

Este exemplar corresponde a
Redação Final da Tese de graduação
por Gilberto Luis Jardim Pinto de
Silva e Aproveita-se pela Comissão
Julgadora.
Omalcolhodiu ho

DETERMINAÇÃO POLAROGRAFICA DE ACETALDEÍDO
EM SOLUÇÕES AQUOSO-ALCOÓLICAS , POR REDU-
ÇÃO DIRETA E DO PRODUTO DA REAÇÃO COM
MONOETANOLAMINA.

Gilberto Luis Jardim Pinto da Silva

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA

"DETERMINAÇÃO POLAROGRÁFICA DE ACETALDEÍDO
EM SOLUÇÕES AQUOSO-ALCOÓLICAS , POR REDU
ÇÃO DIRETA E DO PRODUTO DA REAÇÃO COM
MONOETANOLAMINA".

Gilberto Luís Jardim Pinto da Silva

TESE DE MESTRADO

ORIENTADOR : Prof. Dr. OSWALDO DO ESPIRITO
SANTO GODINHO

CAMPINAS 1984

Abreviaturas e símbolos utilizados:

- R - constante dos gases ideais ;
- F - " de Faraday ;
- n - número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica ;
- PPD - polarografia de pulsos diferencial;
- DC - polarografia de voltagem direta convencional ;
- DC "tast" - polarografia de voltagem direta em que a corrente é medida nos últimos instantes de vida da gota de mercúrio ;
- D - coeficiente de difusão da espécie eletroativa ;
- $E_{1/2}$ - valor do potencial correspondente à metade do valor da corrente máxima medida ;
- $i_{max.}$ - corrente polarográfica máxima medida ;
- E_p - valor do potencial em que se obtém a corrente máxima ;
- E - amplitude do pulso aplicado na polarografia de pulso diferencial;
- t - tempo de gotejamento do eletrodo gotejante ;
- NH_2EtOH - monoetanolamina ou etanol-2-amino ;
- NH_3^+EtOH - forma protonada da monoetanolamina ;
- H - altura da coluna de mercúrio do eletrodo gotejante ;
- EGM - eletrodo gotejante de mercúrio .

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Oswaldo do E. Santo Godinho pela orientação segura e amizade durante a realização deste trabalho ;

Ao Prof. Dr. Wallace A. de Oliveira Diretor do Instituto de Química da UNICAMP por proporcionar as condições necessárias a realização da presente tese ;

Ao Departamento de Química Analítica e aos colegas do centro pelo apoio e amizade ;

Ao Dr. Ari Ivaska pelo estímulo e sugestões durante a sua vinda ao Instituto de Química como consultor do PNUD ;

Ao CNPq e à CAPES pelas bolsas recebidas durante o início do trabalho experimental ;

Aos colegas de laboratório pela convivência fraterna e amigável ;

A Maria Lúcia , minha esposa pelo auxílio na revisão da datilografia deste trabalho e pelo grande estímulo durante a realização desta tese.

À Jacy minha mãe e Maria Lúcia minha
esposa.

SUMÁRIO

O objetivo da presente tese consiste na utilização da polarografia para a determinação de acetaldeído em amostras de "álcool hidratado".

Inicialmente foram estudados a influência de fatores como pH, eletrólito-suporte e teor de álcool na determinação direta de acetaldeído por polarografia de pulso diferencial. Uma solução 0,05 M em hidróxido de lítio e 0,1 M em cloreto de lítio em uma solução 90 % alcoólica foi escolhida como mais conveniente para a aplicação do método.

Um outro método baseado na determinação do iminoderivado da reação entre acetaldeído com monoetanolamina foi desenvolvido. As influências da concentração de monoetanolamina, pH e teor de álcool sobre a performance do método foram estudados. Um tampão 0,2 M em monoetanolamina e 0,2 M em cloridrato de monoetanolamina foi escolhida como meio para a determinação de acetaldeído em amostras aquoso-alcoólicas. Este método apresenta a vantagem que as ondas polarográficas obtidas pelas modalidades DC ou pulso diferencial são mais favoráveis que as curvas análogas obtidas na redução direta de acetaldeído.

SUMMARY

The development of methods for determination of acetaldehyde in samples of "álcool hidratado" by polarography has been investigated.

At first the influence of factors such as pH, supporting electrolyte and alcohol content in the direct determination of acetaldehyde, by differential pulse polarography has been studied. A solution 0,05 M in LiOH and 0,1 M in LiCl in 90 % alcoholic solution has been chosen as the most suitable one for the application of the method.

A second method based on the polarographic reduction of the iminoderivative from the reaction between acetaldehyde and monoethanolamine has been developed. The influence of pH, monoethanolamine and alcohol content on the performance of the method have been investigated. A buffer 0,2 M in monoethanolamine and 0,2 M in chloridrate of monoethanolamine has been chosen as a suitable media for the indirect determination of acetaldehyde in aqueous-alcoholic samples.

Índice :

Página

I) Introdução

I.1) Impurezas presentes no álcool hidra- tado.....	1
I.2) O método polarográfico	3
I.2.1) A polarografia de pulsos...8	
I.3) Determinação polarográfica de aldeí- dos.....	12
I.3.1) Métodos de determinação polaro- gráfica direta.....	12
I.3.2) Métodos de determinação polaro- gráfica indireta de aldeídos.....	16

II) Parte experimental :

II.1) Material utilizado.....	18
II.1.1) Reagentes.....	18
II.1.2) Soluções.....	18
II.1.2.1) Preparação das soluções de aldeído acético.....	18
II.1.2.2) Padronização das soluções de aldeído acético por titulação potenciométrica após reação com hidrogenossulfito de sódio.....	19
II.1.2.3) Soluções de eletrólito-supor- te.....	21

II.2) Aparelhagem e métodos:

II.2.1) Determinações polarográficas.....22

II.2.1.1) Construção de curvas corrente polarográfica-concentração de composto carbonílico.23

II.2.1.2) Determinação de acetaldeído em amostras alcoólicas pelo método polarográfico.....23

III) Resultados e discussão:

III.1) Estudo da redução polarográfica do acetaldeído em soluções aquoso-alcoólicas em meio alcalino.
.....26

III.1.1) Estudos preliminares.....26

III.1.2) Características da corrente de redução polarográfica em soluções aquoso-alcoólicas de acetaldeído em meio básico.....35

III.1.3) Influência do pH na corrente de redução polarográfica e no potencial de meia-onda da onda de redução polarográfica do aldeído acético.....41

III.1.4) Determinação de aldeído acético em amostras alcoólicas sintéticas por redução polarográfica direta....48

III.1.5) Determinação de aldeídos em amostras de álcool hidratado.....55

III.1.6) Conclusões..... 58

III.2) Estudo da redução polarográfica do produto de reação entre acetaldeído e monoetanolamina em soluções aquoso-alcoólicas em meio básico.....60

III.2.1) Influencia da concentração de hidróxido na corrente polarográfica de redução do produto de reação.....66

III.2.2) Estudo da redução polarográfica do produto de reação entre acetaldeído e monoetanolamina em soluções aquoso-alcoólicas em meio tamponado.....75

III.2.2.1) Dependencia entre a concentração de aldeído e a corrente polarográfica medida.....82

III.2.2.2) Determinação polarográfica da concentração de aldeído em amostras de álcool hidratado por meio da redução polarográfica do produto de reação obtido com a monoetanolamina.....86

III.2.3) Conclusões.....89

IV) Bibliografia.....91

I) INTRODUÇÃO

I.1) Impurezas presentes no álcool.

O álcool etílico é obtido em escala industrial , seja puro ou na sua forma hidratada , por processos de fermentação empregando como matéria-primas farinhas ou féculas de cereais , tubérculos , raízes ou sucos ou meios de vegetais ricos em sacarose como a cana de açúcar.

No Brasil , a produção de etanol , seja puro ou na sua forma hidratada é feita em escala industrial exclusivamente por fermentação alcoólica do caldo de cana de açúcar.

A produção de etanol sofreu um grande crescimento em quantidade nos últimos , principalmente devido a sua utilização em mistura aos combustíveis fósseis ou como substituto destes.

A crescente utilização do álcool hidratado como combustível alternativo de veículos automotores , cujo emprego cresceu rapidamente é responsável por um dos maiores programas de substituição de combustíveis fósseis do mundo tornando o país um dos grandes produtores mundiais desta substância.

Durante o processo de fermentação , por meio do qual os carboidratos presentes nas matéria-primas vegetais são transformadas em em etanol , são formadas também várias outras substâncias em muito menor quantidade. Essas substâncias não são totalmente eliminadas durante os processos de purificação do etanol permanecendo como impurezas no produto final.

As impurezas comumente encontradas no etanol

são compostos de maior ou menor volatilidade , dentre os quais (1) alguns álcoois de cadeia mais longa , ésteres , aldeídos , ácidos orgânicos , principalmente ácido acético.

A presença de algumas destas impurezas dentre as quais ácido acético e acetaldeído , que por oxidação produz ácido acético, as quais contribuem para o aumento da acidez do álcool etílico , devem ser mantidas em níveis adequados que permitam uma melhor qualidade do produto obtido.

I.2) O método polarográfico

Dentre os métodos eletroanalíticos empregados em química analítica, os métodos voltamétricos são, sem dúvida, os que mais tem se desenvolvido nos últimos tempos. Baseiam-se no estudo das relações corrente-tensão-tempo obtidas durante a eletrólise de substâncias eletroativas quando são reduzidas ou oxidadas num sistema de eletrodos apropriado.

Nos métodos voltamétricos são empregados um microeletrodo polarizável e um eletrodo de referência não polarizável. Um potencial crescente é aplicado através dos eletrodos provocando a eletrólise da espécie eletroativa existente na solução, polarizando o microeletrodo e produzindo um fluxo de corrente através deste.

A polarografia ou análise polarográfica é um tipo particular de método voltamétrico em que se utiliza como eletrodo polarizável um microeletrodo gotejante de mercúrio. O estudo das curvas corrente-voltagem obtidas quando uma solução da espécie eletroativa é eletrolisada na presença de substâncias inertes que funcionam como eletrólito-suporte.

O método polarográfico introduzido por Heyrovsky em 1922⁽²⁾ foi o primeiro dos métodos voltamétricos a ser estabelecido, sendo assim chamado por designar o registro das curvas corrente-voltagem obtidas pelo emprego de eletrodos polarizados. Sua utilização como método analítico cresceu rapidamente por causa de seu rápido processo de automatização. A construção de um aparelho para a rápida obtenção e registro das curvas corrente-voltagem em 1925⁽³⁾, iniciando

o desenvolvimento de toda uma instrumentação e fundamentação teórica⁽⁴⁾, tornaram a polarografia rapidamente uma importante técnica analítica. A determinação de microquantidades de substâncias eletroativas, de maneira qualitativa e quantitativa, permite sua utilização na análise de grande número de elementos metálicos e inúmeros não metais que sofrem reações de oxidação-redução no eletrodo gotejante de mercúrio. A determinação de compostos orgânicos que possuam pelo menos um grupo funcional eletroativo levou também ao emprego da polarografia nas análises de produtos farmacêuticos, alimentos e fluidos biológicos⁽⁵⁾ para determinação de pequenas quantidades de substâncias.

O desenvolvimento da eletrônica e um melhor conhecimento das reações de eletrodo propiciaram um grande desenvolvimento da instrumentação, diversificando a aparelhagem e as técnicas de medida empregadas. A partir da polarografia clássica desenvolvida por Heyrovsky foram desenvolvidas outras técnicas relacionadas como a polarografia de corrente alternada introduzida por Muller em 1938⁽⁶⁾, a polarografia de ondas quadradas surgida em 1952⁽⁷⁾ e as técnicas de polarografia de pulsos introduzidas a partir de 1960^(8,9).

No método polarográfico clássico, uma rampa de potencial contínuo crescente é aplicada através da solução que contém a espécie eletroativa. Quando o potencial atinge um valor suficiente, as partículas da espécie eletroativa na interface eletrodo-solução, começam a sofrer reação. Isto provoca a difusão de partículas da espécie eletroativa em direção ao eletrodo gotejante produzindo corrente. O aumento do potencial acelera a reação estabelecendo um gradiente de concentração nas proximidades da superfície do eletrodo. A intensidade da corrente produzida depende do gradiente de concentração da espécie eletroativa e pode ser dada pela expressão (1) seguinte.

$$i_d = k.(C - C_x) \quad (1)$$

onde i_d é a corrente de difusão medida, C a concentração da espécie eletroativa na solução e C_x a concentração da substância eletroativa na proximidade da superfície do eletrodo de mercúrio.

Quando o valor da concentração da espécie eletroativa na interface eletrodo-solução atinge um valor mínimo devido à reação no eletrodo, o gradiente de concentração torna-se máximo e a corrente de difusão atinge um valor limite dado por (2) e que é proporcional à concentração de substância eletroativa presente na solução.

$$i_{d \text{ max.}} = K.C \quad (2)$$

O valor da corrente de difusão médio durante a vida de cada gota de mercúrio pode ser calculado e no caso do eletrodo gotejante de mercúrio é dado pela expressão (3) conhecida por Equação de Ilkovic.

$$i_d = 607 . n . D^{1/2} . m^{3/2} . t^{1/6} . C \quad (3)$$

onde i_d é a corrente de difusão média durante a vida de cada gota de mercúrio dada em microamperes ;

C a concentração da espécie eletroativa na solução dada em milimoles.l⁻¹;
 D o coeficiente de difusão da espécie eletroativa em cm².s⁻¹;
 n o número de elétrons envolvido na reação de eletrodo;
 t o tempo de gotejamento do eletrodo de mercúrio em s⁻¹;
 m o fluxo de mercúrio que goteja por unidade de tempo dado em mg.s⁻¹ e
 607 uma constante numérica, cujo valor se refere a temperatura de 25°C.

As curvas corrente voltagem obtidas no método polarográfico convencional são características da substância eletroativa. Na redução reversível de um oxidante a um redutor no eletrodo gotejante, o potencial do eletrodo é dado pela equação de Nernst (4) onde $C_{re.}$ e $C_{ox.}$ são respectivamente as concentrações das formas reduzida e oxidada da espécie eletroativa presentes na solução.

$$E = E_0 - \frac{0,0591}{n} \cdot \log \frac{C_{re.}}{C_{ox.}} \quad (4)$$

Pode-se relacionar o comportamento da substância eletroativa com o seu potencial de meia onda, $(E_{1/2})$, definido como o valor em que a corrente produzida atinge metade do valor da corrente de difusão limite na curva corrente-potencial.

A expressão (4) pode ser reescrita em termos do potencial de meia onda, da corrente de difusão limite e dos coeficientes de difusão das formas oxidada e reduzida e dada pela expressão (5) seguinte.

$$E = E_{1/2} - \frac{0,0591 \cdot \log \left(\frac{i}{i_{d \max.} - i} \right)}{n} \quad (5)$$

onde

$$E_{1/2} = \left[E_0 - \frac{0,0591 \cdot \log \left(\frac{D_{ox.}}{D_{re.}} \right)^{1/2}}{n} \right]$$

$D_{ox.}$ e $D_{re.}$ são respectivamente os valores dos coeficientes de difusão das formas oxidada e reduzida da espécie eletroativa;

n o número de elétrons envolvido na reação de eletrodo;

$i_{d \max}$ a corrente de difusão limite;

i o valor da corrente polarográfica medida quando é aplicada uma diferença de potencial E .

I.2.1) A polarografia de pulsos

As técnicas de polarografia de pulsos foram introduzidas por Barker e colaboradores (8 , 9) como continuação de seus trabalhos com polarografia de ondas quadradas. Baseiam-se na aplicação de pulsos adicionais de potencial , de pequena duração , no final da vida de cada gota de mercúrio. Devido a súbita alteração do potencial a reação é estimulada aumentando a corrente de difusão obtida. A corrente polarográfica é medida logo após a aplicação de cada pulso , eliminando a contribuição da corrente capacitiva devida a polarização do eletrodo gotejante , observada na polarografia clássica. A polarografia de pulsos apresenta uma maior sensibilidade do que a polarografia convencional permitindo a determinação de concentrações da ordem de 10^{-8} M. de substância eletroativa. No método clássico , onde a corrente produzida é medida durante toda a vida da gota , a contribuição da corrente capacitiva , que é desprezível nas soluções de maior concentração (entre 10^{-3} - 10^{-4} M.) , torna-se uma limitação à determinação polarográfica nas soluções muito diluídas (10) .

Na polarografia de pulso normal ou integral , a aplicação dos pulsos de amplitude crescente é feita a partir de um potencial inicial pré-selecionado e a corrente polarográfica medida logo após a sua aplicação. As curvas corrente potencial obtidas são similares as obtidas no método DC convencional e relação entre a corrente e o potencial aplicado descrita pela expressão (6).

$$i = n.F.A. \left(\frac{D}{\pi.t} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{1}{1 + P} \right) \cdot C \quad (6)$$

onde

i é a corrente polarografica medida ;

E o potencial aplicado ;

$$P = \exp \left(n.F/R.T (E - E_{1/2}) \right)$$

n é o número de elétrons que participa da reação de eletrodo;

D o coeficiente de difusão da espécie eletroativa expresso em $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$;

C a concentração da substância eletroativa;

A a área do eletrodo em cm^2 ;

t o tempo de gotejamento em s. ;

R a constante dos gases;

e F a constante de Faraday.

Quando a amplitude do pulso aplicado torna-se mais negativa do que o potencial de meia onda, ($E_{1/2}$) o valor de P na expressão acima torna-se desprezível e a corrente atinge um valor limite dado pela expressão (7) seguinte.

$$i_{\text{lim}} = n.F.A. \left(\frac{D}{\pi.t} \right)^{1/2} \cdot C \quad (7)$$

Na polarografia de pulsos diferencial, pulsos de potencial de amplitude constante são aplicados junto com a rampa de potencial, durante alguns instantes no final da vida de cada gota de mercúrio. A corrente é medida antes e no final da aplicação de cada pulso, conforme indica a figura 1. Dessa forma obtém-se uma curva, que difere da obtida na técnica de pulso normal, cuja variação da corrente nas imediações do potencial de meia-onda atinge um valor máximo caindo novamente. A relação entre a corrente máxima obtida e a concentração da espécie eletroativa é dada, para valores de amplitude de pulso pequenos (até cerca de 50 mV) pela expressão (8) seguintes.

$$i_{\text{max.}} = \frac{n^2 \cdot F^2}{4 \cdot R \cdot T} \cdot A \cdot \frac{D}{\pi \cdot t}^{1/2} \cdot \Delta E \cdot C \quad (8)$$

onde C é a concentração da espécie eletroativa na solução dada em moles.l⁻¹;

D o coeficiente de difusão da espécie eletroativa em cm².s⁻¹;

ΔE a amplitude do pulso aplicado;

A a área do eletrodo gotejante;

R a constante dos gases;

F a constante de Faraday;

t o tempo de gotejamento;

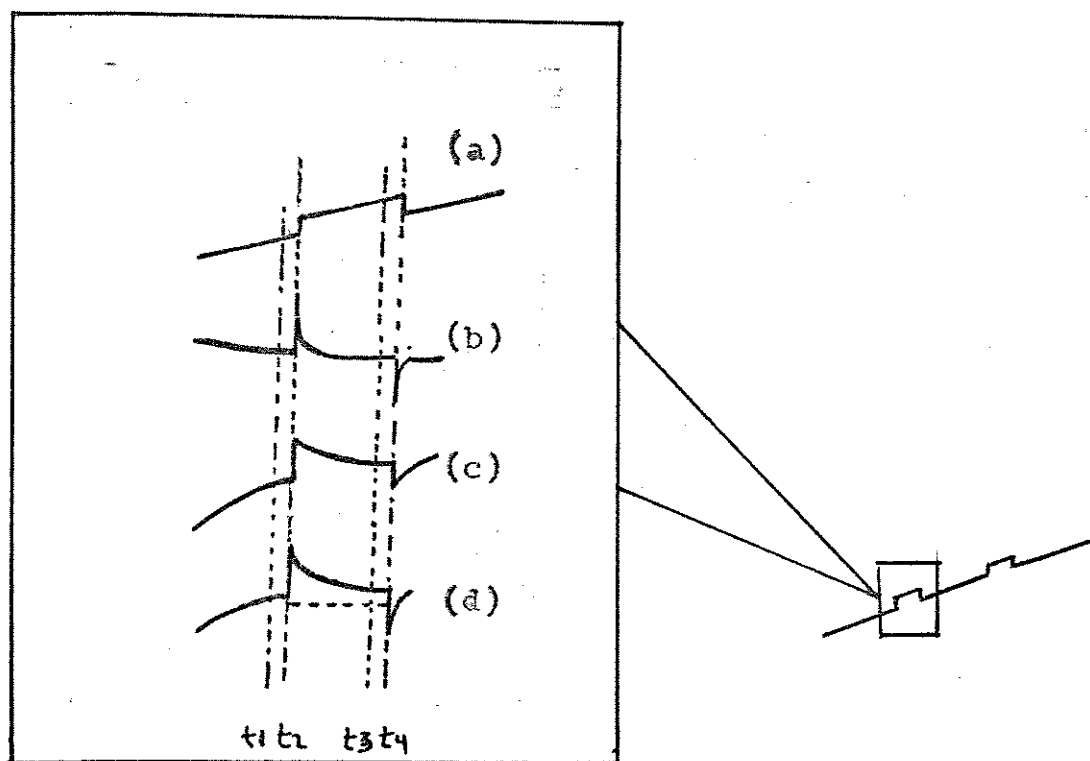
n o número de elétrons envolvidos na reação de eletrodo

e T a temperatura absoluta.

Para valores de pulso aplicado de maiores amplitudes a corrente é dada pela expressão de Cottrell (6), conforme Osteryoung (9).

Figura 1 : Comportamento da corrente medida durante e após a aplicação do pulso na polarografia de pulsos de tiva : (a) rampa de potencial aplicado; (b) corrente capacitiva devida a polarização do eletrodo ; (c) Corrente Faradaica devida a reação que ocorre no eletrodo e (d) corrente total medida.

t_1 , t_3 são os instantes em que a corrente é medida;
 t_2 a t_4 é o intervalo de duração de cada pulso aplicado.



