

Sensor de pasta de nanotubos de carbono modificado com filme de bismuto para determinação de íons metálicos em etanol combustível

Carbon nanotubes paste sensor modified with bismuth film for determination of metallic ions in ethanol fuel

Felipe A. Gorla¹; Fernanda Midori de Oliveira¹; Eduardo H. Duarte²; Ana E. P. de Mattos³; Elisângela Tavares da Silva⁴; Olívio F. Galão⁵; Dionísio Borsato⁵; Mariana G. Segatelli⁵; César R. T. Tarley^{5*}

Resumo

No presente trabalho é descrito um método voltamétrico por redissolução anódica utilizando um eletrodo de pasta de nanotubos de carbono modificado com filme de bismuto para determinação simultânea dos metais Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em amostras de etanol combustível. Os íons metálicos foram pré-concentrados no filme de bismuto no tempo e potencial de deposição de 500 s e -1,2V, e a etapa de redissolução realizada por voltametria de onda quadrada (frequência 15 Hz, amplitude de pulso 25 mV e incremento de potencial de 5 mV). Como eletrólito suporte foi utilizado tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ em pH 4,5. O método apresentou linearidade incluindo o branco analítico até 48,39 µg L⁻¹ para os metais e os limites de detecção obtidos foram 3,36, 0,32 e 0,47 µg L⁻¹ para Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} , respectivamente. O método proposto foi aplicado em amostras de etanol combustível.

Paravras chave: Filme de bismuto. Nanotubos de carbono. Metais tóxicos. Voltametria de redissolução anódica

Abstract

In the present study an anodic stripping voltammetric method using a bismuth film modified carbon nanotubes paste electrode for simultaneous determination of metals Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} in ethanol fuel is described. The metallic ions were preconcentrated on the bismuth film in the time and deposition potential of 500 s and -1.2 V and the stripping step was carried out by square wave voltammetry (frequency of 15 Hz, pulse amplitude of 25 mV and potential step of 5 mV). Acetate buffer at 0.1 mol L⁻¹ concentration and pH 4.5 was used as support electrolyte. The method showed linearity including the analytical blank up to 48.39 µg L⁻¹ for the metals and the obtained limits of detection were 3.36, 0.32 and 0.47 µg L⁻¹ for Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} , respectively. The proposed method was applied in ethanol fuel samples.

Keywords: Bismuth film. Carbon nanotubes. Toxic metals. Anodic stripping voltammetry.

¹ Graduado em Química e aluno de Mestrado em Química, Universidade Estadual de Londrina

² Graduado em Química e aluno de Doutorado em Química, Universidade Estadual de Londrina

³ Técnica em Química, Universidade Estadual de Londrina

⁴ Graduado em Química e aluno de Mestrado em Bioenergia, Universidade Estadual de Londrina

⁵ Docente do curso de Química, Universidade Estadual de Londrina *ctarleyquim@yahoo.com.br

Introdução

A busca por combustíveis alternativos ao petróleo vem ganhando destaque no cenário mundial, com o foco no desenvolvimento sustentável, na conservação de energia e, principalmente, na preservação do meio ambiente (AGARWAL, 2007). Neste sentido, o etanol, obtido a partir da cana de açúcar, é utilizado como um combustível alternativo no Brasil desde a década de 70 (OLIVEIRA et al., 2002; EYIDOGAN; OZSEZEN; CANAKCI, 2010), na forma hidratada, ou anidra quando misturado à gasolina, como estratégia na substituição do antidetonante chumbo tetraetila (MACEDO, 1998; ROSILLO-CALLE; CORTEZ 1998; VIEIRA et al., 2013). Embora, considerado por muitos, menos poluente que os combustíveis a base de petróleo, o etanol pode conter contaminantes orgânicos e inorgânicos (OLIVEIRA et al., 2002). Dentre os contaminantes inorgânicos, os elementos Cádmi (Cd), Chumbo (Pb) e Zinco (Zn) são metais de grande interesse, pois com exceção ao Zn, que em baixas concentrações é um micronutriente essencial (SANTOS et. al., 2014), Cd e Pb tem elevada toxicidade em níveis de $\mu\text{g L}^{-1}$ (CORAZZA; SOMERA; SEGATELLI, 2012; SOMERA et al., 2012). Sabe-se que estes metais podem ser provenientes da matéria prima (cana-de-açúcar), processo de produção, armazenamento e transporte do etanol (CARBONEL; SALVADOR; DE LA GARDIA, 1992; PADILHA; PADILHA; ROCHA, 1999). Estes elementos, os quais não têm seus limites mínimos ou máximos estabelecidos pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMUSTÍVEL, 2011), podem se acumular nos motores, prejudicando seu funcionamento, acelerar processos de corrosão e, no processo de combustão, podem ser volatilizados e lançados no meio ambiente (TAYLOR; SYNOVEC, 1993; SAINT'PIERRE; FRESCURA; CURTIUS, 2006). Sendo assim, o desenvolvimento de métodos analíticos para o controle desses metais em níveis traço no etanol combustível se faz necessário.

