV.s⁻¹. 54
- Figura 17 Voltamograma cíclico de MTT (b) $1,0 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ com variação de concentração do Pb(NO₃)₂ (c) $1,0 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹, (d) $1,0 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ e (e) $1,0 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹ em pH=7,0 o eletrólito suporte usado foi tampão BR, velocidade de varredura de $v= 100$ mV.s⁻¹. 55
- Figura 18 Voltamograma cíclico obtidos com o EQM por NBT (b) $1,0 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ com variação de concentração do Pb(NO₃)₂ (c) $1,0 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹, (d) $1,0 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ e (e) $1,0 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹ em pH=7,0 o eletrólito suporte usado foi tampão BR, velocidade de varredura de $v= 100$ mV.s⁻¹. 56
- Figura 19 (A) Respostas voltamétricas do EQM pelo MTT em tampão BR pH=6,0 (VRA) (a) $[C_{MTT}=1 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹]; (b - i) mesma condição de (A) após adições de cobre) $1,0 \times 10^{-9}$, (c) $2,0 \times 10^{-9}$, (d) $3,0 \times 10^{-9}$, (e) $4,0 \times 10^{-9}$, (f) $5,0 \times 10^{-9}$, (g) $6,0 \times 10^{-9}$, (h) $7,0 \times 10^{-9}$, (i) $8,0 \times 10^{-9}$, (j) $9,0 \times 10^{-9}$, (l) $1,0 \times 10^{-8}$ mol/L⁻¹ velocidade de varredura de $v= 100$ mV.s⁻¹, Amplitude = 100 mV.s⁻¹. (B) gráfico da área do pico em função da 57

concentração de cobre na célula: $1,0 \times 10^{-9}$ a $1,0 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹.

- Figura 20 ((A) Respostas voltamétricas do EQM pelo NBT em tampão BR pH=6,0 (a) [$C_{NBT} = 1 \times 10^{-3}$ mol. L⁻¹]; (b - i) mesmo de (a) após adição de concentrações de cobre: $2,5 \times 10^{-8}$, (c) $5,0 \times 10^{-8}$, (d) $7,5 \times 10^{-8}$, (e) $1,0 \times 10^{-7}$, (f) $1,25 \times 10^{-7}$, (g) $1,50 \times 10^{-7}$, (h) $1,75 \times 10^{-7}$, (i) $2,0 \times 10^{-7}$, (j) $2,25 \times 10^{-7}$, (l) $2,5 \times 10^{-7}$ mol/L⁻¹ (velocidade de varredura de $v = 100$ mV.s⁻¹, Amplitude=100 mV.s⁻¹). (B) gráfico da área em função da concentração de cobre em solução). 58
- Figura 21 (A) Respostas voltamétricas do EQM pelo MTT em tampão BR pH=6,0 (a) [$C_{MTT} = 1 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹]; (b-l) mesmo de (a) após adições de diferentes concentrações de cobre: $1,0 \times 10^{-9}$, (c) $2,0 \times 10^{-9}$, (d) $3,0 \times 10^{-9}$, (e) $4,0 \times 10^{-9}$, (f) $5,0 \times 10^{-9}$, (g) $6,0 \times 10^{-9}$, (h) $7,0 \times 10^{-9}$, (i) $8,0 \times 10^{-9}$, (j) $9,0 \times 10^{-9}$, (l) $1,0 \times 10^{-8}$ mol/L⁻¹ (velocidade de varredura de $v = 100$ mV.s⁻¹, Amplitude = 100 mV.s⁻¹). (B) gráfico da área em função da concentração de Cádmió em solução). 59
- Figura 22 (A) Respostas voltamétricas do EQM pelo NBT em tampão BR pH=6,0. (a) [$C_{NBT} = 1 \times 10^{-3}$ mol. L⁻¹]; (b-l) mesmo de (a) após adições de cádmio à célula em diferentes concentrações: (b) $2,5 \times 10^{-8}$, (c) $5,0 \times 10^{-8}$, (d) $7,5 \times 10^{-8}$, (e) $1,0 \times 10^{-7}$, (f) $1,25 \times 10^{-7}$, (g) $1,50 \times 10^{-7}$, (h) $1,75 \times 10^{-7}$, (i) $2,0 \times 10^{-7}$, (j) $2,25 \times 10^{-7}$, (l) $2,5 \times 10^{-7}$ mol/L⁻¹ (velocidade de varredura de $v = 100$ mV.s⁻¹, Amplitude = 100 mV.s⁻¹). (B) gráfico da área em função da concentração de cádmio em solução 60
- Figura 23 (A) Respostas voltamétricas do EQM pelo MTT em tampão BR pH=6,0. (a) [$C_{MTT} = 1 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹]; (b-l) mesmo de (a) após diferentes adições de Chumbo á célula: (b) $1,0 \times 10^{-9}$, (c) $2,0 \times 10^{-9}$, (d) $3,0 \times 10^{-9}$, (e) $4,0 \times 10^{-9}$, (f) $5,0 \times 10^{-9}$, (g) $6,0 \times 10^{-9}$, (h) $7,0 \times 10^{-9}$, (i) $8,0 \times 10^{-9}$, (j) $9,0 \times 10^{-9}$, (l) $1,0 \times 10^{-8}$ mol/L⁻¹ (velocidade de varredura de $v = 100$ mV.s⁻¹, Amplitude = 100 mV.s⁻¹). (B) gráfico da área em função da concentração de Chumbo em solução). 61
- Figura 24 (A) Respostas voltamétricas do EQM pelo NBT em tampão BR pH=6,0. (a) [$C_{NBT} = 1 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹]; (b-l) mesmo de (a) após adições de diferentes concentrações de chumbo á célula: (b) $2,5 \times 10^{-8}$, (c) $5,0 \times 10^{-8}$, (d) $7,5 \times 10^{-8}$, (e) $1,0 \times 10^{-7}$, (f) $1,25 \times 10^{-7}$, (g) $1,50 \times 10^{-7}$, (h) $1,75 \times 10^{-7}$, (i) $2,0 \times 10^{-7}$, (j) $2,25 \times 10^{-7}$, (l) $2,5 \times 10^{-7}$ mol/L⁻¹ velocidade de 62

- varredura de $v=100 \text{ mV.s}^{-1}$, Amplitude = 100 mV.s^{-1} . (B) gráfico da área em função da concentração de chumbo em solução
- Figura 25 (A) Resposta voltamograma do EQM por MTT [$C_{\text{MTT}} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$] para quantificação do cobre (a) branco ; (b-h) após adição de cobre nas concentrações; ($2,5 \times 10^{-6}$ a $1,50 \times 10^{-5} \text{ mol/L}^{-1}$) $v= 100 \text{ mV.s}^{-1}$, Amplitude= 100 mV.s^{-1} . (B) gráfico da área em função da concentração de cobre em solução. 64
- Figura 26 (A) Resposta voltamétrica do EQM pelo MTT em amostra de álcool digerido pH =6,0. (a) [$C_{\text{MTT}} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$]; adição de Cobre á célula: (c) $2,5 \times 10^{-6}$, (d) $5,0 \times 10^{-6}$, (e) $7,5 \times 10^{-6}$, (f) $1,0 \times 10^{-5}$, (g) $1,25 \times 10^{-5}$, (h) $1,50 \times 10^{-5} \text{ mol/L}^{-1}$ velocidade de varredura de $v= 100 \text{ mV.s}^{-1}$, Amplitude = 100 mV.s^{-1} . (B) gráfico da área em função da concentração de cobre em solução. 65
- Figura 27 (A) Resposta voltamétrica do EQM em Biodiesel digerido pH=6,0 (a) corresponde ao branco, somente o EQM [$C_{\text{MTT}} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$]; (b) EQM em amostra de biodiesel; (c-h) mesmo de (b) após adição de Cobre á célula: (c) $2,5 \times 10^{-6}$, (d) $5,0 \times 10^{-6}$, (e) $7,5 \times 10^{-6}$, (e) $1,0 \times 10^{-5}$, (g) $1,25 \times 10^{-5}$, (h) $1,50 \times 10^{-5} \text{ mol/L}^{-1}$ velocidade de varredura de $v= 100 \text{ mV.s}^{-1}$, Amplitude = 100 mV.s^{-1} . (B) gráfico da área em função da concentração de cobre em solução. 66
- Figura 28 (A) Respostas voltamétricas do EQM em Gasolina digerido pH=6,0. (a) [$C_{\text{MTT}} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$]; (b) mesmo de (a) em amostra de gasolina; (c-h) idem (b) após adições de diferentes concentrações de cobre: (c) $2,5 \times 10^{-6}$, (d) $5,0 \times 10^{-6}$, $7,5 \times 10^{-6}$, (e) 1×10^{-5} , (f) $1,0 \times 10^{-5}$, (g) $1,25 \times 10^{-5}$, (h) $1,50 \times 10^{-5} \text{ mol/L}^{-1}$ (velocidade de varredura de $v= 100 \text{ mV.s}^{-1}$, Amplitude = 100 mV.s^{-1} . (B) gráfico da área em função da concentração de cobre em solução). 67
- Figura 29 Determinação de cobre em amostras de combustíveis (álcool, biodiesel e gasolina) por espectrometria (ICP-OES.) 69

LISTA DE TABELA

Tabela 1	Parâmetros experimentais de VRA usando eletrodo de grafite pirolítico utilizado para varredura anódica em diferentes amostras de pH (Amostras de Álcool, Biodiesel e Gasolina).	40
Tabela 2	Parâmetros para digestão das amostras de combustíveis (álcool, biodiesel, gasolina).	44
Tabela 3	Comparação estatística entre as técnicas VRA e ICP-OES para determinação de Cu(II).	70

GLOSSÁRIO

(Símbolos e Abreviaturas)

ANP- Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Bicompostíveis

BR – Britton Robinson

EGP – eletrodo de grafite pirolítico

EQM – eletrodo quimicamente modificado

EQM/MTT eletrodo quimicamente modificado pelo composto MTT

EQM/NBT eletrodo quimicamente modificado pelo composto NBT

ICP-OES - Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado

Ipa- corrente de pico anódico

Ipc – corrente de pico catódico

(MTT)Br - 3-(4,5- dimetitiazol-2il)-2,5-difenil-2H Tetrazólio

Mtt-Cd – complexo de cádmio -3-(4,5- dimetitiazol-2il)-2,5-difenil-2H Tetrazólio

MTT-Cu – complexo de cobre -3-(4,5- dimetitiazol-2il)-2,5-difenil-2H Tetrazólio

Mtt-Pb –complexo de chumbo -3-(4,5- dimetitiazol-2il)-2,5-difenil-2H Tetrazólio

mV- milivolt

NBT - Nitro Blue Tetrazólio

NBT-Cd – complexo de cádmio - Nitro Blue Tetrazólio

NBT-Cu – complexo de cobre - Nitro Blue Tetrazólio

NBT–Pb – complexo de chumbo - Nitro Blue Tetrazólio

SUMÁRIO

RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xiv
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xv
1 INTRODUÇÃO	20
1.1 Aspectos Gerais Sobre o Nitro Blue Tetrazólio - (NBT)	21
1.2 Aspectos Gerais Sobre o Brometo de 3-(4,5- dimetitiazol-2il)-2,5-difenil-2H Tetrazólio- (MTT)Br.	22
1.3 Metais	23
1.4 Gasolina	25
1.5 Biodiesel.	27
1.6 Álcool	28
2 MÉTODO VOLTAMÉTRICO	29
2.1 <i>Voltametria Linear</i>	30
2.2 <i>Voltametria Pulso Diferencial</i>	30
2.3 <i>Voltametria de Redissolução Anódica</i>	31
2.4 Eletrodo quimicamente modificado	32
3 OBJETIVO	33
3.1 Geral	33
3.2 Específicos	34
4 PARTE EXPERIMENTAL	34
4.1 Equipamento e Materiais	34
4.1.1 pH- metro	35
4.1.2 Sistema Analisador Voltamétrico	35
4.1.3 Célula Eletroquímica	35
4.1.4 Reagentes e Soluções	36
4.1.5 Limpeza de Materiais	37

4.1.6	Banho Ultrassom	37
4.1.7	Preparo da Solução Tampão Britton Robinson	38
4.1.8	Pré-tratamento do eletrodo de grafite pirolítico	38
4.1.9	Procedimento Experimental para a modificação do eletrodo	38
4.2	Determinação da Área Ativa do Eletrodo de Trabalho	40
4.3	Amostras (Álcool, Biodiesel e Gasolina)	42
4.3.1	Coleta das amostras	42
4.3.2	Digestão da Amostra (Álcool, Biodiesel e Gasolina)	43
4.3.3	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado - ICP-OES	44
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1.	Comportamento Voltamétrico do ligante MTT e NBT adsorvido na superfície do eletrodo de grafite pirolítico	46
5.2	Influencia do pH sobre o Processo Redox do Ligante MTT e NBT	48
5.3	Reação da espécie metálica Cu^{2+} com MTT e NBT na superfície do EQM	50
5.4	Reação da espécie metálica Cd^{2+} com MTT e NBT na superfície do EQM	52
5.5	Reação da espécie metálica Pb^{2+} com MTT e NBT na superfície do EQM	54
6	DETERMINAÇÃO DE COBRE, CHUMBO, E CÁDMIO POR VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO EMPREGANDO O EQM	56
6.1	Emprego do EQM para o tetrazólio MTT e NBT na detecção de Cobre Voltametria de Redissolução Anódica	57
6.2	Emprego do EQM para o tetrazólio MTT e NBT na detecção de Cádmio Voltametria de Redissolução Anódica	59
6.3	Emprego do EQM para o tetrazólio MTT e NBT na detecção de Chumbo Voltametria de Redissolução Anódica	61
7	APLICAÇÃO DO ELETRODO EM AMOSTRA DE COMBUSTIVEL	63
7.1	Aplicação do EQM (MTT-Cu) em amostra do Branco	63
7.2	Aplicação do EQM (MTT-Cu) em amostra de Álcool	65
7.3	Aplicação do EQM (MTT-Cu) em amostra de Biodiesel	66
7.4	Aplicação do EQM (MTT-Cu) em amostra de Gasolina	67

8	DETERMINAÇÃO DE COBRE EM ÁLCOOL, BIODIESEL E GASOLINA POR ESPECTROMETRIA DE MASSA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO ICP-OES.	68
8.1	Aplicação analítica nas amostras de combustíveis	68
8.2	Comparação dos métodos eletroquímicos e espectrométrico	69
9	CONCLUSÃO	71
	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	73
	REFERÊNCIAS	73

1 INTRODUÇÃO

Os primeiros sais de tetrazólios e formazans foram descobertos pouco antes do começo do Século XX (BAMBERGER, 1969). Alguns destes compostos foram estudados por Kuhn e Jerchel, desde 1941, devido as suas possíveis aplicações em pesquisas bioquímicas.

Os primeiros relatos sobre compostos derivados do tetrazólio ocorreram no período de 1939 a 1945 sobre aplicações biológicas. Logo foi observado que esses sais apresentam produtos de redução que possuíam coloração vermelho púrpura. Esses produtos de redução passaram a ser chamados de formazan (RUTENBERG, 1950).

Embora alguns sais derivados do tetrazólio tenham sido usados extensivamente em estudos biológicos nos últimos anos, os comportamentos eletroquímicos desta classe de compostos têm sido adequadamente discutidos na literatura, provavelmente pelo fato de depositarem-se na superfície do eletrodo quando reduzido em água, resultando em um pobre comportamento eletroquímico em solução aquosa. Além da importância em se determinar metais tóxicos em baixas concentrações, a rapidez e abrangência destas informações são de extrema relevância para aplicação de políticas de saúde e ambientais, tem despertado grandes interesses nas pesquisas.

Esses compostos são facilmente identificados por técnicas analíticas, sendo que a forma oxidada é solúvel em etanol e em solventes aquosos, enquanto que a sua forma reduzida, fortemente colorida, é insolúvel em água. Todos os sais tetrazólio são obtidos dos seus respectivos sais formazan os quais são sintetizados por métodos clássicos (BAMBERGER, 1969). As informações sobre a síntese de formazan têm sido obtidas a partir de três fontes principais: estudos polarográficos, espectroscópicos e de ressonâncias spin (ERS), (JAMBOR, 1957, 1960). Os estudos polarográficos contribuíram de forma importante para elucidação da formação dos intermediários a partir da reação com o sal de tetrazólio. Um dos grandes colaboradores para este estudo, (JAMBOR 1960 apud MARQUES, 1995), na década de 60, relatou brevemente que utilizando-se a polarografia a redução dos sais de

tetrazólio em meio ácido leva a formação de formazan de forma lenta, ocorrendo antes a formação de vários intermediários até a obtenção do produto final formazan. (LACAN,1974).

A redução dos sais derivados do tetrazólio tem sido estabelecida por diversos autores segundo a reação mostrada a seguir na figura 1. O tetrazólio possui uma estrutura cíclica na qual o R representa diversos radicais que podem se ligar a estrutura.

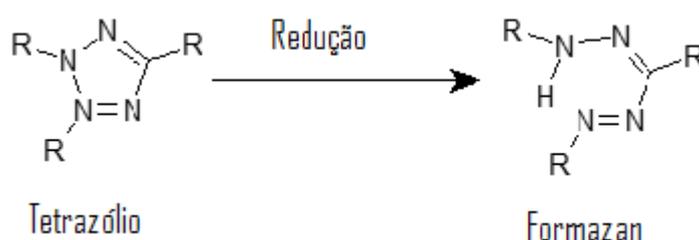


Figura 1- Processo de redução da espécie tetrazólio a formazan onde R representa diversos radicais que podem se ligar a estrutura tetrazólio.

1.1 Aspectos Gerais Sobre o Nitro Blue Tetraolium-(NBT)

O NBT é formalmente conhecido como [3,3'-(3-3'-dimetoxi-4,4'-biphenylylen-bis[2-(4-nitrophenyl)-5-phenyl-2H-tetrazoliumchoride]. É um sal ditetrazolium que pode ser reduzido reversivelmente para diformazam pela adição de quatro elétrons, com formação de radicais intermediários livres, e um radical intermediário estável consistindo de um centro tetrazólio e um centro formazam (CLEMENTE, 2001)

O NBT, também conhecido como Azul Nitro-Tetrazólio Cloreto é um reagente amplamente usado para detecção de radicais superóxidos. Embora tenha méritos como indicador qualitativo, seu uso como reagente qualitativo tem tido menos sucesso, particularmente, por causa dos complexos químicos originados e também pelos produtos da redução (mono e diformazam) que são fracamente solúveis em água (CLEMENTE, 2001)

O NBT apresenta-se como um sólido de coloração amarela, de massa molecular 817,64 g mol⁻¹ e fórmula molecular C₄₀H₃₀Cl₂N₁₀O₆, caracterizado por possuir em sua estrutura dois anéis de tetrazólio como mostra a figura 2.

