

APLICAÇÃO DE ELETRODOS MODIFICADOS COM POLI-ÁCIDO GLUTÂMICO/HIDRAZINA NA DETERMINAÇÃO DE ACETALDEÍDO EM ETANOL COMBUSTÍVEL. Michelle Fernanda Brugnera, Maria Valnice B. Zanon, Daniela Pereira dos Santos. – Ciências Exatas - Química- Departamento de Química Analítica - Instituto de Química - Campus de Araraquara.

O etanol tem ocupado papel importante no panorama brasileiro, onde é usado como matéria prima na indústria química como carburante na forma de álcool hidratado, ou misturado à gasolina sob a forma de álcool anidro atuando na melhora de suas propriedades anti-detonantes. Desta forma, torna-se possível a fabricação de motores com maiores rendimentos, dispensando o uso do chumbo tetraetila como aditivo, um dos elementos mais tóxicos no ar das grandes cidades (1).

A combustão do etanol não gera compostos de enxofre, reduz a emissão de monóxido de carbono e toxinas incontroláveis. Embora a emissão de compostos gerados por motores que utilizam etanol como combustível não seja bem caracterizada, existe uma preocupação com relação à formação de acetaldeído e outros aldeídos em sua combustão incompleta. Por outro lado, apesar do aumento da emissão de aldeídos com o uso do etanol, o acetaldeído é a espécie predominante e é considerada menos tóxica e fotoquimicamente reativa quando comparada ao formaldeído, que é o produto principal da combustão de gasolina e diesel.

A análise de acetaldeído, como impureza em etanol requer métodos com sensibilidade compatível com a complexidade da amostra, que por conter uma grande mistura de componentes químicos muito instáveis ou reativos entre si, sua composição pode ser quantitativamente variável e dependente do tempo de armazenamento e processos de fabricação que favoreçam a ação de processos oxidativos.

Aldeídos de baixo peso molecular, tais como formaldeído, acetaldeído e propilaldeído têm recebido muita atenção como substâncias perigosas e odoradas no estudo da poluição do ar. Muitos aldeídos têm sido altamente citotóxicos e genotóxicos realizando ataques nucleofílicos nos grupos amina e sulfidril das proteínas, em ácidos nucleicos ou aminoácidos relacionados. Conseqüentemente, estes compostos causam complicações biológicas serias, tais como doenças cardíacas, carcinogênese, arteriosclerose, etc (2). Assim, devido a sua importância ambiental, biológica e industrial, métodos sensíveis para sua determinação são necessários.

Dentre os diversos métodos descritos na literatura para determinação de acetaldeído em sua maioria eles envolvem reações de derivação.

Análises eletroquímicas estão se tornando cada vez mais importantes no controle de processos industriais, monitoramento do meio ambiente, e diferentes aplicações na medicina e biotecnologia. O uso de eletrodos sem revestimento para detecções eletroquímicas tem uso limitado, pois apresenta baixa sensibilidade e reprodutibilidade, reação de transferência de elétrons lenta, baixa estabilidade em relação a uma extensa composição de solução e alto sobrepotencial no qual ocorre o processo de transferência de elétrons. Os eletrodos modificados oferecem grandes vantagens no estudo e desenvolvimento de sensores eletroquímicos. Uma grande vantagem dos eletrodos modificados é que eles estão menos dispostos a resíduos e formação de óxidos quando comparados aos eletrodos convencionais. Uma grande variedade de compostos tem sido usados como mediadores de transferência de carga para modificação da superfície de eletrodos por diversos métodos. Desta forma, O EQM ganha sensibilidade, seletividade, reprodutibilidade, estabilidade e aplicabilidade superiores aos eletrodos convencionais.

O Poli Ácido Glutâmico (PAG) é um poliaminoácido sintético que apresenta como característica uma boa aderência sobre eletrodos sólidos (3-6). Ele é formado por unidades repetitivas de glutanato que estão ligadas entre os grupos ácidos (α amino e γ carboxílicos). O grupo carboxila presente nas laterais da cadeia principal oferece pontos estratégicos para interação com o analito de interesse, tais como hidrazina e derivados portadores de grupos $R-NH_2$.