As principais técnicas reportadas na literatura para a detecção/determinação de metais são a espectrometria de absorção atômica, em chama (FAAS, do inglês *Flame Atomic Absorption Spectrometry*) e forno de grafite (GF AAS, do inglês *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*), e espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES, do inglês, *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*) ou espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS, do inglês *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) (CHEN; TEO, 2001). Estas técnicas são relativamente caras e que, por vezes, necessitam de etapas de pré-concentração, em especial a FAAS. Neste sentido as técnicas eletroanalíticas se mostram vantajosas, devido a sua sensibilidade, precisão, possibilidade de análise *in situ* e baixo custo instrumental relativo.

Dentre as técnicas eletroanalíticas a voltametria de redissolução anódica (ASV, do inglês *Anodic Stripping Voltammetry*) é particularmente atraente, devido aos baixos limites de detecção obtidos, à elevada sensibilidade, possibilidade de especiação e determinação multi-elementar (XIE; STÜBEN; BERNER, 2007). Os eletrodos à base de mercúrio (Hg) ou filmes de mercúrio sobre substratos de carbono são tradicionalmente utilizados como eletrodos de trabalho em análises por ASV, devido à suas propriedades analíticas já elucidadas na literatura (WANG et al., 2001). Embora vantajosos do ponto de vista analítico, devido à toxicidade deste metal, há uma tendência na substituição destes eletrodos, o que motivou a comunidade científica a desenvolver estratégias e eletrodos livres de mercúrio. Uma alternativa viável são os eletrodos baseados em filme de bismuto depositados sobre substratos de carbono, devido à baixa toxicidade do bismuto, associada a sua capacidade em formar compostos intermetálicos com a maioria dos metais de transição (WANG et al., 2001; ECONOMOU; VOULGAROPOULOS, 2007; KEFALA; ECONOMOU; SOFONIOU, 2013). São reportados trabalhos que utilizam eletrodos modificados com filme

de bismuto para determinação de zinco, cádmio, cobre, chumbo (PINTO; LEMOS, 2013), urânio (LIN et al., 2005), estanho (PRIOR; WALKER, 2006), cromo (LIN et al., 2005) e vanádio (WANG et al., 2006).

Usualmente, têm sido empregados como substratos base para a deposição de filme de bismuto, os eletrodos de carbono vítreo (KEFALA; ECONOMOU; SOFONIOU, 2003). No entanto, recentemente ênfase tem sido dada ao emprego de nanotubos de carbono na construção de sensores eletroquímicos, devido às propriedades como rápida transferência de elétrons, elevadas área superficial e resistência mecânica, propriedades desejáveis para este tipo de aplicação (AFKHAMI et al., 2014; KARADAS; OZKAN, 2014; MADRAKIAN; HAGHSHENAS; AFKHAMI, 2014; GAO et al., 2014). O bom desempenho analítico de sensores de filmes de bismuto sobre nanotubos de carbono para determinação de metais em amostras de água tem sido reportado (HWANG et al., 2008), porém não há relatos na literatura sobre a aplicação deste sensor visando a quantificação de metais em álcool combustível.

Assim sendo, o objetivo deste trabalho é desenvolver um método eletroanalítico, baseado em voltametria de redissolução anódica, utilizando um eletrodo de pasta de nanotubos de carbono modificado com filme de bismuto para a determinação simultânea de Zn, Cd e Pb em etanol combustível.