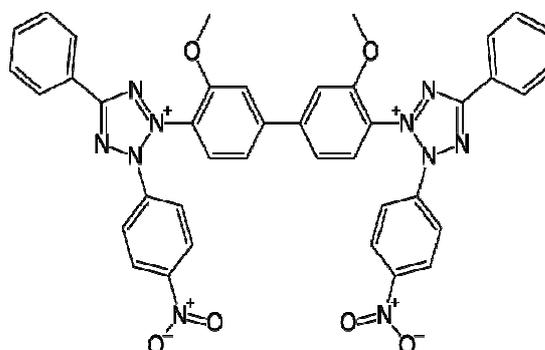


Figura 2 – Fórmula estrutural do composto NBT

1.2 Aspectos Gerais Sobre o Brometo de 3-(4,5- dimetiltiazol-2il)-2,5-difenil-2H Tetrazólio- (MTT)Br.

O [MTT]Br pertence á família de sais tetrazólio tais como o 2,3,5-trifeniltetrazólio e Azul Nitro-Tetrazólio Cloreto cujo mecanismo de redução tem sido muito estudado em solução (Marques, 1988). Nos estudos eletroquímicos têm sido observadas duas etapas de redução sucessivas, sendo que na primeira há a formação de um radical intermediário, confirmado por estudos de ressonância eletrônica de spin, e na segunda forma-se uma espécie formazan na qual o anel do tetrazólio é aberto (Marques, 1988).

O MTT (3-(4,5- dimetiltiazol-2il)-2,5-difenil-2H tetrazólio brometo) é um composto de cor amarelo, de massa molecular 414,32 g mol⁻¹ que na forma reduzida (FORMAZAN) possui uma coloração roxa, daí o seu grande emprego em estudos envolvendo células vivas (MOSMANN,1983). A Figura 3 abaixo mostra a estrutura do composto MTT sendo convertida, na corresponde forma reduzida formazan. A absorbância desta solução colorida pode ser quantificada pela medição em certo comprimento de onda (geralmente entre 500 e 600 nm) em um espectrofotômetro.

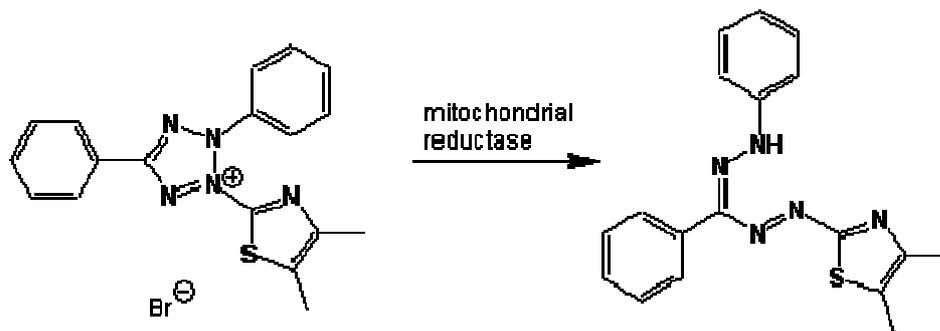


Figura 3 – Fórmula estrutural do composto MTT

1.3 - Metais

Por definição, metais pesados são elementos que possuem peso específico maior que 5 g cm^{-3} . A expressão metal pesado também é usada para designar os metais classificados como poluentes do ar, água, solo, plantas e alimentos. Alguns deles são benéficos em pequenas quantidades para microorganismos, plantas e animais, porém, em concentrações altas, são considerados perigosos, pois é introduzido na cadeia alimentar (SILVA, 2004).

Dentre os metais de maior preocupação ambiental, o cádmio (Cd^{2+}) destaca-se pela sua alta toxidez e uso tecnológico crescente. Pode ser absorvido por via respiratória e intestinal. Este metal apresenta também dificuldades de eliminação sendo ainda assim excretado pelos rins onde pode ser acumulado. Toxicidade ao nível dos rins, neurológico e gastrointestinal são os principais sintomas associados à exposição excessiva a este metal pesado (PEREIRA, 2010).

O chumbo (Pb^{2+}) é um dos contaminantes ambientais mais comuns, possuindo efeitos extremamente tóxicos e nenhuma função fisiológica já identificada no organismo. Este metal afeta praticamente todos os órgãos e sistemas do corpo humano, causando danos crônicos, tais como hematológicos e neurológicos, em níveis antes considerados seguros (PEREIRA, 2010).

O cobre (Cu^{2+}) é um elemento essencial, mas é também tóxico em concentrações elevadas, entretanto a intoxicação por Cu é muito rara. Estudos recentes mostram que consumir cobre em uma quantidade adequada ($50 \mu\text{g Kg}^{-1}$

dia) durante a gravidez é importante para o bom desenvolvimento cerebral do bebê. A ingestão de altas doses pode acarretar, no homem, irritação e corrosão da mucosa, problemas hepáticos, renais, irritação do sistema nervoso e depressão, além da chamada “doença de Wilson” que é causada pelo acúmulo de Cu^{+2} nos tecidos (PEREIRA, 2010).

Neste trabalho, três metais (cádmio, chumbo e cobre) são estudados, utilizando procedimentos eletroanalíticos para suas determinações, em nível de traços em combustíveis (álcool, gasolina e biodiesel) com os sais de tetrazólio.

Cobre é considerado um elemento essencial para animais, plantas e microorganismos. Porém, apresenta uma variedade de efeitos biológicos, que podem ser tanto benéficos quanto tóxicos, dependendo da sua concentração no meio. É usualmente empregado como algicida e herbicida e na produção de ligas metálicas (SILVA, 2004).

O cobre é usado em produtos elétricos, cunhagem, revestimentos e na composição de ligas com metais. Sob forma de óxidos e sulfatos, ele é usado como pesticidas, principalmente no controle de algas, nos reservatórios de fornecimento de águas e em lagoas recreacionais (SILVA, 2001).

O chumbo é um dos metais mais utilizados na indústria. A sua principal aplicação e do seu óxido (PbO) é a fabricação de baterias elétricas para automóveis. A adição de pequenas percentagens de outros compostos tais como arsênico ou antimônio, aumentam a sua capacidade de resistência mecânica, protegendo do desgaste, facultando-lhe assim a capacidade de servir de material de revestimento.

Os compostos de chumbo são, de uma maneira geral, nocivos para os animais. A sua absorção por parte das plantas não parece ter conseqüências graves, no entanto, estas acumulam o chumbo, que será depois absorvido pelos animais em caso de ingestão. Este é o principal motivo para a não utilização de compostos de chumbo em pesticidas ou inseticidas. Os sais solúveis de chumbo, cloretos, nitratos, acetatos, são venenos muito ativos.

A principal causa de intoxicação com chumbo é a exposição a vapores e poeiras dos seus compostos. Os sintomas de intoxicação são desconforto intestinal, fortes dores no abdômen, vômitos (LEPERA, 1989). O chumbo é um elemento tóxico, e ocorre como contaminante ambiental devido seu largo emprego industrial, como: indústria extrativa, petrolífera, de acumuladores, tintas e corantes, de cerâmica e bélica, encontra-se intensamente no meio em que o homem vive, a

população urbana defronta-se com este problema devido à constante emissão por veículos automotores, pelas indústrias, ou ainda pela ingestão de alimentos sólidos e líquidos contaminados (LARINI, 1987; NRIAGU, 1988).

O cádmio na natureza, é um elemento traço cuja concentração na crosta terrestre varia de 0,15 a 0,20 ppm, seu principal mineral fonte é a greenockita CdS, a maior parte do Cd utilizado na indústria foi produzido nos últimos 20 anos (ALLOWAY,1990), daí sua atualidade; é um elemento que encontra vários usos como: em fungicidas, baterias, tratamento da borracha, produção de pigmentos, em indústrias de galvanoplastia dando brilho e resistência à corrosão a objetos (MOORE & RAMAMOORTHY, 1984).

1.4 Gasolina

A gasolina é um combustível constituído de mistura complexa de hidrocarbonetos (normalmente 4 a 12 átomos de carbono), e em menor quantidade por produtos oxigenados, compostos de enxofre, de nitrogênio e compostos metálicos em baixas concentrações. É classificada como carburante por possuir elevada volatilidade, a qual se apresenta na forma de um líquido inflamável e de odor característico. No Brasil, encontram-se no comércio, atualmente, vários tipos de gasolina (SILVA, 2004)

- ❖ Gasolina pura (ou gasolina tipo A) – este tipo de gasolina é restrito à produção das refinarias de petróleo e entregue, diretamente, às companhias distribuidoras, constituindo-se basicamente, de uma mistura de naftas.
- ❖ Gasolina tipo B – esta gasolina é obtida pela adição do composto metil-terc-butil-eter (MTBE) à gasolina tipo A.
- ❖ Gasolina tipo C – este produto é encontrado no mercado para comercialização nos postos revendedores e é utilizado em automóveis, motos, embarcações aquáticas, etc. Ela é preparada pelas companhias distribuidoras pela adição de

álcool etílico anidro combustível (AEAC) à gasolina tipo A. Neste tipo de gasolina, o teor de AEAC é regulamentado pelo governo, através da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Bicomcombustíveis – ANP.

- ❖ Gasolina Premium – além de aditivos, esse tipo de combustível contém maior octanagem. A gasolina Premium foi especialmente desenvolvida para usuários de carros com motores de última geração e de alta taxa de compressão, com sistemas inteligentes de injeção e ignição, projetados para ter um índice de octano acima dos padrões regulares. Ela permite aos motores de última geração atingir todo o seu potencial, com maior economia e proteção.
- ❖ Gasolina Verde – é preparada para apresentar alta octanagem e alto índice de desempenho, além de outras características especiais. Este combustível é produzido para uso exclusivo em aeronaves que possuem motor de ignição por centelha.
- ❖ Gasolina Padrão – é um tipo de gasolina produzida especialmente para uso na indústria automobilística, nos ensaios de avaliação do consumo e das emissões de poluentes como gases de escapamentos e hidrocarbonetos (emissões evaporativas) dos veículos por ela produzidos.

Além do álcool etílico, as companhias distribuidoras costumam adicionar à gasolina tipo A, aditivos que conferem à gasolina algumas características adicionais (dispersantes, detergentes e anticorrosivas). Neste caso, a gasolina tipo C (gasolina que contém álcool) passa a ser chamada de gasolina aditivada. Em países como França, Alemanha e Estados Unidos (Estado da Califórnia), por exemplo, o uso de gasolina aditivada é obrigatório, devido a preocupações ambientais, uma vez que o combustível aditivado reduz o nível de emissões de poluentes (SILVA, 2004).

A gasolina aditivada é preparada pelas próprias companhias distribuidoras, que a recebem sem aditivos. Sendo que cada empresa desenvolve sua fórmula de aditivo, composto basicamente por um detergente (cuja função é promover a limpeza do tanque, em todo o sistema de alimentação e até nas válvulas de admissão do motor), um dispersante (o qual conduz os resíduos para a câmara de

combustão, evitando entupimentos) e por um aditivo anticorrosivo (que possui um componente inibidor de corrosão, protegendo todo o sistema contra a corrosão).

Muitos metais são encontrados na composição natural da gasolina, sendo os mais comuns, ferro, chumbo, manganês, bário, cobre, níquel, os quais podem sofrer contaminação e ocasionando a poluição ambiental (SILVA, 2004).

1.5 Biodiesel

O ano de 2007 representa para o Brasil e o mundo um marco na área dos bicomcombustíveis, tanto por razões históricas como por ser crucial para o nosso atual programa de biodiesel. No que se refere à história, se comemora neste ano o 70º aniversário do primeiro pedido de patente de um processo de transformação de óleo vegetal no que hoje chamamos de biodiesel, fato esse que ocorreu na Bélgica em 1937 (SUAREZ, 2007).

Para o Biodiesel presente no diesel, a Resolução brasileira (ANP 07/2008) considera a mistura óleo diesel/biodiesel como BX (combustível comercial composto de (100-X) % em volume de óleo diesel) onde X é o percentual (%) em volume do biodiesel. Por outro lado, a ANP recentemente (17/12/09) publicou a nova resolução Nº 42/2009 que apresenta as novas especificações para o óleo diesel. Entre as mudanças, destaca-se a nomenclatura de "óleo diesel A" para óleo diesel puro sem adição de biodiesel e óleo diesel B para óleo diesel com adição de biodiesel, no teor especificado pela legislação vigente para Biodiesel.

Este combustível é obtido a partir de um óleo ou gordura por uma reação de transesterificação com glicerol como co-produto. Quando produzido com metanol como componente álcool, os átomos de carbono no biodiesel são apenas cerca de 95%. A razão é que o metanol, embora possa ser obtido a partir de recursos renováveis, é mais comumente derivado de gás natural não-renovável. No caso dos ésteres etílicos, o biodiesel (B100) é completamente considerado bicomcombustível porque o etanol é proveniente de recursos renováveis cana de açúcar e milho. (PEREIRA, 2010)

A estabilidade oxidativa, parâmetro para avaliação da qualidade de óleos, gorduras e biodiesel, não depende apenas da composição química, mas também da

qualidade da matéria-prima, as condições a que foi submetido o produto durante o processamento e das condições de estocagem. No caso do biodiesel o grau de oxidação, que é originado pelas condições de armazenamento, irá influenciar na potencialidade do combustível que por sua vez não terá homogeneidade na queima que está relacionada com o atraso de ignição para os motores de ignição por compressão (PEREIRA, 2010).

É necessária a existência de mecanismos que garantam a validação das ações de maneira integrada com a evolução do conhecimento científico e tecnológico gerado, as quais devem estar apoiadas em uma postura ética.

1.6 Álcool

O etanol ou álcool etílico é um líquido incolor de baixo peso molecular, hidrossolúvel, com odor e sabor característico. O etanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ é um álcool, um composto químico cuja molécula apresenta um grupo hidroxila - OH^- , ligado ao átomo de carbono. É produzido com base na cana-de-açúcar, na beterraba, no amido de cereais como milho e outros grãos, por meio de processos de produção conhecidos, envolvendo tecnologia relativamente simples, feita por processo de fermentação.

O etanol desperta de modo crescente a atenção de pesquisadores, empresas e governo. Isso decorre das pressões de preços e perspectivas e esgotamento das fontes não-renováveis dos combustíveis fósseis, assim como de preocupações de natureza ambiental, relacionadas à emissão de substâncias que comprometem o meio ambiente. As ações governamentais dirigidas ao etanol orientam-se inicialmente por preocupações na área de energia e combustível (ANP, 2008).

O principal uso do etanol é como combustível líquido, misturado a gasolina ou usado como insumo na fabricação de aditivos a gasolina. O uso como combustível é parcialmente exclusivo do Brasil e dos Estados Unidos, enquanto o uso como aditivos (2% a 10 %) ocorre nos EUA, Europa, Índia e China, entre outros países.

A substituição de combustível fóssil por bicombustível tem sido estimulado pelos governos, não apenas em virtude da volatilidade e do aumento dos preços do petróleo, mas pelas perspectivas de esgotamento da oferta mundiais. Não parece

haver dúvidas sobre o esgotamento das ofertas mundial de fontes fósseis, a incerteza é apenas sobre quanto isso ocorrerá (FREIRE, 2008).

2 MÉTODOS VOLTAMÉTRICOS

O termo voltametria compreende um grupo de métodos eletroanalíticos nos quais a corrente em um eletrodo é medida em função do potencial ao eletrodo. O potencial é variado de modo sistemático e a curva potencial obtido é chamada voltamograma. O uso mais comum da voltametria é na análise de espécies eletroativas, ou seja, que possa ser oxidada ou reduzida. O potencial do eletrodo é o parâmetro controlado que permite a oxidação e a redução das espécies químicas.

A voltametria é uma técnica eletroquímica onde as informações qualitativas e quantitativas sobre uma espécie química são obtidas a partir do registro de curvas corrente-potencial, feitas durante a eletrólise dessa espécie em uma célula eletroquímica constituída de pelo menos três eletrodos sendo este um de eletrodo referencia (ER), eletrodo Auxiliar (EA) e o eletrodo de trabalho (ET). A curva de corrente vs. potencial obtido é chamada de voltamograma (BENTO, 2004).

A voltametria é uma técnica freqüentemente utilizada como primeira ferramenta no estudo eletroquímico de substancias e reações, em soluções ou em superfície de eletrodos (LOPES, 1995). Consiste em aplicar um potencial em eletrodo, o qual está imerso em uma solução estacionária, para a medição da corrente resultante. O potencial deste eletrodo de trabalho, que é geralmente construído de um material inerte é controlado por um eletrodo de referência como exemplo o eletrodo saturado de calomelano ou um eletrodo prata cloreto de prata e um eletrodo auxiliar, em geral construído de platina.

A mais versátil técnica para o estudo de espécies eletroativas talvez seja a voltametria cíclica. E isso a fez nos últimos anos, uma ferramenta popular no estudo das reações eletroquímicas. E freqüentemente, o primeiro experimento realizado no estudo eletroquímico de diversos compostos, como material biológico ou da superfície do eletrodo (SILVA, 2001).

Logo a eficácia da voltametria cíclica depende da capacidade de se observar rapidamente a reação redox em uma grande faixa de potencial. Um tipo de

voltametria, a voltametria de pulso diferencial, cujo perfil tempo versus potencial está demonstrado na Figura 4, é uma técnica muito sensível e utilizada em eletroanálises.

2.1 Voltametria Linear

A voltametria linear (LV) é uma das técnicas eletroquímicas mais versáteis, mostra uma eficiência resultante da sua capacidade para resposta rápida, observado-se o comportamento redox com variação da corrente (RAJESHWAR, 1996). Dependendo da natureza da medida a resposta obtida poderá apresentar o aspecto de uma onda ou pico, e a interpretação do voltamograma pode fornecer informações analíticas sobre a natureza qualitativa e quantitativa do processo eletródico.

Na voltametria o eletrodo é estático e o aspecto do voltamograma depende da velocidade de transferência de elétrons, massa transportada e reações químicas ocorrendo na superfície do eletrodo.

2.2 Voltametria 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 4 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 utilizada 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.

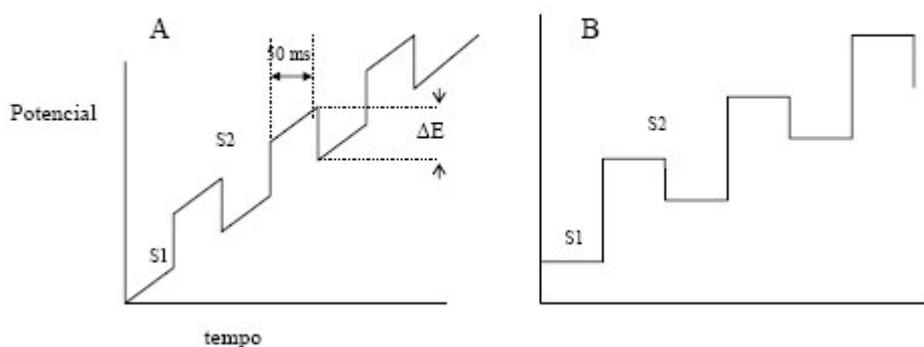


Figura 4 – Sinais de excitação para voltametria de diferencial de pulso (ALEIXO, 2009)

O objetivo de se fazer duas leituras da corrente e se trabalhar com a diferença entre elas são 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 (PACHECO, 2004)

2.3 Voltametria de Redissolução Anódica

Uma das técnicas que se utiliza de processos de pré-concentração é a voltametria de redissolução anódica (VRA) (do inglês, *Anodic Stripping Voltammetry*, ASV), muito utilizada na determinação de metais pesados, uma vez que vários deles podem ser depositados no eletrodo através de eletrólise de soluções de seus íons.