Neste sentido, o presente trabalho teve por objetivo investigar a interação de eletrodos modificados por filmes de poli ácido glutâmico (PAG)/ hidrazina no desenvolvimento de nova metodologia para determinação de acetaldeído em etanol combustível, através da técnica de voltametria de pulso diferencial e validação do método proposto utilizando a técnica descrita na literatura por Barary (7) e colaboradores utilizando espectrofotometria.

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um Potenciostato/Galvanostato Autolab PGSTAT 30 acoplado a um microcomputador. Um sistema de três eletrodos (EG & PARC) 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 foram utilizados. As medidas espectrofotométricas foram realizadas em um espectrofotômetro HP 8453 com detector UV-visível acoplado a um microcomputador, uma cubeta de quartzo da marca HP, 1cm, foi utilizada para medida das absorbâncias.

O eletrodo de carbono vítreo foi modificado através da eletropolimerização do monômero em uma solução $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido glutâmico em tampão fosfato pH 7,0. Voltamogramas cíclicos em velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} foram obtidos de -0,8 a +2,0V (20 ciclos). Os voltamogramas cíclicos obtidos são mostrados na Figura 1.

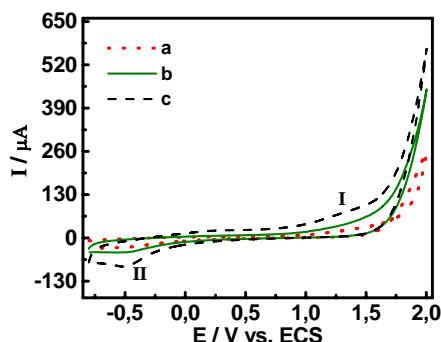


Figura 1 - Voltamogramas cíclicos obtidos da eletropolimerização do ácido glutâmico em tampão fosfato pH 7,0 sobre eletrodo de carbono vítreo. (a) 1ª; (b) 2ª e (c) 10ª varredura. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

O filme de PAG formado apresenta uma onda mal definida de pouca intensidade em +1,35 V (pico I na Figura 1) referente à oxidação da amina primária, a qual aumenta com o número de ciclos e após a 10ª varredura torna-se constante. O mesmo comportamento é observado por Yu (5) que sugere que no eletrodo modificado pela eletropolimerização do ácido glutâmico, o processo envolve a oxidação do grupo amino via transferência de 1 elétron. O radical cátion correspondente gerado é responsável pelas ligações C-N geradas com a superfície do eletrodo, dando-lhe a aderência necessária. Na varredura reversa, observou-se um pico catódico em -0,52 V (pico II na Figura 1), característico da redução do produto gerado após oxidação das aminas em potencial muito positivo.

A determinação de acetaldeído sobre o eletrodo modificado com PAG foi obtida após sua imersão em solução contendo acetaldeído e hidrazina. Embora a hidrazina não seja eletroativa na região útil de potencial sobre o eletrodo convencional, esta sofre ação eletrocatalítica pelo ácido glutâmico e apresenta um pico característico em $E = +0,45 \text{ V}$ (figura 2).

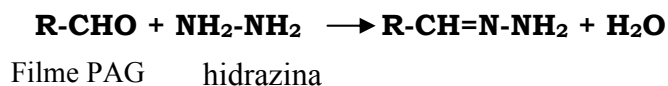
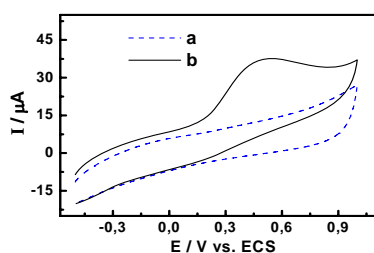


Figura 2 - Voltamogramas cíclicos da oxidação de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de hidrazina sobre eletrodo de carbono vítreo (a) antes e após (b) modificação com PAG. $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Na presença de acetaldeído, observa-se a conseqüente diminuição do pico da hidrazina e o surgimento de novo pico em +0,90 V característico da hidrazona formada pela reação entre acetaldeído e hidrazina, o qual pode ser usado no monitoramento do acetaldeído, conforme mostra a figura 3.