Parte Experimental

Materiais

Os padrões de Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} e as soluções de Bi^{3+} foram preparados através de seus sais (Merck, Alemanha), utilizando como solvente água ultrapura – com resistividade $\geq 18 M\Omega\text{ cm}^{-1}$ – Milli-Q® (Millipore, Brasil). As diluições, quando necessárias, também foram realizadas com água Milli-Q®. O eletrólito utilizado, tampão acetato $0,1\text{ mol L}^{-1}$, foi preparado a partir do sal acetato de sódio (Sigma-Aldrich, Itália) e o pH ajustado para 4,5 com solução de HNO_3 (Merck). O Ácido Nítrico

concentrado (HNO_3) e o Peróxido de Hidrogênio 30% (H_2O_2), ambos Merck, foram utilizados no preparo da amostra. Todas as vidrarias utilizadas foram devidamente lavadas e descontaminadas em banho de ácido nítrico 10% por 24 horas.

Instrumental

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um Potenciostato/Galvanostato PalmSens (PalmSens BV, Holanda) utilizando uma cela eletroquímica de três eletrodos com volume de 15 mL. Foram utilizados um eletrodo de Ag/AgCl (3 mol L^{-1}), um fio em espiral de platina e um eletrodo de pasta de nanotubos de carbono como eletrodos de referência, auxiliar e trabalho, respectivamente. Os dados foram registrados e tratados com o auxílio do *software* PSTrace 3.0.4 (PalmSens BV). Os ajustes de pH, quando necessários, foram realizados em um pHmetro (Metrohm, Suíça).

Preparo do eletrodo de trabalho

O eletrodo de pasta de nanotubos de carbono foi preparado de acordo com o procedimento proposto por DUARTE; KUBOTA; TARLEY, 2012. Uma mistura de nanotubos de carbono multiparedes (CNT Co. Ltda. Yeonsu-Gu, Korea, 93% diâmetro 10-40 nm e comprimento 5-20 μm) com óleo mineral (Nujol®) foi preparada na proporção 22:78 % m/m. A mistura foi homogeneizada, em uma placa de Petri com o auxílio de uma espátula metálica por dez minutos. Logo após, a pasta preparada foi suportada em um disco de platina (contato elétrico) contido na cavidade (diâmetro de 3 mm e orifício de 1 mm) de um eletrodo de vidro. Por fim, a pasta foi devidamente acondicionada e compactada na cavidade do eletrodo.

Para ativação do eletrodo de trabalho, foram realizados 30 voltamogramas cíclicos em tampão acetato $0,1\text{ mol L}^{-1}$ pH 4, na faixa de potencial -1V à 1 V, com velocidade de varredura 50 mV s^{-1} .

Preparo das amostras de etanol combustível

Vinte e uma amostras de etanol combustível foram cedidas por destilarias de combustível. Duzentos mililitros de etanol foram colocados em

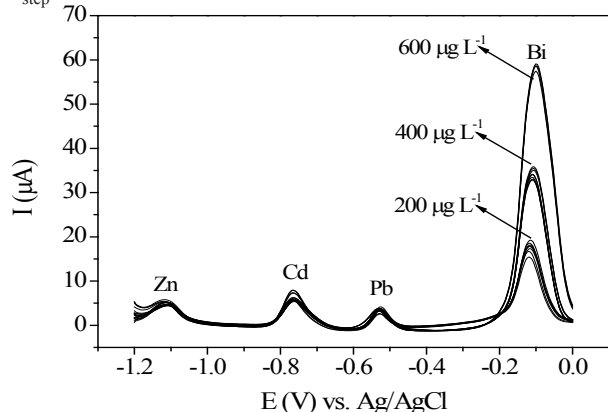
um béquer de 250 mL previamente descontaminado. As amostras foram evaporadas a 80 °C até a secura em chapa aquecedora. Posteriormente, o resíduo foi submetido à digestão com uma mistura de 5,0 mL de HNO₃ concentrado e 3,0 mL de H₂O₂ 30% a 100 °C. Após este procedimento, o conteúdo do béquer foi retomado em 15,0 mL de tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ pH 4,5 contendo 400 µg L⁻¹ de Bi³⁺ e levado à célula eletroquímica para análise. Brancos analíticos foram feitos para avaliar possível contaminação no procedimento.