I.3) Determinação polarográfica de aldeídos.

Os compostos carbonílicos dentre os quais os aldeídos alifáticos de cadeia menor , são substâncias eletroativas , cuja determinação pelo emprego de técnicas polarográficas pode ser feito pela redução direta destes compostos no eletrodo gotejante de mercúrio ,(EGM).

Os aldeídos alifáticos são facilmente reduzidos no EGM em valores de potencial relativamente negativos utilizando-se porisso sais de amônio quaternário ou compostos de lítio em meio neutro ou alcalino como eletrólito-suporte.

O emprego de métodos indiretos por meio da obtenção de produtos de reação entre os compostos carbonílicos e amoníaco⁽¹¹⁾ ou vários de seus derivados como as aminas primárias^(11,12), semicarbazida⁽¹³⁾, hidrazina^(14,15), alquil-hidroxilaminas⁽¹²⁾ é também citado na literatura. Neste caso os imino-derivados obtidos como produtos de reação são também eletroativos sofrendo redução no eletrodo gotejante em potenciais menos negativos do que os compostos carbonílicos de partida.

I.3.1) Métodos de determinação polarográfica direta.

A eletroredução dos aldeídos alifáticos aos correspondentes álcoois no eletrodo gotejante de mercúrio , é um processo que envolve a participação de dois elétrons por molécula de composto carbonílico , sendo utilizados como eletrólito-suporte sais de lítio em meio neutro ou misturas de sais e hidróxido de lítio em meio alcalino.

A corrente medida durante o processo de redução é dependente de inúmeros fatores tais como o pH do meio reaçional, a composição do solvente empregado e a temperatura. Além destes existem outros fatores externos e internos que influem na proporcionalidade da corrente medida com a concentração de composto carbonílico existente na solução analisada.

As influências do pH e da temperatura do meio de reação, além da existência de uma componente cinética na corrente de redução polarográfica medida, que contribue para a limitação da linearidade corrente-concentração, são evidenciados no estudo polarográfico do aldeído fórmico realizado por Brdicka e Vesely⁽¹⁶⁾.

O mecanismo de redução estudado pelos autores mostrou que a proporcionalidade corrente-concentração é dependente do equilíbrio entre as formas "hidratada" e "não hidratada" deste aldeído existentes na solução. A forma "hidratada" é inativa e o equilíbrio entre as duas formas é dependente do pH e da concentração de composto carbonílico.

Os valores de potencial de meia onda para a redução polarográfica dos aldeídos alifáticos, com exceção do aldeído fórmico que se reduz em potenciais menos negativos, são muito próximos conforme descrito por Milner⁽¹⁷⁾.

Aproximidade dos potenciais de redução dos aldeídos de cadeia maior pode se constituir numa limitação para a determinação polarográfica simultânea destes compostos carbonílicos. Entretanto com o emprego de métodos baseados na diferença de distribuição destes compostos em solventes imiscíveis Gordon e Jones⁽¹⁸⁾ tornaram possível a análise de misturas de acetaldeído, propionaldeído e n-butiraldeído por polarografia.

A determinação de aldeído fórmico por via polarográfica em presença de razoáveis quantidades de acrolef

na e acetaldeído é possível⁽¹⁹⁾ porque a diferença entre os potenciais de meia onda de redução permitem a resolução de ambas as ondas polarográficas.

A determinação de aldeído fórmico no ar é feita coletando-se este aldeído em uma solução de hidróxido de potássio que é posteriormente polarografada⁽²⁰⁾.

O emprego do método polarográfico baseado na determinação do aldeído fórmico produzido pela ação do ácido per-iódico, é utilizado na dosagem de serina em hidrolisados proteicos⁽²¹⁾. A determinação de etileno-glicol e 1,2 propileno-glicol, um em presença do outro após a ação do ácido per-iódico por meio da determinação polarográfica do formaldeído e acetaldeído produzidos é também descrito na literatura⁽²²⁾.

A oxidação do 1,2-propileno-glicol produz formaldeído e acetaldeído enquanto a oxidação do etileno-glicol produz apenas formaldeído tornando possível através da determinação de acetaldeído determinar o conteúdo de etileno-glicol, mesmo na presença de 1,2-propileno glicol.

A determinação simultânea de etileno e propileno-cloridrinas que são hidrolisadas aos glicóis correspondentes quando aquecidas com hidrogenocarbonato de sódio em frascos selados é descrita⁽²³⁾. Os glicóis resultantes são então oxidados com ácido per-iódico e as concentrações do acetaldeído e formaldeído produzidos determinados polarograficamente.

O primeiro trabalho de utilização da técnica polarográfica na investigação de impurezas eletroativas presentes em bebidas alcoólicas como saquês e licores, ou seus destilados, foi realizado por Shikata e colaboradores⁽²⁴⁾. Nesta investigação foram evidenciadas as presenças de substâncias eletroativas entre as quais acetaldeído, que so

fria redução no cátodo de mercúrio.

A eletroredução do aldeído acético, em soluções aquosas puras foi estudado por Smoler⁽²⁵⁾, com o emprego da polarografia clássica, (DC) usando como eletrólito suporte sais ou misturas de sais e hidróxido de lítio. A influência do eletrólito na corrente polarográfica medida e a proposição de um mecanismo de reação, assumindo como produto de redução o dimetilglicol é também descrito por esses autores.

Bieber e Trumpler⁽²⁶⁾, utilizando também polarografia clássica, nos mesmos eletrólito-suportes, estudaram a influência do pH e da temperatura no potencial de meia onda e no valor da corrente de redução. Concluíram que o produto de redução pode ser tanto dimetilglicol como etanol, o que está de acordo com as conclusões de Smoler⁽²⁵⁾.

O desenvolvimento de um método polarográfico rápido para a determinação do acetaldeído em misturas complexas também é descrito por Elving e Rutner⁽²⁷⁾. Este permite a determinação deste aldeído em presença de consideráveis quantidades de etanol, éter-dietílico, água, hidrocarbonetos insaturados em pequenas quantidades, butanol e outros compostos orgânicos, produtos esses obtidos durante a conversão catalítica de etanol a butadieno.

A determinação de acetaldeído e diacetil, em pequenas quantidades em álcoois industriais, com o emprego da técnica polarográfica usando como eletrólito-suporte cloreto de lítio em meio até 60 % alcoólico é citada por Manita⁽²⁸⁾. A utilização de hidróxido de lítio em meio até 70 % alcoólico é descrita por Shul'man e colaboradores⁽²⁹⁾ na determinação de formaldeído e acetaldeído em álcoois, onde concentrações da ordem de 0,0015 % deste composto carbonílico foram encontrados.

A utilização do método polarográfico para a determinação de acetaldeído e acetal, em vinhos e licores,

(30,31) é descrita por Fertman , que empregou também soluções de hidróxido de lítio como eletrólito-suporte. A determinação do acetaldeído é feita por diluição no eletrólito-suporte de uma alíquota de destilado da amostra de vinho que é posteriormente polarografada. Uma outra determinação de aldeído é feita com o destilado de outra amostra de vinho previamente tratada com ácido mineral em presença de acetato de sódio. A quantidade de acetal é determinada pela diferença entre o resultado obtido nesta amostra e a quantidade de acetaldeído determinada anteriormente. Procedimento análogo é utilizado por Mofidi⁽³²⁾ e colaboradores para determinação de acetaldeído em bebidas alcoólicas .

I.3.2) Métodos de determinação polarográfica indireta de aldeídos.

A determinação dos aldeídos alifáticos por redução polarográfica direta , feita em meio neutro ou alcalino , exceto para o aldeído fórmico , apresenta valores de potencial de redução bastante negativos , razão pela qual são empregados compostos de lítio como eletrólito-suporte.

O emprego de reações químicas que possibilitassem a determinação destes compostos carbonílicos de maneira indireta , através da obtenção de derivados também eletroativos que sofrem redução em potenciais mais favoráveis foi investigado por Zuman⁽¹¹⁾. Este autor estudou e acompanhou polarograficamente reações entre alguns aldeídos e amoníaco e aminas primárias , cujos produtos sofriam redução no eletrodo gotejante de mercúrio.

Utilizando misturas de amônia-cloreto de amônio como eletrólito-suporte foram determinados os potenciais de meia onda e as constantes de formação dos iminoderivados obtidos a partir da reação entre alguns aldeídos e amoníaco, glicí

na , alan ina e histidina. A determinação polarográfica destes imino derivados foi proposta como um método indireto de determinação de aldeídos.

Da mesma forma que o amoníaco e as aminos primárias , outros derivados do nitrogênio como a hidrazina (11) , alquilhidroxilaminas (12) , semicarbazida (13) entre outros , formam iminoderivados análogos também eletroativos que podem ser empregados na determinação indireta de compostos carbonílicos por análise polarográfica.

Davidovskaya e colaboradores (13) desenvolveram e estudaram um método de determinação polarográfica de aldeídos em meio aquoso medindo a corrente de redução polarográfica das semicarbazonas obtidas , empregando como eletrólito-suporte uma solução de cloridrato de semicarbazida em tampão citrato fosfato de pH 4,2. A determinação de formaldeído , acetaldeído e aldeído benzóico em solventes orgânicos imiscíveis , após sua extração em água aplicando o método polarográfico é descrita.

A determinação de aldeídos alifáticos em meio aquoso através da reação com N-alquilhidroxilaminas como a isopropilhidroxilamina em soluções de pH entre 3 e 4 foi estudada por Masaichiro (12). Ele mostrou que a proporcionalidade entre a altura da onda polarográfica do produto de reação e a concentração de aldeído adicionada permite utilizar esses compostos para a determinação indireta de compostos carbonílicos.

O estudo da hidrazina como reagente para a determinação de aldeídos é descrito por Tur'yan e colaboradores (15) que estudaram as melhores condições para a determinação de acetaldeído através da redução da acetaldeídohidrazona formada em meio tamponado com fosfato. A determinação deste aldeído em destilados alcoólicos empregando como eletrólito uma solução de cloridrato de hidrazina em tampão fosfato de pH 7,0 é também descrita na literatura (14).

II) PARTE EXPERIMENTAL

II.1) Material utilizado

II.1.1) Reagentes

Na preparação das soluções de eletrólito-suporte foram empregados cloreto de lítio , Baker , hidróxido de lítio monohidratado , Carlo Erba de grau analítico. A monoetanolamina purificada marca Fisher , foi destilada antes de sua utilização.

As soluções de aldeído acético foram preparadas com produto Merck , purificado por destilação antes do uso. O destilado foi guardado sob refrigeração após borbulhamento com um fluxo de nitrogênio.

Na padronização das soluções de aldeído foram utilizados ácido sulfúrico concentrado Merck , hidróxido de sódio , Carlo Erba e hidrogenossulfito de sódio , Fisher.

As soluções aquoso-alcoólicas de eletrólito suporte ou amostras aquoso-alcoólicas de composto carbonílico foram preparadas por diluição de etanol absoluto Merck em água destilada.

II.1.2) Soluções

II.1.2.1) Preparação das soluções de aldeído acético

Soluções aquosas de aldeído acético foram preparadas com produto destilado e água destilada e periodicamente padronizadas antes de sua utilização. Soluções alcoólico-aquosas de composto carbonílico foram preparadas por diluição das soluções aquosas estoque em etanol Merck absoluto e água destilada suficientes para a obtenção do grau alcoólico desejado.

II.1.2.2) Padronização das soluções de aldeído acético por titulação potenciométrica após reação com hidrogenossulfito de sódio

As soluções aquosas de aldeído acético de concentração $1,0 \text{ moles.l}^{-1}$ foram padronizadas periodicamente antes de sua utilização conforme procedimento descrito na literatura. (33)

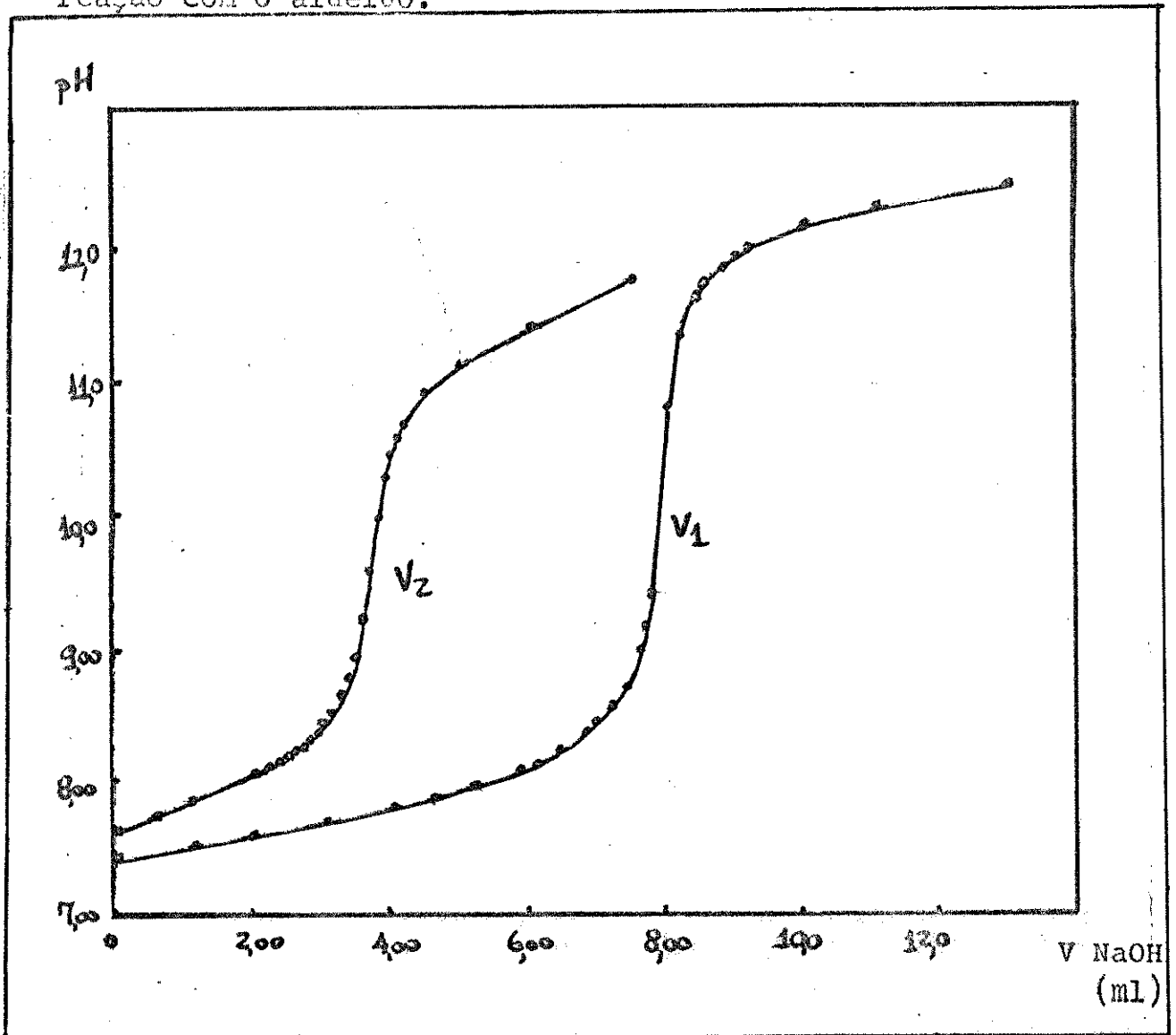
As reações entre os compostos carbonílicos e hidrogenossulfito de sódio produzem derivados estáveis em meio ácido, cuja formação é rápida e completa para os aldeídos alifáticos de menor peso molecular.

A determinação de compostos carbonílicos baseada na reação descrita acima, compreende o tratamento de alíquotas de solução destes compostos com uma quantidade conhecida e em excesso de hidrogenossulfito. O excesso de hidrogenossulfito é então determinado por titulação potenciométrica e a concentração de aldeído calculada por diferença.

Curvas de titulação potenciométrica com uma solução padronizada de hidróxido de sódio típicas obtidas durante a padronização das soluções de aldeído acético são indicadas na figura 2.

Figura 2 - Curvas de titulação potenciométricas obtidas na padronização das soluções de acetaldeído com hidróxido de sódio $1,0 \text{ moles.l}^{-1}$ padronizada.

(V_1) Titulação de uma alíquota de hidrogenossulfito de sódio e (V_2) titulação do hidrogenossulfito restante após reação com o aldeído.



II.1.2.3) Soluções de eletrólito-supo-
te.

Foram preparadas soluções aquosas dos diver-
sos eletrólito-suportes utilizados nas soluções de traba-
lho empregadas nas determinações polarográficas.

II.1.2.3.1) Solução de hidróxido de lítio 2,0 moles.l⁻¹;

II.1.2.3.2) Solução de cloreto de lítio 2,0 moles.l⁻¹;

II.1.2.3.3) Solução de monoetanolamina 4,0 moles.l⁻¹;

II.1.2.3.4) Solução tampão de pH 9,71 ,
obtida pela mistura de monoetanolamina 2,0 moles.l⁻¹ e clo-
ridrato de monoetanolamina 2,0 moles.l⁻¹;

II.1.2.3.5) Solução tampão de pH 10,79 ,
obtida pela mistura de monoetanolamina 4,0 moles.l⁻¹ e clo-
ridrato de monoetanolamina 0,4 moles.l⁻¹;

II.1.2.3.6) Solução tampão de pH 8,03 ,
obtida pela formação de cloridrato de monoetanolamina 4,0
moles.l⁻¹ pela adição de ácido clorídrico à monoetanolami-
na.;

II.1.2.4) Solução de iodo padronizada
0,05 moles.l⁻¹, de acordo com a literatura; (34)

II.1.2.5) Solução de tiossulfato de sódio
padronizada 0,05 moles.l⁻¹; (34)

II.1.2.6) Solução indicadora de amido a
1 % ;

II.1.2.7) Solução padronizada de hidróxi-
do de sódio $1,0 \text{ moles.l}^{-1}$;

II.1.2.8) Solução de ácido sulfúrico $0,05$
 moles.l^{-1} ;

II.1.2.9) Solução de sulfito de sódio
 $0,05 \text{ moles.l}^{-1}$;

II.2) Aparelhagem e métodos

II.2.1) Determinações polarográficas

As determinações polarográficas foram obti-
das num sistema polarográfico Metrohm , modelo olarecord
E 505 equipado com uma cela polarográfica de tres eletro-
dos marca Metrohm , num ambiente termostatisado.

Foi empregado como eletrodo de trabalho um
eletrodo gotejante de mercúrio , EA 1021 um eletrodo auxi-
liar de fio de platina , EA 441 e como referência um ele-
trodo de Prata-cloreto de prata contendo solução interna
saturada de cloreto de lítio alcoólico como eletrólito, EA
285.

Soluções estoque dos diversos eletrólito-su-
portes utilizados nas amostras analisadas foram preparadas
em meio aquoso e posteriormente diluídas com etanol abso-
luto ou nas amostras alcoólicas a analisar.

O oxigênio dissolvido nas soluções a serem
polarografadas foi removido por borbulhamento com um fluxo
de nitrogênio gasoso ,que foi previamente lavado na solução
contendo o eletrólito-suporte para compensar variações do
volume no interior da cela polarográfica.

II.2.1.1) Construção de curvas corrente polarográfica-concentração de composto carbonílico.

Curvas corrente polarográfica máxima-concentração molar de aldeído acético , nos diversos eletrólito-suportes estudados em meio aquoso-alcoólico foram obtidas variando-se a concentração de composto carbonílico de 0,01 a 2,5 milimoles.l⁻¹.

Soluções aquoso-alcoólicas de eletrólito-suporte preparadas pela diluição de 2,5 ml de solução estoque de eletrólito até 25,0 ml com etanol absoluto.

Com o auxílio de uma micropipeta de volume ajustável entre 50 e 200 microlitros , marca Finpipette foram adicionadas alíquotas de uma solução padronizada de aldeído acético sobre a solução alcoólica contendo o eletrólito-suporte preparada conforme descrito acima.

A corrente de redução polarográfica foi medida inicialmente , após a remoção do oxigênio dissolvido e novamente medida após cada adição de solução contendo o aldeído.

II.2.1.2) Determinação de acetaldeído em amostras alcoólicas pelo método polarográfico.

A determinação de aldeído acético em amostras alcoólicas sintéticas ou reais foi feita empregando-se o método de adições-padrão de uma solução padronizada de aldeído de grau alcoólico semelhante a amostra analisada.

No caso da redução polarográfica direta empregando como eletrólito uma mistura de cloreto e hidróxido de lítio , cerca de 2,5 ml de solução estoque de eletrólito

foram diluídas a 25,0 ml com a amostra alcoólica a ser analisada. Um volume conhecido desta solução obtida foi transferida para a cela polarográfica com o auxílio de uma pipeta volumétrica de 20,0 ml previamente aferida.

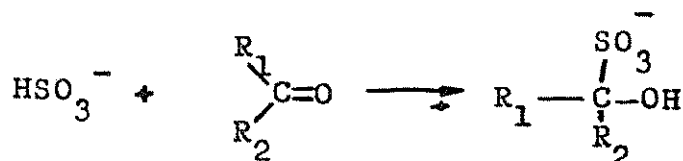
Após a remoção do oxigênio dissolvido por borbulhamento com um fluxo de nitrogênio gasoso, determinou-se a corrente polarográfica máxima, empregando a técnica de polarografia de pulso diferencial, medindo novamente após cada adição-padrão.

A determinação pelo método polarográfico indireto foi feita usando 2,5 ml de solução tampão de pH 9,71 de monoetanolamina-cloridrato de monoetanolamina diluída à 25,0 ml com a amostra alcoólica a ser analisada.

O oxigênio dissolvido foi removido e a corrente polarográfica limite determinada pelas técnicas de polarografia DC convencional e DC "tast", após cada adição-padrão de composto carbonílico sobre um volume conhecido de solução contendo o eletrólito suporte, no interior da cela polarográfica.

