

Eclética Química

Print version ISSN 0100-4670 *On-line version* ISSN 1678-4618

Eclet. Quím. vol.27 no.special São Paulo 2002

<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46702002000200013>

Determinação de zinco em álcool combustível por voltametria de redissolução anódica

Determination of zinc in fuel alcohol by anodic stripping voltammetry

Marcelo Firmino de Oliveira; Adelir Aparecida Saczk; Leonardo Luiz Okumura; Nelson Ramos Stradiotto

Departamento de Química Analítica, Instituto de Química - UNESP - 14801-970 - Araraquara - SP - Brasil

RESUMO

A presença de metais pesados em álcool combustível origina-se na produção e armazenamento do álcool etílico, constituindo uma contaminação inorgânica. A análise quantitativa deste contaminante tem sido usualmente monitorada empregando-se técnicas convencionais de análise tal como espectrofotometria de absorção atômica. Tendo em vista a alta sensibilidade das técnicas voltamétricas de redissolução anódica para a quantificação de metais e que poucos estudos foram realizados para este tipo de matriz, este trabalho tem por objetivo desenvolver uma metodologia eletroanalítica para a determinação de zinco em álcool combustível. A determinação eletroquímica para o zinco em meio aquoso utilizando-se a modalidade de varredura linear exibe uma corrente de pico anódica em um potencial de -1,12 V vs. ECS, apresentando uma dependência linear em relação à concentração de zinco no intervalo de $5,0 \times 10^{-7}$ a $5,0 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹ com uma sensibilidade amperométrica de $1,2 \times 10^6$ mA.mol⁻¹.L e um limite de detecção de $2,6 \times 10^{-7}$ mol.L⁻¹. A análise de íons zinco em amostra comercial de álcool combustível foi determinada pela adição de 200 mL de amostra em um volume final de 20 mL de eletrólito-suporte, sendo obtida a concentração de zinco na amostra pelo método de adição de padrão com um valor correspondente a $5,7 \pm 0,19 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹ em zinco.

Palavras-chave: Zinco; álcool combustível; redissolução anódica; filme de mercúrio

ABSTRACT

The presence of heavy metals in fuel ethanol is obtained in different steps as production and storage of ethanol, constituting an inorganic contamination. Quantitative analysis of these contaminants has been usually carried out by conventional techniques as atomic absorption spectrophotometry. According to high sensibility of stripping voltammetric techniques for quantification of heavy metals and a few number of realized works for this kind of matrix, the aim of this work was to develop an electroanalytical procedure for zinc determination in fuel ethanol. Electrochemical determination for zinc in aqueous media by linear sweep voltammetry exhibited an anodic peak current in a potential of $-1,12\text{V}$ vs. SCE, presenting linear dependence against zinc concentration in an interval of $5,0 \times 10^{-7}$ to $5,0 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹ with an amperometric sensibility of $1,2 \times 10^6$ mA.mol⁻¹.L and a detection limit of $2,6 \times 10^{-7}$ mol.L⁻¹. Zinc determination in fuel ethanol commercial sample was obtained by addition of 200 mL of sample in a final volume of 20 mL of supporting electrolyte. The concentration of zinc in the sample was obtained by standard addition method, presenting a value of $5,7 \pm 0,19 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹ in zinc.

Keywords: Zinc; fuel ethanol; anodic stripping; mercury film

Introdução

O álcool etílico tem sido amplamente utilizado como combustível automotivo renovável, alternativo aos derivados de petróleo na frota brasileira desde a década de setenta, quando originou a primeira crise do petróleo, com consequente aumento no preço de seus derivados. No processo de combustão, tanto de combustíveis derivados de petróleo quanto de álcool etílico, ocorre a emissão de vários poluentes, partículas sólidas, metais pesados e produtos gasosos à base de enxofre e óxidos de nitrogênio⁹ ocasionando efeitos comprovadamente nocivos à saúde humana e ao meio ambiente.^{6,10,2}

Outro problema detectado referente à presença de metais no álcool etílico é o denominado "envenenamento" de catalisadores em processos industriais, como na produção do eteno à partir deste álcool³. Dentre os metais pesados, o zinco constitui um forte contaminante majoritário em matrizes alcoólicas, visto ser empregado nos processos bioquímicos de produção do etanol. Adicionalmente, a contaminação deste metal pode ocorrer nas etapas de transporte e armazenamento³.