Procedimento analítico

As análises por voltametria de redissolução anódica foram realizadas com deposição *in situ* do filme de Bi sobre o eletrodo de pasta de nanotubos de carbono, em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ pH 4,5 contendo 400 µg L⁻¹ de Bi³⁺, através da aplicação de -1,2 V (vs. Ag/AgCl, 3 mol L⁻¹) por 500 s sob agitação magnética. Após a etapa de deposição e equilíbrio de 30 s, os voltamogramas foram registrados de -1,2 V à -0,4 V utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada com frequência 15 Hz, amplitude de pulso 25 mV e incremento de potencial 5 mV.

As análises dos padrões e amostras foram realizadas utilizando as mesmas condições.

Figura 1 - Voltamogramas de redissolução anódica de Zn²⁺, Cd²⁺ e Pb²⁺ (33,34 µg L⁻¹) na presença de diferentes concentrações de Bi³⁺. Eletrólito suporte: tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ pH 4,5; E_{deposição}: -1,2V; t_{deposição}: 500 s; frequência: 15 Hz; E_{amplitude}: 25 mV; E_{step}: 5 Mv



Fonte: do autor

Tabela 1 - Valores de corrente de pico média, desvio padrão e coeficiente de variação para 33,34 µg L⁻¹ de Zn²⁺, Cd²⁺ e Pb²⁺ na presença de diferentes concentrações de Bi³⁺

[Bi ³⁺] na cela (µg L ⁻¹)	Metal	Corrente de pico média (µA)	Coefficiente de variação (%)
200	Zn	3,568 ±0,161	4,510
	Cd	6,157 ±0,436	7,088
	Pb	3,929 ±0,418	10,640
400	Zn	3,039 ±0,233	7,678
	Cd	6,177 ±0,237	3,830
	Pb	4,539 ±0,190	4,189
600	Zn	2,628 ±0,511	19,434
	Cd	7,696 ±0,718	9,325
	Pb	4,337 ±0,305	7,037

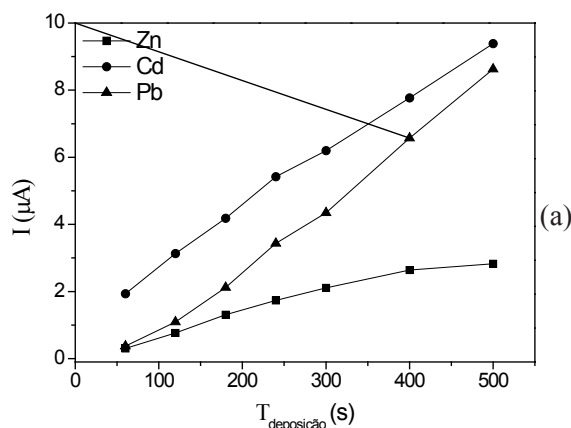
*n=10

Fonte: do autor

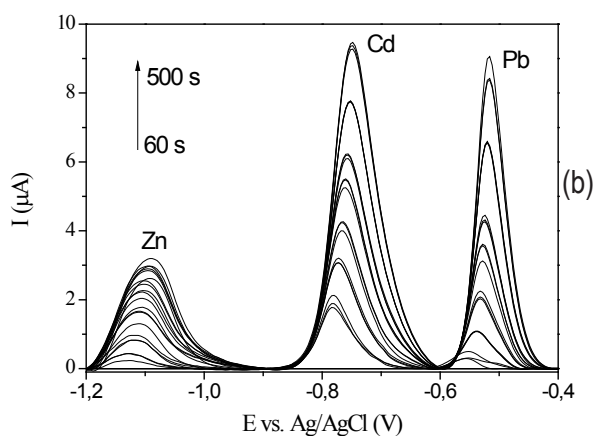
Efeito do tempo de deposição no sinal analítico

O efeito do tempo de deposição no sinal analítico de Cd²⁺, Pb²⁺ e Zn²⁺ foi estudado na faixa de 60 à 500 segundos. Os dados são apresentados na Figura 2.