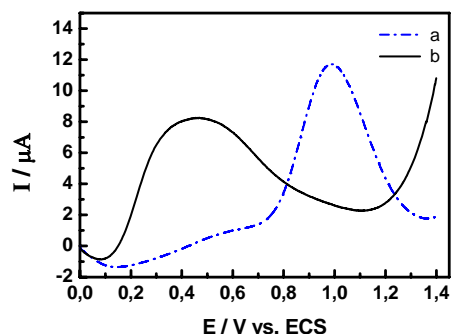


Figura 3 - Voltamogramas cíclicos da oxidação de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de hidrazina antes (a) e após (b) adição de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de acetaldeído sobre eletrodo com PAG. $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $\Delta = 50 \text{ mV}$.

O efeito da concentração de hidrazina sobre a curva voltamétrica da hidrazona formada pela reação de derivatização do acetaldeído e hidrazina foi investigado em solução tampão fosfato pH 7,0 fixando-se a concentração de acetaldeído em $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e variando-se a concentração de sulfato de hidrazina de $1,0 \times 10^{-4}$ a $1,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Outros parâmetros analisados foram: velocidade de varredura ($v = 5 - 50 \text{ mV s}^{-1}$), amplitude de pulso ($\Delta E = 10 - 100 \text{ mV}$), variação de pH ($\text{pH} = 4 - 10$) e tempo de reação ($1 \leq t \leq 60 \text{ min.}$).

As melhores condições otimizadas para análise de acetaldeído em filmes de PAG foram: concentração de hidrazina de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $\Delta E = 50 \text{ mV}$, pH 7,0; $t_{\text{reação}} = 6 \text{ min.}$ e $T = 10^\circ \text{ C.}$ Uma relação linear é obtida fixando-se a concentração de hidrazina em $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, variando-se a concentração de acetaldeído de $1,0 \times 10^{-4}$ a $3,3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ conforme a equação: $I(\mu\text{A}) = -0,241 + 0,276 [\text{Acetaldeído}]$, com coeficiente de correlação de 0,998 e limite de detecção de $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

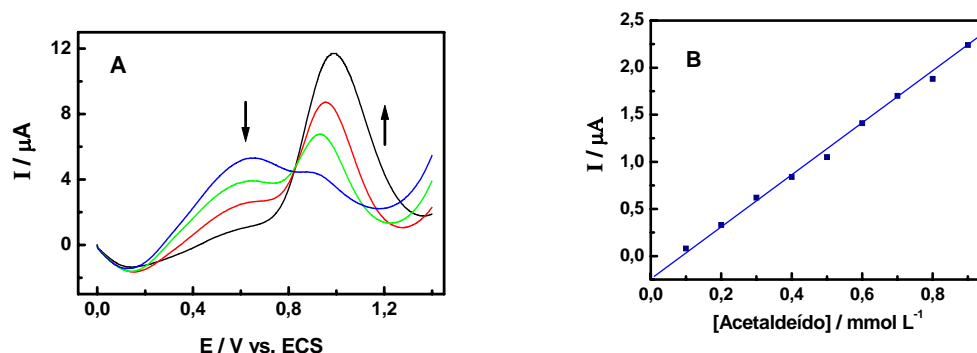


Figura 4 - (A) Voltamogramas cíclicos obtidos na determinação de acetaldeído sobre eletrodo modificado com PAG em tampão fosfato pH 7 em concentrações 3×10^{-4} , $1,7 \times 10^{-3}$, $6,9 \times 10^{-3}$ e $3,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$; $\Delta E = 50 \text{ mV}$; $t_{\text{reação}} = 6 \text{ min}$ e $T = 10^\circ \text{ C.}$ (B) Curva analítica.