O conhecimento dos tipos de contaminantes orgânicos e inorgânicos presentes no etanol torna-se fundamental, tendo em vista que algumas destas espécies como os metais pesados, são nocivas à saúde e ao meio ambiente quando emitidos como poluentes durante o processo de combustão. Alguns trabalhos sobre a determinação destes contaminantes podem ser citados, como a análise de contaminantes orgânicos presentes no etanol (metanol, acetaldeído, acetato de etila) por

cromatografia em fase gasosa e inorgânicos (metais pesados), por espectrofotometria de absorção atômica, realizada por Brüning & Malm³ e a análise de traços de metais pesados em etanol combustível realizada por Padilha et al.^{7,8}, utilizando-se a técnica de espectroscopia de absorção atômica de chama, sendo empregada uma etapa de pré-concentração destes metais em sílica-gel quimicamente modificada com precursores do ácido carboximetilcelulose ou 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol, obtendo resultados concordantes com outras metodologias tradicionais de análise³.

Apesar da importância dos métodos eletroanalíticos para a determinação quantitativa de metais, principalmente utilizando as técnicas de redissolução anódica e adsortiva, existem poucos trabalhos sobre a quantificação destes metais em combustíveis derivados de petróleo^{1,4,5}, não sendo encontrados trabalhos relacionados à determinação de metais em álcool combustível. Por outro lado, a determinação direta e sem tratamento prévio dos metais zinco, chumbo e cobre realizada em bebidas alcoólicas destiladas, produzidas à partir da cana de açúcar, utilizando a técnica de voltametria de redissolução anódica tem sido reportado por Stradiotto et al.¹¹. Neste estudo foram obtidos limites de detecção de 20 ppb em matrizes alcoólicas com teor de quarenta a cinquenta por cento de etanol. Este estudo de determinação de metais em amostras contendo uma grande quantidade de etanol habilita as técnicas eletroanalíticas como uma metodologia promissora para a determinação de metais em etanol combustível.

Assim, este trabalho tem como objetivo desenvolver uma metodologia eletroanalítica para a determinação de zinco em etanol combustível por eletrodo de filme de mercúrio utilizando a técnica de voltametria de redissolução anódica com varredura linear.

Parte experimental

Soluções

Foi preparada uma solução de KNO_3 em $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ em água deionizada como eletrólito-suporte. Para a confecção do filme de mercúrio foi preparada uma solução estoque de HgSO_4 em $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ sendo dissolvida uma alíquota do sal de mercúrio em uma fração de solução de eletrólito-suporte previamente preparada. Para a obtenção da solução padrão em zinco, foi utilizado $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ dissolvido em solução de eletrólito suporte. Os reagentes utilizados foram de grau de pureza correspondente ao padrão analítico.

Equipamentos

Foi utilizada uma cela eletroquímica do tipo convencional, sendo composta por um sistema de três eletrodos, sendo um eletrodo de carbono vítreo de 2 mm de diâmetro (eletrodo de trabalho), um eletrodo de placa de platina de $0,25 \text{ cm}^2$ de área geométrica (eletrodo auxiliar) e um eletrodo de calomelano saturado como eletrodo de referência.

As medidas voltamétricas para a determinação de zinco foram obtidas utilizando-se um potenciostato/galvanostato da Princeton Applied Research (PAR) modelo 273 monitorado através de um microcomputador. A formação do filme de mercúrio na superfície de eletrodo de carbono vítreo foi realizada por eletrodeposição em potencial de $-1,4 \text{ V}$ vs. ECS utilizando-se uma solução

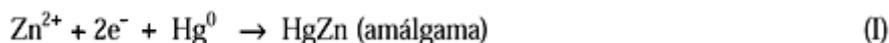
em $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ em HgSO_4 e em $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ em KNO_3 como eletrólito-suporte, sendo o tempo de depósito de 10 minutos.

Procedimentos

Uma alíquota de 20 mL de eletrólito-suporte foi adicionada na cela eletroquímica contendo o sistema de três eletrodos, sendo aplicado um fluxo de nitrogênio por um intervalo de quinze minutos para remover o oxigênio molecular eletroativo. As medidas voltamétricas de redissolução anódica foram obtidas utilizando-se a modalidade de varredura linear, sendo adicionadas alíquotas de solução padrão em zinco, com um tempo de acumulação de 5 minutos para cada análise. Foram obtidos voltamogramas em diferentes concentrações para a construção de uma curva de calibração. Posteriormente foi realizada a análise da concentração de zinco em amostra de álcool etílico combustível, sendo adicionada uma alíquota de 200 mL de amostra em um volume final de 20 mL de solução de eletrólito-suporte, sendo a concentração de zinco obtida pelo método de adição de padrão.