Figura 2 - (a) Efeito do tempo de deposição na corrente de pico para Zn²⁺, Cd²⁺ e Pb²⁺ na concentração de 33,0 µg L⁻¹ e na presença de 400 µg L⁻¹ de Bi³⁺ e (b) seus respectivos voltamogramas. Eletrólito suporte: tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ pH 4,5; E_{deposição}: -1,2V; frequência: 15 Hz; E_{amplitude}: 25 mV; E_{step}: 5 mV



Fonte: do autor



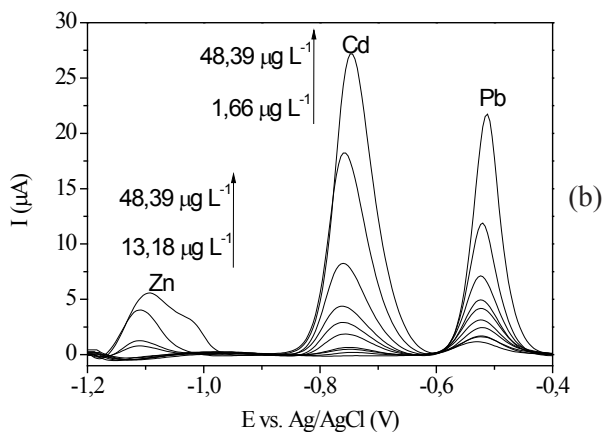
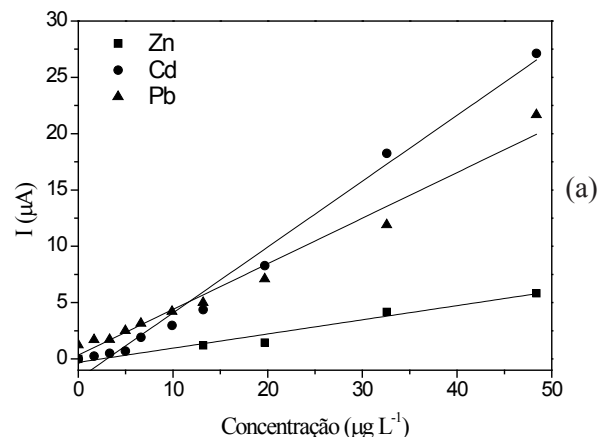
Fonte: do autor

Para o Zn^{2+} foi observado que o aumento do tempo de deposição acarretou em um aumento de sinal de 60 para 300 segundos. A partir de 300 segundos, o sinal do zinco se manteve constante frente ao aumento do tempo de deposição. Já para Cd^{2+} e Pb^{2+} houve aumento de sinal analítico com o aumento do tempo de deposição. A estabilização de sinal do Zn^{2+} em tempos superiores à 300 s pode ser justificada pela competição entre os três metais na deposição sobre o filme de Bi. Cd^{2+} e Pb^{2+} têm potenciais de redução mais positivos do que o Zn, e podem suprimir a deposição deste metal. Em tempos inferiores à 60 segundos, não foi observado um sinal analítico coerente para os metais e tempos superiores à 500 segundos não se mostram interessantes, devido ao elevado tempo de análise acarretando em uma menor frequência analítica. Portanto, foi escolhido para este experimento 500 segundos como tempo de deposição.

Desempenho analítico e aplicação em amostras de etanol combustível

Diversos voltamogramas simultâneos de redissolução anódica para Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} foram realizados, em triplicata, com diferentes concentrações destes metais (13,18 – 48,39 $\mu g L^{-1}$ para o Zn^{2+} e 1,66 – 48,39 $\mu g L^{-1}$ para Cd^{2+} e Pb^{2+}) e são apresentados na Figura 3.

Figura 3 - (a) Curvas de calibração para Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} incluindo o branco analítico e (b) seus respectivos voltamogramas. Eletrólito suporte: tampão acetato 0,1 mol L^{-1} pH 4,5; $E_{deposição}$: -1,2V; frequência: 15 Hz; $E_{amplitude}$: 25 mV; E_{step} : 5 mV.



Fonte: do autor

A partir dos valores de concentração utilizados e das respectivas alturas de pico para cada medida, curvas de calibração foram construídas simultaneamente para os três metais, no qual resultaram nas seguintes equações:

$$i = + 0,126[Zn^{2+}] - 0,301, r = 0,980$$

$$i = + 0,585[Cd^{2+}] - 1,762, r = 0,992$$

$$i = + 0,405[Pb^{2+}] + 0,344, r = 0,988$$

Os valores de limite de detecção e quantificação foram calculados conforme as recomendações da

IUPAC (LONG; WINEFORDNER, 1983) e são apresentados na Tabela 2. Para os cálculos de limite de detecção foi utilizada a expressão $LD=3Sb/m$ e para o limite de quantificação $LQ = 10Sb/m$, onde Sb é o desvio padrão de dez leituras do branco e m corresponde ao coeficiente angular da curva de calibração. Os valores obtidos pelo método proposto demonstraram-se satisfatório em relação a outros trabalhos reportados na literatura (HWANG et al., 2008; TARLEY et al., 2009; VAN STADEN; MATOETOE, 2000).