Nesta técnica a etapa de pré-concentração consiste de uma eletrodeposição a potencial constante e controlado da espécie eletroativa sobre um eletrodo estacionário. Esta etapa é seguida por uma etapa de repouso e uma de determinação, sendo que esta última consiste na redissolução de volta à solução da espécie anteriormente eletrodepositada (ALEIXO, 2009)

A etapa de deposição estabelecida sobre o eletrodo de trabalho é escolhida conforme a espécie a ser determinada. De acordo com a etapa de redissolução esta técnica pode ser classificada em dois tipos: anódica e catódica (FURTADO, 2007).

Uma das vantagens da voltametria de redissolução anódica é a possibilidade de realizar a pré-concentração da substância a ser determinada e chegar a limites de detecção dos metais em várias faixas de concentração, que pode abranger desde mol.L⁻¹ até μmol.L⁻¹ (FURTADO, 2007).

2.4 Eletrodo quimicamente modificado

A denominação eletrodo quimicamente modificado (EQM) foi inicialmente utilizada na eletroquímica por Murray e colaboradores (PEREIRA, 2002), na década de 70, para designar eletrodos com espécies quimicamente ativas convenientemente imobilizadas na superfície desses dispositivos. 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 (PEREIRA, 2002). Desta forma, avanços tecnológicos na área dos EQM's encontram aplicações nas mais variadas áreas de atuação, como por exemplo, na saúde pública (WILKINS, 1996), onde sensores *in vivo* podem ser usados na detecção de drogas em situação de emergência; além disso, sensores com rápida detecção, alta sensibilidade e especificidade são requisitos importantes em hospitais ou laboratórios satélites (PEREIRA, 2002). Os

sensores também encontram vasta aplicação nas indústrias de alimentos (UDOMSOPAGIT, 1998) e bioprocessos, onde o monitoramento em tempo real é muito valioso, ou ainda em aplicações ambientais (PEREIRA, 2002) onde, tanto a indústria quanto os órgãos de vigilância ambiental, necessitam de sensores para análise quantitativa ou diferencial de inúmeros rejeitos industriais, tais como misturas gasosas, óleos, compostos orgânicos voláteis, metais pesados e outros (PEREIRA, 2002)

Desta forma, a utilização de EQM's é uma área em franca expansão, principalmente no aspecto do desenvolvimento de novos materiais e novos métodos de modificação de superfície de eletrodos, como na utilização de cerâmicas (PEREIRA, 2002) filmes de metal-hexacianoferrato (MATTOS, 2001) e macromoléculas, tais como DNA (PEREIRA, 2002), o que visa ampliar e potencializar as aplicações destes dispositivos que, em muitos casos, já estão disponíveis no mercado, como os sensores eletroquímicos, conhecidos como "relógios" para monitoramento de glicose, muito utilizados por diabéticos e atletas (PEREIRA, 2002), da mesma forma que os existentes para uréia. Também, pode-se destacar o programa "Sensors 2000", desenvolvido pela "National Aeronautical and Space Administration" (NASA) (PEREIRA, 2002) visando o desenvolvimento tecnológico de sensores e sistemas que possam operar sobre gravidade zero e em ambientes onde a substituição ou reparo é difícil. Desta forma, os EQM's vêm sofrendo contínuos avanços e encontrando inúmeras aplicações. (PEREIRA, 2002).

3 OBJETIVO

3.1 Geral

O objetivo deste trabalho é propor uma metodologia para determinar espécies metálicas (cobre, chumbo, cádmio) em combustível baseada em técnica eletroquímica usando eletrodo de grafite pirolítico basal modificado por sais derivados do tetrazólio.

3.2 Especificos

- ⇒ Verificar a influência do pH na adsorção;
- ⇒ Modificar a superfície do eletrodo de grafite pirolítico com sais de tetrazólio: ([3,3'-(3-3'-dimetoxi-4,4'-bifenilileno-bis[2-(4-nitrofenil)-5-fenil-2H-tetrazólio-(NBT)Cl; 3-(4,5-dimetitiazol-2il)-2,5-difenil-2H Tetrazólio- (MTT)Br .
- ⇒ Utilizar o eletrodo quimicamente modificado pelas espécies tetrazólio para captar íons metálicos (cobre, cádmio, e chumbo) em combustíveis;
- ⇒ Evidenciar a formação de complexos na superfície do eletrodo quimicamente modificado pelo NBT e MTT.
- ⇒ Utilizar o eletrodo quimicamente modificado para determinar cobre, chumbo e cádmio, em combustíveis, por voltametria de redissolução anódica.
- ⇒ Validar a metodologia empregada usando a técnica de espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado - ICP-OES

4 PARTE EXPERIMENTAL

Os equipamentos para o presente trabalho estão relacionados abaixo.

4.1 Equipamentos e Materiais

A maioria dos ensaios realizados ao longo deste trabalho foi realizada no laboratório de pesquisa em Química Analítica – LPQA, utilizando-se sistemas eletroquímicos, equipamentos estes de uso corrente no laboratório.

Os experimentos envolvidos Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) foram realizados no laboratório de solos da Universidade Estadual do Maranhão – UEMA, localizada no *campus* Paulo VI.

4.1.1 pH- metro

As medidas o pH das soluções dos experimentos foram realizada em um pH-metro QUIMIS modelo Q400A, equipado com eletrodo combinado de vidro.

4.1..2 Sistema Analisador Voltamétrico

Nos experimentos Voltamétrico empregou-se um potenciostato BAS automático modelo CV-50W, acoplado a um microcomputador para registro e aquisição das medidas.

4.1.3 Célula Eletroquímica

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula de vidro convencional com uma tampa de teflon com quatro furos na sua superfície para acoplar os eletrodos auxiliar, referência, trabalho, e o gás inerte sobre a solução, conforme esquema visto abaixo na Figura 5.

Os eletrodos usados nos experimentos foram: eletrodo de grafite pirolítico (eletrodo de trabalho). O eletrodo de referência usado foi o de calomelano e o eletrodo auxiliar foi de platina. Todos os potenciais foram medidos com relação ao eletrodo de referência de prata cloreto de prata.

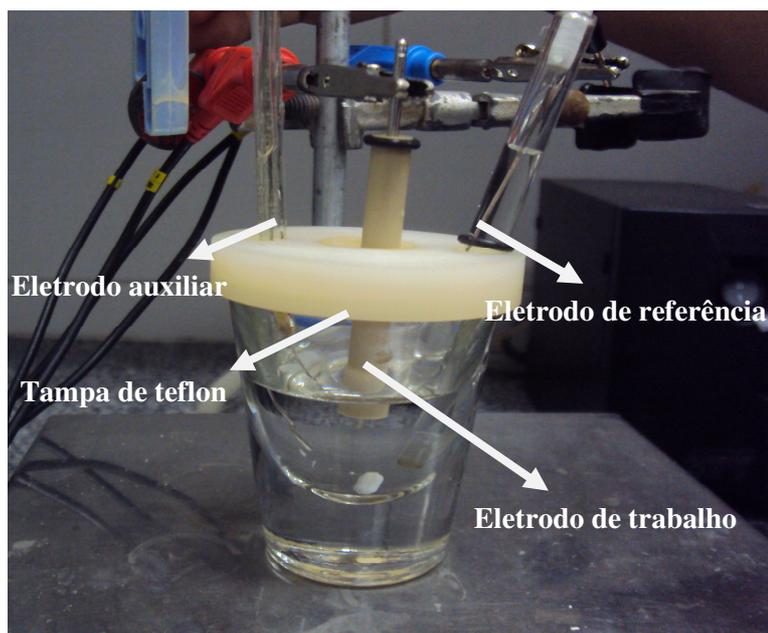


Figura 5: Célula eletroquímica convencional composta por um sistema de três eletrodos (trabalho, auxiliar e referência) utilizado nos experimentos de voltametria.

4.1.4 Reagentes e Soluções

Todos os reagentes utilizados na preparação da solução foram de grau analítico.

- ⇒ Ácido nítrico HNO_3 (Suprapuro – MERCK)
- ⇒ Ácido Clorídrico (HCl) - MERCK
- ⇒ Ácido Acético (CH_3COOH) - MERCK
- ⇒ Ácido Orto-Fosfórico (H_3PO_4) - MERCK
- ⇒ Ácido Bórico (H_3BO_3) - MERCK
- ⇒ Perclorado de Sódio ($\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) MERCK
- ⇒ Hidróxido de Sódio (NaOH) - ALDRICH
- ⇒ Etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) - MERCK
- ⇒ Ferrocianeto de Potássio ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) - MERCK
- ⇒ Gás Nitrogênio supra-seco da WHITE MARTINS
- ⇒ [3,3'-(3,3'-Dimetoxi-4,4'-bifenilil)-bis[2-(4-nitrofenil)-5-fenil-2H-tetrazolio] - (NBT)Cl - (MERCK)
- ⇒ Brometo de 3-(4,5-dimetitiazol-2il)-2,5-difenil-2H tetrazólio- (MTT)Br – MERCK

- ⇒ Sulfato de Cobre (II) - ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)- MERCK
- ⇒ Nitrato de Chumbo (II) - $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ - MERCK
- ⇒ Sulfato de Cádmiu – ($\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) - MERCK
- ⇒ Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2) – CRQ

No preparo das soluções estoque e na limpeza dos materiais usados nos experimentos foi utilizada água destilada previamente purificada em um sistema NANOPURE modelo Barnstead D3750 - Thermo Scientific.

As soluções de NBT e MTT $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, usadas para a modificação da superfície do eletrodo de grafite pirolítico, foram preparadas em meio hidroalcoólico.

4.1.5 Limpeza de Materiais

A limpeza de toda a vidraria utilizada foi realizada periodicamente com emprego de detergente neutro EXTRAN da MERCK, enxaguado com água deionizada e deixada por 24 horas em uma solução de ácido nítrico 10% e então lavada água deionizada antes do uso.

4.1.6 Banho Ultrassom

Um banho ultra-som Quimis - modelo Q335D foi utilizado para limpeza e remoção das impurezas no eletrodo de trabalho antes da modificação da sua superfície.

4.1.7 Preparo da Solução Tampão Britton Robinson

O eletrólito suporte utilizado nos experimentos eletroquímicos realizados foi o tampão “Britton Robinson”. Este foi preparado usando as seguintes composições: ácido acético ($0,04 \text{ mol/L}^{-1}$), ácido orto-fosfórico ($0,04 \text{ mol/L}^{-1}$), ácido bórico ($0,04 \text{ mol/L}^{-1}$) e perclorato de sódio ($0,1 \text{ mol/L}^{-1}$) para controlar a força iônica. Todos esses reagentes foram dissolvidos em água, aferindo-se o volume final para 1 litro de solução. Este procedimento produz o pH final da solução em torno de 1,8. Os demais valores pH eram obtidos por adição de uma solução aquosa de hidróxido de sódio 1 mol/L^{-1} à solução original do Tampão “Britton Robinson”.

4.1.8 Pré-tratamento do eletrodo de grafite pirolítico

O eletrodo de trabalho foi montado com o plano basal do grafite pirolítico exposto e era inicialmente polido com o auxílio de lixas d'água 3M números 400, 600 e 2000, em seguida lavado com água. Após cada lixamento o eletrodo era lavado com água deionizada e levado ao ultra-som por 10 minutos para retirar as impurezas.

4.1.9 Procedimento Experimental para a modificação do eletrodo.

Para a modificação do eletrodo grafite pirolítico recém-polido, o mesmo era colocado em uma célula contendo eletrólito suporte (tampão BR) com o pH selecionado previamente para o registro do voltamograma do eletrodo limpo.

A seguir em uma célula eletroquímica adicionou-se 10 mL do tampão BR, sendo o pH da solução ajustado para 6,0 com adições de NaOH (1 mol.L^{-1}). A

solução foi primeiramente deaerada com nitrogênio por 10 minutos. Em seguida registrava-se os voltamogramas cíclicos.

O eletrodo era imerso em uma solução de tetrazólio de interesse (NBT e MTT) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, rapidamente lavado com água purificada e transferido para a mesma célula com tampão Britton Robinson e registrava-se o voltamograma com o tetrazólio.

O EQM então era retirado e imerso na solução de íon metálico de interesse (cobre, cádmio e chumbo) e recolocado na célula novamente. Para o cobre, chumbo e cádmio foi preciso ficar imerso por 30 (trinta segundo) em solução, após o que era registrado o voltamograma cíclico da espécie.

Para as análises de varredura anódica seguiu-se os parâmetros descrito na Tabela 1, após o eletrodo ser limpo este era colocado em uma solução de tampão BR no pH desejado, era deaerado por 10 minutos e registrava-se o voltamograma do eletrodo limpo, em seguida era colocado em uma solução de tetrazólio de interesse (NBT e MTT) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, era retirado e lavado rapidamente e recolocado no tampão BR e registrava-se os voltamogramas das espécies. Após esse registro eram adicionados alíquotas de $25 \mu\text{L}$ de íon metálico dentro da célula eletroquímica e registrava-se novos voltamogramas após cada alíquota adicionada de íon metálico dentro da célula.

Em todos os experimentos, realizados na ausência de oxigênio, o eletrólito suporte era deaerado por borbulhamento de gás nitrogênio, durante 10 minutos. Os seguintes parâmetros foram utilizados:

Tabela 1: Parâmetros experimentais de VRA usando eletrodo de grafite pirolítico utilizado para varredura anódica em diferentes amostras de pH (Amostras de Álcool, Biodiesel e Gasolina).

Parâmetros do CV - 50 W	Especificação do Valor
Direção da varredura	Anódico (positivo)
Tempo de pré-concentração	30 s
Tempo de repouso	15 s
Velocidade de varredura	10 mV/s
Amplitude de pulso	100 mV
Sensibilidade	10 μ a/V

4.2 – Determinação da Área Ativa do Eletrodo de Trabalho

O eletrodo de grafite pirolítico previamente lixado foi colocado em célula contendo a solução de $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, preparado em tampão Britton Robson [CH_3COOH ($0,04 \text{ mol.L}^{-1}$), H_3PO_4 ($0,04 \text{ mol.L}^{-1}$), H_3BO_3 ($0,04 \text{ mol.L}^{-1}$) e $NaClO_4$ ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$)] com pH 5,3, e analisado por voltametria cíclica, obtendo-se assim os voltamogramas usados para o cálculo da área do eletrodo.

A área foi determinada usando a equação de Randles-Sevcik (SKOOG, 2008), utilizando o sistema ferrocianeto/ferricianeto, de conhecido comportamento eletroquímico. Onde substituindo os valores de $D = 0,89 \times 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ e $n=1$, obteve-se um valor da área A igual a $0,211 \text{ cm}^2$.

Equação de Randles – Sevcik :

$$I_p = 2,687 \cdot 10^5 \cdot n \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot v^{1/2}$$

Onde:

i_p = corrente de pico em Ampére

n = número de elétrons envolvidos na reação: (1,0)

A = área do eletrodo de trabalho em cm^2

D = coeficiente de difusão da espécie eletrolítica: $0,89 \cdot 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

C = concentração da espécie eletroativa em $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$

v = velocidade de varredura em $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$

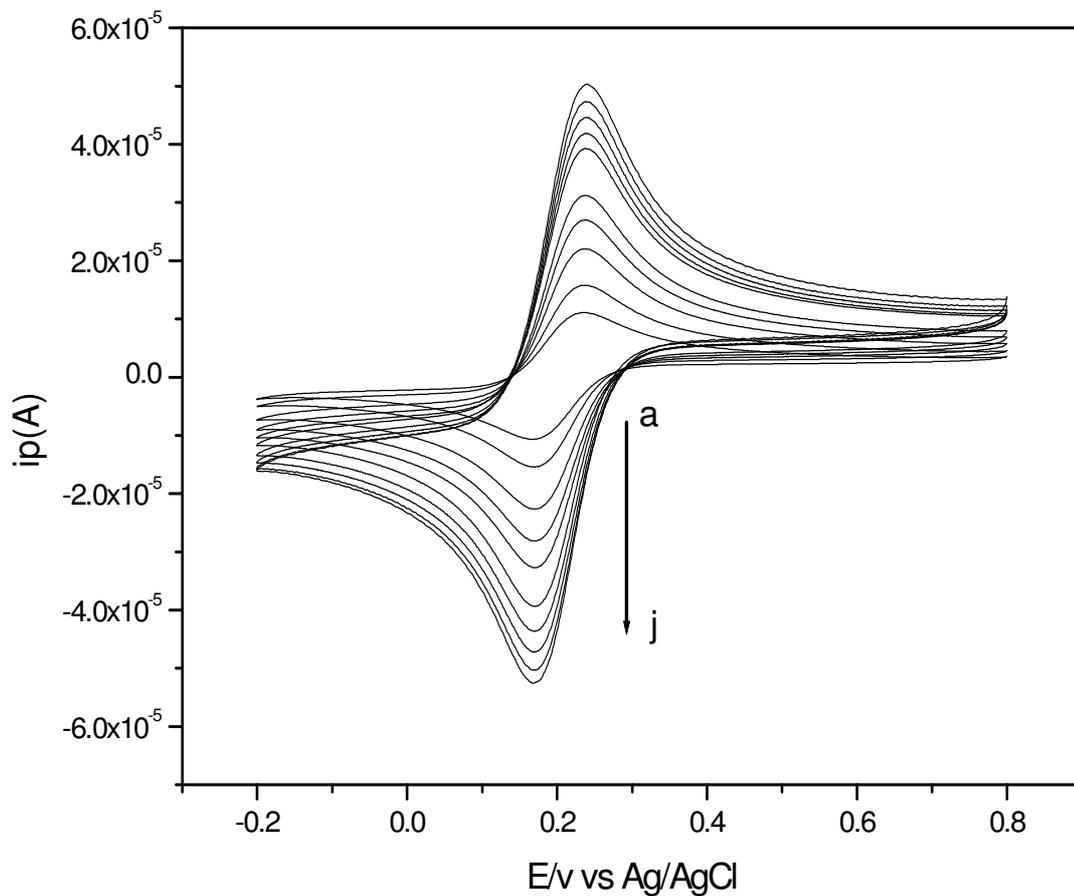


Figura 6: Voltamograma cíclico em diferentes velocidades de varredura de potencial para o sistema redox ferrocianeto/ferricianeto, realizado com eletrodo de grafite pirolítico, em solução de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, preparada em tampão Britton Robinson $\text{pH}=5,3$ com as velocidades de varredura: (a) 0,005, (b) 0,01, (c) 0,02, (d) 0,03, (e) 0,04, (f) 0,06, (g) 0,07, (h) 0,08, (i) 0,09, (j) $0,10 \text{ v} \cdot \text{s}^{-1}$.