II.2.2) Determinação da concentração de aldeído em amostras alcoólicas por titulação iodométrica após a reação com hidrogenossulfito de sódio

Os produtos de reação obtidos entre os aldeídos alifáticos e hidrogenossulfito de sódio, indicados na reação seguinte, embora estáveis em meio ácido sofrem decomposição em meio alcalino regenerando o composto carbonílico pela elevação do pH.



O fato de se poder inverter o sentido da reação de adição pela alteração do pH é empregado neste método de determinação de aldeído.

Fazendo-se reagir um excesso de hidrogeno-sulfito de sódio com uma alíquota de solução alcoólica que contém aldeído obtém-se a formação do derivado carbonílico de maneira quantitativa.

O excesso de hidrogenosulfito é destruído titulando-se com uma solução de iodo $0,05 \text{ moles.l}^{-1}$. Próximo ao ponto final da titulação prossegue-se com uma solução de iodo padronizada $0,005 \text{ moles.l}^{-1}$ até a viragem do amido presente na solução titulada.

O produto da reação entre aldeído e hidrogenosulfito é então decomposto pela elevação do pH pela adição de hidrogenocarbonato de sódio e o sulfito liberado titulado com uma solução padronizada de iodo $0,005 \text{ moles.l}^{-1}$ até mudança de coloração persistente do amido usado como indicador.

Como a reação de adição é equimolar, determinado-se a quantidade de sulfito liberada pela decomposição do produto de reação pode-se calcular a quantidade de aldeído presente na amostra alcoólica analisada.

III.1) Estudo da redução polarográfica do acetaldeído em soluções aquoso-alcoólicas em meio alcalino

III.1.1) Estudos preliminares

É sabido que os aldeídos alifáticos de menor peso molecular são facilmente reduzidos no eletrodo gotejante de mercúrio formando como produtos de redução os seus álcoois correspondentes⁽¹⁹⁾. É sabido também que soluções alcalinas de sais de amônio quaternário ou compostos de lítio empregadas como eletrólito-suporte apresentam uma ampla faixa de trabalho.

Com o objetivo de estudar as melhores condições para a determinação de acetaldeído em soluções aquoso-alcoólicas de composição similar a encontrada no álcool hidratado, foram estudadas diversas misturas de eletrólito-suporte. A utilização de soluções de cloreto de lítio e misturas contendo cloreto e hidróxido de lítio, como eletrólito-suporte, mostraram que os polarogramas obtidos em meio alcalino conforme indicado na figura 3 são mais favoráveis do que os obtidos em meio neutro. O aumento do pH provoca um aumento na intensidade da corrente medida deslocando a onda polarográfica para potenciais mais negativos.

A variação do teor alcoólico mostra também, conforme indicam os polarogramas da figura 4 um deslocamento da onda polarográfica para potenciais mais negativos com o aumento da quantidade de álcool na solução de eletrólito-suporte empregada. A intensidade da corrente de redução pola

rográfica , entretanto , não é significativamente alterada conforme indicam as curvas de calibração corrente-concentração de aldeído adicionado obtidas em meio aquoso e 90 % alcoólico indicadas no gráfico da figura 5 , cujos valores de corrente medidos são indicados na tabela 1 .

Figura 3 : polarogramas da onda de redução polarográfica para acetaldeído obtidos por polarografia de pulso diferencial , com um pulso de 50 mV , tempo de gota de 1 segundo e varredura no intervalo -1,60 a -2,00V (x Ag/AgCl em LiCl alcoólico saturado). Eletrólito suporte: (1) LiCl 0,200 M ; (2) LiCl 0,136 M e LiOH 0,064 M e (3) LiCl 0,120 M e LiOH 0,080 M .em meio 90 % alcoólico.

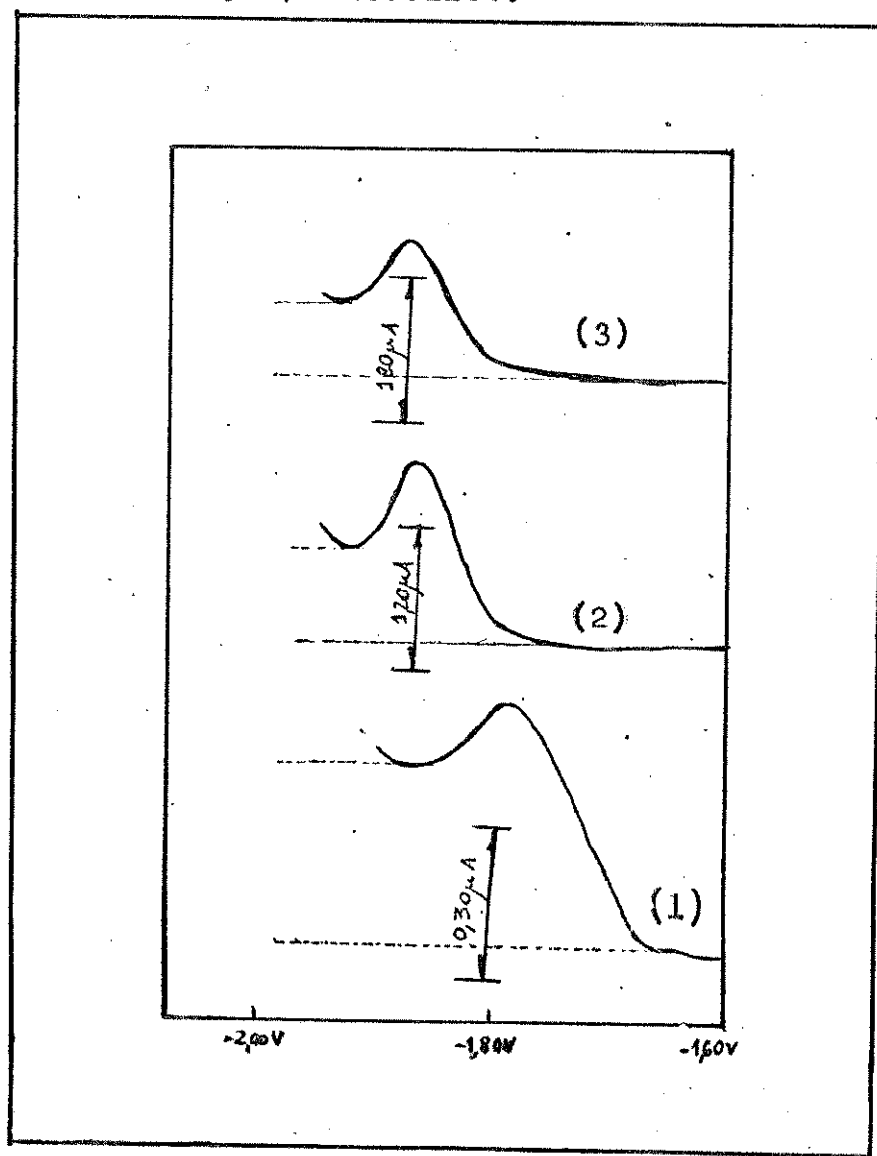


Figura 4 : Polarogramas típicos obtidos por polarografia de pulso diferencial , com um pulso de 50 mV e tempo de gota de 0,8 segundos empregando como eletrólito-suporte :

(1) LiCl 0,10 M e (2) LiCl 0,10 M - LiOH 0,01 M em meio 50 % alcoólico ; (1 b) LiCl 0,10 M e (2 b) LiCl 0,10 M - LiOH 0,01 M em meio 95 % alcoólico.

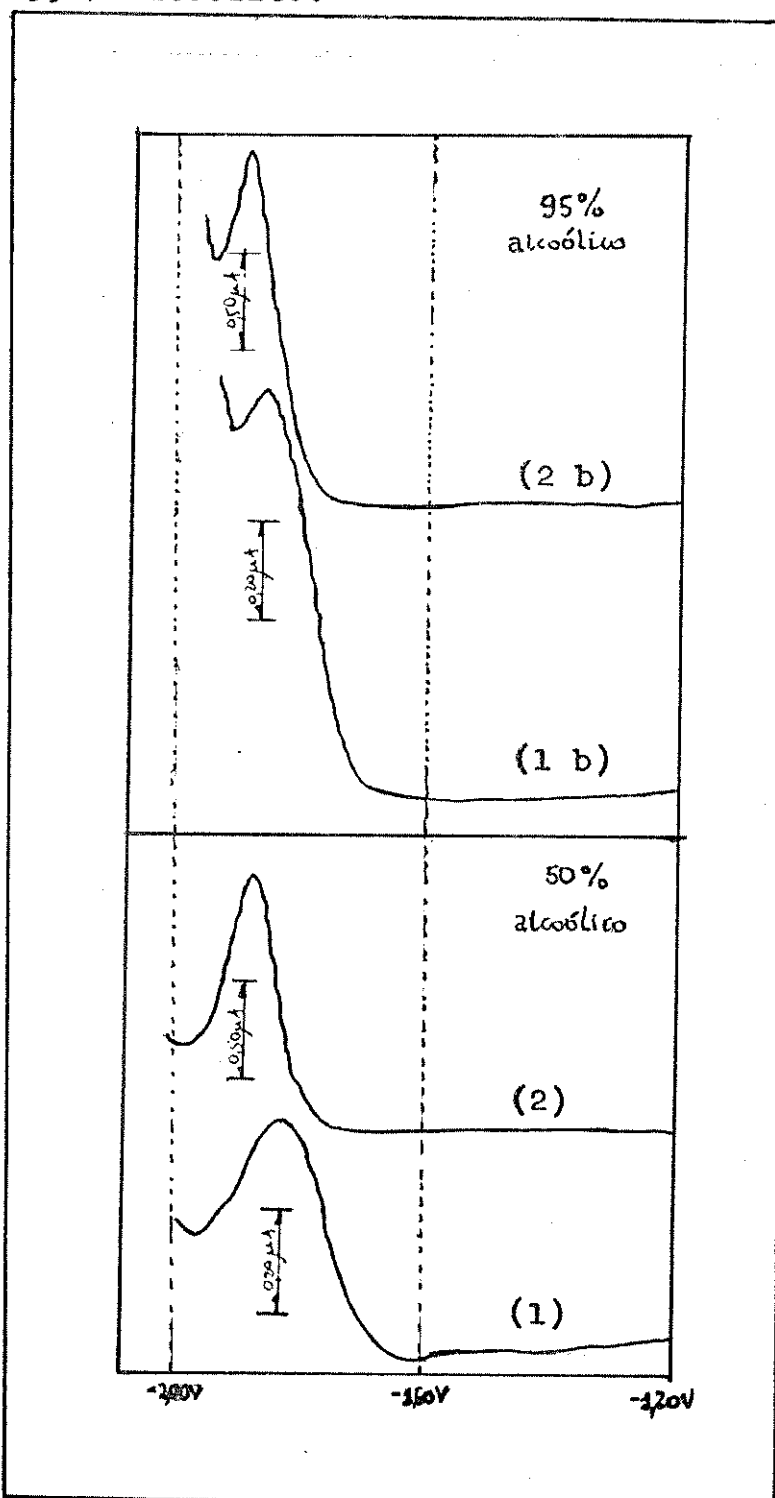
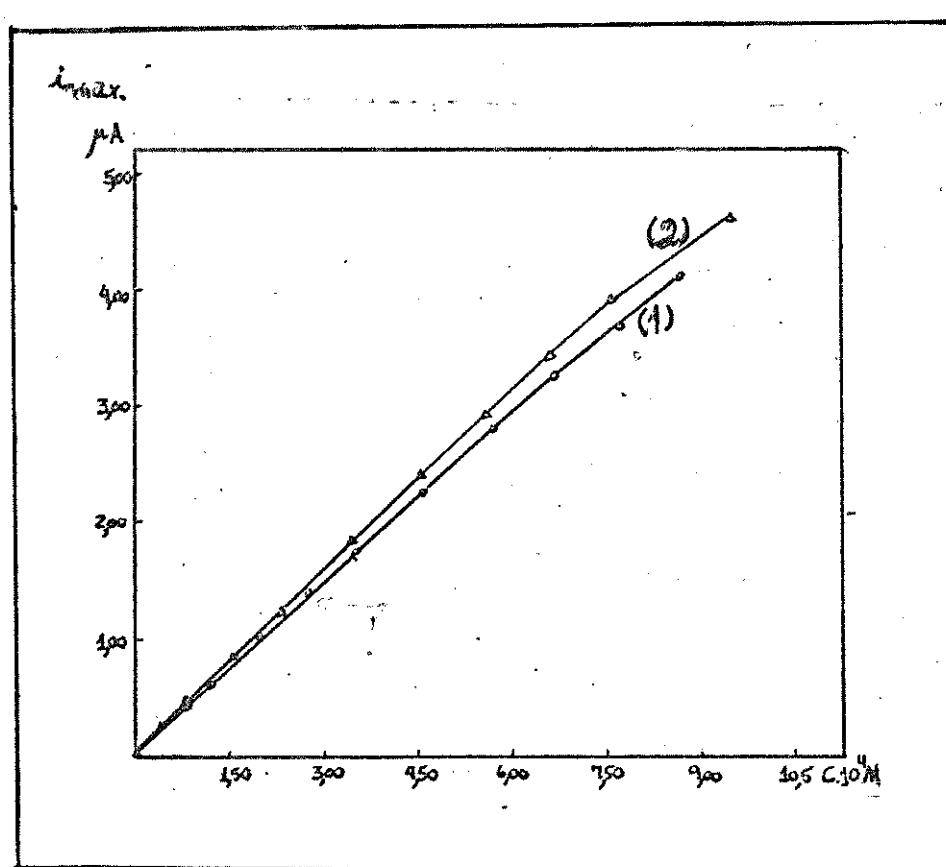


Figura 5: Curvas de calibração corrente- concentração de aldeído acético adicionado obtidas por polarografia de pulso diferencial utilizando como eletrólito suporte : (1) LiCl 0,1 M e LiOH 0,05 M em meio 90 % alcoólico e (2) LiCl 0,1 M e LiOH 0,05 M aquoso.



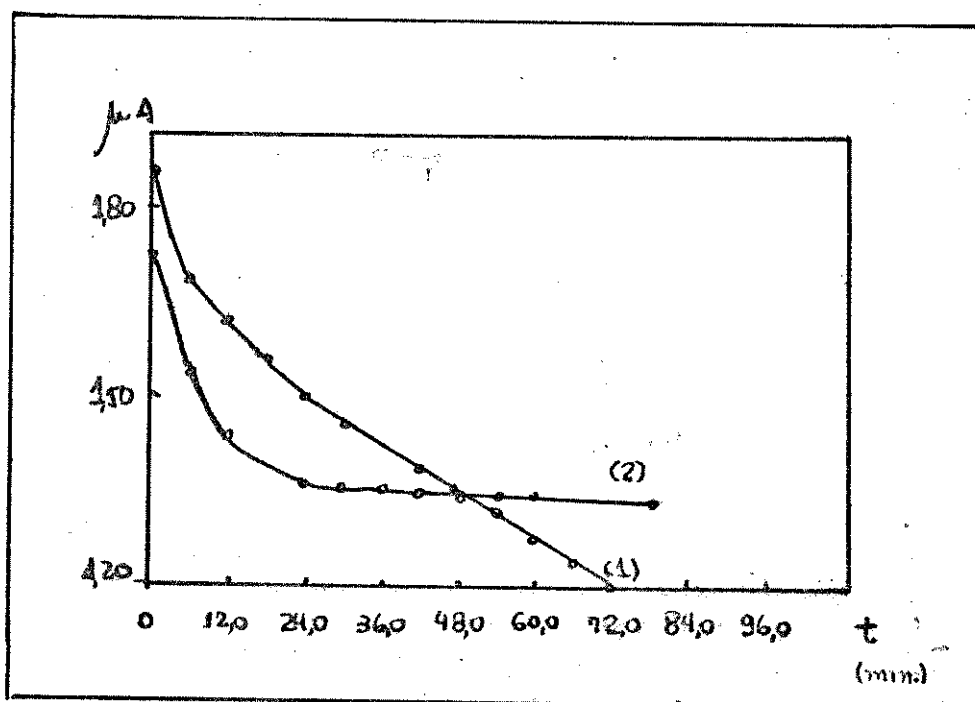
(§) Os resultados experimentais obtidos são descritos na Tabela 1 seguinte.

Tabela 1: Resultados obtidos para curvas de calibração corrente-concentração de aldeído adicionado, empregando como eletrólito suporte uma mistura de LiCl 0,10 M e LiOH 0,05 M respectivamente em meio 90 % alcoólico e 100 % aquoso.

Concentração de aldeído ($\cdot 10^4$ moles. $\cdot l^{-1}$) meio 90 % alcoólico		$i_{max.}$ (uA)	Concentração de aldeído ($\cdot 10^4$ moles. $\cdot l^{-1}$) meio aquoso	
Branco	0,35		Branco	0,01
0,402	0,56		0,396	0,21
0,800	0,76		0,789	0,41
1,97	1,36		1,56	0,84
2,73	1,75		2,32	1,24
3,48	2,11		3,43	1,84
4,57	2,59		4,51	2,50
5,63	3,14		5,56	3,44
6,67	3,60		6,58	3,92
7,63	4,00		7,57	4,14
8,65	4,44		8,53	4,60

O tempo de borbulhamento necessário para a remoção do oxigênio dissolvido e sua influência na corrente de redução polarográfica do acetaldeído, em meio aquoso e aquoso-alcoólico foi estudada. Utilizando-se como eletrólito suporte uma mistura de cloreto de lítio $0,2 \text{ mole.l}^{-1}$ e hidróxido de lítio $0,2 \text{ moles.l}^{-1}$, determinou-se a corrente polarográfica no decorrer do borbulhamento com nitrogênio gasoso. A figura 6 mostra a variação da corrente medida com o tempo de borbulhamento obtida para uma solução de composto carbonílico $0,3 \text{ milimolar}$ em meio aquoso e 80% alcoólico. Os resultados obtidos mostram que um tempo de borbulhamento de cerca de 45 minutos é suficiente para remoção de praticamente todo o oxigênio dissolvido na solução aquoso-alcoólica.

Figura 6: Variação da corrente polarográfica medida por polarografia de pulso diferencial, com um pulso de 50 mV para uma solução de aldeído acético $0,3 \text{ milimolar}$.



Eletrólito-suporte : (1) $\text{LiCl } 0,2 \text{ M}$ e $\text{LiOH } 0,2 \text{ M}$ aquoso;
 (2) $\text{LiCl } 0,2 \text{ M}$ e $\text{LiOH } 0,2 \text{ M}$ em meio 80% alcoólico.

Tabela 2: Curvas de calibração corrente-concentração de aldeído adicionado obtidas por polarografia de pulso diferencial, com pulso de 50 mv, tempo de gota de 1 segundo.

Tempo de bor bulhamento (min.)	i_{\max} (uA)	
	100 % aquoso	80 % alcoólico
0	1,875	1,605
6	1,688	1,410
12	1,620	1,320
18	1,553	
24	1,500	1,245
30	1,455	1,238
42	1,388	1,238
48	1,350	1,223
54	1,320	
60	1,275	
66	1,238	1,230
72	1,200	1,215

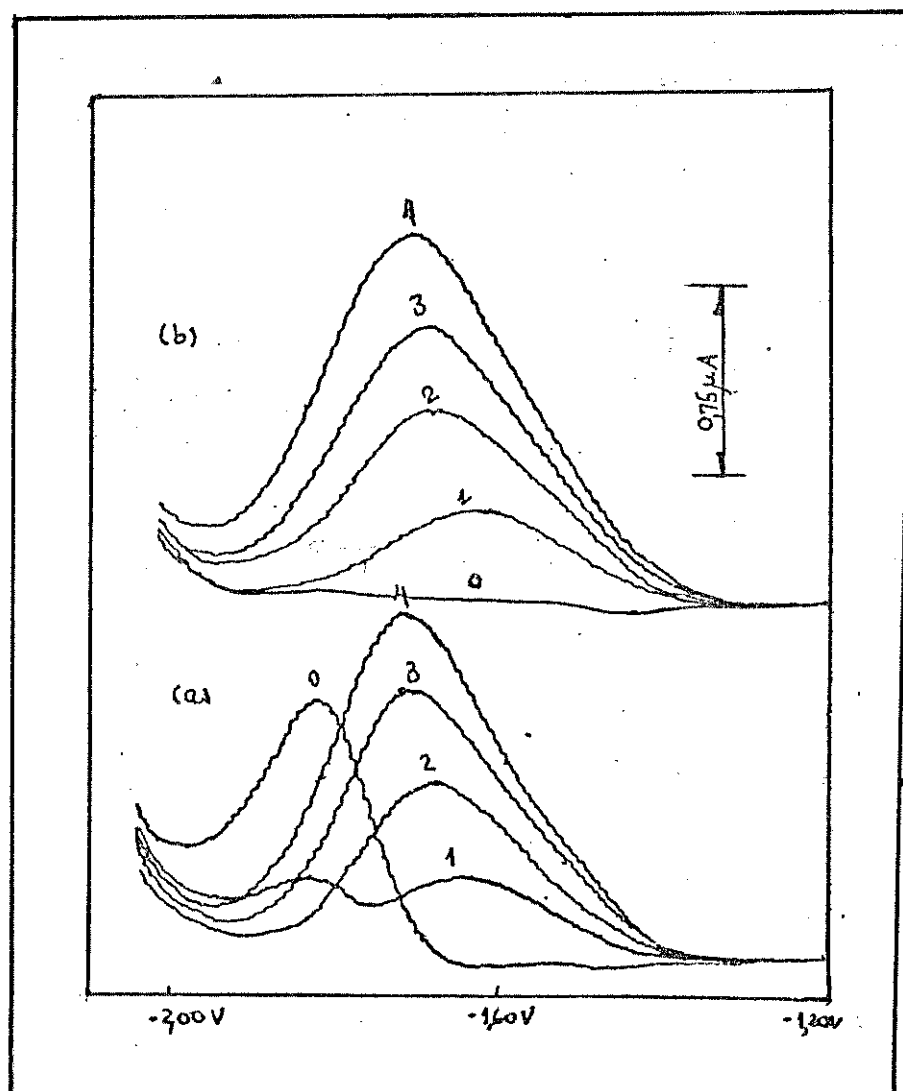
III.1.1) Influência da acidez na onda de redução polarográfica do acetaldeído

A existência de uma pequena acidez livre nas amostras de álcool hidratado , devida a presença de ácido acético , pode interferir na determinação de acetaldeído se utilizarmos apenas cloreto de lítio como eletrólito-suporte. A adição de ácido acético a uma solução de acetaldeído , contendo cloreto de lítio 0,100 M em meio 50 % alcoólico como eletrólito-suporte , provoca o desaparecimento da onda polarográfica devida ao aldeído conforme indica a figura 7(a). O aparecimento de uma nova onda que aumenta com a concentração de ácido adicionada é também observado. A adição de ácido acético a uma solução que contém somente o eletrólito-suporte nas mesmas condições mostra claramente que a onda polarográfica que aparece após o desaparecimento da onda de redução do aldeído é devida ao ácido adicionado e aumenta proporcionalmente a quantidade adicionada. A neutralização da acidez pela adição de uma solução de hidróxido de lítio elimina a segunda onda observada provocando o reaparecimento da onda inicial devida a redução do composto carbonílico presente na solução.