Tabela 2 - Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+}

Metal	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Zn^{2+}	3,36	11,21
Cd^{2+}	0,32	1,06
Pb^{2+}	0,47	1,56

Fonte: do autor

As amostras de etanol combustível foram obtidas em destilarias distintas, e em dias diferentes, para aplicação do método analítico proposto. Na Tabela 3 é possível verificar os dados obtidos, evidenciando que os íons Zn^{2+} e Cd^{2+} não foram detectados nas amostras.

As amostras nas quais o Pb^{2+} foi detectado, apresentaram valores entre 1,93 e 15,67 $\mu\text{g L}^{-1}$. As menores concentrações obtidas corroboram com dados previamente publicados na literatura quando ao teor de chumbo em combustível (MUNOZ; ANGNES, 2004). Sabe-se que as amostras 5 e 11 são provenientes de uma mesma destilaria, e que as amostras 1 e 14 também são de uma mesma destilaria. Estas variações podem ser justificadas devido à origem das amostras e conseqüente diferença entre a matéria prima, o processo de produção e transporte das mesmas.

Tabela 3 - Determinação de Pb^{2+} em etanol combustível ($n = 3$).

Amostras	Concentração de chumbo ($\mu\text{g L}^{-1}$)
1	1,96±0,02
2	2,81±0,15
3	ND
4	1,73±0,13
5	11,50±0,08
6	ND
7	ND
8	ND
9	ND
10	ND
11	15,67±0,90
12	ND
13	ND
14	1,93±0,08
15	ND
16	ND
17	ND
18	ND
19	ND
20	ND
21	ND

ND – não detectado (abaixo do limite de detecção)

Fonte: do autor

Conclusões

A viabilidade da utilização de um eletrodo de pasta de nanotubos de carbono modificado com filme de Bi como estratégia analítica para determinação de Zn, Cd e Pb em álcool combustível por voltametria de redissolução anódica foi comprovada. A influência do tempo de deposição bem como da concentração de Bi^{3+} na formação do filme formado foi estudada e otimizada. No que diz respeito ao desempenho e aplicação do método, este se mostrou satisfatório, com

baixos limites de detecção (3,36, 0,32 e 0,47 $\mu\text{g L}^{-1}$ Zn, Cd e Pb, respectivamente) e considerável faixa de trabalho, se comparado com outros já reportados. Cabe mencionar que apesar de o método não detectar Zn^{2+} e Cd^{2+} nas amostras, o uso de maiores volumes de álcool (acima de 200 mL) durante o tratamento de amostra pode ser uma alternativa para aumentar a detectabilidade do sistema.