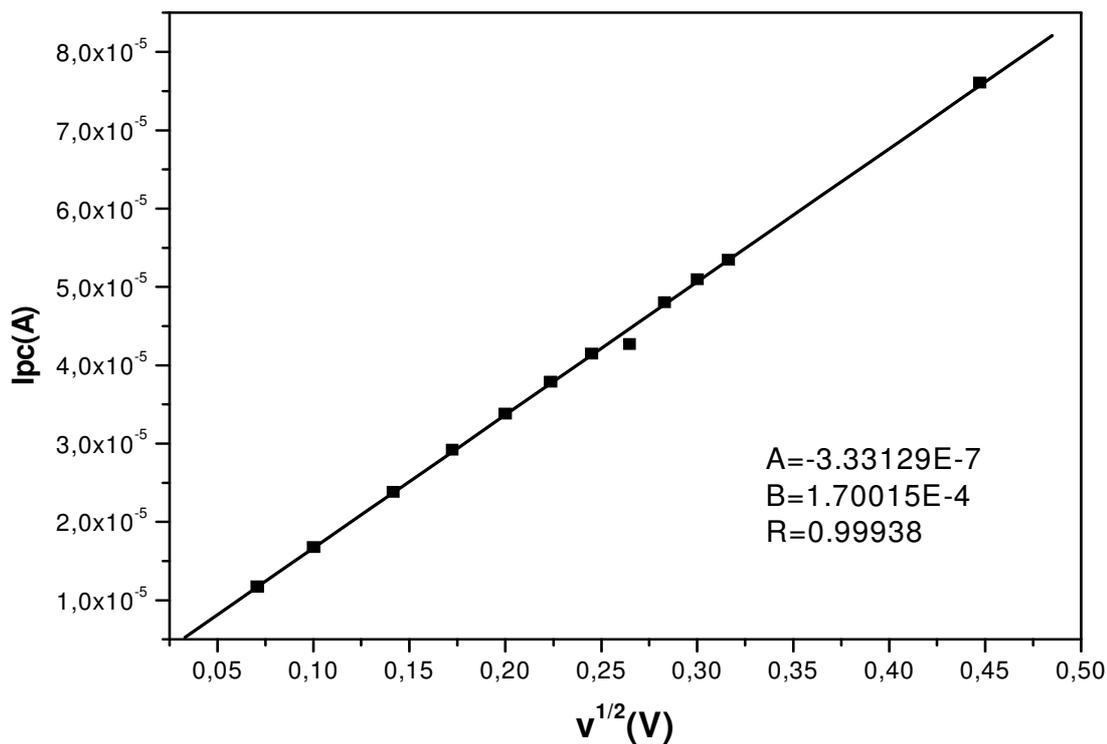


Figura 7: Dependência da corrente de pico catódico do sistema redox ferrocianeto/ferricianeto pela raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial. Dados extraídos da Figura 6.

4.3 – Amostras (Álcool, Biodiesel e Gasolina)

4.3.1- Coleta das amostras

As amostras de álcool e gasolina foram coletadas em postos de venda de combustíveis do município de São Luís – MA.

A amostra de Biodiesel de sebo bovino (B100) foi fornecida pelo Laboratório de Análises e Pesquisa em Química Analítica de Petróleo, Gás Natural e B combustíveis (LAPQAP) da Universidade Federal do Maranhão (UFMA). Esta amostra é originada do Programa Interlaboratorial de Biodiesel.

4.3.2 - Digestão das Amostras (Álcool, Biodiesel e Gasolina)

A digestão foi realizada com a finalidade de decompor totalmente a amostra e permitir a determinação do teor dos metais.

Para a digestão das amostras de álcool, biodiesel e gasolina em sistema fechado com microondas como fonte de energia foi utilizado um sistema convencional de digestão com cavidade MULTIWAVE 3000 (Anton Paar) equipado de um rotor com 4 frascos de quartzo. Neste trabalho utilizou-se o programa de aquecimento proposto pelo fabricante do equipamento.

Para cada análise realizada faz-se uma limpeza prévia dos frascos de quartzo antes de cada digestão para evitar a contaminação das amostras analisadas, utiliza-se 6,0 mL de ácido nítrico PA. Após a limpeza, passa-se água deionizada, espera-se secar em seguida realiza-se a digestão da amostra desejada, obedecendo aos parâmetros mostrados na Tabela 2.



Figura 8 – Equipamento de Microondas MULTIWAVE 3000 (Anton Paar) e seus acessórios.

Para a decomposição da amostra de álcool, colocou-se no frasco de quartzo 500 μ L da amostra com 5 mL de ácido nítrico (supra-puro) e 2 mL de água deionizada.

Para o biodiesel, colocou-se no frasco de quartzo 65,6 μ L da amostra de biodiesel com 4 mL de água deionizada, 3 mL ácido nítrico (supra-puro), 3 mL de peróxido de hidrogênio 0,5 mL de ácido clorídrico.

Para a gasolina, colocou-se no frasco de quartzo 200 μ L da amostra de gasolina e 4 mL de ácido nítrico (supra-puro) e 2 mL de água deionizada.

Tabela 2 - Parâmetros para digestão das amostras de combustíveis (álcool, biodiesel, gasolina).

Amostra	Potencia (W)	Rampa (W/min)	Tempo (min)
Álcool	400	15	20
Biodiesel	500	15	20
Gasolina	700	15	20
Limpeza	700	5	15

Após a digestão das amostras à solução resultante era adicionada solução de NaOH (hidróxido de sódio) até atingir pH=6,0 em seguida retirou-se 2 mL da solução para uma célula eletroquímica contendo 8 mL de tampão BR pH 6,0 totalizando em volume de 10 mL.

4.3.3 Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado – (ICP-OES)

As análises foram realizadas na Universidade Estadual do Maranhão - UEMA no Laboratório de Solo, utilizou-se um espectrômetro de emissão óptica com plasma

indutivamente acoplado modelo Vista-pró, simultâneo e com configuração axial (Varian 720-ES). As intensidades de emissão foram medidas nas linhas mais sensíveis e livres de interferência espectral, sendo em 324 a 754 nm para Cu.

A técnica de ICP OES utiliza o plasma como fonte de excitação. O plasma normalmente é formado pela ionização parcial de um gás, geralmente o argônio, em um campo magnético oscilante produzido e mantido por uma fonte de radiofrequência. Este estado parcial de ionização, induzido pelo campo magnético, ocasiona um aquecimento ôhmico proporcionando temperaturas de até 10000 °C. A alta temperatura e a atmosfera inerte do argônio no plasma minimizam as interferências não espectrais, melhorando a sensibilidade, precisão e a exatidão da técnica.

A grande vantagem da ICP-OES é a possibilidade de análises multielementares para uma ampla faixa de concentração com limites de detecção geralmente na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$. Entretanto, a introdução das amostras é realizada, principalmente, sob a forma líquida e como soluções aquosas (CHAVES, 2008).

Esta técnica tem sido utilizada para determinação de metais em matriz como biodiesel e em óleos crus, combustível, diesel e óleo comestível, utilizando amostra na forma de emulsão e/ou microemulsão (CHAVES, 2008).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O comportamento cíclico voltamétrico de um eletrodo modificado pelo sais de tetrazólio, apresentam potenciais de pico redox diferenciados em todos os sais estudados, bem como uma dependência do pH. Mesmo tendo um núcleo comum tetrazólio, os diferentes grupos ligados ao núcleo são os responsáveis pelos voltamogramas diferenciados das espécies estudadas.

5.1 – Comportamento voltamétrico do ligante MTT e NBT adsorvido na superfície do eletrodo de grafite pirolítico

A Figura 9 mostra a resposta voltamétrica do eletrodo de grafite pirolítico: (A) no eletrólito suporte, tampão BR pH 2,0, sem a presença do ligante, registrando-se assim a linha de base do eletrodo recém polido; e em (B) temos o VC do eletrodo modificado com MTT após a imersão deste numa solução de MTT $1,0 \times 10^{-3} \text{ Mol. L}^{-1}$. A faixa de potencial empregada na varredura foi de +0,800 a -0,800 V. O voltamograma (A) se caracteriza pela ausência de processo redox na faixa de potencial explorada, o que era esperado para o eletrodo de grafite pirolítico recém polido. Entretanto, em (B), há o aparecimento de processos redox. Um pico catódico em -0,112V e dois picos anódicos um em -0,38V e outro em -0,416V. Ambas correntes de pico (pico superior e os dois picos inferiores) correspondem a um processo redox característico do MTT em solução aquosa, indicativo que a espécie MTT foi adsorvida na superfície do eletrodo de grafite pirolítico. A posição destes picos apresentou dependência da concentração hidrogeniônica, conforme Figura 8 onde foi realizado o estudo de variação de pH para o MTT.

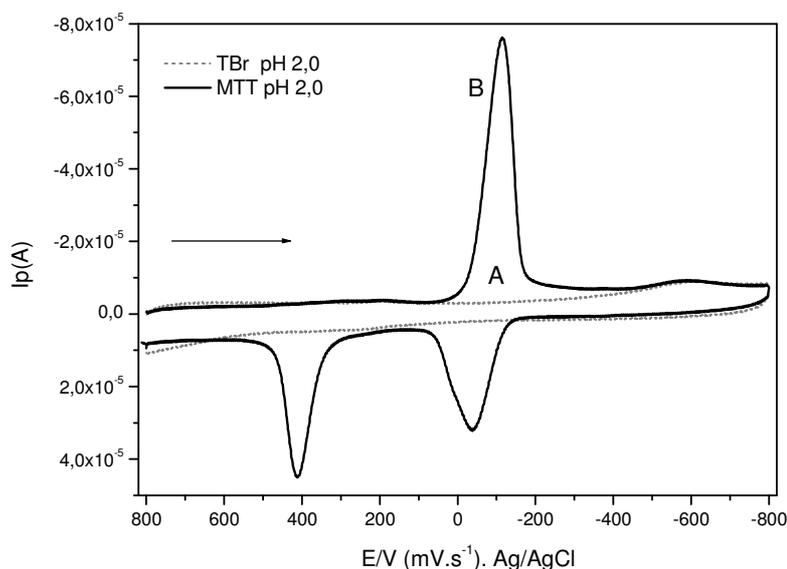


Figura 9: Voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo de grafite pirolítico em tampão BR pH 2,0; (A) registro do eletrodo recém polido (B) após imersão do eletrodo recém polido em solução contendo MTT $1,0 \times 10^{-3} \text{ Mol L}^{-1}$ ($v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$).

O estudo de monitoramento e comportamento do segundo tetrazólio analisado que foi o NBT através de varreduras sucessivas evidenciou que este composto necessita de um tempo maior de estabilização na superfície do eletrodo. Devido a este comportamento, os demais experimentos foram efetuados após estabilização das correntes.

O composto NBT apresentou um comportamento bem diferente com respeito ao outro tetrazólio estudado. Nas mesmas condições de pH foram obtidos os voltamogramas com o eletrodo de grafite pirolítico que estão mostrados na Figura 10 após varreduras sucessivas de 28 ciclos do ligante (NBT) conforme Figura 10 (A). Com NBT, adsorvidos no eletrodo de grafite em pirolítico em pH=2,0. O primeiro pico, o catódico aparece em +0,301V e o segundo pico em +0,217V e para os picos anódico o primeiro em +0,328V e o segundo em +0,246V.

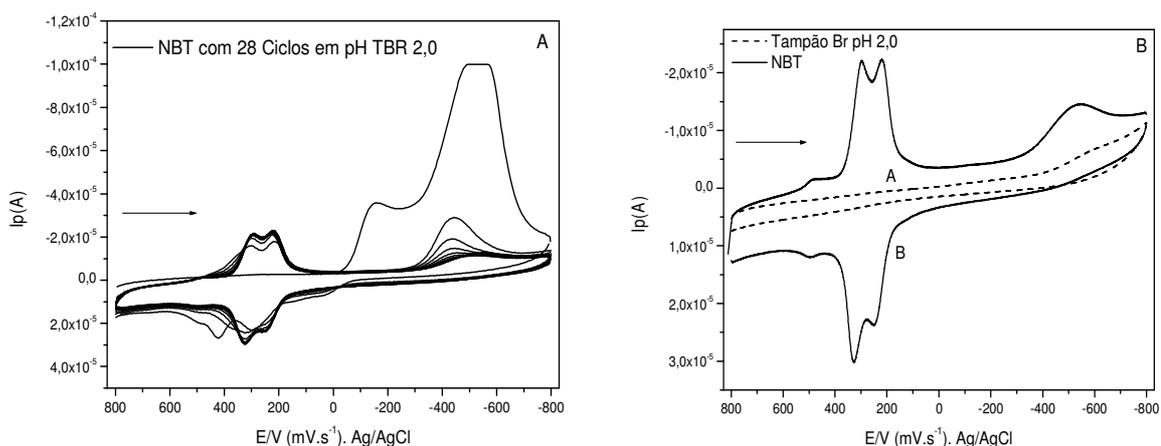


Figura 10: Resposta voltamétrica para o eletrodo de grafite pirolítico (A) eletrodo recém polido imerso em eletrólito BR pH 2,0. (B) voltamograma cíclico do eletrodo modificado pelo NBT $1,0 \times 10^{-3}$ Mol L⁻¹ ($v=100$ mV.s⁻¹).

Em virtude de uma maior aplicabilidade do eletrodo modificado pelas espécies de tetrazólios realizou-se um estudo variando a concentração hidrogênica do meio, com adições de NaOH até o valor desejado de pH.

5.2 Influencia do pH sobre o Processo Redox do Ligante MTT e NBT

Os estudos da adsorção da espécie de MTT na superfície do EGP em função do pH do meio, apresentado na Figura 11, indica dependência do sistema em função da concentração do meio, onde se observa que à medida que o pH aumenta há uma diminuição da variação do potencial entre os dois picos anódicos e os catódicos, isto é, aumenta o caráter de reversibilidade (MARQUES,1988).

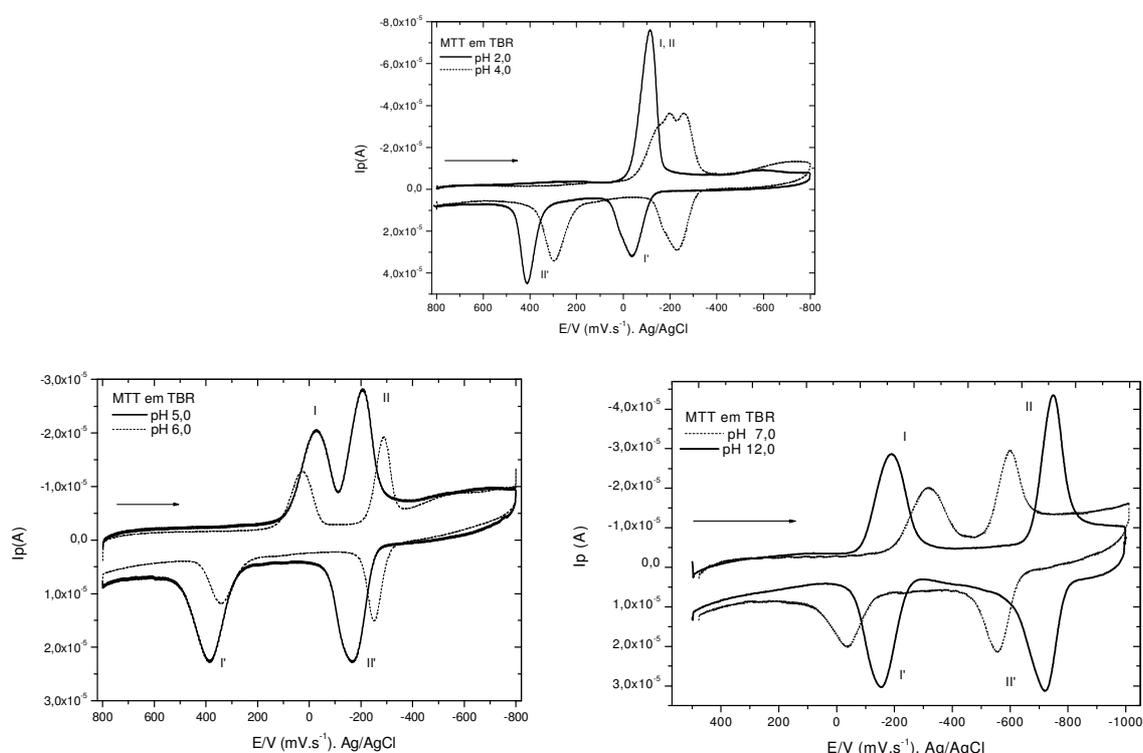


Figura 11: Registros voltamétricos para o eletrodo de grafite pirolítico quimicamente modificado pelo MTT em diversos valores de pH (pH= 2,4,5,6,7 e 12) $v=100$ mV.

Em pH=2,0 os picos (I/II) encontram-se sobrepostos, e à medida que aumenta-se o pH para 4,0 observa-se o desdobramento destes picos, registrados em -0,19 e -0,25 volts. Este comportamento se acentua à medida que o pH aumenta, e nos pHs mais básicos (5 e 6) temos os 2 picos catódicos e 2 anódicos

melhor definidos, por exemplo, em pH 6,0, picos I e II em -0,060 e -0,320 e I' e II'' em +0,280 e -0,270. Até que em pH= 12,0 esta separação entre os pares (I/I' e II/II'') torna-se mais evidente, ou seja, assumindo um caráter reversível. Conforme visto, em pH 12 os picos catódicos I e II estão nos potenciais em -0,180 e -0,750 V e processos anódicos I' e II'' em -0,150; -0,720 V respectivamente.