A quantificação 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 na solução de etanol combustível contendo solução $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de hidrazina em tampão fosfato pH 7. Os valores encontrados foram $196,0 \pm 143,2 \text{ ppm}$, $430,1 \pm 18,1 \text{ ppm}$ e $295,7 \pm 50,1 \text{ ppm}$. A validação do método foi realizada pela técnica espectrofotométrica, pela reação do aldeído com MBTH, em meio ácido, que leva a formação de um produto colorido na presença do agente cromogênico cloreto férrico, permitindo que o acetaldeído seja monitorado no comprimento de onda de 610 nm. As soluções foram preparadas como descritas na metodologia, sendo o branco constituído de solução de MBTH e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ que reagiram durante 10 minutos, as soluções contendo os padrões foram preparadas colocando-se 500 μL de solução de acetaldeído em diferentes concentrações, no

intervalo de 1×10^{-5} a 9×10^{-5} mol L⁻¹, em seguida adicionou-se MBTH deixando reagir durante 20 minutos. Após este período adicionou-se cloreto férrico na mistura e mais 10 minutos de reação. O volume foi então ajustado usando-se água destilada. A absorbância das mesmas foi então medida no comprimento de onda de 610 nm, em triplicata. A curva analítica foi construída em triplicata e submetida à medida espectrofotométrica, as respectivas concentrações de acetaldeído foram obtidas por extrapolação na curva analítica.

A Tabela 1 mostra os valores de concentração encontrados para o acetaldeído em amostras de etanol combustível obtidos pelo método de detecção eletroquímica utilizando eletrodos de carbono vítreo modificados com PAG/hidrazina e o método espectrofotométrico proposto na literatura por Barary e col.

Tabela 1: Variação da concentração de acetaldeído nas amostras de etanol combustível pelo método proposto e pelo método espectrofotométrico proposto na literatura por Barary e col.

Amostra	Concentração de acetaldeído / ppm	
	Método proposto	Método espectrofotométrico
1	430,1±18,1	500,7±11,9
2	196,7 ±143,2	265,9±1,8
3	295,7±50,1	262,4±5,6

Desta forma, a análise de acetaldeído em etanol combustível através da reação de derivatização com hidrazina gerando hidrazona, uma espécie eletroquimicamente ativa mostra-se bastante eficiente e pelos dados verificados na Tabela 1 pode-se verificar que o método proposto é confiável, visto que um grande desvio entre as medidas já era esperado pelo fato da amostra ser bastante complexa podendo apresentar acentuada modificação de concentração, presentes desde grau majoritário, até teores mais baixos após envelhecimento ou armazenamento do produto.

A legislação brasileira não impõe limites para a concentração de acetaldeído em etanol combustível, no entanto a presença de altas taxas deste contaminante pode afetar a vida de pessoas que trabalham com combustíveis e o desempenho das máquinas a combustão. O método pode ser utilizado para quantificação de acetaldeído presentes em combustíveis no intervalo de concentração de 94,7 a 449,3 ppm, podendo ser usado no controle de qualidade dos combustíveis.

Referências Bibliográficas

1. Bruning I.M.R.A. and Malm E. B., B. Téc. PETROBRÁS, 25(4), 217, 1982.
2. CASELLA I.G., CONSTURSI M., Determination of aliphatic aldehydes by liquid chromatography with pulsed amperometric detection, **J. Chromatography**, v. 1063, p. 129, 2005.
3. LI C., Poly (L-glutamic acid) – anticancer drug conjugates, **Adv. Drug Deliv. Rev**, v. 54, p. 695, 2002.
4. YU A.M. and Chen H.Y., Electrocatalytic oxidation and determination of Ascorbic Acid at Poly (glutamic acid) chemically modified, **Anal. Lett.**, v. 30, n. 3, p. 599, 1997.
5. YU A. M. and CHEN H. Y., Electrocatalytical oxidation and determination of ascorbic acid at poly (glutamic acid) chemically modified, **Anal. Chim. Acta.**, v. 344, p. 181, 1997.
6. NIWA M., MATSUI M., KOIDE K and HIGASHI N., Enantioselective adsorption of ferrocene- modified glutamic acid on helical poly (L- glutamic acid) self – assemblies at gold electrodes, **J. Mater. Chem.**, v. 7, n.11, p. 2191, 1997.
7. BARARY M. H., EL-YAZBI G.A., BEDAIR M.A., Spectrometric determination of Aldehydes in alcohols, **Anal. Lett.**, v. 24, n. 5, p. 857, 1991.