

Determinação de acetaldeído em etanol combustível com eletrodos modificados com poli ácido glutâmico / hidrazina

Michelle Fernanda Brugnera ^{(1)*} (IC), Daniela P. dos Santos ⁽¹⁾ (PG), Maria Valnice B. Zanoni ⁽¹⁾ (PQ)
*michellebrugnera@gmail.com

(1) Universidade Estadual Paulista (UNESP) Campus Araraquara; Instituto de Química, Departamento de Química Analítica; Laboratório de Eletroanalítica, CEP 14801-970; cp: 355, Araraquara-SP, Brasil.

Palavras Chave: eletrodo modificado, acetaldeído, etanol.

Introdução

O etanol tem ocupado papel importante no panorama brasileiro, seja como matéria prima na indústria química ou como combustível onde é empregado isoladamente sob a forma de álcool hidratado, ou misturado à gasolina sob a forma de álcool anidro (1) atuando na melhora de suas propriedades anti-detonantes.

Acetaldeído está presente em etanol como contaminante orgânico, sendo gerado durante processos oxidativos (2), sendo conhecido como metabólico tóxico gerado na degradação de etanol, apresentando propriedades carcinogênicas e mutagênicas.

O poli ácido glutâmico (PAG) é um poliaminoácido sintético com grupos carboxílicos livres, capazes de recobrir superfícies eletródicas e conferir ao eletrodo propriedades de troca iônica ou efeito eletrocatalítico. O presente trabalho reporta o desenvolvimento de um método eletroanalítico para análise de acetaldeído usando um eletrodo de carbono vítreo modificado com poli ácido glutâmico (PAG)/hidrazina e sua determinação em etanol combustível.

Resultados e Discussão

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando-se Potenciostato/Galvanostato Autolab PGSTAT 30 acoplado a um microcomputador. Um sistema de três eletrodos (EG & PARC) foi usado, consistindo de um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência, um fio de platina como eletrodo auxiliar e um eletrodo de carbono vítreo como eletrodo de trabalho (d = 3 mm). O eletrodo de trabalho foi modificado pela eletropolimerização do monômero em uma solução 0,02 mol L⁻¹ de ácido glutâmico em tampão fosfato pH 7. O recobrimento foi obtido por ciclagens sucessivas no intervalo de potencial de -0,8 a +2,0 V (20 ciclos).

A determinação de acetaldeído sobre o eletrodo modificado com PAG foi obtida após sua imersão em solução contendo acetaldeído e hidrazina. Embora hidrazina não seja eletroativa na região útil de potencial no eletrodo convencional, esta sofre ação eletrocatalítica pelo ácido glutâmico e apresenta um pico característico em E = +0,45 V. Na presença de acetaldeído observa-se a conseqüente diminuição do pico da hidrazina e o surgimento de novo pico em 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

+0,90 V característico da hidrazona formada pela reação entre acetaldeído e hidrazina, o qual pode ser usado no monitoramento do acetaldeído. O efeito da concentração de hidrazina sobre a curva voltamétrica da hidrazona formada foi investigado em tampão fosfato pH 7, fixando-se a concentração de acetaldeído em 1,0x10⁻³ mol L⁻¹ e variando-se a concentração de sulfato de hidrazina entre 1,0x10⁻⁴ mol L⁻¹ e 1,8 x10⁻³ mol L⁻¹.

Outros parâmetros analisados foram: velocidade de varredura (v = 5 - 50 mV s⁻¹), amplitude de pulso (?E = 10 - 100 mV), variação de pH (pH = 4-10) e tempo de reação (1 ≤ t ≤ 60 min.).

As melhores condições otimizadas para análise de acetaldeído em filmes de PAG foram: concentração de hidrazina de 1,0x10⁻³ mol L⁻¹, v = 10 mV s⁻¹, ?E = 50 mV, pH 7, t_{reação} = 6 min e T = 10° C. Uma curva analítica para determinação de acetaldeído foi construída entre 1,0x10⁻⁴ e 3,3x10⁻² mol L⁻¹. Os resultados mostram uma relação linear para acetaldeído segundo a equação: I(μA) = -0,241 + 0,276 [Acetaldeído], com coeficiente de correlação 0,998 e limite de detecção 5x10⁻⁵ mol L⁻¹.

A quantificação do conteúdo de acetaldeído em amostras de etanol combustível foi realizada sem tratamento da amostra (n = 3) coletadas em diferentes postos da cidade de Araraquara e analisadas por múltiplas adições de padrão. O eletrodo modificado com filme de PGA foi imerso em 0,2 mL de etanol combustível contendo 19,8 mL de uma solução 1x10⁻³ mol L⁻¹ de hidrazina em tampão fosfato pH 7. Os valores encontrados foram 196,0 ± 143,2 ppm, 430,1 ± 18,1 ppm e 295,7 ± 50,1 ppm.

Conclusões

O EQM/PAG pode ser usado para determinar acetaldeído através de sua reação com hidrazina constituindo-se em um rápido e simples método para detecção e determinação deste em etanol combustível.

Agradecimentos

CNPq

¹ Bruning I.M.R.A. and Malm E. B., B. Téc. PETROBRÁS, Rio de Janeiro, **1982**, 25(4), 217.

² Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, New York, Interscience, **1974**, 4, 116 e 543.