Com base nos voltamogramas da Figura 11 podemos dizer que à medida que o pH aumenta ocorre uma maior separação entre os processos anódicos e catódicos concomitantemente com o aumento da reversibilidade. Isto pode ser evidenciado no voltamograma em pH 12, no qual os pares I e I' ; II e II'' estão sobrepostos, aproximadamente nos mesmos potenciais (I e I' em aproximadamente -0,150V e II e II'' em aproximadamente -0,750V)

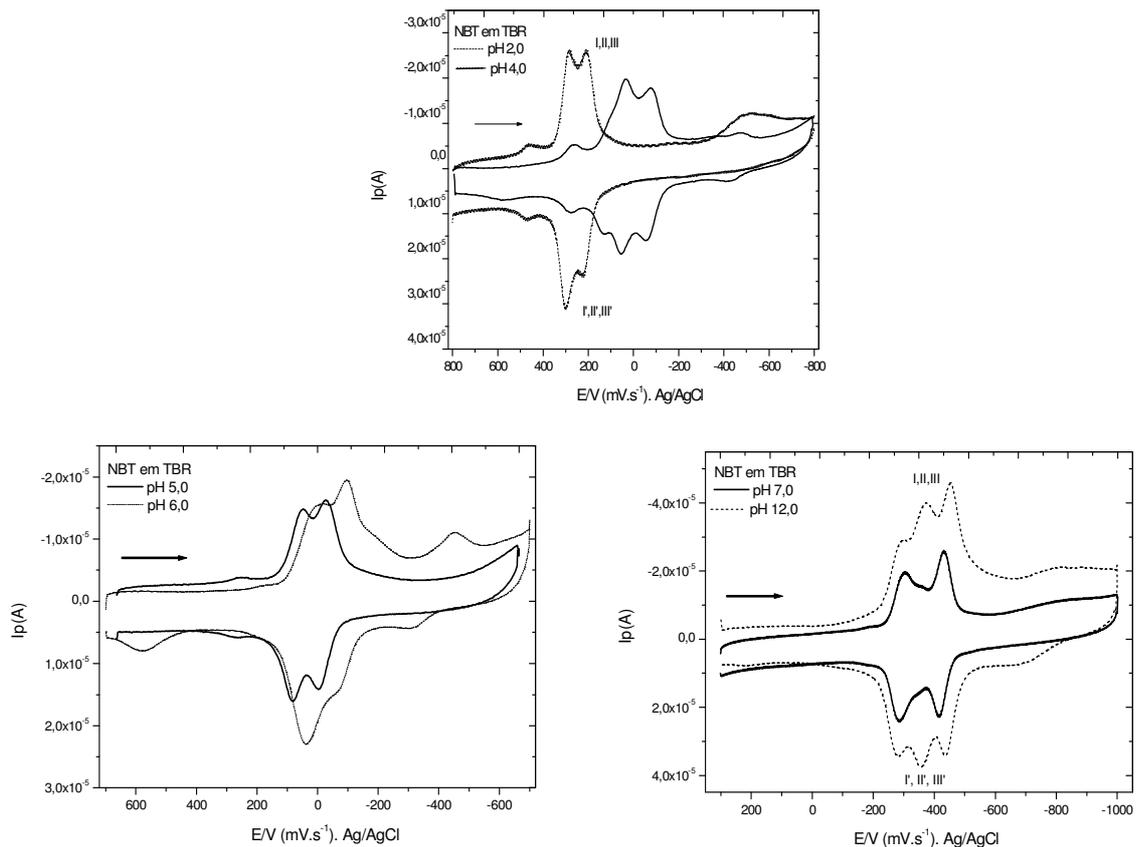


Figura 12: Registros voltamétricos para o eletrodo de grafite pirolítico quimicamente modificado pelo NBT em diversos valores de pH (pH= 2,4,5,6,7 e 12) $v=100$ mV.

5.3 Reação da espécie metálica Cu^{2+} com MTT e NBT na superfície do EQM

A complexação do íon $\text{Cu}(\text{II})$ pelo composto MTT na superfície do eletrodo, foi realizada em circuito aberto, ou seja, o eletrodo previamente modificado por adsorção espontânea do composto MTT foi exposto por alguns segundos em uma solução de $\text{Cu}(\text{II})$, sem nenhuma excitação eletroquímica.

O eletrodo usado para registrar o voltamograma, foi, retirado da célula eletroquímica, lavada e imerso em uma solução de sulfato de cobre (II) $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ por alguns segundos, então é transferido de volta para a célula eletroquímica contendo eletrólito suporte tampão Britton-Robinson no pH desejado registrado o voltamograma.

A reação do Cobre (II) com o MTT na superfície do eletrodo modificado está evidenciado na Figura 13, onde temos o voltamograma característico do MTT em tampão BR (linha cheia) e após imersão deste em solução de cobre (linha preta pontilhada). Conforme visto nessa Figura ocorre o desaparecimento dos picos anódicos e catódicos do MTT com o concomitante aparecimento de dois novos picos um anódico em (+0,380V e -0,167V) e o catódico em (-0,21V e -0,20V).

Neste caso, a grande alteração no voltamograma característico do processo redox atribuído ao MTT, com o surgimento de novos picos, como mencionado acima, pode ser atribuído ao complexo MTT-Cu formado na superfície do eletrodo. Com os estudos de otimização do método observou-se que o complexo tem melhor evidência em $\text{pH} = 5,0$.

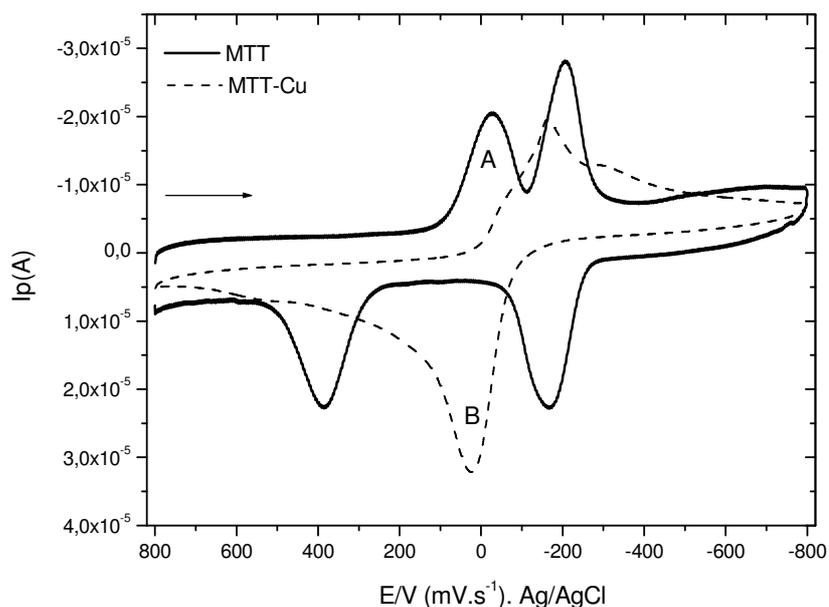


Figura 13: Resposta voltamétrica do EQM pela espécie MTT. (A) somente o EQM em tampão BR pH=5,0. (B) idem após imersão em solução contendo Cu(II). ([MTT= $1,0 \times 10^{-3}$ Mol L $^{-1}$, Cu(II)= $1,0 \times 10^{-2}$ mol.L $^{-1}$; velocidade de varredura= 100 mV.s $^{-1}$].

Dando continuidade aos estudos foram realizadas as análises com o NBT, considerando o mesmo procedimento já descrito anteriormente. A reação do Cobre (II) com o NBT na superfície do eletrodo modificado está evidenciada na Figura 14, onde temos o voltamograma característico do NBT em tampão BR (linha cheia) e após imersão deste em solução de cobre (linha preta pontilhada). Conforme visto na Figura 14 ocorre o desaparecimento dos picos anódicos e catódicos do NBT com o concomitante aparecimento de dois novos picos um anódico em (+0,07V e -0,00 V) e o catódico em (+0,05V e -0,02V).

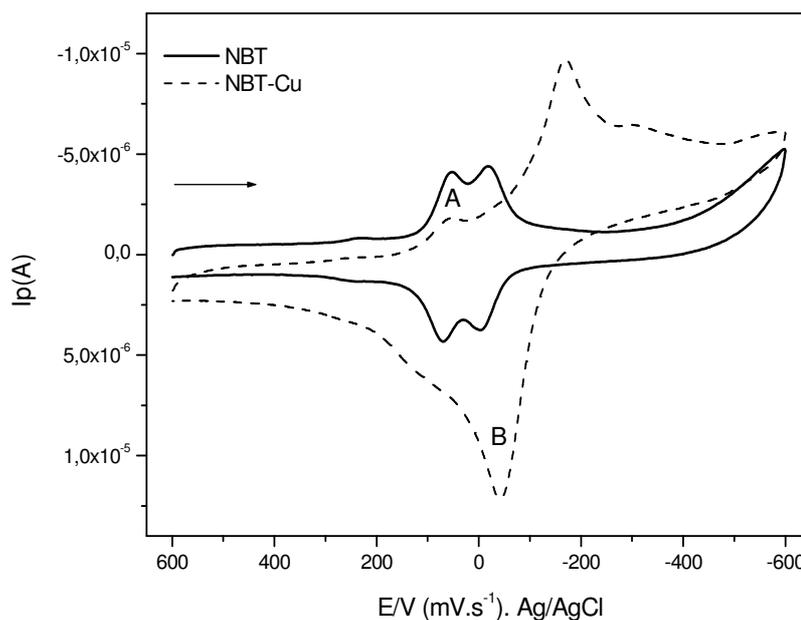


Figura 14: Resposta voltamétrica do EQM pela espécie NBT. (A) somente o EQM em tampão BR pH=5,0. (B) após imersão em solução contendo Cu(II). [NBT= $1,0 \times 10^{-3}$ Mol L⁻¹, Cu(II)= $1,0 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹.; velocidade de varredura= 100 mV.s^{-1}].

Com base nos resultados obtidos para o estudo da evidência de formação do complexo tetrazólio com cobre, prosseguiu-se o estudo para identificar formação de complexos de tetrazólio com íons Cd e Pb. Uma vez que há interesse na determinação destes metais em amostra de combustíveis (SILVA,2004).

5.4 Reação da espécie metálica Cd²⁺ com os tetrazólio MTT e NBT na superfície do EQM

Conforme visto na Figura 15, utilizou-se EQM pela espécie MTT para estudar a reação deste com Cd²⁺ para tanto o eletrodo previamente era imerso em uma solução contendo íon de cádmio. Os voltamogramas obtidos neste estudo, isto é, com EQM após a imersão deste em solução de cádmio. Nesta figura temos o voltamograma (b) obtido com o eletrodo modificado MTT ($1,0 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹), que

corresponde ao voltamograma mais externo da figura com potenciais de catódico I= -0,050 e II= -0,370 V e anódico I'= +0,260 e II'= -0,310V. Os demais voltamogramas correspondem as varreduras do eletrodo modificado recém introduzido em solução de cádmio nas concentrações $1,0 \times 10^{-2}$ a $1,0 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹. A julgar pelos voltamogramas, observa-se que o aumento da concentração do metal causa uma diminuição nos picos correspondentes ao tetrazólio, tanto nos catódicos como nos correspondentes picos anódicos.

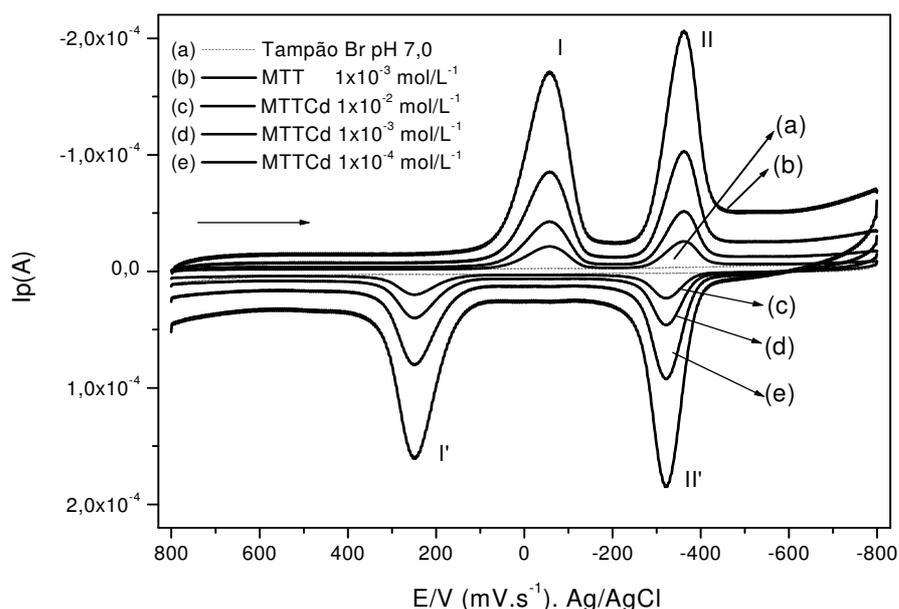


Figura 15: Voltamograma cíclico de MTT (b) $1,0 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ com variação de concentração do CdSO₄ (c) $1,0 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹, (d) $1,0 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ e (e) $1,0 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹ em pH=7,0 o eletrólito suporte usado foi tampão BR, velocidade de varredura de $v= 100$ mV.s⁻¹.

No caso do NBT os voltamogramas obtidos com o eletrodo quimicamente modificado por esta espécie NBT e após a imersão deste em solução contendo íons Cd²⁺. Estão mostradas na Figura 16, temos o voltamograma do eletrodo modificado pelo NBT ($1,0 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹) (linha cheia). Os demais voltamogramas correspondem às varreduras do eletrodo modificado recém introduzido em solução de cádmio nas concentrações de $1,0 \times 10^{-2}$ a $1,0 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹. A julgar pelos voltamogramas, observa-se que o aumento da concentração do metal causa uma diminuição nos

picos correspondentes ao tetrazólio, tanto nos catódicos como nos correspondentes picos anódicos.

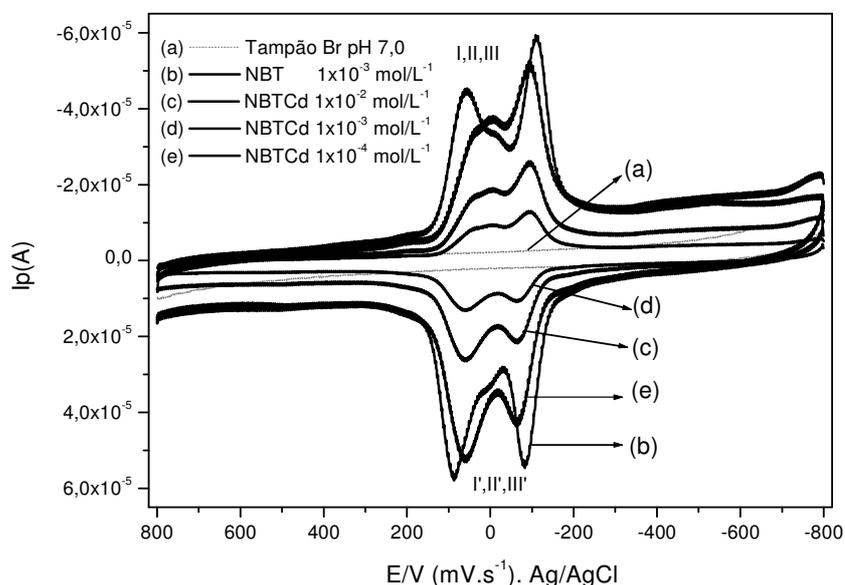


Figura 16: Voltamograma cíclico de NBT (b) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; com variação de concentração do CdSO_4 (c) $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, (d) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e (e) $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ em $\text{pH}=7,0$. O eletrólito suporte usado foi tampão BR, velocidade de varredura de $v=100 \text{ mV.s}^{-1}$.

5.5 Reação da espécie metálica Pb^{2+} com os tetrazólio MTT e NBT na superfície do EQM

Analogamente, utilizou-se o eletrodo quimicamente modificado pela espécie MTT para estudar a reação deste com o Pb^{2+} , para tanto o eletrodo previamente modificado era imerso em solução contendo o íon de interesse. A Figura 17 mostra o voltamograma obtido nesta circunstância, isto é, o EQM após a imersão deste em solução de chumbo. Nesta figura temos o voltamograma do eletrodo modificado pelo MTT ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) (VC mais externo da correspondente figura). Os demais voltamogramas correspondem às varreduras do eletrodo modificado recém introduzido em solução de chumbo nas concentrações de $1,0 \times 10^{-2}$ a $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Com base nos voltamogramas na Figura 17, observa-se que o aumento da concentração do metal causa uma diminuição nos picos correspondentes ao tetrazólio, tanto nos catódicos como nos correspondentes picos anódicos.

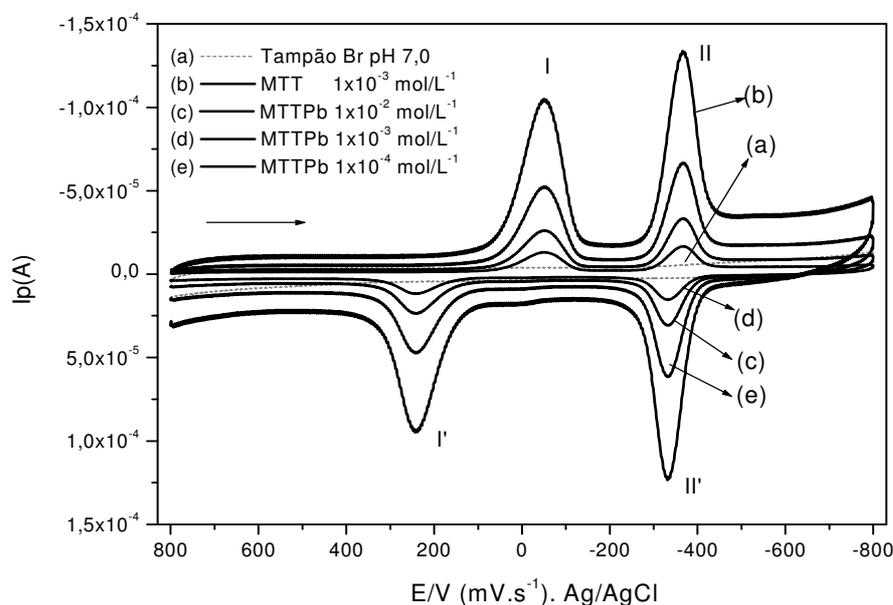


Figura 17: Voltamograma cíclico de MTT (b) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ com variação de concentração do $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (c) $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, (d) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e (e) $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ em $\text{pH}=7,0$ o eletrólito suporte usado foi tampão BR, velocidade de varredura de $v=100 \text{ mV.s}^{-1}$.

Como mostra na Figura 18, utilizou-se o eletrodo quimicamente modificado pela espécie NBT para estudar a reação deste com o Pb^{2+} para tanto o eletrodo previamente modificado era imerso em solução contendo o íon de interesse. A Figura 18 mostra os voltamogramas obtidos nesta circunstância, isto é, o EQM após a imersão deste em solução de Chumbo. Nesta figura temos o voltamograma do eletrodo modificado pelo NBT ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) (linha cheia - b) em tampão BR $\text{pH}=7,0$. Os demais voltamogramas (c – e) correspondem às varreduras do eletrodo modificado recém introduzido em solução de cádmio nas concentrações de $1,0 \times 10^{-2}$ a $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Nas mesmas condições da anterior com apenas mudança de concentração diferenciada. Neste caso, também, observa-se que o aumento da concentração do metal causa uma diminuição nos picos correspondentes ao tetrazólio, tanto nos catódicos como nos correspondentes picos anódicos.