Resultados e discussão

Os voltamogramas obtidos para o zinco em meio aquoso exibem uma corrente de pico anódica em um potencial de -1,12 V vs. ECS ([Figura I](#)). Na etapa de pré-concentração a potencial constante, os íons zinco presentes em solução são reduzidos à forma metálica, sendo obtida uma amálgama com o filme de mercúrio na superfície do eletrodo, de acordo com a equação I:



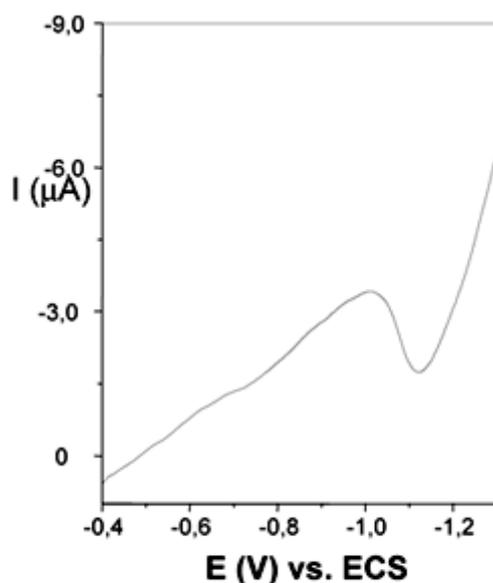
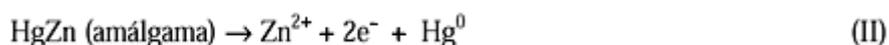


FIGURA I- Voltamograma obtido para solução contendo zinco em concentração de $1,0 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹ em KNO₃ $1,0 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹ como eletrólito-suporte. Tempo de acumulação = 5 minutos. Velocidade de varredura = 100mV/s.

Após a etapa de pré-concentração, a varredura de potencial anódica oxida a espécie zinco metálica à forma iônica (equação II), sendo observado o pico de corrente anódica, i_{pa} .



A utilização de eletrodos quimicamente modificados com filme de mercúrio apresenta algumas vantagens em relação ao eletrodo de gota pendente, como uma maior relação área/massa e uma menor toxicidade, visto serem necessárias quantidades menores de mercúrio para a formação do filme.

O estudo da dependência da corrente de pico anódica com a concentração apresenta um comportamento linear no intervalo de $5,0 \times 10^{-7}$ a $5,0 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹ em zinco (Figura II), com uma sensibilidade amperométrica de $1,2 \times 10^6$ mA.mol⁻¹.L, exibindo um coeficiente de correlação linear de 0,9993 para a curva de calibração obtida. Foi obtido um valor de limite de detecção LD igual a $2,6 \times 10^{-7}$ mol.L⁻¹, sendo calculado através da relação $LD = 3.SD/m$, sendo SD o desvio padrão e m a sensibilidade amperométrica. A análise de íons zinco em amostra comercial de álcool combustível foi realizada em triplicata, sendo determinada pela adição de 200mL de amostra em um volume final de 20mL de eletrólito-suporte (Figura III). A concentração de zinco na amostra foi obtida pelo método de adição de padrão, correspondendo a um valor de $5,7 \pm 0,19 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹ em zinco.

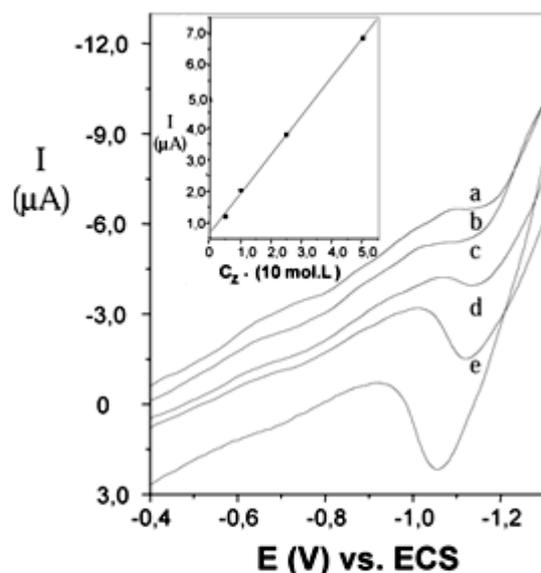


FIGURA II- Estudo da dependência de i_{pa} com a concentração de zinco. a) eletrólito-suporte KNO_3 $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; b) $0,5$ c) $1,0$ d) $2,5$ e) $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ em zinco. Tempo de pré-concentração = 5 minutos. Velocidade de varredura = 100 mV/s .