Referências

- AFKHAMI, A.; GHAEDI, H.; MADRAKIAN, T.; NEMATOLLAHI, D.; MOKHTARI, B. Electro-oxidation and voltammetric determination of oxymetholone in the presence of mestanolone using glassy carbon electrode modified with carbon nanotubes. *Talanta*, v. 121, p. 1-8, 2014.
- AGARWAL, A. K. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 33, p. 233-271, 2007.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCUMUSTÍVEL - ANP. *Resolução ANP nº 7 de 9 fev. 2011*. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2011/fevereiro/ranp%207%20-%202011.xml>. Acesso em: 20 ago. 2014.
- CARBONEL, V.; SALVADOR, A.; DE LA GARDIA, M. Literature survey of the on-line preconcentration in flow-injection atomic spectrometric analysis. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, v. 342, n. 7, p. 529-532, 1992.
- CHEN, J.; TEO, K. C. Determination of cadmium, copper, lead and zinc in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction. *Analytica Chimica Acta*, v. 450, n. 1-2, p. 215-222, 2001.
- CORAZZA, M. Z.; SOMERA, B. F.; SEGATELLI, M. G.; TARLEY, C. R. T. Grafting 3-mercaptopropyl trimethoxysilane on multi-walled carbon nanotubes surface for improving on-line cadmium(II) preconcentration from water samples. *Journal of Hazardous Materials*, v. 243, p. 326-333, 2012.
- DUARTE, E. H.; KUBOTA, L. T.; TARLEY, C. R. T.; Carbon nanotube based sensor for simultaneous determination of acetaminophen and ascorbic acid exploiting multiple response optimization and measures in the presence of surfactant. *Electroanalysis*, v. 24, n. 12, p. 2291-2301, 2012.
- ECONOMOU, A.; VOULGAROPOULOS, A. On-line stripping voltammetry of trace metals at a flow-through bismuth-film electrode by means of a hybrid flow-injection/sequential-injection system. *Talanta*, v. 71, n. 2, p. 758-765, 2007.
- EYIDOĞAN, M.; OZSEZEN, A. N.; CANAKCI, M.; TURKCAN, A. Impact of alcohol-gasoline fuel blends on the performance and combustion characteristics of an SI engine. *Fuel*, v. 89, n. 10, p. 2713-2720, 2010.
- GAO, W.; TIJU, W. W.; WEI, J.; LIU, T.; Highly sensitive nonenzymatic glucose and H_2O_2 sensor based on Ni (OH) $_2$ /electroreduced graphene oxide-Multiwalled carbon nanotube film modified glass carbon electrode. *Talanta*, v. 120, p. 484-490, 2014.
- HWANG, G. H.; HAN, W. K.; PARK, J. S.; KANG, S. G. Determination of trace metals by anodic stripping voltammetry using a bismuth-modified carbon nanotube electrode. *Talanta*, v. 76, n. 2, p. 301-308, 2008.
- KARADAS, N.; OZKAN, S. A. Electro-oxidation and voltammetric determination of oxymetholone in the presence of mestanolone using glassy carbon electrode modified with carbon nanotubes. *Talanta*, v. 119, n. 15, p. 248-254, 2014.
- KEFALA, G.; ECONOMOU, A.; SOFONIOU, M. A study of bismuth-film electrodes for the detection of trace metals by anodic stripping voltammetry and their application to the determination of Pb and Zn in tapwater and human hair. *Talanta*, v. 61, p. 603-619, 2003.
- KEFALA, G.; ECONOMOU, A.; SOFONIOU, M. Determination of trace aluminium by adsorptive stripping voltammetry on a preplated bismuth-film electrode in the presence of cupferron. *Talanta*, v. 68, n. 3, p. 1013-1019, 2013.