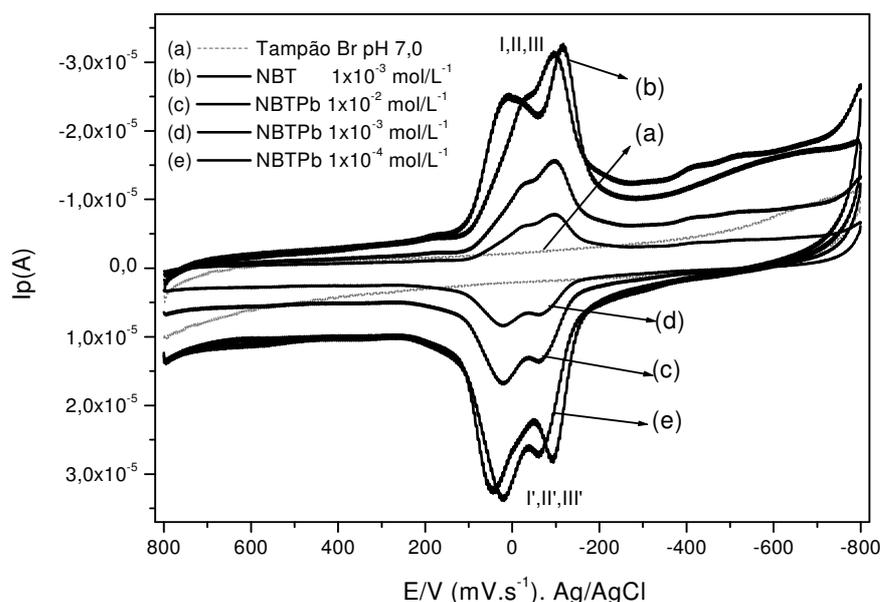


Figura 18: Voltamograma cíclico obtidos com o EQM por NBT (b) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ com variação de concentração do $Pb(NO_3)_2$ (c) $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, (d) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e (e) $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ em $pH=7,0$ o eletrólito suporte usado foi tampão BR, velocidade de varredura de $v= 100 \text{ mV.s}^{-1}$.

6 DETERMINAÇÃO DE COBRE, CHUMBO, E CÁDMIO POR VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO EMPREGANDO O EQM.

Tendo em vista que os eletrodos quimicamente modificados pelas espécies tetrazólios estudadas por voltametria cíclica apresentaram sensibilidade eletroanalítica para os metais cobre, chumbo, e cádmio, buscou-se uma técnica mais sensível para detecção dos íons metálico para o uso destes eletrodos como sensores analíticos na determinação de traço de metais.

6.1 Emprego do EQM modificado por sais de tetrazólio MTT e NBT na determinação de Cobre

As melhores condições para determinação do cobre pela técnica de voltametria de redissolução anódica estão dispostas na tabela do item 4.1.9.

Os voltamograma disposto na figura 19 foram obtidos com eletrodo quimicamente modificado pelo MTT em tampão BR pH 6,0 para concentrações Cu (II) na faixa de $1,0 \times 10^{-9}$ a $1,0 \times 10^{-8}$ mol.L⁻¹. O voltamograma (a) corresponde ao EQM modificado por MTT e os demais as correspondentes varreduras do EQM em solução contendo concentrações diferentes de Cu(II). Analisando o conjunto de voltamograma da Figura 19 verifica-se uma diminuição no pico do tetrazólio, em torno de 300 mV, o qual é dependente da concentração do cobre.

Os dados dos voltamogramas da figura abaixo de corrente e concentração-de cobre foram utilizados para construir a curva analítica visto na Figura 19 (B). A faixa de concentração empregada foi de $2,0 \times 10^{-9}$ a $1,0 \times 10^{-8}$ mol.L⁻¹ a qual possui uma boa linearidade com coeficiente de correlação igual a 0,99021.

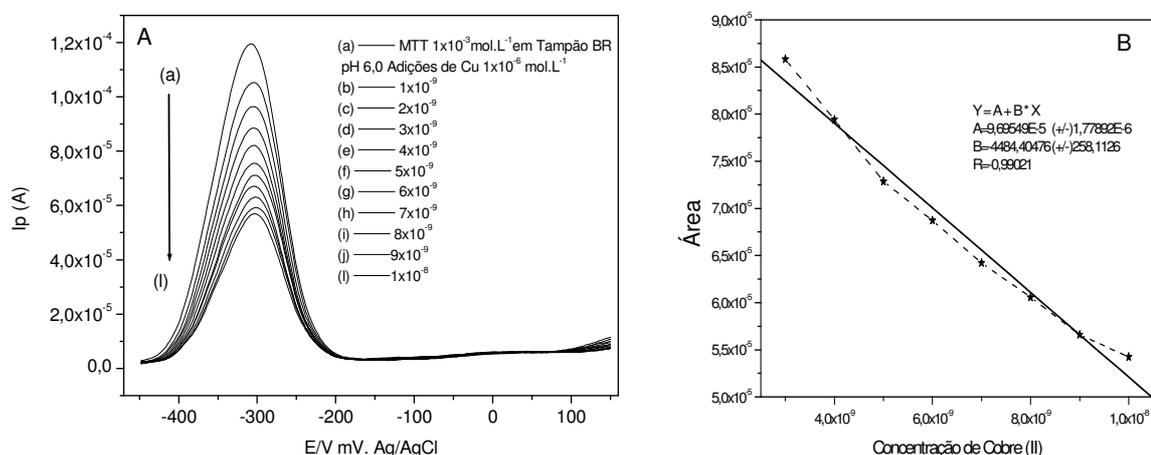


Figura 19: (A) Respostas voltamétricas do EQM pelo MTT em tampão BR pH=6,0 (VRA) (a) [$C_{\text{MTT}}=1 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹]; (b - i) mesma condição de (A) após adições de cobre) $1,0 \times 10^{-9}$, (c) $2,0 \times 10^{-9}$, (d) $3,0 \times 10^{-9}$, (e) $4,0 \times 10^{-9}$, (f) $5,0 \times 10^{-9}$, (g) $6,0 \times 10^{-9}$, (h) $7,0 \times 10^{-9}$, (i) $8,0 \times 10^{-9}$, (j) $9,0 \times 10^{-9}$, (l) $1,0 \times 10^{-8}$ mol/L⁻¹ velocidade de varredura de $v=100$ mV.s⁻¹, Amplitude = 100 mV.s⁻¹. (B) gráfico da área do pico em função da concentração de cobre na célula: $1,0 \times 10^{-9}$ a $1,0 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹.

Conforme visto anteriormente o NBT é fortemente adsorvida na superfície do EGP e exibe uma capacidade de captar íons metálicos da solução para formar complexos na superfície do eletrodo de grafite (CLEMENTE, 2001).

Neste estudo, a complexação do íon Cu(II) com o composto NBT na superfície do eletrodo foi realizado em circuito aberto, ou seja, o eletrodo previamente modificado por adsorção espontânea do composto NBT foi exposto por alguns segundos em solução contendo o íon metálico de interesse. Em seguida foram adicionadas alíquotas de Cu(II) com várias concentrações: $2,5 \times 10^{-8}$, $5,0 \times 10^{-8}$, $7,5 \times 10^{-8}$, $1,0 \times 10^{-7}$, $1,25 \times 10^{-7}$, $1,50 \times 10^{-7}$, $1,75 \times 10^{-7}$, $2,0 \times 10^{-7}$, $2,25 \times 10^{-7}$, $2,5 \times 10^{-7}$ e, para cada adição, foi registrado um voltamograma. Observou-se que após adições de Cu(II) na célula houve o decaimento da corrente em função da concentração do ligante o que está evidenciado nos voltamogramas da Figura 20 (A).

A Figura 20(B) corresponde a curva analítica construída com os dados da figura 20(A). Os melhores resultados foram obtidos utilizando-se a área do correspondente pico versus concentração de cobre. O gráfico de área versus concentração do NBT-Cu mostrou uma boa linearidade ($R=0,99779$) na faixa estudada. A partir da construção de curvas de calibração pode-se verificar um limite de detecção de $2,5 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$.

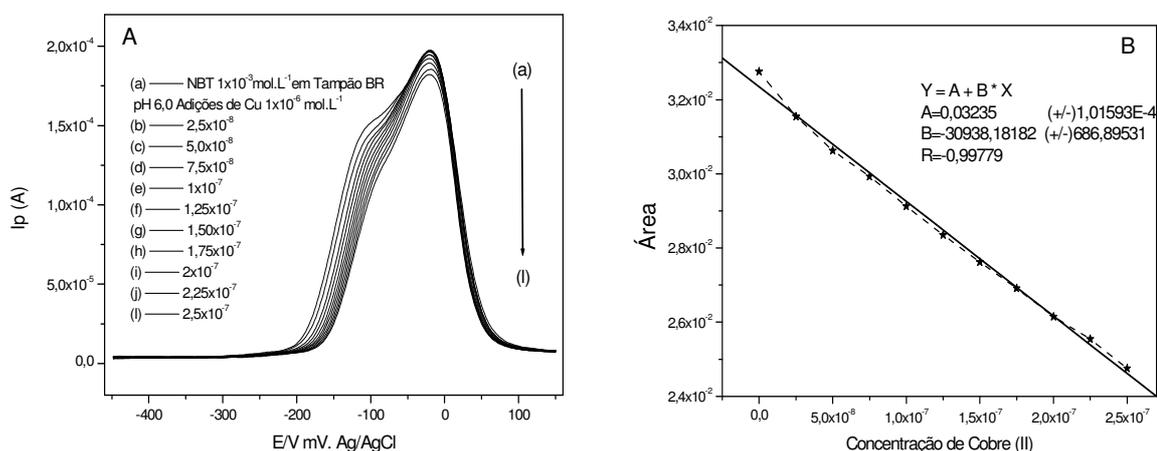


Figura 20: (A) Respostas voltamétricas do EQM pelo NBT em tampão BR pH=6,0 (a) [$C_{\text{NBT}} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$]; (b - i) mesmo de (a) após adição de concentrações de cobre: $2,5 \times 10^{-8}$, (c) $5,0 \times 10^{-8}$, (d) $7,5 \times 10^{-8}$, (e) $1,0 \times 10^{-7}$, (f) $1,25 \times 10^{-7}$, (g) $1,50 \times 10^{-7}$, (h) $1,75 \times 10^{-7}$, (i) $2,0 \times 10^{-7}$, (j) $2,25 \times 10^{-7}$, (l) $2,5 \times 10^{-7} \text{ mol/L}^{-1}$ (velocidade de varredura de $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$, Amplitude = 100 mV.s^{-1}). (B) gráfico da área em função da concentração de cobre em solução).

6.2 Emprego do EQM modificado por sais de tetrazólio MTT e NBT na determinação de Cádmi

De forma semelhante ao item anterior, o EQM pelo MTT foi empregado para determinar cádmio usando a voltametria de redissolução anódica. Como o eletrodo modificado apresentou bons resultados numa ampla faixa de pH, escolheu-se o pH 6,0 por este ser mais compatível com o pH das amostras a serem empregadas. A faixa de potencial neste pH foi de -0,65 a -0.20V para o estudo VRA do ligante e do metal. O voltamograma assim obtido foi registrado Figura 21 (A) e logo após foram registrados os demais voltamogramas para as concentrações de Cádmio: $1,0 \times 10^{-9}$, $2,0 \times 10^{-9}$, $3,0 \times 10^{-9}$, $4,0 \times 10^{-9}$, $5,0 \times 10^{-9}$, $6,0 \times 10^{-9}$, $7,0 \times 10^{-9}$, $8,0 \times 10^{-9}$, $9,0 \times 10^{-9}$, $1,0 \times 10^{-8}$ mol/L⁻¹. De acordo com a Figura 21 (A) houve somente um decaimento da corrente em função da concentração do cádmio.

A Figura 21 (B) apresenta o tratamento matemático das adições de cádmio registradas. O resultado plotado foi obtido integrando a área do voltamograma, ou seja, integrando corrente versus potencial em função da variação da concentração de cádmio. O gráfico de área versus concentração do MTT-Cd mostrou uma boa linearidade na faixa estudada ($R=0,99904$). A partir da construção de curvas de calibração pode-se verificar um limite de detecção de $2,0 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹.

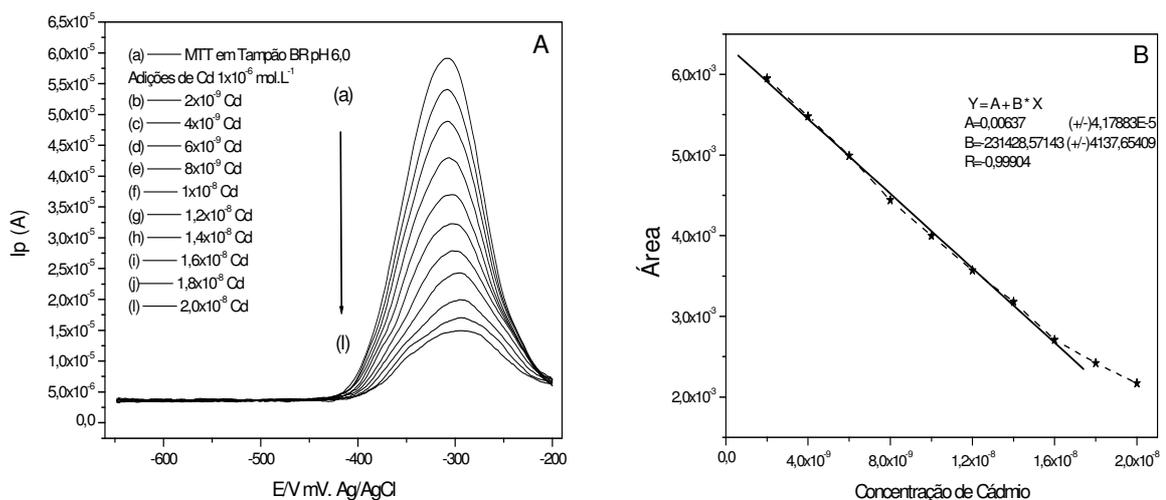


Figura 21: (A) Respostas voltamétricas do EQM pelo MTT em tampão BR pH=6,0 (a) [$C_{\text{MTT}}=1 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹]; (b-l) mesmo de (a) após adições de diferentes concentrações de cobre: $1,0 \times 10^{-9}$, (c) $2,0 \times 10^{-9}$, (d) $3,0 \times 10^{-9}$, (e) $4,0 \times 10^{-9}$, (f) $5,0 \times 10^{-9}$,

(g) $6,0 \times 10^{-9}$, (h) $7,0 \times 10^{-9}$, (i) $8,0 \times 10^{-9}$, (j) $9,0 \times 10^{-9}$, (l) $1,0 \times 10^{-8}$ mol/L⁻¹ (velocidade de varredura de $v = 100$ mV.s⁻¹, Amplitude = 100 mV.s⁻¹). (B) gráfico da área em função da concentração de Cádmiu em solução.

Na Figura 22 (A) estão dispostos os voltamogramas obtidos com o EQM pelo NBT para as seguintes concentrações de cádmio: $2,5 \times 10^{-8}$, $5,0 \times 10^{-8}$, $7,5 \times 10^{-8}$, $1,0 \times 10^{-7}$, $1,25 \times 10^{-7}$, $1,50 \times 10^{-7}$, $1,75 \times 10^{-7}$, $2,0 \times 10^{-7}$, $2,25 \times 10^{-7}$, $2,5 \times 10^{-7}$. Neste caso foi evidenciado uma pequena variação da corrente de pico em função da concentração de cádmio.

A Figura 22(B) apresenta o tratamento matemático das adições de cádmio registradas. A curva analítica foi obtida integrando a área do voltamograma, ou seja, integrando corrente versus potencial, e este resultado (a área) foi plotada em função da variação da concentração de cádmio. O gráfico de área versus concentração do NBT-Cd mostrou uma boa linearidade ($R = 0,99877$) na faixa estudada. A partir da construção de curvas de calibração pode-se verificar um limite de detecção de $2,5 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹.

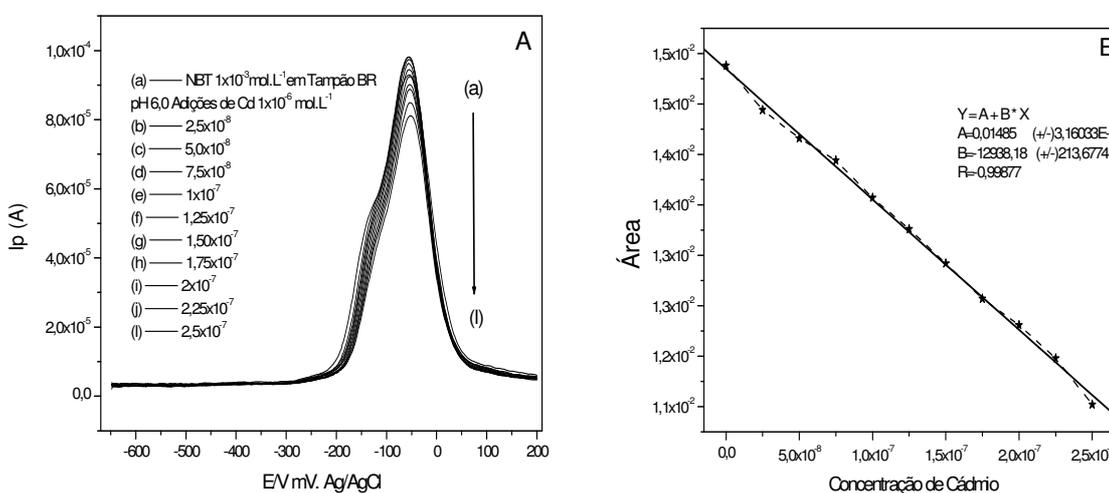


Figura 22: (A) Respostas voltamétricas do EQM pelo NBT em tampão BR pH=6,0. (a) [$C_{NBT} = 1 \times 10^{-3}$ mol. L⁻¹]; (b-l) mesmo de (a) após adições de cádmio à célula em diferentes concentrações: (b) $2,5 \times 10^{-8}$, (c) $5,0 \times 10^{-8}$, (d) $7,5 \times 10^{-8}$, (e) $1,0 \times 10^{-7}$, (f) $1,25 \times 10^{-7}$, (g) $1,50 \times 10^{-7}$, (h) $1,75 \times 10^{-7}$, (i) $2,0 \times 10^{-7}$, (j) $2,25 \times 10^{-7}$, (l) $2,5 \times 10^{-7}$ mol/L⁻¹ (velocidade de varredura de $v = 100$ mV.s⁻¹, Amplitude = 100 mV.s⁻¹). (B) gráfico da área em função da concentração de cádmio em solução.

6.3 Emprego do EQM por sais de tetrazólio MTT e NBT na determinação Chumbo

Com base nos resultados discutidos anteriormente, empregou-se também o eletrodo quimicamente modificado com o MTT na determinação e chumbo por voltametria de redissolução anódica, seguindo os mesmos procedimentos já descritos-

Na Figura 23 (A) estão dispostos os voltamogramas obtidos para as seguintes concentrações de chumbo: $1,0 \times 10^{-9}$, $2,0 \times 10^{-9}$, $3,0 \times 10^{-9}$, $4,0 \times 10^{-9}$, $5,0 \times 10^{-9}$, $6,0 \times 10^{-9}$, $7,0 \times 10^{-9}$, $8,0 \times 10^{-9}$, $9,0 \times 10^{-9}$, $1,0 \times 10^{-8}$ mol/L⁻¹. Conforme visto na Figura 23, ocorre o decaimento da corrente em função da concentração do metal adicionado no tampão BR.