Figura 7 : Influência da acidez na onda de redução polarográfica do acetaldeído , cujos polarogramas foram obtidos em meio 50 % alcoólico empregando como eletrólito-suporte uma solução de LiCl 0,10 M.

(a) Adição de ácido acético a uma solução contendo acetaldeído ; a concentração de ácido acético adicionada foi de (1) 0,253 , (2) 0,500 , (3) 0,744 e (4) 0,984 milimoles. l^{-1} .

(b) Adição de ácido acético apenas ao eletrólito suporte.



III.1.2) Características da corrente de redução polarográfica em soluções aquoso-alcoólicas de acetaldéido em meio básico.

A dependência entre a corrente medida e a concentração da espécie eletroativa nos processos eletroquímicos em que as reações de eletrodo ocorrem por difusão é descrita pela equação de Ilkovic (3) descrita anteriormente.

Nestes processos em que a equação (3) é obedecida pode-se simplificar a expressão que dá o valor da corrente limite de difusão pela expressão (10) seguinte.

$$i = B \cdot H^{1/2} \quad (10)$$

onde B é uma constante de proporcionalidade que engloba as variáveis do eletrodo gotejante e da solução e H é a altura da coluna de mercúrio do eletrodo gotejante.

A proporcionalidade entre a corrente polarográfica limite e a raiz quadrada da altura da coluna de mercúrio foi estudada utilizando-se uma solução 0,5 milimolar de aldeído acético em meio 95 % alcoólico. Empregando-se como eletrólito-suporte uma solução de cloreto de lítio 0,1 moles.l⁻¹ e hidróxido de lítio 0,05 moles.l⁻¹, mediu-se a corrente limite de difusão, utilizando-se polarografia DC clássica variando-se a altura da coluna de mercúrio do eletrodo gotejante.

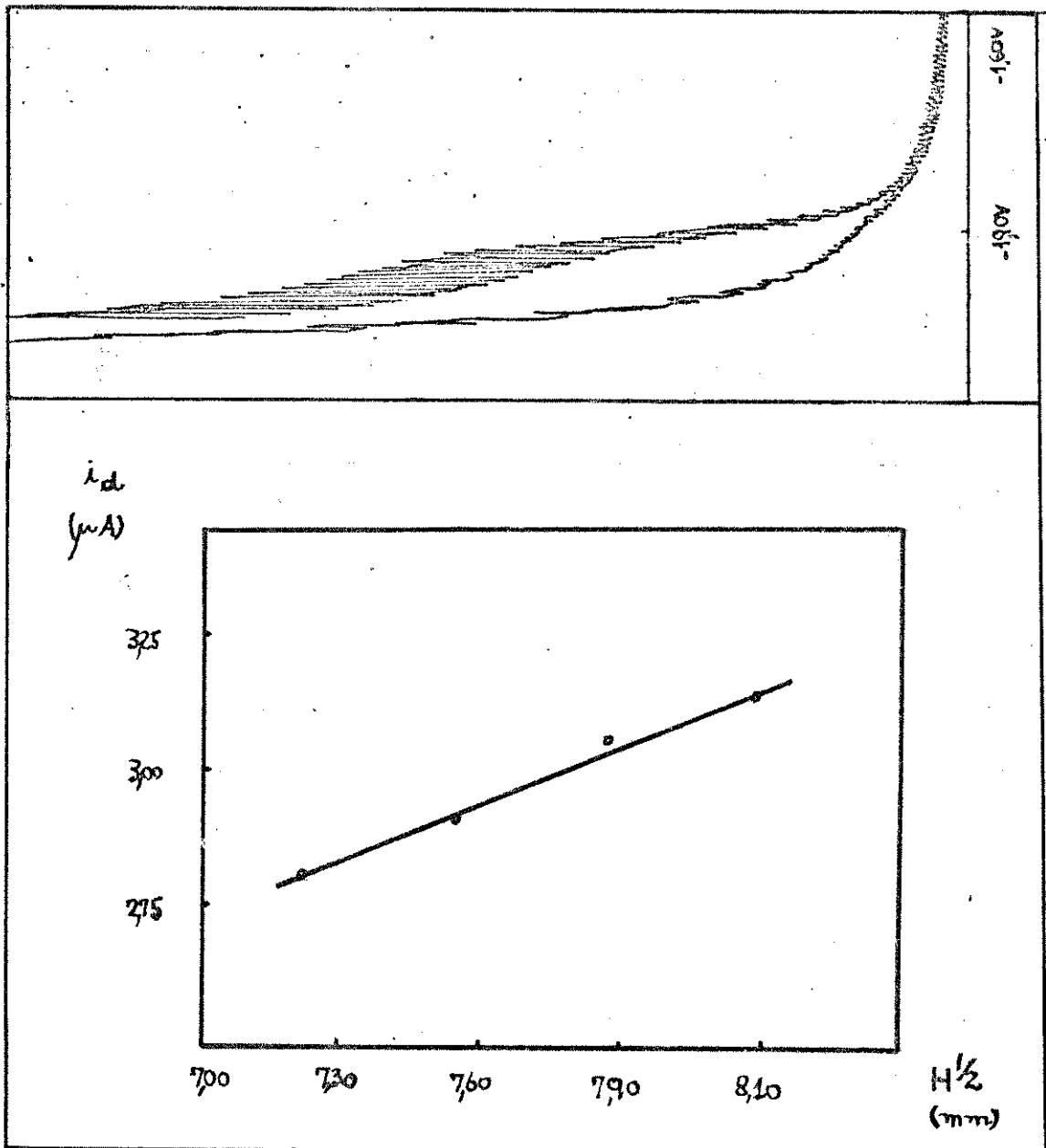
Os resultados experimentais, descritos na tabela 3 e cujos polarogramas típicos são indicados na

figura 8 mostraram uma boa proporcionalidade entre a corrente polarográfica medida e a altura da coluna de mercúrio. Como o comportamento observado está de acordo com a equação (10) conclue-se que o mecanismo de redução é um processo governado por difusão (4).

Tabela 3: Dependência entre a corrente de redução do acetaldeído e a altura da coluna de mercúrio, cujas determinações foram obtidas para uma solução de aldeído 0,5 milimolar em meio 95 % alcoólico empregando polarografia DC convencional, e LiCl 0,10 M - LiOH 0,05 M como eletrólito-suporte.

$i_{\text{max.}}$ (uA)	Altura da coluna de mercúrio(H) (mm)	$H^{1/2}$ (mm ^{1/2})
2,80	52,0	7,21
2,90	57,0	7,55
3,04	62,0	7,87
3,12	67,0	8,19

Figura 8: Dependência da corrente polarográfica medida para uma solução de aldeído acético 0,5 milimolar em meio 95 % alcoólico, empregando LiCl 0,1 M e LiOH 0,05 M como eletrólito-suporte e polarografia DC convencional.



Nos processos reversíveis a dependência entre o potencial aplicado e a corrente medida é descrita pela expressão (5) descrita no item I.2, e o número de elétrons envolvido na reação eletroquímica calculado pelo coeficiente angular da reta obtida.

A reversibilidade de uma reação eletroquímica depende das condições experimentais empregadas e da velocidade de transferência dos elétrons na superfície do eletrodo gotejante de mercúrio. Quando a velocidade torna-se baixa a reação se comporta de maneira irreversível.

Nos processos parcialmente irreversíveis ou irreversíveis a dependência entre $\log i/(i_{\text{max.}} - i)$ ainda pode apresentar comportamento linear. Nesse caso o coeficiente angular da reta obtida pode apenas dar uma ideia do número de elétrons envolvidos na reação de eletrodo.

A dependência entre o $\log i/(i_{\text{max.}} - i)$ e o potencial aplicado foi estudada para uma solução de acetaldeído em meio 95 % alcoólico e os resultados experimentais obtidos são indicados na tabela 4 e figura 9 seguintes.

Figura 9: Dependência entre $\log i/(i_{\max} - i)$ e o potencial aplicado, obtida a partir dos valores experimentais da tabela 4 seguinte.

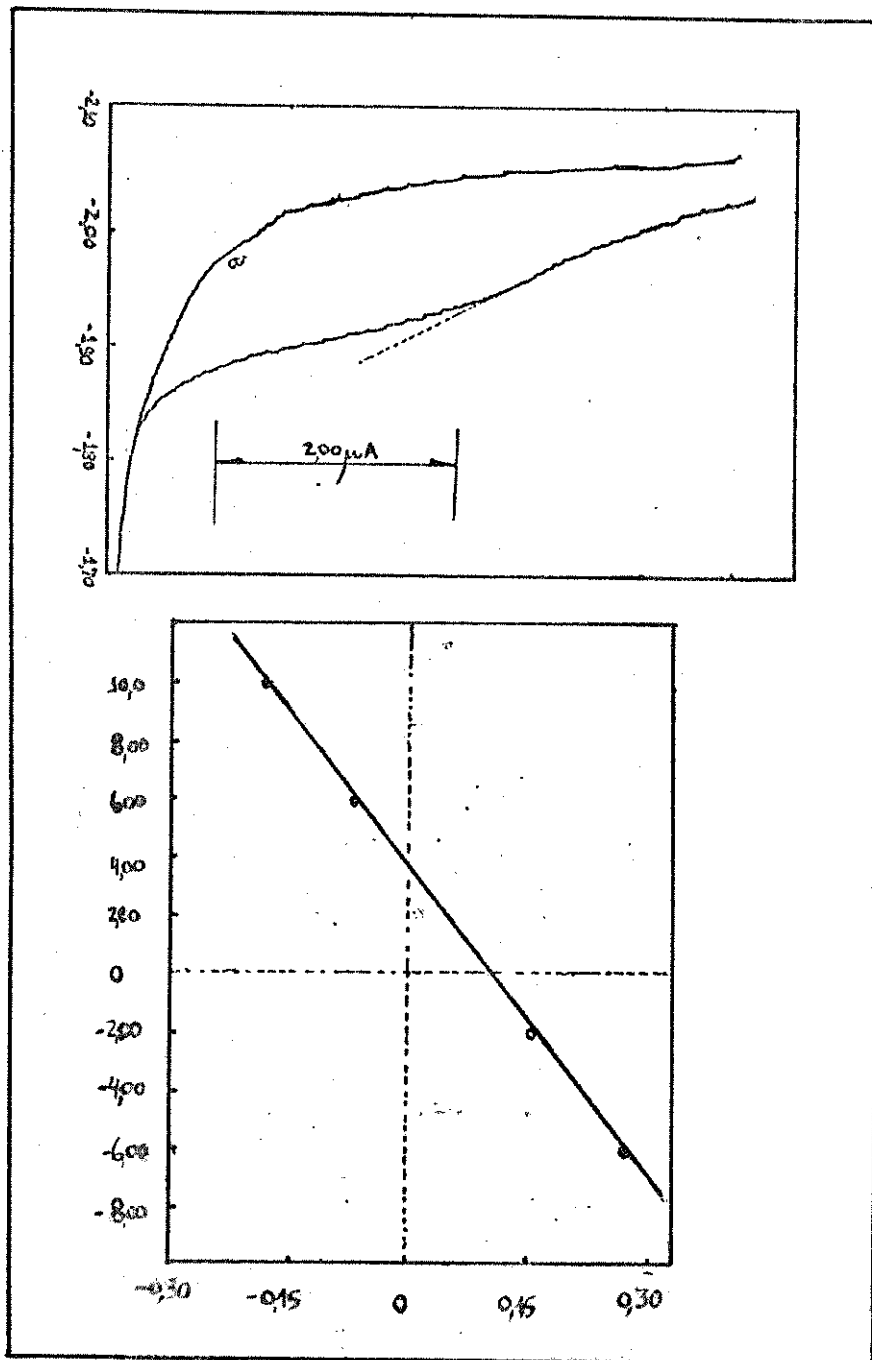


Tabela 4 : Dependência entre $\log i/(i_{\max.} - i)$ e o potencial (E) para uma solução 0,5 milimolar de aldeído acético em LiCl 0,10 M e LiOH 0,05 M 95 % alcoólico como eletrólito suporte.

i (uA)	$\log i/(i_{\max.} - i)$	$E = E - E_{1/2}$ (mV)
1,64	0,271	- 6
1,48	0,173	- 2
1,28	0,0138	2
1,16	- 0,0691	6
1,00	- 0,182	10

Equação da reta

$$E = -34,55 \cdot \log \frac{i}{i_{\max.} - i} + 3,43 \quad (0,9959)$$

De onde conclue-se que o valor de αn é 1,7

III.1.3) Influência do pH na corrente de redução polarográfica e no potencial de meia-onda da onda de redução polarográfica do aldeído acético

A influência do pH na corrente de redução polarográfica do aldeído acético foi estudada , empregando-se como eletrólito-suporte misturas de cloreto e hidróxido de lítio contendo quantidades crescentes de hidróxido.

Empregando-se a técnica de polarografia de pulso diferencial , variou-se a concentração molar de composto carbonílico medindo-se a corrente de redução máxima obtida. A concentração de aldeído acético foi variada no intervalo de 0,2 a 2,0 milimoles.l⁻¹ e as curvas de calibração obtidas indicadas na figura 11 , empregando os resultados experimentais encontrados para cada solução de eletrólito-suporte descritos na tabela 5 .

Polarogramas típicos obtidos para cada solução estudada são indicados na figura 10 .O comportamento observado mostra que a corrente máxima medida com o aumento do pH é deslocada para valores de potencial mais negativos.Com o aumento do pH observa-se também um aumento da intensidade da corrente de redução e a faixa de linearidade corrente-concentração é ligeiramente ampliada.

O aumento da constante de proporcionalidade e do potencial de pico com o pH da solução de eletrólito-suporte é mostrado na figura 12 seguinte.

Figura 10 : Polarogramas típicos obtidos para soluções de acetaldeído em meio 90 % alcoólico , por polarografia de pulso diferencial, empregando um pulso de 50 mV , tempo de gota de 1 segundo. Eletrólito-suporte : (1) LiCl 0,10 M e LiOH 0,0160 M ; (2) LiCl 0,10 M e LiOH 0,0320 M e (3) LiCl 0,10 M e LiOH 0,0639 M.

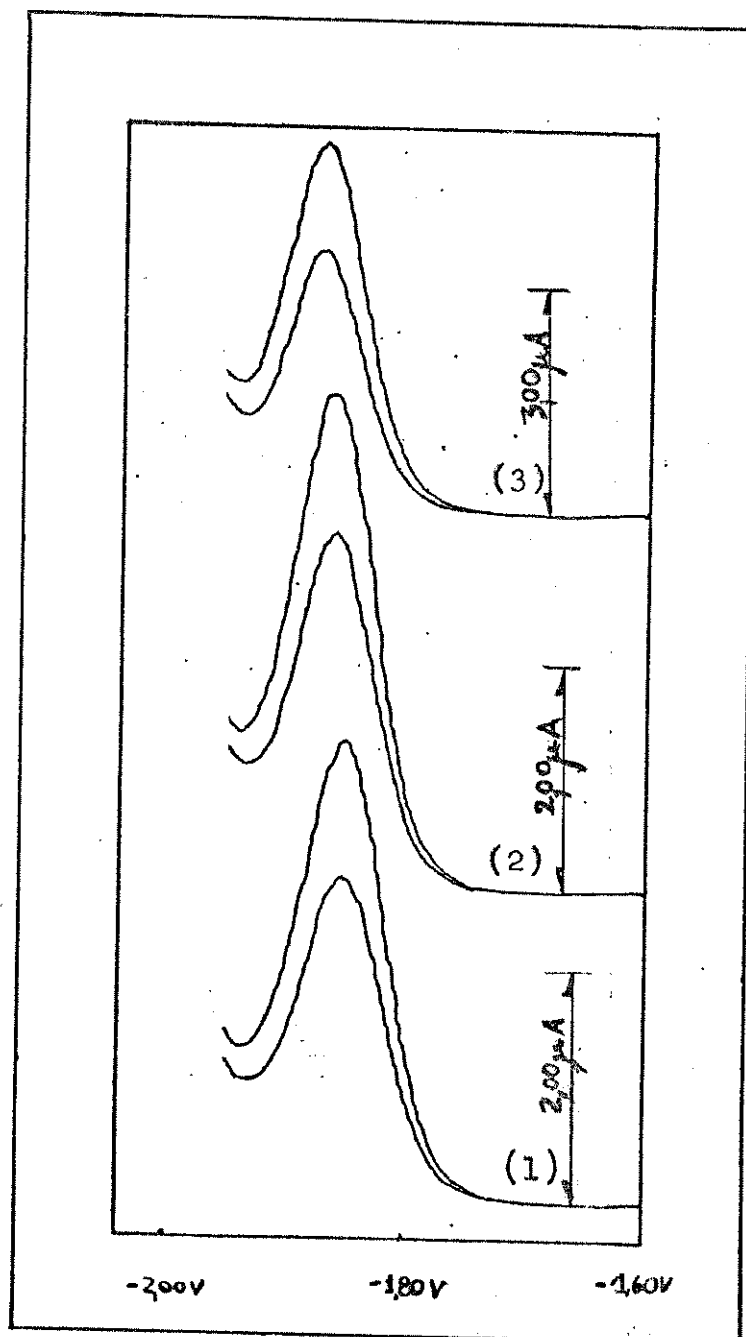


Figura 11 : Curvas de calibração corrente polarográfica -concentração de aldeído adicionado , obtidas com os resultados experimentais da tabela 5 , empregando polarografia de pulso diferencial , com pulso de 50 mV , tempo de gota 1 segundo e varredura no intervalo -1,60 a -2,00 V

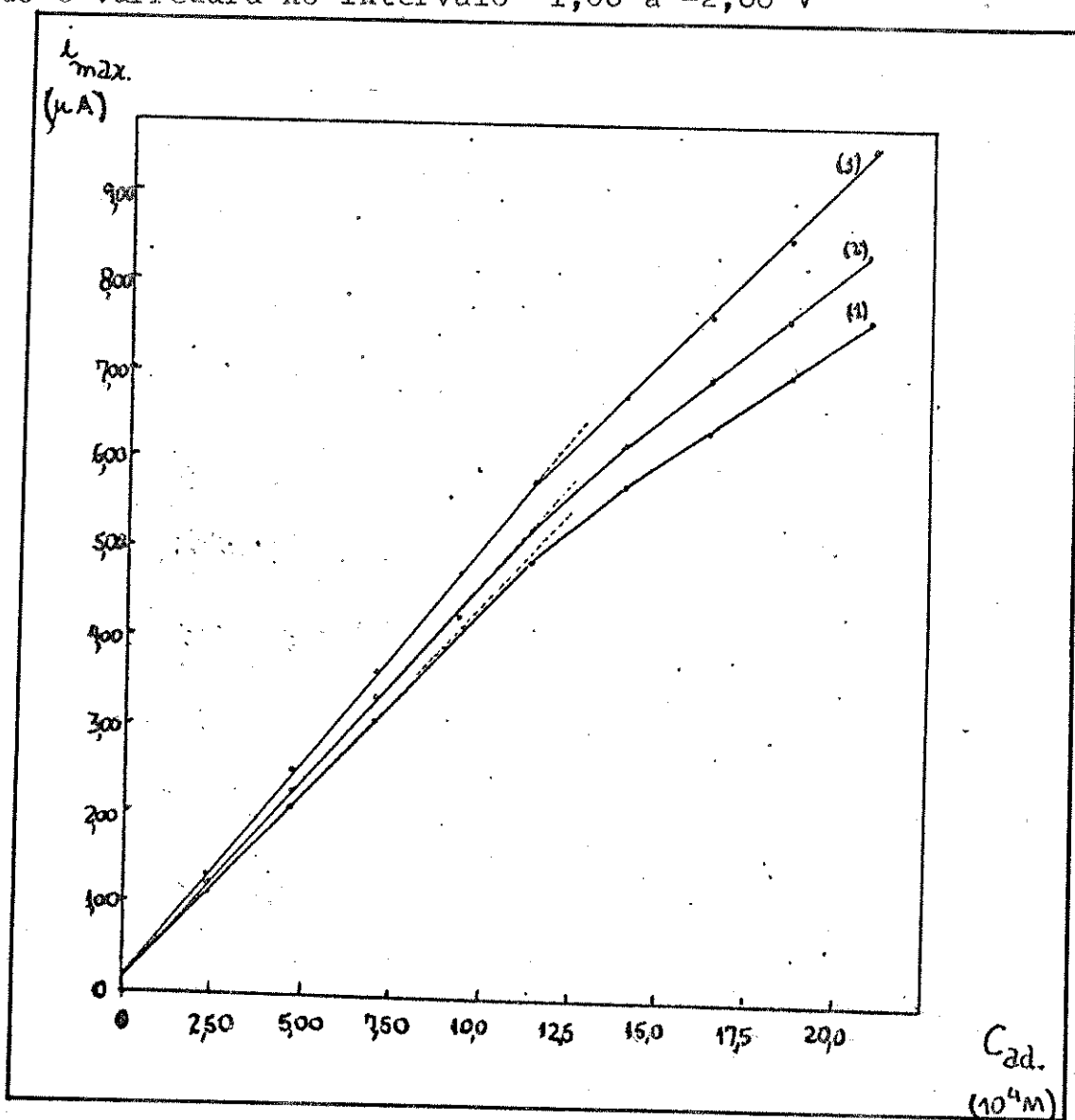


Tabela 5: Curvas de calibração corrente-concentração de aldeído adicionada obtidas em meio 90 % (v/v) alcoólico , em pregando polarografia de pulso diferencial com um pulso de 50 mV , tempo de gota de 1 segundo.