- LIN, L.; LAWRENCE, N. S.; THONGNGAMDEE, S.; WANG, J.; LIN, Y. Catalytic adsorptive stripping determination of trace chromium (VI) at the bismuth film electrode. *Talanta*, v. 65, n. 1, p. 144-148, 2005.
- LIN, L.; THONGNGAMDEE, S.; WANG, J.; LIN, Y.; SADIK, O. A.; LY, S.Y. Adsorptive stripping voltammetric measurements of trace uranium at the bismuth film electrode. *Analytica Chimica Acta*, v. 535, n. 1-2, p. 9-13, 2005.
- LONG, G. L.; WINEFORDNER, J. D. Limit of Detection: A closer look at the IUPAC definition. *Analytical Chemistry*, v. 55, n. 7, p. 712-724, 1983.
- MACEDO, I. C. Greenhouse gas emissions and energy balances in bio-ethanol production and utilization in Brazil. *Biomass and Bioenergy*, v. 14, n. 1, p. 77-81, 1998.
- MADRAKIAN, T.; HAGHSHENAS, E.; AFKHAMI, A.; Simultaneous determination of tyrosine, acetaminophen and ascorbic acid using gold nanoparticles/multiwalled carbon nanotube/glassy carbon electrode by differential pulse voltammetric method. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 193, n. 31, p. 451-460, 2014.
- MUNOZ, R. A. A.; ANGNES, L.; Simultaneous determination of copper and lead in ethanol fuel by anodic stripping voltammetry. *Microchemical Journal*, v. 77, p. 157-162, 2004.
- OLIVEIRA, M. F.; SACZK, A. A.; OKUMURA, L. L.; STRADIOTTO, N. R.; Determinação de zinco em álcool combustível por voltametria de redissolução anódica. *Eclética Química*, v. 27, 2002.
- 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). *Química Analítica*, v. 18, n. 4, p. 299-303, 1999.
- PINTO, L.; LEMOS, S. G.; Multivariate optimization of the voltammetric determination of Cd, Cu, Pb and Zn at bismuth film. Application to analysis of biodiesel. *Microchemical Journal*, v. 110, p. 417-424, 2013.
- PRIOR, C.; WALKER, G. S. The use of the bismuth film electrode for the anodic stripping voltammetric determination of tin. *Electroanalysis*, v. 18, n. 8, p. 823-829, 2006.
- ROSILLO-CALLE, F.; CORTEZ, L. A. B. Towards proalcool II: a review of Brazilian bioethanol programme. *Biomass and Bioenergy*, v. 14, n. 2, p. 115-124, 1998.
- SAINT'PIERRE, T. D.; FRESCURA, V. L. A.; CURTIUS, A. J. The development of a method for the determination of trace elements in fuel alcohol by ETV-ICP-MS using isotope dilution calibration. *Talanta*, v. 65, n. 3, p. 957-962, 2006.
- SANTOS, Q. O.; BEZERRA, M. A.; LIMA, G. F. DINIZ, K. M.; SEGATELLI, M. G.; GERMINIANO, T. O.; SANTOS, V. S.; TARLEY, C. R. T. Synthesis, characterization and application of ion imprinted poly(vinylimidazole) for zinc ion extraction/preconcentration with FAAS determination. *Química Nova*, v. 37, n. 1, p. 63-68, 2014.
- SOMERA, B. F.; CORAZZA, M. Z.; YABR, M. J. S.; SEGATELLI, M. G.; GALUNIN, E.; TARLEY, C. R. T. 3-mercaptopropyltrimethoxysilane-modified multi-walled carbon nanotubes as a new functional adsorbent for flow injection extraction of Pb(II) from water and sediment samples. *Water, Air & Soil Pollution*, v. 223, n. 9, p. 6069-6081, 2012.
- TARLEY, C. R. T.; SANTOS, V. S.; BAËTA, B. E. L.; PEREIRA, A. C.; KUBOTA, L. T. Simultaneous determination of zinc, cadmium and lead in environmental water samples by potentiometric stripping analysis (PSA) using multiwalled carbon nanotube electrode. *Journal of Hazardous Materials*, v. 169, p. 256-262, 2009.
- TAYLOR, D. B.; SYNOVEC, R. E. Chromatographic determination of copper speciation in jet fuel. *Talanta*, v. 40, n. 4, p. 495-501, 1993.
- VAN STADEN, J. F.; MATOETOE, M. C. Simultaneous determination of copper, lead, cadmium and zinc using differential pulse anodic stripping voltammetry in a flow system. *Analytica Chimica Acta*, v. 411, n. 1-2, p. 201-207, 2000.

VIEIRA, E. G.; SOARES, I. V.; DIAS FILHO, N. L.; SILVA, N. C.; GARCIA, E. F.; BASTOS, A. C.; PERUJO, S. D.; FERREIRA, T. T.; ROSA, A. H.; FRACETO, L. F. Preconcentration and determination of metal ions from fuel ethanol with a new 2,2-dipyridylamine bonded silica. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 391, n. 1, p. 116-124, 2013.

WANG, J.; LU, D.; THONGNGAMDEE, S.; LIN, Y.; SADIK, O. A. Catalytic adsorptive stripping voltammetric measurements of trace vanadium at bismuth film electrodes. *Talanta*, v. 69, n. 4, p. 914-917, 2006.

WANG, J.; LU, J.; KIRGÖZ, Ü. A.; HOCEVAR, S. B.; OGOREVC, B. Insights into the anodic stripping voltammetric behavior of bismuth film electrodes. *Analytica Chimica Acta*, v. 434, n. 1, p. 29-34, 2001.

XIE, X.; STÜBEN, D.; BERNER, Z. The application of micro-electrodes for the measurements of trace metals in water. *Analytical Letters*, v. 38, n. 14, p. 2281-2300, 2007.

*Recebido em 2 Setembro 2014- Received on September 2, 2014.
Aceito em 12 Novembro, 2014 - Accepted on November 12, 2014.*