A Figura 23 (B), que apresenta o gráfico área sob a curva voltamétrica versus concentração de chumbo, mostra uma boa linearidade na faixa estudada ($R=0,99101$). O limite de detecção usando dos dados da curva foi de $2,5 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹.

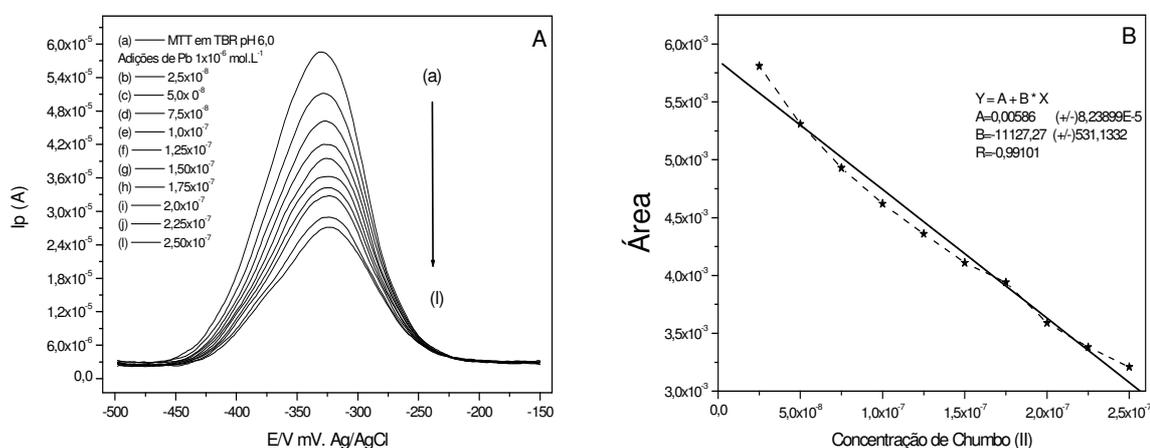


Figura 23: (A) Respostas voltamétricas do EQM pelo MTT em tampão BR pH=6,0. (a) [$C_{MTT}=1 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹]; (b-l) mesmo de (a) após diferentes adições de Chumbo á célula: (b) $1,0 \times 10^{-9}$, (c) $2,0 \times 10^{-9}$, (d) $3,0 \times 10^{-9}$, (e) $4,0 \times 10^{-9}$, (f) $5,0 \times 10^{-9}$, (g) $6,0 \times 10^{-9}$, (h) $7,0 \times 10^{-9}$, (i) $8,0 \times 10^{-9}$, (j) $9,0 \times 10^{-9}$, (l) $1,0 \times 10^{-8}$ mol/L⁻¹ (velocidade de varredura de $v= 100$ mV.s⁻¹, Amplitude = 100 mV.s⁻¹). (B) gráfico da área em função da concentração de Chumbo em solução.

Analogamente, também utilizou-se o EQM pelo NBT para a determinação de chumbo, para tanto o eletrodo previamente modificado pela espécie tetrazólio (NBT) foi imerso em solução contendo íons chumbo, registrando-se os voltamogramas a seguir.

Na Figura 24 estão representados os voltamogramas obtidos com o eletrodo quimicamente modificado pelo NBT. (a) somente o EQM; em (b- l) o mesmo de (a) após diferentes adições de chumbo à célula: $2,5 \times 10^{-8}$, $5,0 \times 10^{-8}$, $7,5 \times 10^{-8}$, $1,0 \times 10^{-7}$, $1,25 \times 10^{-7}$, $1,50 \times 10^{-7}$, $1,75 \times 10^{-7}$, $2,0 \times 10^{-7}$, $2,25 \times 10^{-7}$, $2,5 \times 10^{-7}$.

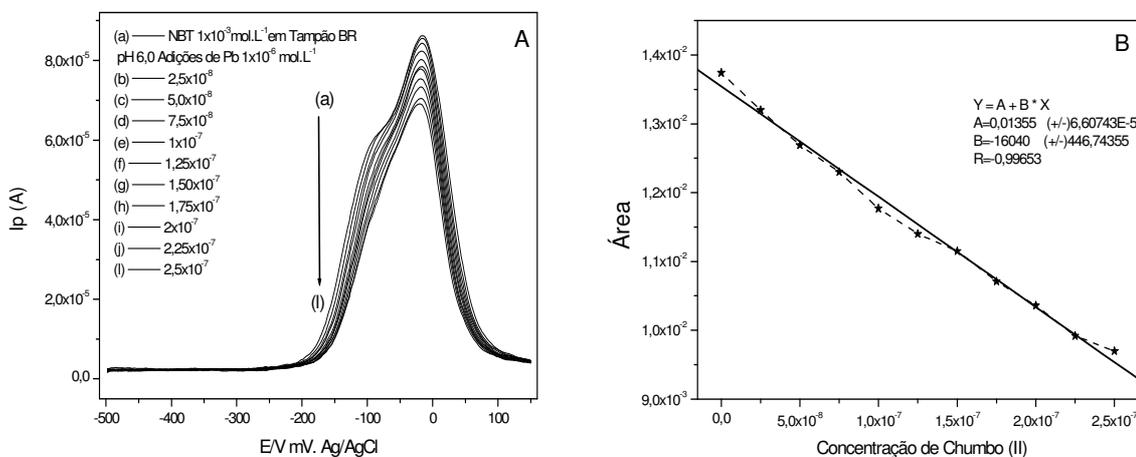


Figura 24: (A) Respostas voltamétricas do EQM pelo NBT em tampão BR pH=6,0. (a) $[C_{\text{NBT}} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}]$; (b-l) mesmo de (a) após adições de diferentes concentrações de chumbo á célula: (b) $2,5 \times 10^{-8}$, (c) $5,0 \times 10^{-8}$, (d) $7,5 \times 10^{-8}$, (e) $1,0 \times 10^{-7}$, (f) $1,25 \times 10^{-7}$, (g) $1,50 \times 10^{-7}$, (h) $1,75 \times 10^{-7}$, (i) $2,0 \times 10^{-7}$, (j) $2,25 \times 10^{-7}$, (l) $2,5 \times 10^{-7} \text{ mol/L}^{-1}$ velocidade de varredura de $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$, Amplitude = 100 mV.s^{-1} . (B) gráfico da área em função da concentração de chumbo em solução.

A partir dos dados dos voltamogramas obtidos desse comportamento de NBT-Pb foi construído uma gráfico da área versus concentração, conforme Figura 24(B). Esta Figura foi obtida integrando a área do voltamograma, ou seja, integrando corrente versus potencial, e este resultado (a área) foi plotado em função da variação da concentração de cádmio. O gráfico de área versus concentração do NBT-Pb mostrou uma boa linearidade ($R = 0,99653$).na faixa estudada. A partir da construção da curva de calibração pode-se verificar um limite de detecção de $2,5 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$.

7 APLICAÇÃO DOS ELETRODO EM AMOSTRA DE COMBUSTIVEL

Após o estudo da viabilidade da utilização do Eletrodo Quimicamente Modificado por Espécies Tetrazólio para a determinação de íons metálicos em meio aquoso, foram feitos testes voltamétricos com vistas a utilização destes EQM's em amostras de combustíveis (álcool, biodiesel e gasolina).

Tendo em vista a complexidade destas matrizes combustíveis, optou-se por um pré tratamento, o qual consistiu na digestão ácida da matriz conforme descrito na parte experimental.

7.1 Aplicação do EQM (MTT-Cu) em amostra do Branco

Conforme discutido anteriormente, antes das análises as amostras foram digeridas em meio ácido e após as digestões, a estas, eram adicionados determinado volume de solução de hidróxido de sódio em quantidade suficiente para atingir o pH seis (6,0). Como branco foi feita digestão de todos os componentes utilizados exceto a amostra de combustível. Em uma análise típica era empregada uma alíquota de 2 mL da solução digerida a qual era colocada em uma célula eletroquímica contendo 8 mL de tampão BR, totalizando 10 mL de volume final. Para verificamos se o eletrodo estava completamente limpo e modificado, o eletrodo de grafite pirolítico era imerso em tampão BR pH=6,0 contendo o sal tetrazólio, registrando-se o voltamograma.

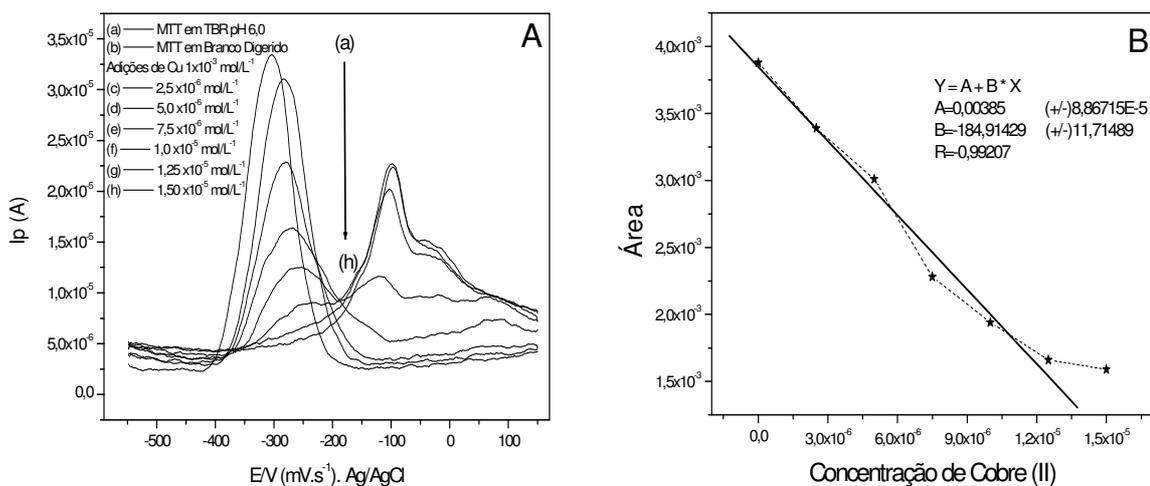


Figura 25: (A) Resposta voltamograma do EQM por MTT [$C_{\text{MTT}} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$] para quantificação do cobre (a) branco ; (b-h) após adição de cobre nas concentrações; ($2,5 \times 10^{-6}$ a $1,50 \times 10^{-5} \text{ mol/L}^{-1}$) $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$, Amplitude = 100 mV.s^{-1} . (B) gráfico da área em função da concentração de cobre em solução.

Na Figura 25 estão dispostos os voltamogramas obtidos com o eletrodo quimicamente modificado com o MTT no branco digerido com as respectivas adições de cobre. Na Figura 25 (A) o segundo voltamograma corresponde ao registro da varredura do EGP na célula contendo 10 mL do branco digerido. Os demais voltamogramas foram obtidos com as respectivas adições de cobre ($2,5 \times 10^{-6}$, $5,0 \times 10^{-6}$, $7,5 \times 10^{-6}$, $1,0 \times 10^{-5}$, $1,25 \times 10^{-5}$, $1,50 \times 10^{-5} \text{ mol/L}^{-1}$).

A Figura 25 (B) apresenta o tratamento matemático das adições de cobre registradas. Este foi obtido integrando a área do correspondente voltamograma, ou seja, integrando corrente versus potencial, e este resultado (a área) foi plotado em função da variação da concentração de cobre. O gráfico de área versus concentração do MTT-Cu mostrou uma boa linearidade ($R = 0,99207$) na faixa estudada. A partir da construção de curvas de calibração pode-se verificar um limite de detecção de $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Com teor de cobre de $8,2576 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ na amostra analisada.

7.2 Aplicação do EQM (MTT-Cu) em amostra de Álcool

Para a amostra de álcool digerida seguiu-se o mesmo procedimento descrito anteriormente. Na Figura 26 estão dispostos os voltamogramas obtidos com o eletrodo quimicamente modificado com o MTT em álcool digerido com as respectivas adições de cobre.

Na Figura 26 (A) o segundo voltamograma corresponde ao registro da varredura do EGP na célula contendo 10 mL de álcool digerido. Os demais voltamogramas foram obtidos com as respectivas adições de cobre ($2,5 \times 10^{-6}$, $5,0 \times 10^{-6}$, $7,5 \times 10^{-6}$, $1,0 \times 10^{-5}$, $1,25 \times 10^{-5}$, $1,50 \times 10^{-5}$ mol/L⁻¹).

No gráfico, observa-se um decaimento do pico em função da corrente. versus concentração de cobre conforme a Figura 26 (A)

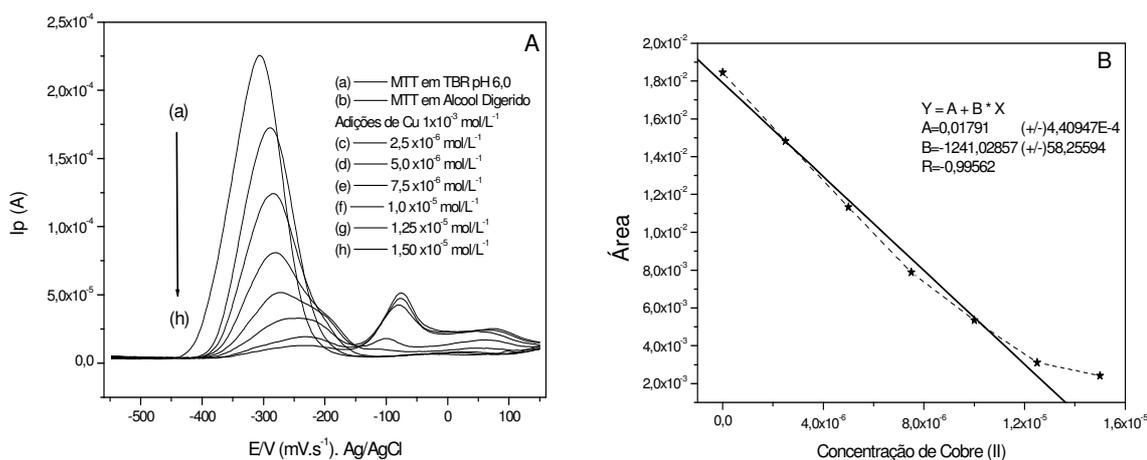


Figura 26: (A) Resposta voltamétrica do EQM pelo MTT em amostra de álcool digerido pH =6,0. (a) [$C_{\text{MTT}} = 1 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹]; adição de Cobre á célula: (c) $2,5 \times 10^{-6}$, (d) $5,0 \times 10^{-6}$, (e) $7,5 \times 10^{-6}$, (f) $1,0 \times 10^{-5}$, (g) $1,25 \times 10^{-5}$, (h) $1,50 \times 10^{-5}$ mol/L⁻¹ velocidade de varredura de $v = 100$ mV.s⁻¹, Amplitude = 100 mV.s⁻¹. (B) gráfico da área em função da concentração de cobre em solução.

A Figura 26 (B) apresenta o tratamento matemático das adições de cobre na amostra digerida. Este foi obtido integrando a área do correspondente voltamograma, ou seja, integrando corrente versus potencial, e este resultado (a área) foi plotada em função da variação da concentração de cobre. O gráfico de área

versus concentração do MTT-Cu mostrou uma boa linearidade ($R=0,99562$) na faixa estudada. A partir da construção de curvas de calibração pode-se verificar um limite de detecção de $2,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Com teor de cobre de $2,45 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ na amostra analisada.

7.3 Aplicação do EQM (MTT-Cu) em amostra de Biodiesel

De forma semelhante, a mostra de biodiesel foi submetida a uma digestão ácida e em seguida aplicou-se o mesmo procedimento para a quantificação de cobre.

Na Figura 28 (A), o voltamograma (a) corresponde ao registro da varredura do EGP na célula contendo 10 mL de biodiesel digerido. Os demais voltamogramas foram obtidos com as respectivas adições de cobre ($2,5 \times 10^{-6}$, $5,0 \times 10^{-6}$, $7,5 \times 10^{-6}$, $1,0 \times 10^{-5}$, $1,25 \times 10^{-5}$, $1,50 \times 10^{-5} \text{ mol/L}^{-1}$).

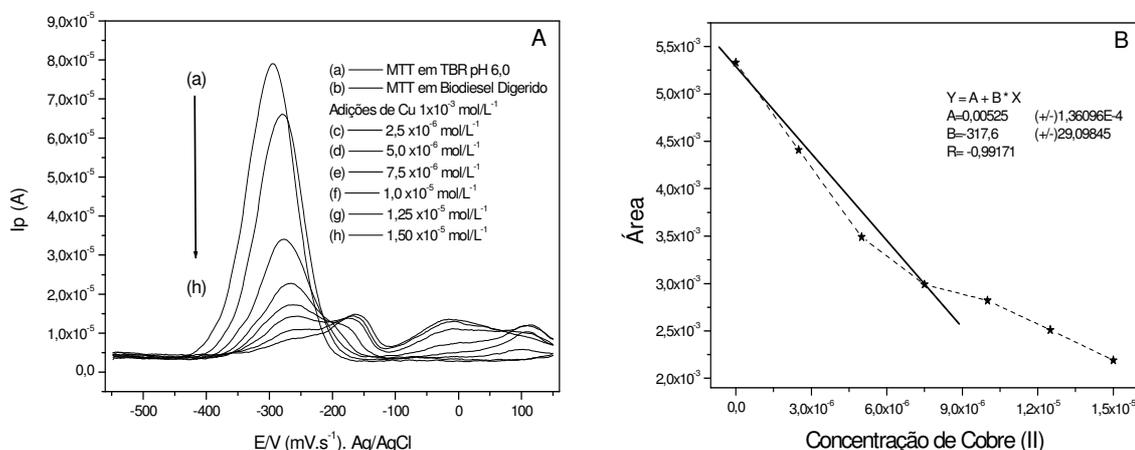


Figura 27: (A) Resposta voltamétrica do EQM em Biodiesel digerido pH=6,0 (a) corresponde ao branco, somente o EQM [$C_{\text{MTT}} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$]; (b) EQM em amostra de biodiesel; (c-h) mesmo de (b) após adição de Cobre á célula: (c) $2,5 \times 10^{-6}$, (d) $5,0 \times 10^{-6}$, (e) $7,5 \times 10^{-6}$, (e) $1,0 \times 10^{-5}$, (g) $1,25 \times 10^{-5}$, (h) $1,50 \times 10^{-5} \text{ mol/L}^{-1}$ velocidade de varredura de $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$, Amplitude = 100 mV.s^{-1} . (B) gráfico da área em função da concentração de cobre em solução.

A Figura 27 (B) apresenta o tratamento matemático das adições de cobre registradas. Este foi obtido integrando a área do correspondente voltamograma, ou seja, integrando corrente versus potencial, e este resultado (a área) foi plotado em função da variação da concentração de cobre. O gráfico de área versus concentração do MTT-Cu mostrou uma boa linearidade ($R=0,99171$) na faixa estudada. A partir da construção de curvas de calibração pode-se verificar um limite de detecção de $2,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Com teor de cobre de $1,38 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ na amostra analisada.