Concentração adicionada (.10 ⁴ moles.l ⁻¹)	i _{max.} (uA)		
	(1)	(2)	(3)
Branco	0,125	0,175	0,185
2,36	1,200	1,340	1,440
4,70	2,160	2,420	2,640
7,03	3,160	3,480	3,750
9,36	3,820		4,860
11,36	4,940	5,360	5,880
13,96	5,800	6,280	6,840
16,28	6,420	7,050	7,770
18,52	7,040	7,740	8,640
20,79	7,680	8,460	9,690

Valores de corrente polarográfica máxima obtidos empregando-se como eletrólito-suporte : (1) LiCl 0,100 M LiOH 0,0160 M ; (2) LiCl 0,100 M LiOH 0,0320 M e (3) LiCl 0,100 M LiOH 0,0639 M.

Figura 12 : Influencia do pH e da quantidade de hidróxi do de lítio contido no eletrólito-suporte na corrente de difusão e no potencial de pico da onda polarográfica de redução do acetaldeído. Os valores da constante de proporcionalidade encontrados para cada solução de eletrólito são indicados na tabela 6 seguinte.

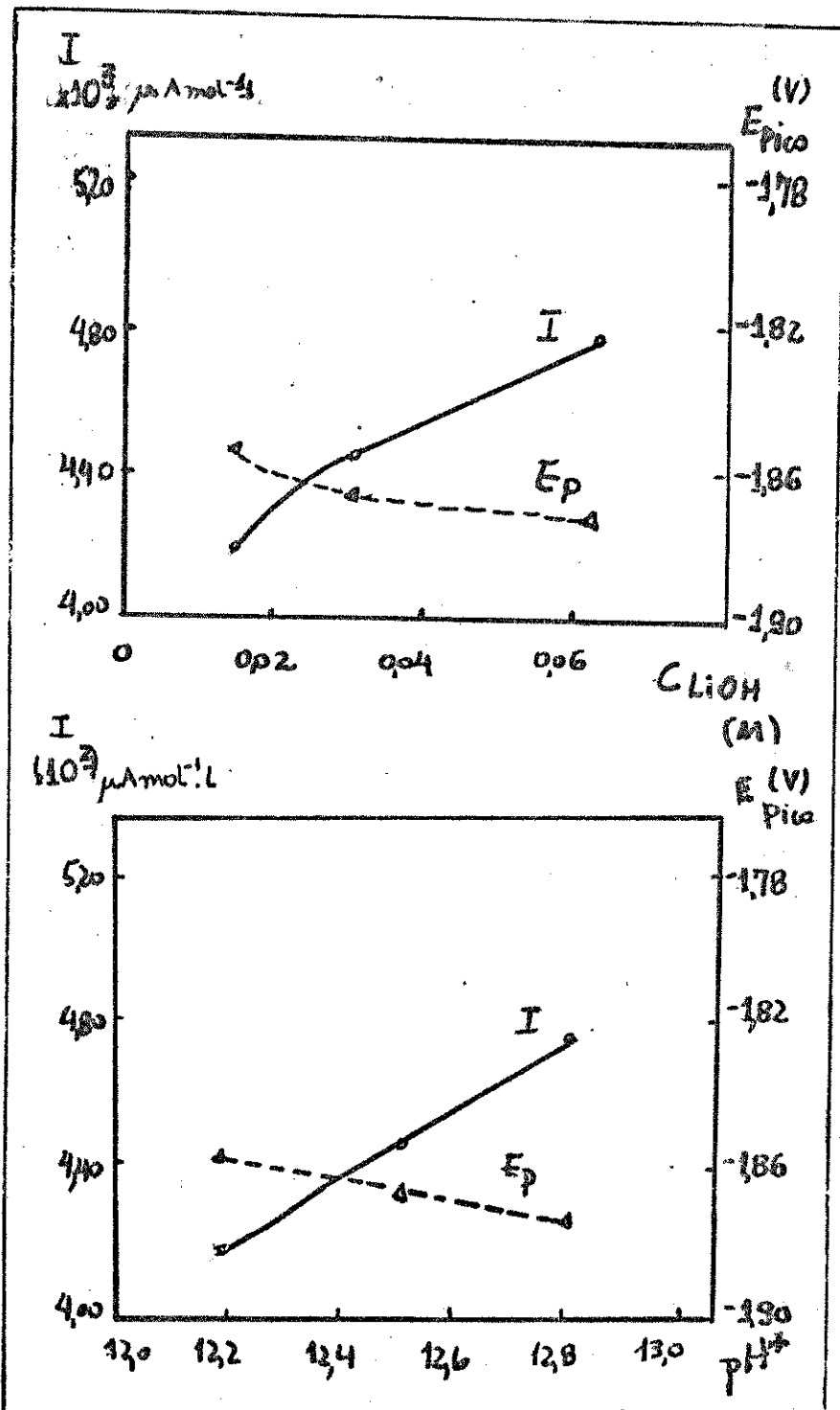


Tabela 6 : Região linear das curvas de calibração obtidas para redução polarográfica de acetaldeído em meio básico 90 % alcoólico.

Eletrólito suporte	pH	Trecho linear	Equação da reta de regressão li near
LiCl 0,100 M LiOH 0,0160 M	12,2	até 0,703 mM	$4296.C_{ad} + 0,0230$ (0,9999)
LiCl 0,100 M LiOH 0,0320 M	12,5	" 0,936 mM	$4693.C_{ad} + 0,0257$ (0,9998)
LiCl 0,100 M LiOH 0,0639 M	12,8	1,14 mM	$4973.C_{ad} + 0,0556$ (0,9998)

Os resultados da tabela 6 mostram que o aumento do pH além de provocar um aumento da constante de proporcionalidade corrente-concentração favorecendo a reação de redução, amplia também a região de comportamento linear.

Como a concentração de ácido acético nas amostras alcoólicas é da ordem de milimoles. l^{-1} e a faixa linear é apenas ligeiramente ampliada com o aumento do pH optou-se pela utilização de uma mistura contendo cloreto de lítio 0,10 moles. l^{-1} e hidróxido de lítio 0,05 moles. l^{-1} como eletrólito-suporte nas determinações polarográficas posteriores.

III.1.4) Determinação de aldeído acético em amostras alcoólicas sintéticas por redução polarográfica direta.

A determinação da concentração de aldeído acético em amostras alcoólicas sintéticas pelo método de redução polarográfica direta foi feita numa mistura de cloreto de lítio $0,1 \text{ moles.l}^{-1}$ e hidróxido de lítio $0,05 \text{ moles.l}^{-1}$ de eletrólito-suporte pela diluição de 2,5 ml de solução estoque do eletrólito a 25,0 ml com a amostra analisada.

Depois de removido o oxigênio dissolvido mediu-se a corrente de redução polarográfica empregando-se polarografia de pulso diferencial, com um pulso de 50 mV fazendo-se uma varredura de $-1,60$ a $-2,00$ V (xAg/AgCl/LiCl al coól. saturado).

A determinação da corrente polarográfica foi feita na amostra inicial e após cada adição-padrão de um volume conhecido de solução padronizada de aldeído acético na amostra inicial.

A concentração de aldeído nas amostras alcoólicas para cada amostra analisada foi determinada a partir dos resultados experimentais mostrados nas tabelas 7, 8 e 9 a partir das equações (13) e (14).

A concentração de composto carbonílico pode ser calculada pela equação (11) onde I é uma constante de proporcionalidade referente aos termos da equação de Ilkovic, (3) e são mantidos fixos durante as determinações polarográficas numa mesma amostra.

$$C_{\text{ald.}} \cdot I = i_0 \quad (11)$$

Após cada adição-padrão a concentração adicionada de composto carbonílico será dada por :

$$C_{i \text{ ad.}} = \frac{v_{\text{ad.}}}{(v_{\text{ad.}} + V_0)} \cdot C_{\text{pad.}} \quad (12)$$

onde $C_{\text{pad.}}$ é a concentração da solução padronizada de aldeído acético adicionada ;

$v_{\text{ad.}}$ o volume de solução padronizada adicionado e V_0 o volume inicial de solução alcoólica na cela polarográfica.

A corrente polarográfica medida após cada adição de composto carbonílico será relacionada com a concentração pelas equações (13) e (14) seguintes.

$$(f_n \cdot C_0 + C_{n \text{ ad.}}) \cdot I = i_n \quad (13)$$

$$f_n = \frac{(v_{n \text{ ad.}} + V_0)}{V_0} \quad (14)$$

Após várias adições e a determinação da corrente polarográfica, substituindo-se os valores obtidos na equação (13) obtém-se um sistema de equações onde somente a concentração inicial, (C_0) e a constante de proporcionalidade, (I) são desconhecidas.

$$\left\{ \begin{array}{l} C_o \cdot I = i_o \quad (15) \\ (f_1 \cdot C_p + C_{lad.}) \cdot I = i_1 \quad (16) \\ (f_n \cdot C_o + C_{n \text{ ad.}}) \cdot I = i_n \quad (17) \end{array} \right.$$

Aplicando-se os valores obtidos na determinação da concentração de aldeído na amostra da tabela 7 obtém-se o sistema seguinte, cuja resolução possibilita determinar a concentração de aldeído acético na amostra inicial na cela polarográfica, C_o .

$$\left\{ \begin{array}{l} (C_o) \cdot I = 2,167 \quad (18) \\ (0,9975 \cdot C_o + 1,094 \cdot 10^{-4}) \cdot I = 2,857 \quad (19) \\ (0,9949 \cdot C_o + 2,183 \cdot 10^{-4}) \cdot I = 3,457 \quad (20) \\ (0,9924 \cdot C_o + 4,343 \cdot 10^{-4}) \cdot I = 4,747 \quad (21) \end{array} \right.$$

Somando-se (20) e (21) obtém-se:

$$\left\{ \begin{array}{l} (C_o) \cdot I = 2,167 \quad (18) \\ (0,9975 \cdot C_o + 1,094 \cdot 10^{-4}) \cdot I = 2,857 \quad (19) \\ (1,9873 \cdot C_o + 6,526 \cdot 10^{-4}) \cdot I = 8,204 \quad (22) \end{array} \right.$$

Dividindo-se (19) e (20) respectivamente por 0,9975 e 1,9873 e subtraindo-se a primeira da segunda obtém-se o sistema abaixo, cuja resolução permite determinar os valores de I e C_o .

$$\left\{ \begin{array}{l} (C) \cdot I = 2,167 \quad (18) \\ (C_0 = 1,097 \cdot 10^{-4}) \cdot I = 2,864 \quad (23) \\ (C_0 = 3,284 \cdot 10^{-4}) \cdot I = 4,128 \quad (24) \end{array} \right.$$

$$I = 5780 \text{ uA.l.moles}^{-1}$$

$$C_0 = 3,75 \cdot 10^{-4} \text{ moles.l}^{-1} \rightarrow C_{\text{amostra}} = \frac{1}{0,9} \cdot C_0$$

Os resultados obtidos nas determinações polarográficas para a concentração de acetaldéido em amostras alcoólicas sintéticas empregando o método da adição-padrão e polarografia de pulso diferencial são descritos nas tabelas 7, 8 e 9 seguintes.

Os valores encontrados mostram boa concordância com o valor de aldeído adicionado em cada uma das amostras preparadas mostrando que o método polarográfico empregando adição padrão pode ser utilizado desde que o limite de linearidade não seja ultrapassado.

Poderia se utilizar também a curva de calibração para a determinação de acetaldéido. O método de adição-padrão deve ser preferido porque a composição das amostras alcoólicas em relação ao teor alcoólico e acidez podem ser variáveis nas amostras de álcool hidratado.

Tabela 7: Determinação da concentração de acetaldeído por polarografia de pulso diferencial em amostra aquoso-alcoólica sintética por adição- padrão.

Amostra I

Concentração adicionada ($\cdot 10^4$ moles. $\cdot 1^{-1}$)	(uA)	Concentração encontrada ($\cdot 10^4$ moles. $\cdot 1^{-1}$)
Co	2,167	
1,094	2,857	4,17
2,183	3,457	
4,343	4,747	
Co	2,227	
1,089	2,857	4,21
2,173	3,487	
Co	2,257	
1,089	2,917	4,29
2,173	3,517	
3,236	4,147	
Valor médio encontrado		4,22 \pm 0,06
Valor adicionado		4,30
Erro relativo		-1,9 %

Tabela 8: Determinação da concentração de acetaldeído por polarografia de pulso diferencial em amostra aquoso-alcoólica sintética por adição-padrão.

Amostra II

Concentração adicionada ($\cdot 10^4$ moles. $\cdot 1^{-1}$)	$i_{\max.}$ (uA)	Concentração encontrada ($\cdot 10^4$ moles. $\cdot 1^{-1}$)
Co	2,107	
0,700	2,497	4,12
1,396	2,887	
Co	2,107	
0,700	2,527	4,12
1,396	2,917	
Co	2,137	
0,700	2,517	4,18
1,396	2,947	
Valor médio encontrado		$4,14 \pm 0,04$
Valor adicionado		4,12
Erro relativo		0,49 %

Tabela 9 : Determinação da concentração de acetaldeído por polarografia de pulso diferencial em amostra aquoso-alcoólica sintética , por adição-padrão.
Amostrã III

Concentração adicionada (.10 ⁴ moles.l ⁻¹)	i _{max.} (uA)	Concentração encontrada (.10 ⁴ moles.l ⁻¹)
Co	3,517	6,52
2,184	4,807	
Co	3,487	
1,094	4,147	6,59
2,183	4,807	
3,266	5,377	
Valor médio encontrado		6,56 ± 0,05
Valor adicionado		6,45
Erro relativo		1,7 %

III.1.5.) Determinação de aldeídos em amostras de álcool hidratado.

A determinação da concentração de aldeídos em amostras reais de álcool hidratado foi feita de maneira análoga ao procedimento utilizado na determinação de aldeído acético nas amostras alcoólicas sintéticas. As amostras alcoólicas foram diluídas no eletrólito-suporte e polarografadas após remoção do oxigênio dissolvido com um fluxo de nitrogênio gasoso. Após cada uma das várias adições de uma solução de aldeído acético padronizada determinou-se a corrente polarográfica empregando polarografia de pulso diferencial.

Os resultados experimentais obtidos para amostras de álcool hidratado refinado são indicados nas tabelas 10 e 11 seguintes. Neste caso como a concentração de composto carbonílico era desconhecida foram feitas diversas adições e consideradas apenas a faixa de concentração de comportamento linear. A concordância dos valores encontrados entre duas determinações foi comparável à obtida nas determinações de concentração de aldeído em amostras sintéticas.

Tabela 10: Determinação da concentração de aldeído por polarografia de pulso diferencial em amostra de álcool hidratado por adição-padrão.

Amostra IV

Concentração adicionada ($\cdot 10^4$ moles. $\cdot 1^{-1}$)	$i_{\max.}$ (uA)	Concentração encontrada ($\cdot 10^4$ moles. $\cdot 1^{-1}$)
Co	0,374	
0,688	0,660	0,908
1,372	0,968	
2,052	1,290	
Co	0,390	
0,688	0,705	0,907
1,372	1,035	
2,052	1,350	
Valor médio encontrado		0,908 \pm 0,001

Tabela 11: Determinação da concentração de aldeído por polarografia de pulso diferencial em amostra alcoólica sintética por adição-padrão.

Amostra V

Concentração adicionada ($\cdot 10^4$ moles. $\cdot l^{-1}$)		(uA)	Concentração encontrada ($\cdot 10^4$ moles. $\cdot l^{-1}$)
Co		2,313	
0,687		2,600	6,33
1,370		2,875	
2,050		3,138	
Co		2,350	
0,687		2,713	6,54
1,370		3,000	
2,050		3,225	
Valor médio encontrado			$6,44 \pm 0,15$

III.1.6) Conclusões

As ondas de redução polarográfica de soluções de aldeído acético em meio aquoso-alcoólico, obtidas por polarografia de pulso diferencial em meio básico apresentam valores de potencial de pico mais negativos do que em meio aquoso e cujo valor aumenta com o teor alcoólico.

A faixa de concentração em que se observa linearidade corrente-concentração aumenta com a quantidade de hidróxido de lítio no eletrólito-suporte, conforme mostra a tabela 6, chegando a 1 milimoles. l^{-1} de aldeído adicionado.

O método polarográfico, utilizando-se polarografia de pulso diferencial e o método de adição-padrão, pode ser empregado na determinação de acetaldeído em amostras alcoólicas. Uma solução final, contendo LiCl 0,10 M e LiOH 0,05 M como eletrólito-suporte, obtida diluindo-se uma solução aquosa cerca de dez vezes na amostra alcoólica analisada foi empregada na determinação deste composto carbonílico.

A utilização dessa solução, que apresenta uma concentração de hidróxido de lítio no eletrólito-suporte muito maior do que a acidez livre comumente encontrada no álcool hidratado, elimina a possível interferência que a presença de ácido acético poderia causar.

O método de adição-padrão é preferido neste caso, devido a dificuldade de reproduzir-se na curva de calibração o teor alcoólico e as condições de acidez da solução analisada.

Um aumento da faixa útil do método de redução polarográfica direta na determinação de aldeído pode ser conseguido pela diminuição do teor alcoólico da solução polarogra

fada , que entretanto aumenta o erro devido a diluição das amostras alcoólicas no eletrólito-suporte aquoso.

A determinação de aldeído acético em amostras alcoólicas sintéticas de composição similar a encontrada em amostras de álcool hidratado , mostrou que o método de adição padrão pode ser utilizado com bons resultados desde que a concentração de composto carbonílico após as adições não exceda o limite de linearidade corrente-concentração.

A utilização das técnicas DC convencionais , onde provavelmente seria ampliada a faixa de linearidade torna-se difícil porque em meio aquoso-alcoólico os potenciais de redução obtidos são deslocados para valores mais negativos tornando as ondas polarográficas pouco favoráveis.

III.2) Estudo da redução polarográfica do produto de reação entre acetaldeído e monoetanolamina em soluções aquoso-alcoólicas em meio básico.

A utilização de substâncias químicas que produzam derivados reacionais eletroativos, por meio dos quais é possível a determinação de substâncias inativas pelo método polarográfico é citada na literatura.

Do mesmo modo o emprego de reações que produzam derivados mais favoráveis para a determinação de compostos carbonílicos embora estes já sejam eletroativos é também descrita⁽³⁵⁾.

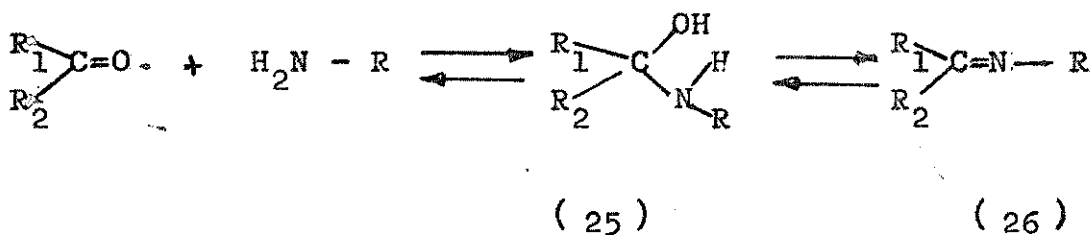
Objetivando desenvolver um método para a determinação polarográfica de acetaldeído em meio aquoso-alcoólico estudou-se o comportamento polarográfico de soluções deste composto carbonílico, em presença de mono, di e trietanolamina empregando como eletrólito-suporte hidróxido de lítio.

Estudos iniciais empregando como eletrólito-suporte hidróxido de lítio $0,05 \text{ moles.l}^{-1}$ e $0,1 \text{ moles.l}^{-1}$ de cada uma das aminas em meio 90 % (v/v) alcoólico, mostraram que somente no caso da amina primária se obtinha um produto eletroativo.

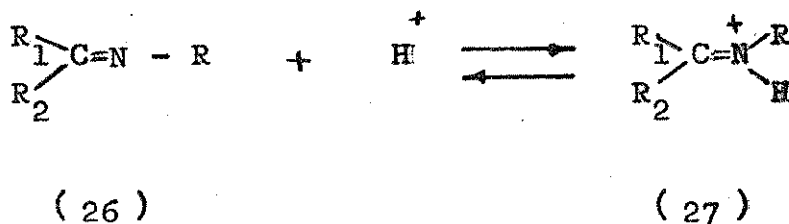
A adição de aldeído à solução contendo monoetanolamina em meio básico provocava um aumento da onda polarográfica proporcionalmente a quantidade de composto carbonílico adicionada.

O comportamento observado sugere que o produto de reação obtido é um iminoderivado análogo aos que são obtidos das reações entre amoníaco ou aminas primárias com os aldeídos e cetonas⁽¹¹⁾.