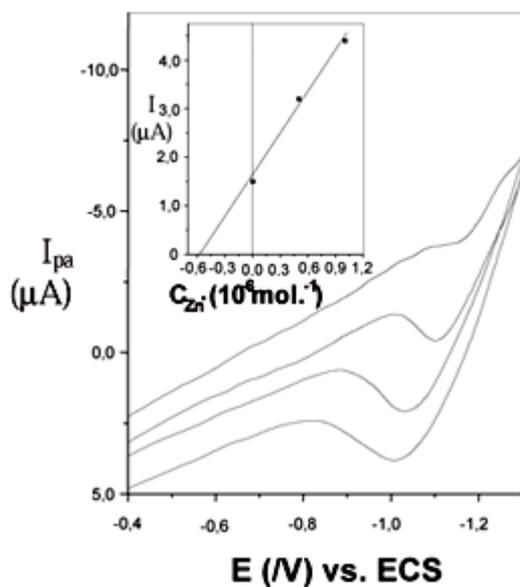


FIGURA III - Análise do teor de zinco em amostra de álcool combustível. a) eletrólito-suporte KNO_3 $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ b) $200 \mu\text{L}$ de amostra c) $10 \mu\text{L}$ d) $+10 \mu\text{L}$ de solução padrão em zinco. Tempo de pré - concentração = 5 minutos. Velocidade de varredura = 100 mV/s .

Conclusões

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que a metodologia proposta apresenta um intervalo de concentração e limite de detecção compatíveis com outras técnicas convencionais de análise de traços de metais nesta matriz. Adicionalmente, a técnica apresenta praticidade, não necessitando de tratamento prévio para a alíquota de amostra de etanol. A adição de alíquotas de álcool etílico em solução aquosa de eletrólito-suporte não apresenta efeitos de interferência nas medidas amperométricas, habilitando esta metodologia para a aplicação em determinações de traços de zinco em amostras de álcool combustível.

Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte financeiro da ANP, Finep, CTPETRO e Fapesp.

Referências bibliográficas

- 1 AHMAD, N.; KHAN, L.A.; SATTAR, A. Potentiometric stripping analysis of heavy-metals in gasoline and dust particulate. *J. Chem. Soc. Pakistan*, v.13, p.74-78, 1991. [[Links](#)]
- 2 BETTINELLI, M.; SPEZIA, S.; BARONI, U.; BIZZARRI, G. The use of reference materials in the fossil fuels quality control. *Mikrochim. Acta*, v.123, p.217-30, 1996. [[Links](#)]
- 3 BRÜNING, I.M.R.A.; MALM, E.B. Identificação e quantificação das impurezas presentes no etanol. *B. Tec. Petrobrás*, v.25, p.217-28, 1982. [[Links](#)]
- 4 CECCON, L.; COCO, F.L.; MONOTTI, P.; RIZZOTTI, S. Determination of lead in oil products by derivative potentiometric stripping analysis. *Anal. Chim. Acta*, v.386, p.41-46, 1999. [[Links](#)]
- 5 GUIÑÓN, J.L.; GRIMA, R. Influence of surfactants on the gasoline-water emulsion. Polarography of lead and the determination of lead in gasoline. *Analyst*, v.113, p.613-15, 1988. [[Links](#)]
- 6 JORGENSEN, A.D.; STETTER, J.R. Effect of trace-metal ions on the analysis of synthetic fuel samples. *Anal. Chem.*, v.54, p.381-85, 1982. [[Links](#)]
- 7 PADILHA, P.M.; GOMES, L.A.; MOREIRA, J.C.; FILHO, N.L.D.; GUSHIKEN, Y. Determination of metal ions in fuel ethanol after preconcentration on 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol modified silica gel. *J. Bras. Chem. Soc.*, v.9, p.494-98, 1998. [[Links](#)]
- 8 PADILHA, P.M.; PADILHA, C.C.F.; ROCHA, J.C. Flame AAS determination of metal ions in fuel ethanol after preconcentration on acid carboxymethylcellulose (CMCH). *Quim. Anal.*, v.18, p.299-303, 1999. [[Links](#)]
- 9 SANDELIM, K.; BACKMAN, R. A simple two-reactor method for predicting distribution of trace elements in combustion systems. *Env. Sci. Tec.*, v.33, p.4508-13, 1999. [[Links](#)]
- 10 SKERFVING, S.; GERHARDSSON, L.; SCHUTZ, A; STROMBERG, U. Lead – biological monitoring of exposure and effects. *J. T. Elem. Exp. Med.*, v.11, p.289-301, 1998. [[Links](#)]
- 11 STRADIOTTO, N.R.; BARBEIRA, P.J.S.; MAZO, L.H. Determination of trace amounts of zinc,

Lead and copper in sugar cane spirits by anodic stripping voltammetry. *Analyst*, v.120, p.1647-50, 1995. [[Links](#)]

Recebido em 08.02.2002

Aceito em 19.03.2002