7.4 Aplicação do EQM (MTT-Cu) em amostra de Gasolina

Para as amostra de gasolina digerida utilizou-se o procedimento anterior já citado, nas mesmas condições de $\text{pH}=6,0$ com EGP modificado pela espécie de tetrazólio de MTT $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Em seguida adiciona-se alíquotas de cobre em uma célula contendo 10 mL do eletrólito suporte. Adição de $2,5 \times 10^{-6}$, $5,0 \times 10^{-6}$, $7,5 \times 10^{-6}$, $1,0 \times 10^{-5}$, $1,25 \times 10^{-5}$, $1,50 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Os voltamogramas obtidos estão mostrados na figura abaixo. Nestes observa-se que o pico correspondente ao tetrazólio diminui à medida que aumenta a concentração de cobre.

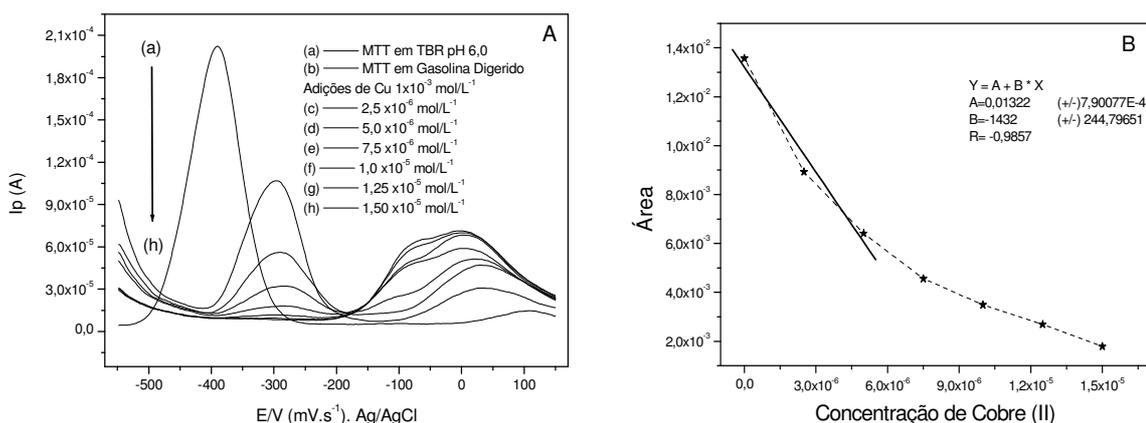


Figura 28: (A) Respostas voltamétricas do EQM em Gasolina digerido $\text{pH}=6,0$. (a) $[C_{\text{MTT}} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}]$; (b) mesmo de (a) em amostra de gasolina; (c-h) idem (b) após adições de diferentes concentrações de cobre: (c) $2,5 \times 10^{-6}$, (d) $5,0 \times 10^{-6}$, $7,5 \times 10^{-6}$, (e) 1×10^{-5} , (f) $1,0 \times 10^{-5}$, (g) $1,25 \times 10^{-5}$, (h) $1,50 \times 10^{-5} \text{ mol/L}^{-1}$ (velocidade de

varredura de $v=100 \text{ mV.s}^{-1}$, Amplitude = 100 mV.s^{-1} . (B) gráfico da área em função da concentração de cobre em solução).

A Figura 28 (B) apresenta o tratamento matemático das adições de cobre registradas. Este foi obtido integrando a área do correspondente voltamograma, ou seja, integrando corrente versus potencial, e este resultado (a área) foi plotado em função da variação da concentração de cobre. O gráfico de área versus concentração do MTT-Cu mostrou uma boa linearidade ($R=0,9857$) na faixa estudada. A partir da construção de curvas de calibração pode-se verificar um limite de detecção de $2,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Com teor de cobre de $2,62 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ na amostra analisada.

8 DETERMINAÇÃO DE COBRE EM ÁLCOOL, BIODIESEL E GASOLINA POR ESPECTROMETRIA DE MASSA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO ICP-OES.

No sentido de validar uma possível metodologia analítica para a determinação de íons metálicos em amostra de combustíveis (álcool, gasolina e biodiesel) buscou-se analisar estes metais por outra técnica analítica; já que não foi possível a utilização de amostras certificadas destas matrizes.

8.1 Aplicação analítica nas amostras de combustíveis

As determinações de cobre nas amostras de combustíveis foram feitas em triplicata, os resultados obtidos foram tratados em programa de gráfico (Origin) para construção do respectivo gráfico, obtendo-se a média e o erro relativo das amostras encontradas. A Figura 29 representa os teores de álcool, biodiesel e gasolina encontrados.

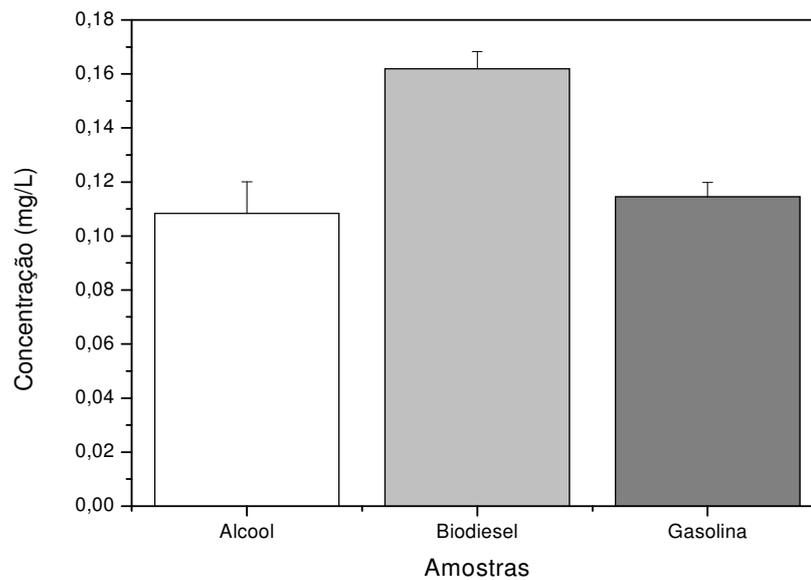


Figura 29: Determinação de cobre em amostras de combustíveis (álcool, biodiesel e gasolina) por espectrometria (ICP-OES.)

Os resultados demonstram que as amostra de álcool apresentaram concentrações baixas próximas de 0,11 mg/L de cobre e na gasolina teve-se o valor próximo de 0,12 mg/L, enquanto no biodiesel já apresenta o valor de 0,17 mg/L.

8.2 Comparação dos métodos eletroquímico e espectrométrico.

A tabela 5 mostra as médias (\bar{X}_1 e \bar{X}_2) do teor de cobre determinados pelas duas técnicas e seus respectivos desvios padrões, além da comparação entre o t_{tab} e o t_{cal} .

Tabela 3: Comparação estatística entre as técnicas VRA e ICP-OES para determinação de Cu(II).

<i>Amostras</i>	<i>VRA</i>		<i>ICP-OES</i>		t_{cal}	t_{tab}
	\bar{X}_1 (mg/L)	s_1	\bar{X}_2 (mg/L)	s_2		
Álcool	0,1039	0,0004	0,1084	0,0135	0,580	2,776
Biodiesel	0,1340	0,0052	0,1072	0,0083	0,345	2,776
Gasolina	0,1546	0,0063	0,1146	0,0065	0,447	2,776

Tendo em vista um tratamento estatístico para estabelecermos se existe diferença significativa entre a metodologia empregada VRA e a metodologia usando ICP-OES, aplicamos o teste t que está resumido na Tabela 5. Para as 3 amostras utilizadas, os valores de $t_{CALCULADO}$ foram menores do que o valores de $t_{TABELADO}$. Isto indica que não existe diferença significativa entre as duas metodologias.

9 CONCLUSÃO

- ❖ Os estudos voltamétricos mostraram que os compostos Nitro Blue Tetrazolium (NBT), e Brometo de 3-(4,5- dimetitiazol-2il)-2,5-difenil-2H Tetrazólio (MTT)Br adsorvem forte e irreversivelmente na superfície do eletrodo de grafite pirolítico basal;
- ❖ Os processos eletroquímicos das duas espécies derivadas do formazan apresentam dependência com respeito a concentração hidrogeniônica do meio;
- ❖ Observou-se que os tetrazólios Nitro Blue Tetraolium (NBT), e Brometo de 3-(4,5- dimetitiazol-2il)-2,5-difenil-2H Tetrazólio- (MTT)Br, apresentam um caráter de reversibilidade quando em pH fortemente alcalino;
- ❖ No uso de variação de concentrações 10^{-2} , 10^{-3} 10^{-4} mol.L⁻¹ de cádmio (Cd), e chumbo (Pb) nos estudos de voltametria cíclica dos sais de tetrazólio observou-se o decaimento/ consumo da corrente do tetrazólio em função do metal, devido a formação de complexo
- ❖ O eletrodo quimicamente modificado pode ser usado para captar íons de cobre por adsorção, formando possivelmente os respectivos complexo: MTT-Cu(II) e NBT-Cu(II), na superfície do EGP;
- ❖ Para os íons cobre, Chumbo e Cádmio, os estudos por redissolução anódica também mostram que estes podem ser determinados em meio aquoso, na faixa de concentração que vai de 1×10^{-9} a 1×10^{-8} mol.L⁻¹;
- ❖ O Eletrodo apresenta uma boa resposta analítica para a determinação de cobre com MTT na faixa de 10^{-4} a 10^{-9} mol.L⁻¹ , para um período de pré-concentração de 30 segundo;
- ❖ Os resultados obtidos vêm confirmar a validade do método proposto dentro das limitações experimentais e mostrar a importância da implementação dos

métodos estatísticos como ferramenta complementar da atividade de pesquisa analítica;

SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista os resultados obtidos no presente estudo, os seguintes trabalhos são sugeridos para serem realizados no futuro:

1. Estudos espectroscópicos, visando melhor definição do mecanismo da reação de redução do composto MTT e NBT.
2. Estudar por Espectrofotometria UV-Vis o complexo de MTT-Pb(II) , MTT-Cd e MTT-Cu(II)
3. Estudar por Espectrofotometria UV-Vis o complexo de NBT-Pb(II) , NBT -Cd e NBT -Cu(II)
4. Prosseguir o estudo Voltamétrico, visando aplicação do EQM (MTT e NBT) na detecção de outros íons metálicos.
5. Desenvolver metodologia para a aplicação do EQM (MTT e NBT) na determinação de metais em amostras de combustíveis.
6. Avaliar a aplicação do EQM (MTT e NBT) em amostras de interesses ambiental.

REFERENCIAS

ALEIXO, L.M 2008 **Voltametria: Conceitos e Técnicas** Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química..Disponível em www.chemkeys.com. Acessado em 05 de Junho de 2009.

ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. New York: John Wiley, 1990. 339p.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Portaria Nº 255, de 15 de Setembro de 2003. Especificação preliminar do Biodiesel B100.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Resolução 07/2008 (Art. 2º). Especificação do Biodiesel. 19.3.2008 - DOU 20.3.2008.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Resolução Nº 42/2009 (Art. 2º). Especificação do Biodiesel. 16.12.2009.

BAMBERGER, E and Wheelwright, E. (1969). 25 3201.

BENTO, F R. **Utilização de Técnicas Eletroquímicas para a determinação de Cu,Cr e As em Madeira de Eucalipto Preservada com Produto Hidrossolúveis**. Dissertação de Mestrado - UFPR, Curitiba – Paraná, 135p, 2004.

CHAVES, E. S. **Determinação de elementos traço em diesel e biodiesel por espectrometria de emissão atômica em chama e por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com introdução da amostra por vaporização eletrotérmica**. . Programa de Pós-graduação em Química Analítica, UFSC, 2008. Dissertação de Mestrado, 82p.

CLEMENTE, J. C. **Estudo da Adsorção do Nitro Blue Tetrazolium [NBT] Na superfície do eletrodo de grafite pirolítico para fins analíticos**. Dissertação de Mestrado – UFMA, São Luis - MA, 76p, 2001.

CLEMENTE, J. C., **Estudo Eletroquímico e Potencialidade Analíticas do Cloreto de 2,3,5-trifenil-2H-Tetrazólio (TTC)**. Monografia de Conclusão de Curso de Química Industrial. UFMA, 1998,89p.

FREIRE, A S. **Oxidação Eletrocatalítica de Etanol sobre Eletrodo de Carbono Grafite Prolítico Modificado com Níquel (II)-1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol em meio Alcalino**. Monografia apresentada ao curso de Química Industrial da UFMA, 2008. São Luis – MA.

FURTADO, J G C. **Estudo de Impactos Ambientais Causadas por Metais Pesados em Água do Mar na Baía de São Marcos Correlações e Níveis Background**. Dissertação de Mestrado – UFPB, João Pessoa- Paraíba, 59p, 2007.

GIACOMELLI, M.B.O; M. C. Lima, L. F. Dias, B. Welz, A. J. Curtius, ***Fractionation of Cd and Pb in BCR No. 601 sediment reference material following the BCR protocol for sediment extraction and determination by electrothermal atomic absorption spectrometry using permanent modifiers***, J. Anal. At. Spectrom., 2002, 17, 1339-1343.

HARRIS, D. **Análise Química Quantitativa**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001.

JÀMBOR, B., **“Tetrazolium Salze in der Biologie”** G. Fischer. (1960).

JÀMBOR, **Problems Involved in the polarografia of triphenil Tetrazolium Chloride**. J. Chem. Soc., 1604-1609, (1957).

L. Yu, S. R. Koirtyohann, M. L. Ruppel, A. K. Skipor, ***Simultaneous determination of aluminium, titanium and vanadium in serum by electrothermal vaporization-inductively plasma mass spectroscopy***. J. Anal. Atom. Spectrom., 1997, 12, 69-74.

LACAN, M. Tabakovic, I.Z. , **Eltrochemical Systeses of Heterocyclic compounds – I: Intramolecular Eletrochemical Cyclizaion of Formazans to tetrazolium salts**. Tetrahechon, [Belgrade],30, 2911-2917, (1974).

LARINI, L. **Toxicologia**. São Paulo: Manole, 1987. 315p.

LEPERA, J.S. **Determinação de Chumbo, Cobre, Zinco e Ferro no cabelo por espectrofotometria de absorção atômica**. Araraquara, 1989. 105p. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas/ Análises Toxicológicas) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade Estadual Paulista.

LOPES, Ilmar Alves. **A voltametria Cíclica e sua aplicação na Química Analítica**. Monografia apresentada ao curso de Química Industrial da UFMA, 1995, São Luis – MA.

MARQUES, E P. **Estudo Eletroquímico e Potencialidades Analíticas de Sais Derivados do Tetrazólio: Brometo de 3-(4,5- dimetilthiazol-2il)-2,5-difenil-2H-Tetrazólio (MTTBr) e o Cloreto de 2,3,5- Trifenil-2H-Tetrazólio (TTCCl)**. Tese apresentada para professor titular da UFMA. São Luis – Ma, 1988, p59.

MARQUES, E P; Zhang, J.; H., Tse; Metcalf, R; Pietro, W.J. **Surface Electrochemistry of-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyl-2H-tetrazolium bromide [MTT]Br adsorbed on a graphite electrode**. J. of Electroanal. Chem., 395, 133-138, 1995.

MATTOS, I. L.; Gorton, L.; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 200.

MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. **Análise Química Quantitativa**. VOGEL. 6ª ed. LTC, Londres, 2000.

MOORE, J.W., RAMAMOORTHY, S. **Heavy metals in natural waters**. New York: Springer-Verlag, 1984. 328p.

NRIAGU, J.O. A silent epidemic of environmental metal poisoning? **Environ. Pollution**, v.50, p.139-61, 1988.

PACHECO. Wagner Felipe. **Desenvolvimento e comparação de métodos voltamétricos para a determinação de ciclofenil e primaquina em medicamentos e em urina**. Dissertação de Mestrado PUC –RJ- Rio de Janeiro, 106p, 2004.

PEREIRA, A C.. Quím. Nova vol.25,.nº.6 São Paulo Nov./ dec. **2002**.

PEREIRA, E.V.S. **Procedimento Voltamétrico Para Determinação Simultânea De Metais Em Biodiesel, Por Voltametria de Redissolução Anódica Usando Eletrodo De Filme De Mercúrio Em Meio Alcoólico Falar completar**. Dissertação de Mestrado –UFMA, São Luis-Maranhão, 72p, 2010

RAJESHWAR, K. IBANEZ, J. **Environmental Electrochemistry**. San Diego, California: Academic Press, 1996.

RUTENBERG, A.M., Gofstein, R. Seligman, A. M.: **Preparation of new tetrazolium salts which yields a blue pigment on reduction and its use in the demonstration of enzymes in normal, 1950**

SILVA E. L. **Desenvolvimento de metodologias analíticas para determinação de metais traço em água e em álcool combustível por fi-faas, com spe usando sílica modificada com óxido de nióbio ou 3(1-imidazolil)propil**. Programa de pós-graduação em Química Analítica, UFSC, 2004, Tese de Doutorado, 136p.

SILVA, J B. **Potencialidades e Aplicação Analítica do Brometo de 3-(4,5-dimetitiazol-2IL)-2,5-difenil-2H Tetrazólio na Detecção de Ferro(II) e Cobre(II) em meio aquoso**. Monografia apresentada ao curso de Química Industrial da UFMA, 2001. São Luis – MA.

SILVA, L. M. S. **Avaliação de Procedimentos Analíticos com Vistas a Determinação Eletroanalítica de Metais em Gasolina**. Dissertação de Mestrado, UFMA, São Luis, MA, 95p.,2004.

SKOOG, DOUGLAS A., WEST, DONALD M.; HOLLER, F. JAMES, **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução [Marco Grassi; revisão técnica Célio Pasquini] 8ª Edição – São Paulo, editora Cengage Learning, p 657, 2008.

SUAREZ, P A Z, MENEGHETTI, S P M 70°. Aniversario do biodiesel em 2007. **Evolução historia e situação atual no Brasil. Quím. Nova**, São Paulo, v 30, n 8, 2007. Disponível em: <http://quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/2007/vol30n8/46-AG07046.pdf>. Acessado em 18 de agosto de 2009.

T. Kántor, S. Maestre, M.T.C. de Loos-Vollebregt, **Studies on transport phenomena in electrothermal vaporization sample introduction applied to inductively coupled plasma for optical emission and mass spectrometry**, Spectrochim. Acta Part B, 2005, 60, 1323-1333.

UDOMSOPAGIT, S.; Suphantharika, M.; Kunnecke, W.; Bilitewski, U.; Bhumiratana, A.; *World J. Microbiol. Biotechnol.* **1998**, 14, 543.

WILKINS, E.; Atanasov, P.; *Med. Eng. Phys.* **1996**, 18, 273