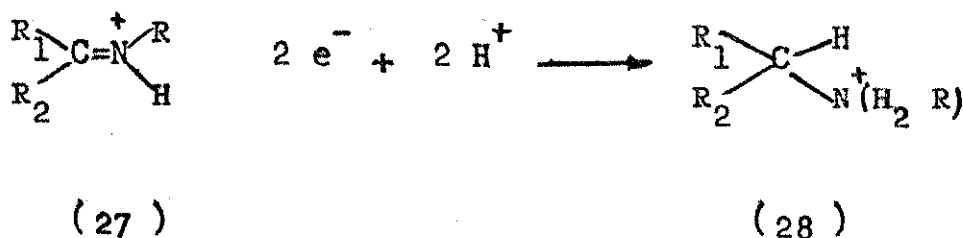
A formação do iminoderivado entre as aminas primárias e os compostos carbonílicos, segundo propõe Zuman⁽¹¹⁾ ocorre conforme esquema seguinte:



O produto formado, (26) é um iminoderivado análogo aos formados com as betainhidrazonas⁽³⁶⁾ e hidroxilaminas⁽³⁷⁾ e existe em equilíbrio com o seu conjugado (27) que é estabilizado por ressonância.



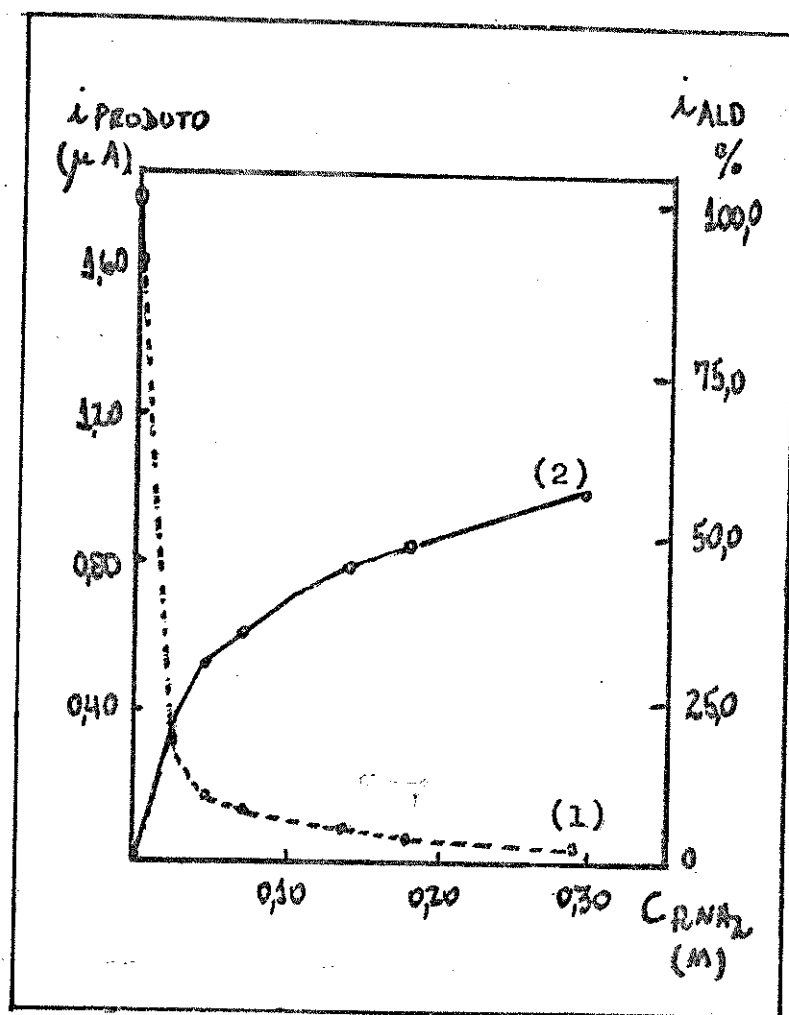
O iminoderivado (27) é eletroativo e segundo as observações experimentais sofre redução por um mecanismo de eletroredução lento, comportando-se como um processo irreversível envolvendo a participação de dois elétrons por molécula reduzida.



Com o objetivo de verificar a influência da quantidade de amina presente no eletrólito-suporte e a reação de formação do imino-derivado, variou-se a concentração de amina adicionada a uma solução contendo aldeído acético na concentração $0,9 \text{ milimoles.l}^{-1}$. Empregando-se polarografia de pulso diferencial, numa mistura de cloreto de lítio $0,1 \text{ moles.l}^{-1}$ e hidróxido de lítio $0,05 \text{ moles.l}^{-1}$ como eletrólito-suporte., determinou-se a corrente polarográfica para o aldeído e para o produto de reação amina-aldeído. A figura 13 seguinte mostra que enquanto a corrente devida ao aldeído cai rapidamente observa-se um aumento da corrente devida ao iminoderivado formado e que para concentrações de amina da ordem de $0,30 \text{ moles.l}^{-1}$ praticamente todo o aldeído é transformado no iminoderivado obtido.

Nas determinações posteriores utilizou-se uma concentração de amina no eletrólito-suporte de $0,40 \text{ moles.l}^{-1}$ de monoetanolamina para garantia de que a reação se processe de maneira o mais completa possível.

Figura 13 : Influência da quantidade de amina presente no eletrólito suporte na corrente de redução polarográfica do acetaldeído e do produto de reação obtido , para uma solução de aldeído acético em meio 90 % alcoólico de concentração 0,9 milimolar .



(1) corrente da redução do aldeído

(2) " " " do produto reacional

Figura 14 : Dependência entre $\log i/(i_{\max.} - i)$ e o potencial aplicado obtida a partir dos dados experimentais da tabela 12.

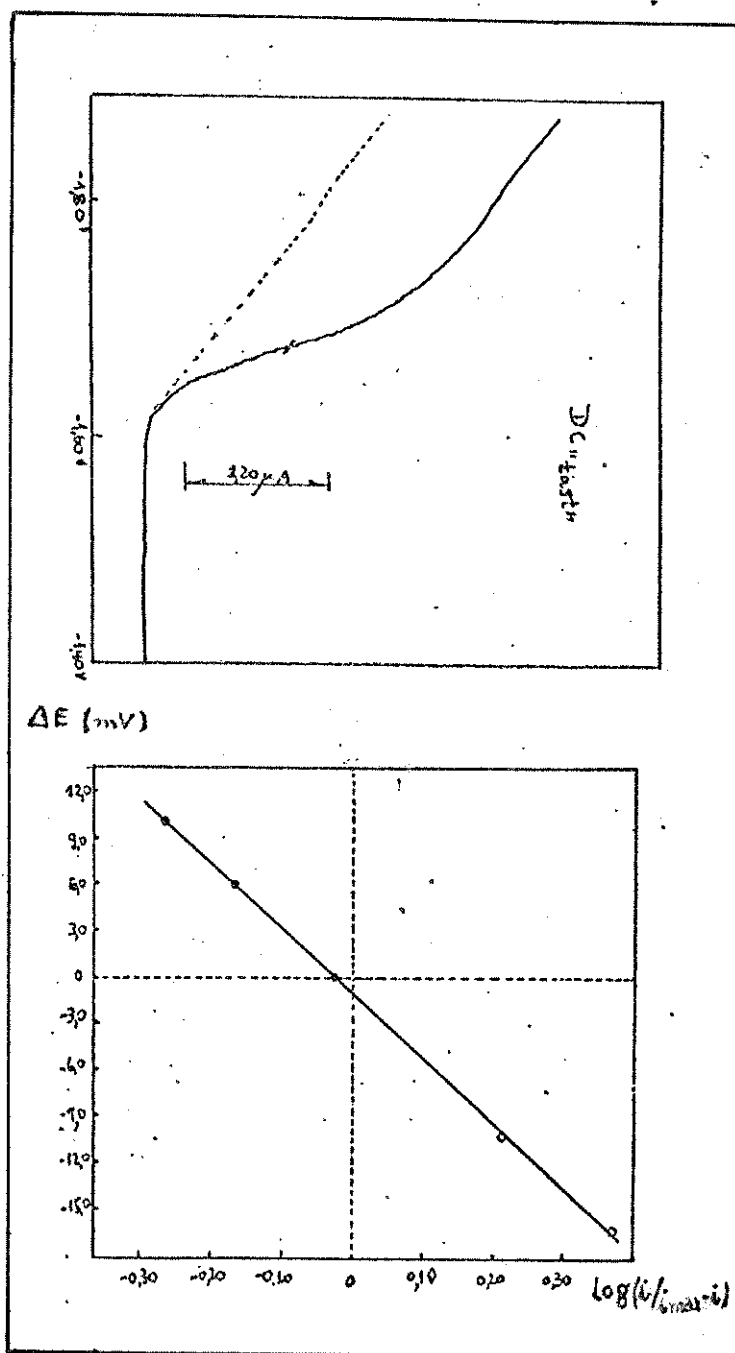


Tabela 12: Dependência entre $\log i/(i_{\text{max.}} - i)$ e o potencial obtidos para uma solução $1,00 \text{ milimole.l}^{-1}$ de aldeído acético, empregando como eletrólito suporte uma mistura de monoetanolamina $0,40 \text{ M}$ e hidróxido de lítio $0,0639 \text{ M}$ em meio 90% alcoólico.

i (μA)	$\log i/(i_{\text{max.}} - i)$	$\Delta E = E - E_{1/2}$ (mV)
1,04	0,374	- 16
0,92	0,216	- 10
0,74	- 0,0235	0
0,60	- 0,166	6
0,52	- 0,266	10

Equação da reta :

$$\Delta E = - 40,9 \cdot \log i/(i_{\text{max.}} - i) - 0,899$$

(0,9999)

De onde conclue-se que o valor de αn é 1,45

III.2.1) Influência da concentração de hidróxido na corrente polarográfica de redução do produto de reação.

Utilizando-se como eletrólito-suporte , misturas aquoso-alcoólicas de monoetanolamina e hidróxido de lítio contendo 90 % (v/v) de etanol , variou-se a concentração de aldeído acético por adições sucessivas de uma solução padronizada de aldeído , com o auxílio de uma micropipeta no intervalo de 0,1 a 2,5 milimoles.l⁻¹, determinando-se a corrente polarográfica máxima do produto formado após cada adição.

Os resultados experimentais descritos na tabela 13 , para cada solução de eletrólito , foram obtidos empregando polarografia de pulso diferencial , com um pulso de 50 mV , tempo de gotejamento de 1 segundo e varredura no intervalo de -1,20 a -2,00 V (x Ag/AgCl / LiCl alcoólico saturado).Polarogramas típicos obtidos são indicados nas figuras 15,16 e 17 seguintes.

O comportamento da corrente polarográfica máxima medida , com o aumento da concentração de composto carbônico apresenta trechos lineares que aumentam com o pH do eletrólito-suporte , conforme mostram as curvas da figura obtidas com os dados da tabela 13.

O aumento do pH contudo provoca a diminuição da corrente medida para uma mesma concentração de aldeído adicionado como evidenciam as figuras 15 e 16 indicando que a reação fica menos favorável em meio alcalino.

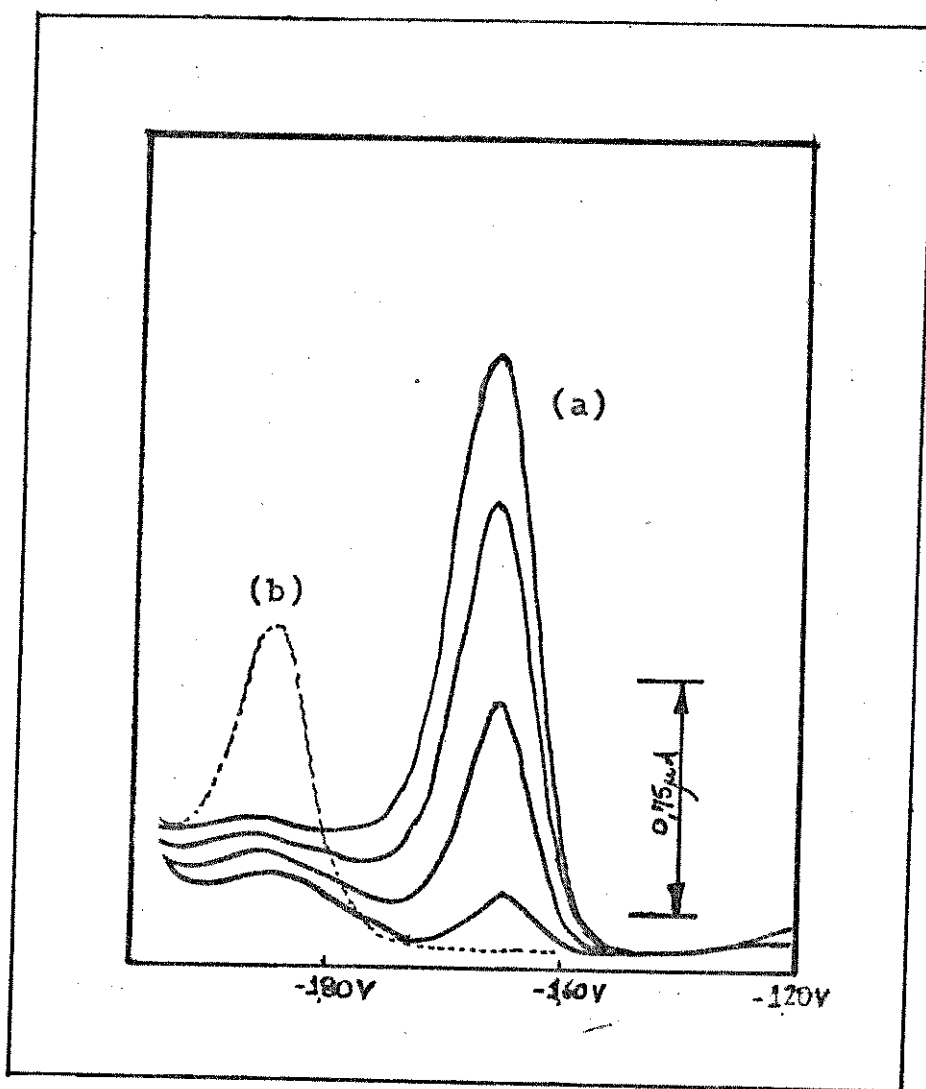
Os polarogramas das figuras 15e16 mostram também que a segunda onda corresponde a redução polarográfica do

acetaldeído na mesma concentração de hidróxido de lítio. Essa evidência indica que , embora a onda correspondente à redução do aldeído não aumente com a sua adição à solução , existe ainda uma pequena quantidade de aldeído livre nas soluções analisadas.

A tabela 14 seguinte mostra que o trecho de linearidade aumenta com a quantidade de hidróxido de lítio no eletrólito-suporte , embora a constante de proporcionalidade corrente-concentração diminua sensivelmente com o aumento do pH.

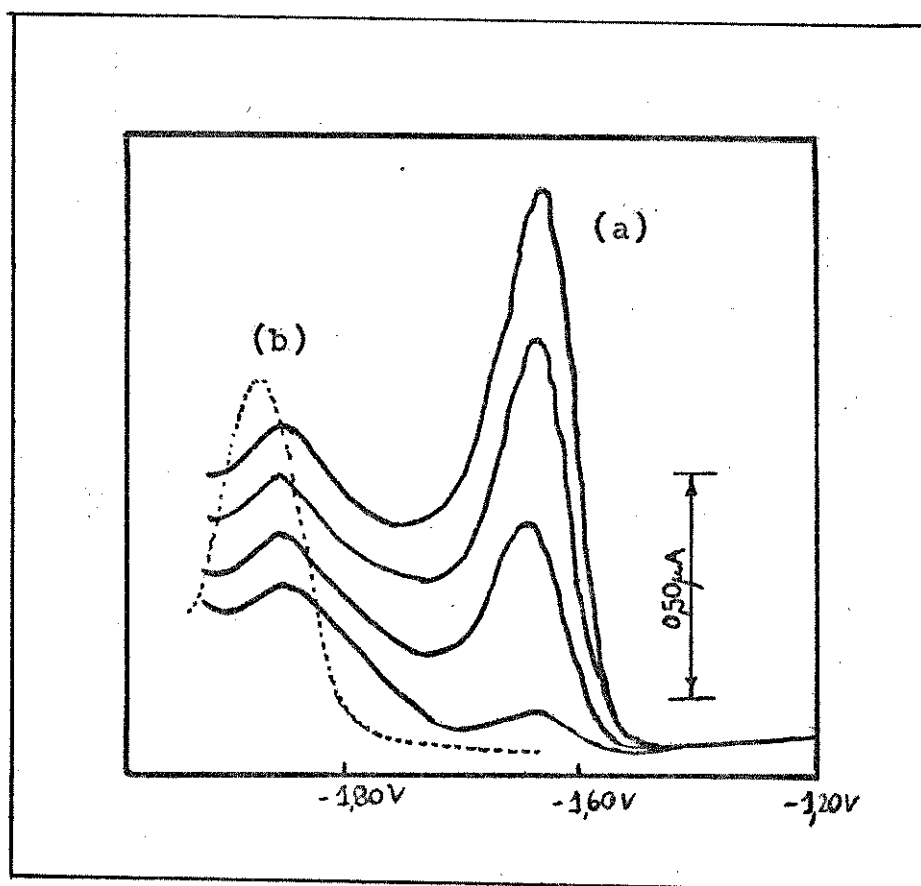
Utilizando-se os valores de constante de proporcionalidade obtidos para a redução polarográfica direta do aldeído e para a redução do iminoderivado mostram que o amento do pH influe diferentemente , em cada caso estudado , conforme mostram as curvas da figura 18.

Figura 15 : Polarogramas obtidos em meio 90 % alcoólico , por polarografia de pulso diferencial com um pulso de 50 mV , tempo de gota de 1 segundo , usando como eletrólito-suporte uma mistura de LiOH 0,0160 M e NH_2EtOH 0,404 M.



- (a) onda de redução do iminoderivado
(b) onda de redução do aldeído isolado em LiOH 0,0160 M ,
nas mesmas condições.

Figura 16 : Polarogramas obtidos em meio 90 % alcoólico por polarografia de pulso diferencial com um pulso de 50 mV , tempo de gota de 1 segundo , usando como eletrólito-suporte uma mistura de LiOH 0,0639 M e NH_2EtOH 0,404 M.



(a) onda de redução do iminoderivado

(b) onda de redução do aldeído isolado em LiOH 0,0639 M , nas mesmas condições.

Figura 17 : Polarogramas obtidos em meio 90 % alcoólico , por polarografia de pulso diferencial com um pulso de 50 mV , tempo de gota de 1 segundo , usando como eletrólito-suporte uma mistura de LiOH 0,0999 M e NH_2EtOH 0,404 M.

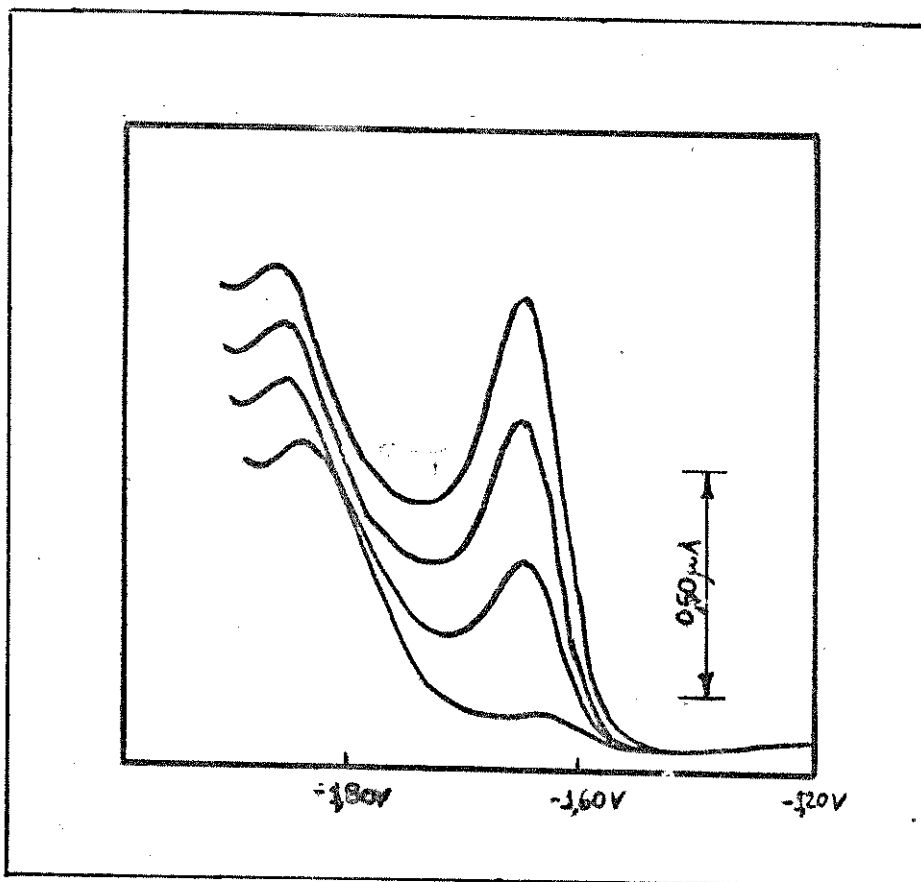
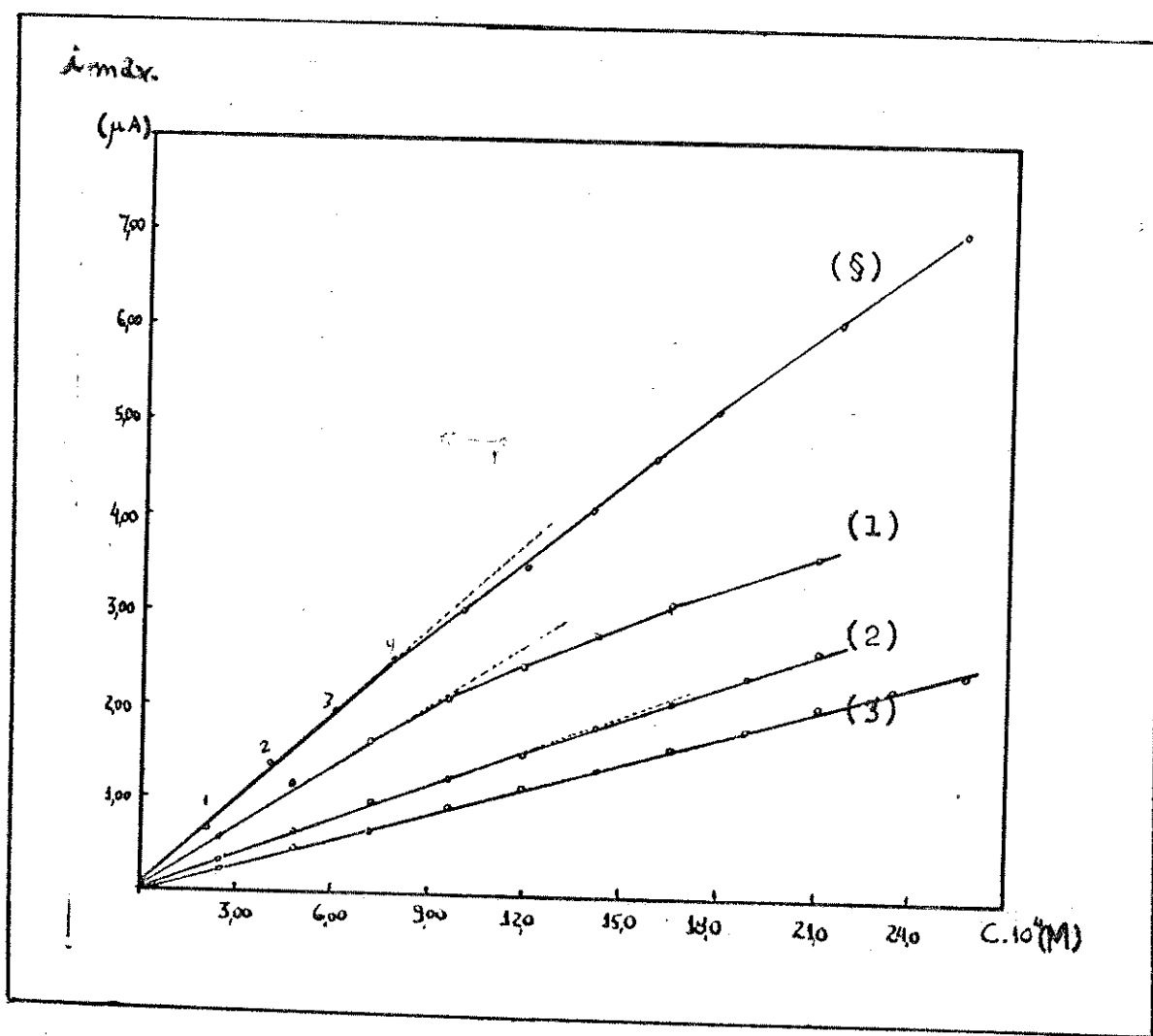


Figura 18 : Curvas de calibração corrente polarográfica concentração de composto carbonílico adicionada , obtidas com os resultados experimentais da tabela 13 , empregando polarografia de pulso diferencial , com um pulso de 50 mV , tempo de gota de 1 segundo e varredura no intervalo -1,20 a -2,00 V.



(§) curva de calibração obtida para uma solução de NH_2EtOH 0,20 M e NH_3EtOH 0,20 M como eletrólito-suporte cujos valores experimentais foram obtidos por polarografia de pulso diferencial e são indicados na tabela 17.

Tabela 13 : Curvas de calibração Corrente-concentração de aldeído adicionado obtidas em meio 90 % alcoólico em empregando polarografia de pulso diferencial com um pulso de 50 mV , tempo de gota de 1 segundo. A corrente medida é devida a redução polarográfica do iminoderivado obtido entre o aldeído e monoetanolamina.

Concentração de aldeído ($\cdot 10^4$ moles. $\cdot 1^{-1}$)	$i_{max.}$ (uA)		
	(1)	(2)	(3)
Branco	0,165	0,060	0,035
2,40	0,735	0,390	0,270
4,78	1,313	0,715	0,505
7,15	1,763	1,010	0,705
9,51	2,220	1,300	0,940
11,85	2,565	1,555	1,185
14,19	2,918	1,830	1,380
16,51	3,250	2,100	1,605
18,82		2,385	1,800
21,12	3,763	2,655	2,070
23,41			2,265
25,69			2,423

Os valores de corrente máxima foram obtidos empregando-se a técnica de polarografia de pulso diferencial com um pulso de 50 mV em empregando-se como eletrólito respectivamente

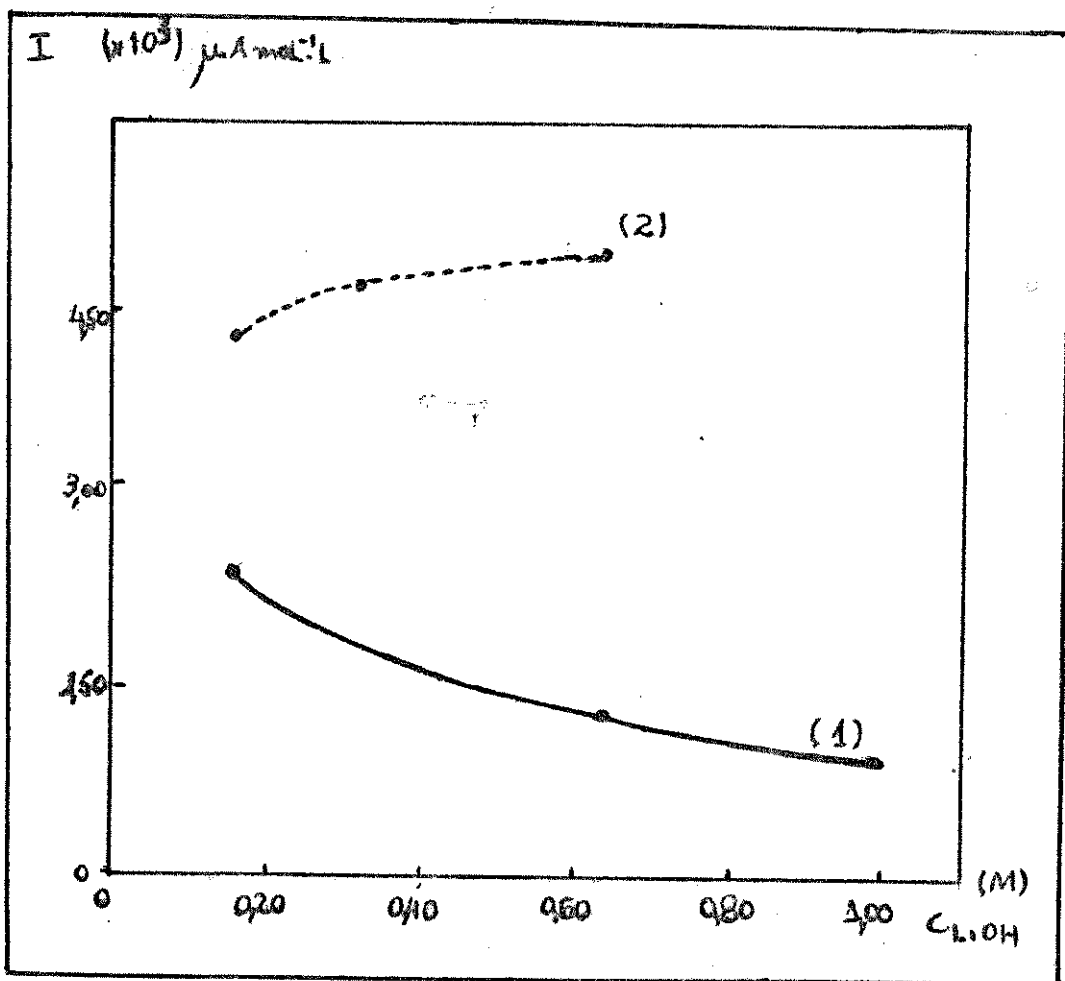
(1)	NH ₂ Et	OH	0,40 M e	0,0160 M
(2)	"	"	" "	0,0639 M
(3)	"	"	" "	0,0999 M

Tabela 14: Região linear das curvas de calibração obtidas para a redução polarográfica do iminoderivado obtido por reação do acetaldeído com monoetanolamina em meio 90 % alcoólico.

Eletrólito-suporte	Trecho linear	Equação da reta de regressão linear
LiOH 0,0160 M e NH ₂ EtOH 0,404 M	até 0,478 mM	2406.C _{ad.} 0,0213 (0,99998)
LiOH 0,0639 M e NH ₂ EtOH 0,404 M	até 0,951 mM	1304.C _{ad.} 0,0131 (0,99962)
LiOH 0,999 M e NH ₂ EtOH 0,404 M	até 2,11 mM	950.C _{ad.} 0,0200 (0,99974)

Figura 18 : Influência da quantidade de eletrólito-suporte na constante de proporcionalidade corrente-concentração de composto carbonílico obtidas a partir dos dados das tabelas 6 e 14.

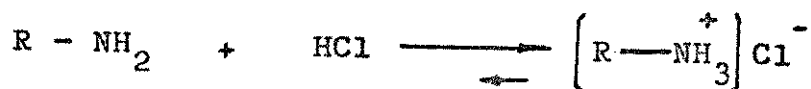
(1) iminoderivado e (2) aldeído isolado.



III.2.2) Estudo da redução polarográfica do produto de reação entre acetaldeído e monoetanolamina em soluções aquoso-alcoólicas em meio tamponado.

A utilização de um meio contendo misturas de monoetanolamina e cloreto de monoetanolamônio preparado pela adição de ácido clorídrico mostraram uma onda polarográfica mais favorável do que as obtidas na presença de hidróxido de lítio. Neste caso o eletrólito-suporte é o cloreto de monoetanolamônio e a mistura da monoetanolamina e seu ácido conjugado servem para tamponar o meio.

Variando-se a proporção entre as formas livre e protonada de monoetanolamina pela adição de quantidades adequadas de ácido clorídrico estudou-se o comportamento das ondas polarográficas do iminoderivado obtido.



Polarogramas típicos obtidos respectivamente para soluções de cloreto de monoetanolamônio $0,40 \text{ moles.l}^{-1}$ e monoetanolamina $0,36 \text{ moles.l}^{-1}$ + cloreto de monoetanolamônio $0,04 \text{ moles.l}^{-1}$ em meio 90 % (v/v) alcoólico são mostrados na figura 19.

As correlações corrente concentração indicadas na tabela 15 indicam que a variação da quantidade de amina livre não afeta significativamente a corrente medida, na faixa de concentração estudada, a qual aumenta ligeiramente com o aumento desta.

O aumento do pH que causa um aumento da concentração da forma não protonada da amina aumenta o valor do po-

tencial de meia onda (ou potencial de pico) que mesmo assim ainda apresentam ondas polarográficas muito mais favoráveis do que as obtidas para a redução do aldeído acético em hidróxido de lítio.

Como a força tamponante da mistura amina e seu ácido conjugado é máxima quando a razão entre as formas livre e protonada é igual a unidade, optou-se pela utilização de uma solução contendo monoetanolamina $0,20 \text{ moles.l}^{-1}$ e cloreto de monoetanolamônio $0,20 \text{ moles.l}^{-1}$ como eletrólito-suporte.

Com o objetivo de verificar que quantidade de amina-amina protonada era necessária para reagir com o acetaldéido de uma solução $1,0 \text{ mmol.l}^{-1}$ desse composto carbonílico, variou-se a quantidade de amina-amina protonada adicionada ao eletrólito-suporte, uma solução 90% alcoólica contendo cloreto de lítio $0,20 \text{ moles.l}^{-1}$. A dependência da corrente polarográfica de redução do iminoderivado com o aumento da quantidade de amina adicionada é mostrada na figura 20. Esta mostra que uma solução contendo $0,20 \text{ moles.l}^{-1}$ de monoetanolamina e $0,20 \text{ moles.l}^{-1}$ de cloreto de monoetanolamônio é suficiente para que a formação do derivado reacional, na faixa de concentração estudada seja quase completa.

Figura 19 : Polarogramas obtidos respectivamente por polarografia de pulso diferencial , com um pulso de 50 mV e tempo de gota de 1 segundo e por polarografia DC "tast" , com tempo de 1 segundo. Os polarogramas correspondem aos valores experimentais da tabela 15 seguinte.

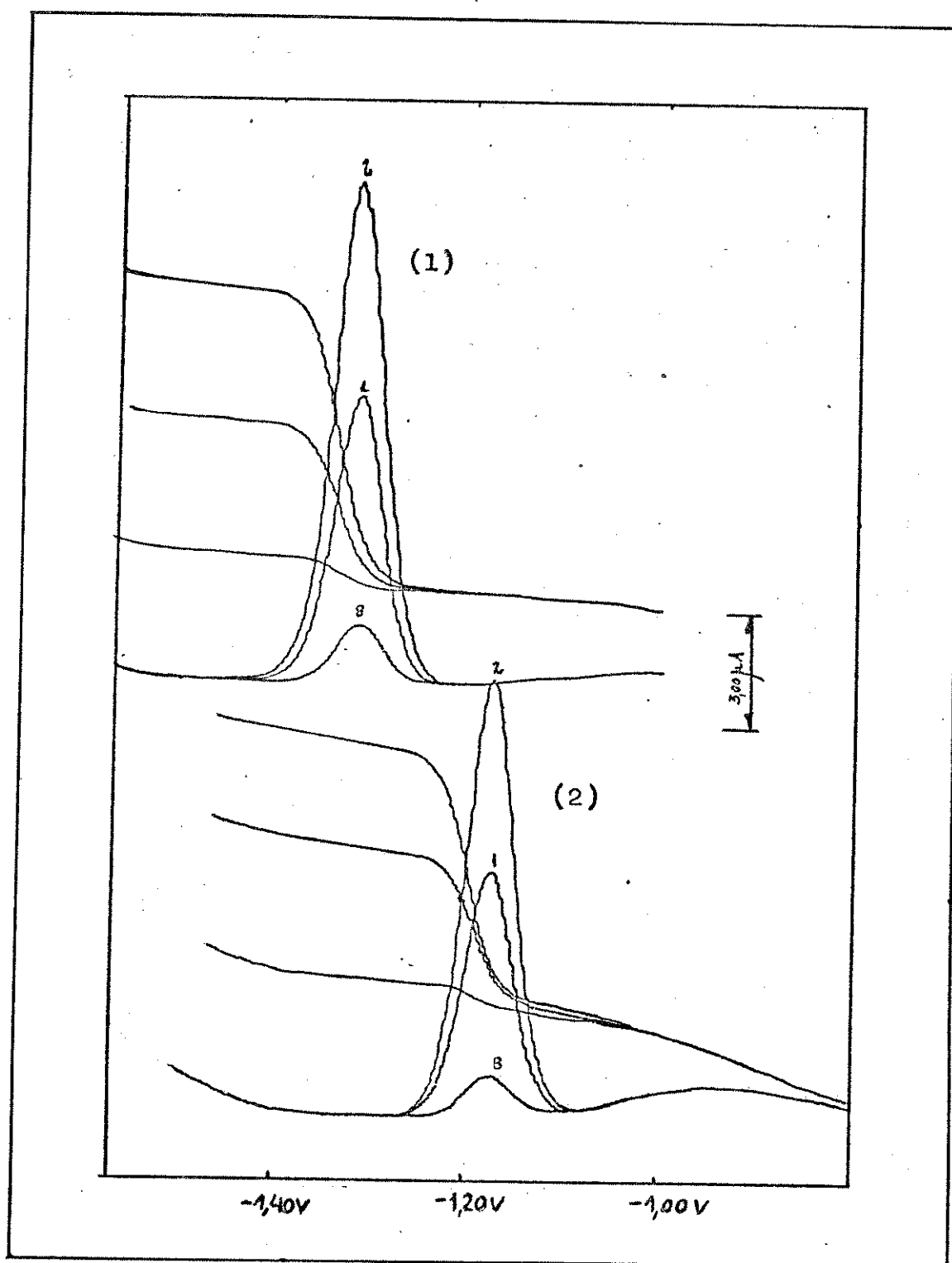


Tabela 15 : Curvas de calibração corrente-concentração de aldeído adicionado obtidas por polarografia de pulso diferencial com um pulso de 50 mV e por polarografia DC "tast" com um tempo de gota de 1 segundo em ambos os casos.

Concentração de aldeído ($\cdot 10^4$ moles. $\cdot l^{-1}$)	i (uA)			
	(1)		(2)	
2,02	0,305	0,515	0,335	0,590
4,03	0,530	1,020	0,665	1,150
6,04		1,437	1,010	1,675
8,03	1,100	1,985	1,343	2,200
10,01	1,413	2,498	1,693	2,663
11,98	1,638	2,923	2,030	3,150
13,94	1,925	3,410	2,343	3,575
15,89	2,175	3,860	2,655	4,025
17,84	2,500	4,323	3,068	4,550

(1) Valores experimentais obtidos respectivamente por polarografia DC "tast" e Polarografia de pulso diferencial em cloreto de monoetanolamônio $0,40$ moles. $\cdot l^{-1}$;

(2) valores obtidos de maneira análoga em monoetanolamina $0,36$ moles. $\cdot l^{-1}$ e cloreto de monoetanolamônio $0,04$ moles. $\cdot l^{-1}$.

Figura 20 : Influência da quantidade de monoetanolamina-cloreto de monoetanolamônio na onda de redução polarográfica do iminoderivado obtido em meio 90 % alcoólico. Foi empregado como eletrólito uma solução de LiCl 0,20 M contendo 1,0 milimoles. l^{-1} de composto carbonílico.

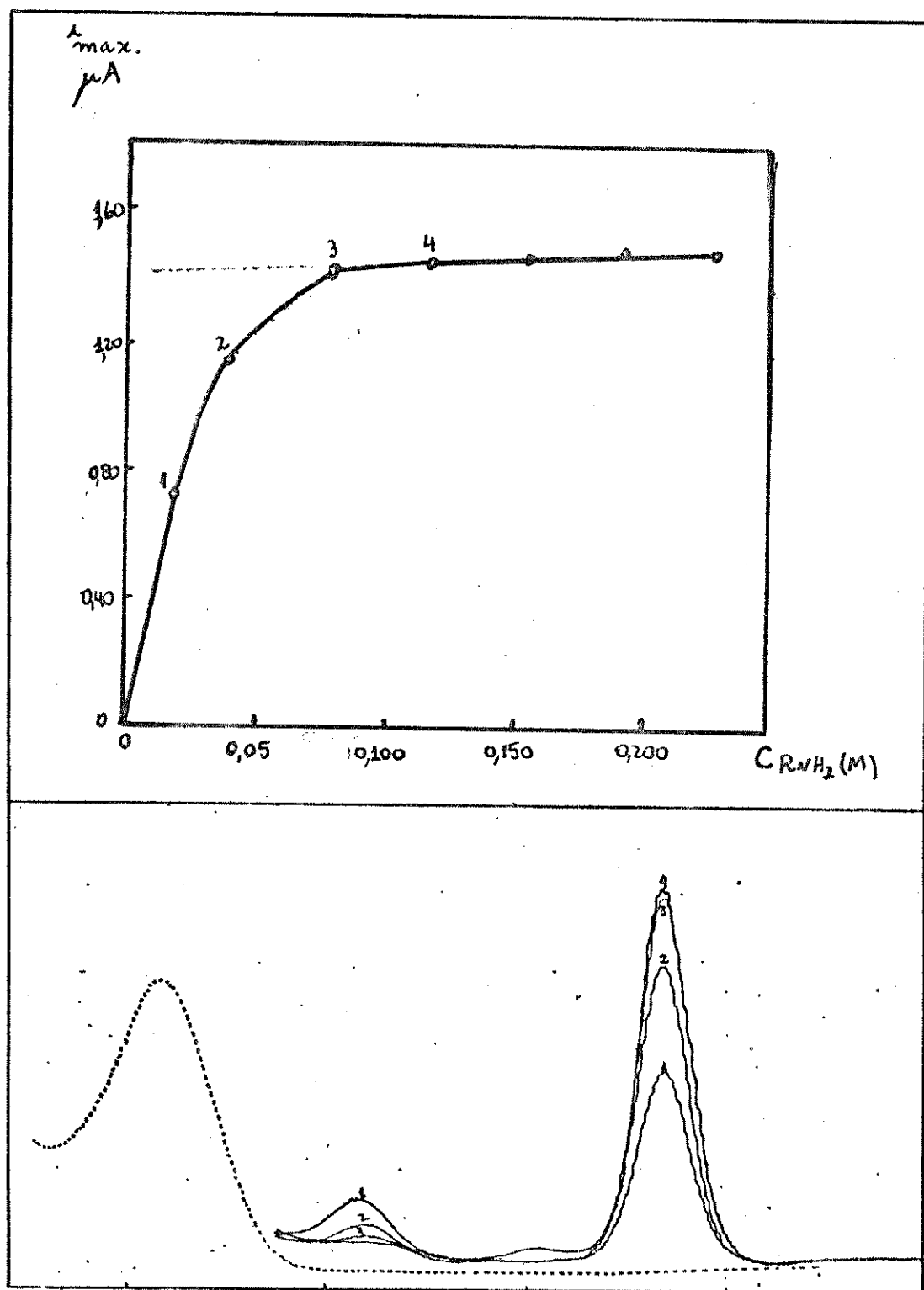


Figura 21 : Dependência entre $\log i/(i_{\max.} - i)$ e o potencial aplicado obtidos para uma solução 1,0 milimolar de aldeído acético, empregando como eletrólito-suporte NH_2EtOH 0,20 M e NH_3EtOH 0,20 M em meio 90 % alcoólico. Os valores experimentais utilizados são indicados na tabela 16 seguinte.

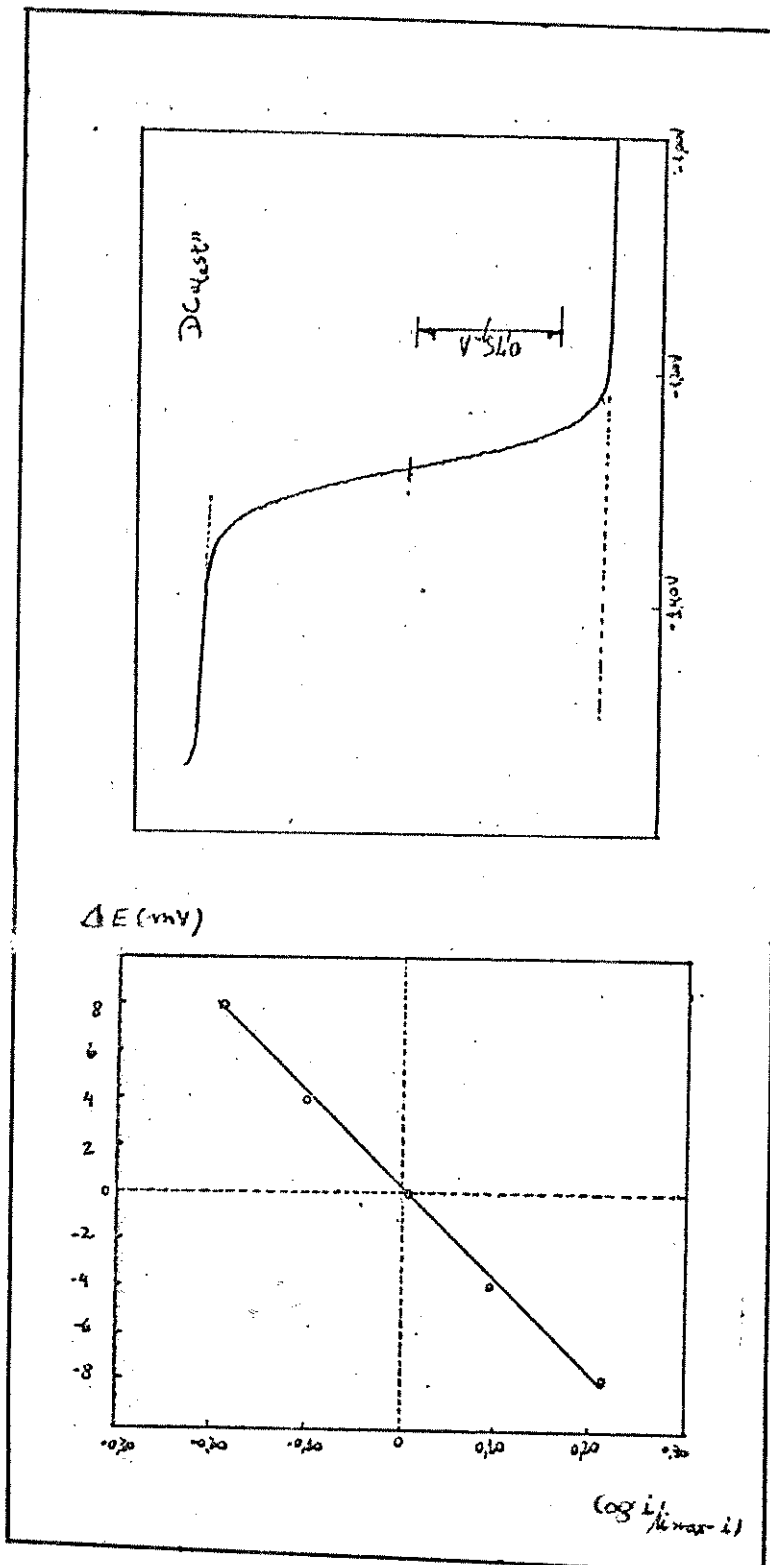


Tabela 16 : Dependência entre $\log i/(i_{\max.} - i)$ e o potencial (E) para uma solução 1,0 milimoles.l⁻¹ de aldeído acético em monoetanolamina 0,20 moles.l⁻¹ e cloreto de monoetanolamônio 0,20 moles.l⁻¹ como eletrólito-suporte.

$i_{\max.} = 2,038 \text{ uA}$ $i \text{ (uA)}$	$\log i/(i_{\max.} - i)$	$E = E_{-E_{1/2}}$ (mV)
1,263	0,212	- 8
1,125	0,0907	- 4
1,025	0,00511	0
0,900	- 0,102	4
0,800	- 0,190	8

Equação da reta :

$$E = - 40,0 \cdot \log i/(i_{\max.} - i) - 0,127$$

(0,9985)

De onde conclue-se que o valor de αn é 1,48

II.2.2.1) Dependência entre a concentração de aldeído e a corrente polarográfica medida.

Utilizando-se uma mistura de monoetanolamina $0,20 \text{ moles.l}^{-1}$ e cloreto de monoetanolamonio $0,20 \text{ moles.l}^{-1}$ em meio 90 % alcoólico como eletrólito , variou-se a concentração de aldeído acético de $0,20$ a $2,55 \text{ milimoles.l}^{-1}$. Mediu-se a corrente polarográfica empregando-se as técnicas de polarografia de pulso diferencial , polarografia DC convencional e polarografia DC "tast".

Os resultados obtidos , indicados na tabela 17 mostraram que a região linear varia de acordo com a técnica empregada conforme mostram as curvas corrente-concentração da figura 22.

Polarogramas típicos obtidos são indicados na figura 22 , onde empregou-se um tempo de gota de 1 segundo para a técnica de pulso diferencial e DC "tast" e cerca de 4 segundos para a técnica DC convencional.

As curvas corrente-concentração nas condições estudadas mostram que embora a polarografia de pulso diferencial seja mais sensível , a mesma pode ser usada só até a concentração de $0,8 \text{ milimoles.l}^{-1}$. Acima desta concentração a referida curva deixa de ser linear.No caso das técnicas de polarografia DC ao contrário consegue-se linearidade na curva corrente-concentração , conforme indicado na tabela 18 em toda a faixa de concentração estudada.

Figura 22 : Curvas de calibração corrente-concentração obtidas em meio 90 % alcoólico , usando como eletrólito-suporte uma mistura de NH_2EtOH 0,20 M e NH_3^+EtOH 0,20 M como eletrólito-suporte.

(1) polarografia de pulso diferencial; (2) polarografia DC convencional e (3) polarografia DC "tast".

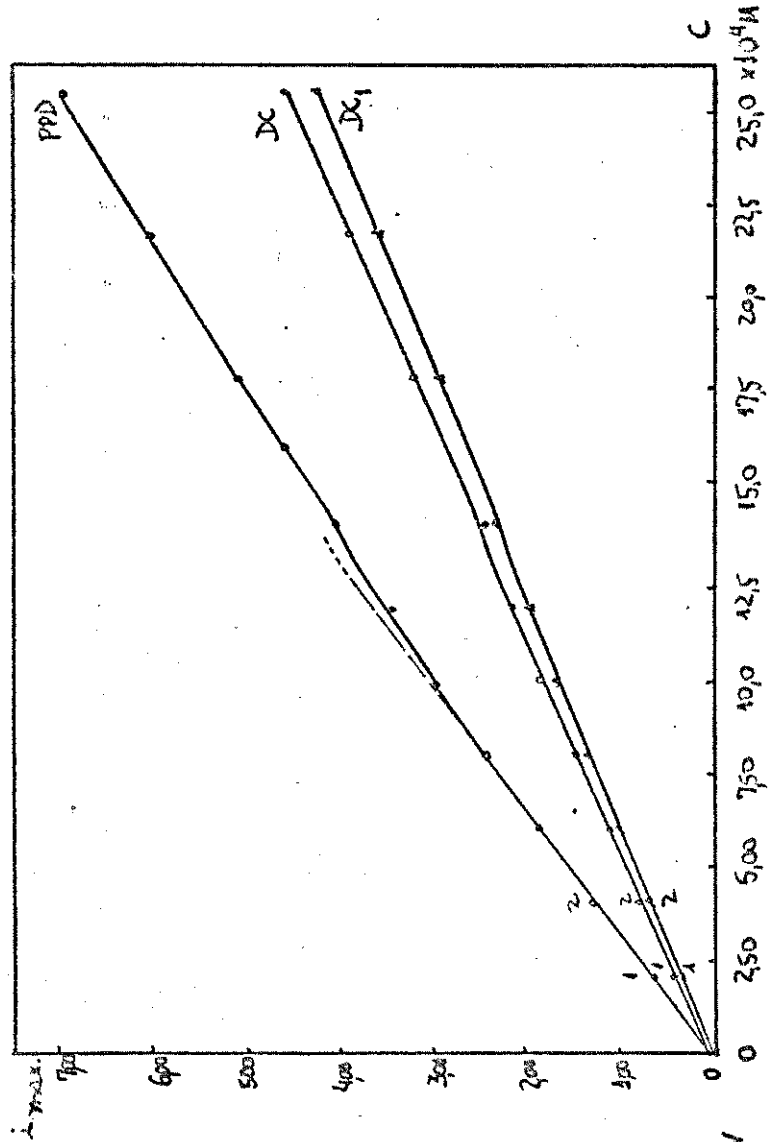
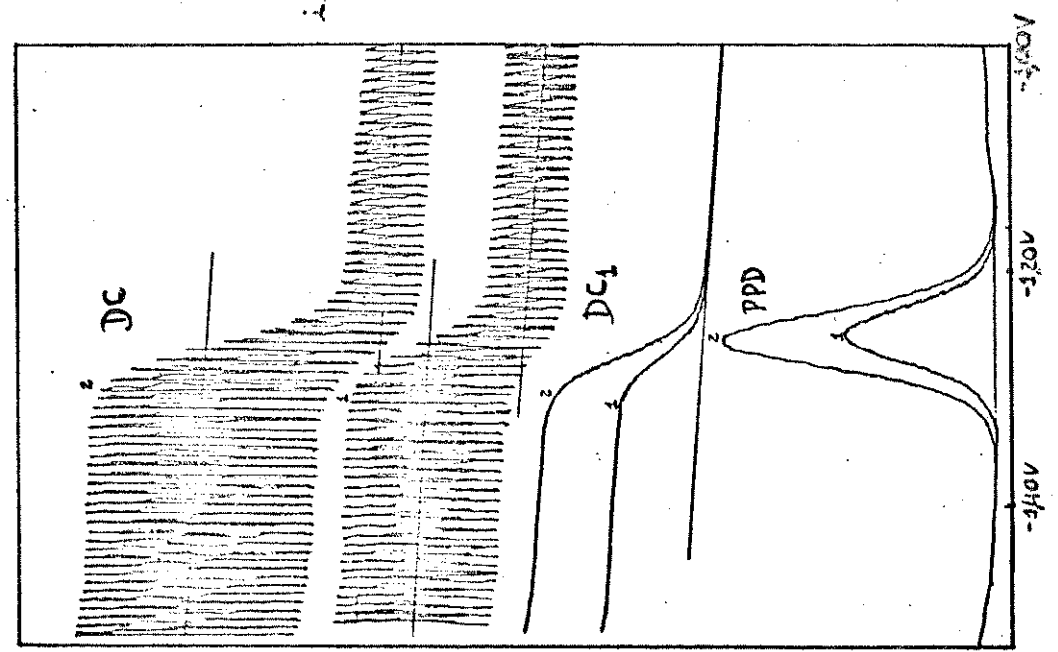


Tabela 17 : Curvas de calibração corrente concentração obtidas utilizando como eletrólito-suporte uma mistura de NH_2EtOH 0,20 M e NH_3EtOH 0,20 M , em meio 90 % alcoólico.

Concentração de aldeído ($\cdot 10^4$ moles.l ⁻¹)	$i_{\text{max.}}$ (uA)		
	(1)	(2)	(3)
Branco	0,135	0,060	0,070
2,02	0,813	0,438	0,488
4,03	1,463	0,788	0,888
6,04	2,050	1,125	1,175
8,03	2,613	1,450	1,563
10,01	3,138	1,763	1,938
11,98	3,613	2,050	2,250
13,94	4,225	2,413	2,563
15,89	4,763	2,713	
17,84	5,260	3,038	3,320
21,69	6,200	3,680	4,000
25,51	7,140	4,340	4,680

Os valores de corrente máxima foram obtidas empregando-se (1) polarografia de pulso diferencial com pulso de 50 mV ; (2) polarografia DC convencional e (3) polarografia DC "tast" .

Tabela 18 : Região linear das curvas de calibração corrente-concentração de aldeído adicionado , obtidas para soluções de acetaldeído em meio 90 % alcoólico , empregando como eletrólito-suporte NH_2EtOH 0,20 M e NH_3^+EtOH 0,20 M.

Técnica polarográfica	trecho linear	equação da reta de regressão linear $i_{\text{max.}} = (I.C_{\text{ald.}} + b)$	
Pulso diferencial	até 0,80mM	$3084.C_{\text{ald.}}$	$0,0386$ (0,99929)
DC convencional	até 2,55mM	$1790.C_{\text{ald.}}$	$0,0443$ (0,99979)
DC "tast"	" "	$1655.C_{\text{ald.}}$	$0,0384$ (0,99986)

III.2,2.2) Determinação polarográfica da concentração de aldeído em amostras de álcool hidratado por meio da redução polarográfica do produto de reação obtido com a monoetanolamina

A determinação da concentração de aldeídos em amostras de álcool hidratado foi feita por meio da determinação da corrente de redução polarográfica do iminoderivado obtido da reação com monoetanolamina. As amostras alcoólicas foram diluídas na solução tampão de eletrólito e a corrente polarográfica determinada inicialmente e após cada uma das adições de solução padronizada de composto carbonílico efetuadas.

Os resultados obtidos, utilizando-se as técnicas de polarografia DC convencional e DC "tast" são indicados na tabelas 19 e 20 seguintes. A tabela 20 mostra também os resultados encontrados para cada amostra, determinados por meio de titulação iodométrica após reação com hidrogenosulfito de sódio (38).

A concordância entre os valores obtidos por ambos os métodos mostra que o método polarográfico indireto de determinação de aldeído pode ser utilizado para determinação desses compostos carbonílicos.

A utilização das técnicas de polarografia DC possibilita ampliar a faixa útil do método polarográfico, como mostra o gráfico da figura 22 além de permitir a utilização de aparelhagem mais simples e de maior disponibilidade.

Tabela 19 : Determinação polarográfica de aldeídos em amostras de álcool hidratado por polarografia DC.

Amos- tra	Concentração adicionada (10^4 moles. l^{-1})	$i_{max.}$ (μA)	
		(1)	(2)
VI	Co	0,488	0,570
	0,735	0,615	0,705
	1,467	0,743	0,855
	2,194	0,868	1,020
VII	Co	0,360	0,428
	0,735	0,488	
	1,467	0,600	0,720
	2,918	0,833	0,975
VIII	Co	1,175	1,300
	0,735	1,263	1,425
	2,194	1,500	1,675
	2,918	1,600	
	4,356	1,800	

Técnica empregada : (1) polarografia DC "tast" com um tempo de gota de 1segundo e (2) polarografia DC clássica com um tempo de gota de cerca de 4 segundos.

Tabela 20 : Determinação da concentração de aldeídos em amostras alcoólicas por polarografia e por titulação iodométricas após reação com hidrogenossulfite de sódio

Amostra	Determinação iodométrica	Determinação polarográfica (.10 ⁴ moles.l ⁻¹)	
VI	2,95±0,17	DC clássica	2,96
		DC "tast"	3,12
		Média	3,03±0,11
VII	2,71±0,21	DC clássica	2,68
		DC "tast"	2,53
		Média	2,61±0,11
VIII	8,47±0,34	DC clássica	8,21
		DC "tast"	8,24
		Média	8,23±0,02

III.2.3) Conclusões

A utilização de soluções aquoso-alcoólicas de monoetanolamina em meio básico, empregando como eletrólito-suporte misturas da amina com hidróxido de lítio ou misturas de amina e amina protonada, pode ser empregada na determinação polarográfica indireta de aldeídos. As ondas polarográficas obtidas para a redução do iminoderivado obtido apresentam valores de potencial de meia-onda muito mais favoráveis do que os obtidos na redução polarográfica direta de acetaldéido.

A reação de formação do iminoderivado em meio básico na presença de hidróxido de lítio é dificultada pela elevação do pH da solução polarografada, conforme indicam as constantes de proporcionalidade das equações da tabela 14.

A utilização de misturas tamponadas obtidas pela mistura de monoetanolamina e seu ácido conjugado apresenta ondas polarográficas mais favoráveis do que as que se obtém empregando-se monoetanolamina na presença de hidróxido de lítio. A constante de proporcionalidade nesse caso indica que a reação de formação do iminoderivado é também favorecida em meio tamponado.

Utilizando-se como eletrólito-suporte uma mistura de monoetanolamina-cloreto de monoetanolamônio de concentrações respectivamente 0,20 M, é possível determinar a concentração de aldeídos em amostras alcoólicas por polarografia DC, numa faixa mais ampla do que por polarografia de pulso diferencial.

A vantagem da utilização de uma solução tampão obtida pela adição de ácido clorídrico a uma solução de monoetanolamina e a obtenção de ondas polarográficas muito melhor definidas possibilita a determinação da concentração de aldeí

dos em amostras de álcool hidratado numa faixa de concentração muito mais ampla do que a que é possível determinar pela redução polarográfica direta. As curvas de calibração na faixa estudada apresentaram um comportamento linear, quando foi empregada polarografia DC, até cerca de 2,5 milimolar de composto carbonílico.

IV) Referências bibliográficas:

- (1) Botelho , J. "Brasil açucareiro", 99 , (1945) ;
- (2) Heyrovsky , J. , Chem.Listy , 16 , 253 , (1922) ;
- (3) Heyrovsky , J. e Shikata , M. , Rec.Trav. Chim. , 44 , 496 , (1925) ;
- (4) Ilkovic , D. , Coll.Czch. Chem. Comm. , 6 , 498 , (1934) ;
- (5) Brdika , R. , Z.Elektrochem. , 49 , 164 , (1943) ;
- (6) Muller , R.H. e outros , Ind. Eng. Chem..Anal.Ed. , 10 , 339 , (1938) ;
- (7) Barker , G.C. e Jenkins , I.L. , Analyst , 77 , 685 , (1952) ;
- (8) Barker , G.C. e Gardner , A.W. , Z.Anal.Chem. , 173 , 79 , (1960) ;
- (9) Osteryoung , R.A e Parry , E.P. , Anal.Chem. , 37 , 1634 , (1965) ;
- (10) Vogel , A. , "Análise Inorgânica Quantitativa" , 417 , 4^a Ed. , (1981) ;
- (11) Zuman , P. , coll. Czch. Chem Comm. , 15 , 839 , (1951) ;
- (12) Masaichiro , M. e Yijima , C. , Bunzeki Kagaku , 15 (12) , 1350 , (1966) , CA 67 7800 C ;
- (13) Davidovskaya , Yu.A. e outros , "Ir.Vses.Nauchno Issled. Inst. Khim. Reakt. Osobo Chist. Khim Veshchestv." , 35 , 203 , (1973) , CA 81 180997 j ;
- (14) Strukova , V.E. e outros , "Izv. Vyssh. Uchebn. Za ved.Pishch. Tekhnol. , 4 , 170 , (1976) , CA 86 15137z ;
- (15) Tur'yan , Ya.I e Tolstikova , O.A. , Zh. Anal.Khim. , 2 , 378 , (1971) ;

- (16) Brdicka ,R. e Vesely , K. ,Coll. Czch. Chem. Comm., 12 , 313 , (1947) ;
- (17) Milner , G.W. C. , "The principles and applications of Polarography", cap . XXII , 492 , (1966) ;
- (18) Gordon , B.E. e Jones , L.C. , Anal.Chem., 22 , 891 , (1950) ;
- (19) Kolthoff , "Organic Polarography", cap. , 653 , (1941) ;
- (20) Barnes , E. e Speicher ,H.W. , J. Tnd. Hyg. Toxicol.,24 , 10 , (1942) ;
- (21) Boyd , M.J. e Logan , M. , Biol. Chem. ,146 , 279 , (1946) ;
- (22) Warshoswsky , B. e Elving , P.J. , Ind. Eng. Chem. Chem..Anal.Ed. , 18 , 253 , (1946) ;
- (23) Canon , W.A. , Anal. Chem. , 22 , 928 , (1950) ;
- (24) Shikata , M. e Tachi , I. , "Memoirs of College of Agriculture ,Kyoto Imperial University" ,1 , 75 , (1927) ;
- (25) Smoler , I. , Coll.Czch. Chem. Comm. , 2 , 699 , (1930) ;
- (26) Bieber , R. e Trumpler , G. ,Helv,Chim Acta , 30 , 2000 , (1947) ;
- (27) Elving , J.P. e Rutner , V. ,Ind. Eng. Chem., Anal.Ed. , 18 , 176 , (1946) ;
- (28) Manita , Y. e Matubara , I. , "Nippon Nogei Kagaku Kaishi" , 28 , 125 , (1954) , CA 51 9416e ;
- (29) Shul'man ,M.S. e Gravikova , O.F. , "Vsesoyuz. Nauch. Issledovatel Inst. Spirt.Prom.", 5 , 176 , (1965) ;
- (30) Bukarov , P.S. e Fertman , V.K. , "Metody Issled i Vinodelii , Tsent. Nauchn.Issled.Lab. Vinodeliya i Sev. Vinogradartva" , 1 , 24 , (1962) , CA 60 2295d ;
- (31) Bukarov , P.S.e Fertman , V. K. , "Vinodelie i Vinogradarstvo" , 8 , 21 , (1961) ; CA

- (32) Mofidi , J. e outros , J.of Food.Sci. , 41 , 471 , (1976) ;
- (33) Siggia , S. , "Quantitative Organic Analysis via Funtional Groups" , 82 , 3.^a ed. ;
- (34) Baccan , N. , Andrade , J.C. , Godinho , O.E. S. e Barone , J.S. , "Química Analítica Quantitativa Elementar", 196 , 1.^a ed. , (1979) ;
- (35) Fleet , B. e Keliher , P.N. , Analyst , 94 , 659 , (1969) ;
- (36) Prelog , V. e Hafliger , O. , Helv. Chim. Acta, 32 , 2088 , (1949) ;
- (37) Petru , F. , Coll.Czch.Chem.Comm. , 12 , 620 , (1947) ;
- (38) Weiss , F. T. , "Determinations of Organic Com- pounds.Methods and Procedures" , 84 , (1970) .