

Eclética Química

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

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

<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46702002000200012>

Comportamento voltamétrico da redução de 2-furfuraldeído em etanol utilizando eletrodo de carbono vítreo

Voltammetric behavior of 2-furfuraldehyde reduction in ethanol using glassy carbon electrode

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

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

RESUMO

Este estudo descreve o comportamento voltamétrico da redução de 2-furfuraldeído em etanol utilizando-se eletrodo de carbono vítreo, visando estabelecer condições experimentais adequadas para a determinação de 2-furfuraldeído em álcool combustível. Os voltamogramas obtidos para o 2-furfuraldeído em uma velocidade de varredura (v) de 100mV.s^{-1} apresentaram uma corrente de pico catódica (i_{pc}) definida em um potencial de $-1,45\text{V}$ (vs. ECS) para o meio aquoso e $-1,71\text{V}$ (vs. ECS) para o meio alcoólico, não sendo observadas correntes de pico anódicas nestes meios reacionais. A relação entre i_{pc} e $v^{1/2}$ apresentou-se linear em ambos os meios, exibindo um transporte de massa controlado por difusão. A análise dos parâmetros eletroquímicos obtidos neste estudo revelou que o processo eletródico apresenta um comportamento irreversível. A dependência de i_{pc} com a concentração da espécie reacional apresentou-se linear no intervalo de concentração estudado, de $9,5 \times 10^{-4}$ a $5,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para ambos os meios. A sensibilidade do método em meio aquoso e alcoólico foi de $13,4$ e $13,0 (x 10^{-3}) \text{ mA mol}^{-1} \text{ L}$ respectivamente. Os limites de detecção (L.D.) referentes à determinação de 2-furfuraldeído, em meio aquoso e alcoólico situam-se entre $0,70$ e $0,80 (x 10^{-3}) \text{ mol L}^{-1}$ respectivamente.

Palavras-chave: 2-furfuraldeído; álcool combustível; voltametria cíclica; eletrodo de carbono vítreo

ABSTRACT

This study reports the electrochemical behavior of 2-furfuraldehyde reduction in ethanol using glassy carbon electrode, aiming to correlate adequate experimental conditions for determination of this 2-furfuraldehyde in fuel ethanol. Obtained voltammograms for 2-furfuraldehyde in a scan rate of $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ present a cathodic peak current in a potential of $-1,45\text{V}$ vs. SCE for aqueous medium and $-1,71\text{V}$ vs. SCE for alcoholic medium, being observed no anodic currents in these reactional media. The relation of i_{pc} with $v^{1/2}$ showed linear behavior in both media, exhibiting a mass transport controlled by diffusion. The analysis of electrochemical parameters obtained in this work has exhibited an irreversible behavior for the electrodic process. The dependence of cathodic peak current against concentration showed linearity in the interval of $9,5 \times 10^{-4}$ to $5,8 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} for both media. The sensitivity of method on the aqueous and alcoholic medium was 13,4 and 13,0 ($\times 10^{-3}$) $\text{mA mol}^{-1} \text{L}$ respectively. The limits of detection (L.D.) for 2-furfuraldehyde, on the aqueous and alcoholic medium was 0,70 e 0,80 ($\times 10^{-3}$) mol L^{-1} respectively.

Keywords: 2-furfuraldehyde; fuel ethanol; cyclic voltammetry; glassy carbon electrode

Introdução

A quantificação de aldeídos, tem despertado um grande interesse por estarem presentes em diferentes matrizes⁸⁻¹². Um procedimento analítico bastante citado na literatura para identificação e quantificação de compostos carbonila envolve a reação com o reagente 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH) produzindo 2,4-dinitrofenilhidrazona¹²⁻²¹.

Assim, uma grande variedade de aldeídos foram identificados e quantificados por Francoet. Al¹⁰, presentes na aguardente brasileira, envolvendo a derivatização com o reagente DNPH acompanhado por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) acoplado a um detector espectrofotométrico utilizando um comprimento de onda igual a 365 nm.

A cromatografia gasosa foi grandemente utilizada na última década como técnica analítica para determinação de aldeídos furânicos presentes em conhaques, vinhos e outras bebidas alcoólicas⁴⁻⁹. Durante os últimos anos, a técnica de CLAE vem substituindo as demais técnicas cromatográficas, devido a realização de uma precisa separação e consequente quantificação de um grande número de aldeídos furânicos em matrizes alcoólicas¹⁸⁻¹⁹.

Os aldeídos furânicos têm recebido especial atenção devido suas propriedades estarem relacionadas com a preservação de propriedades organolépticas durante a distribuição e estocagem de bebidas

alcoólicas. Esses aldeídos são preferencialmente formados durante a destilação de bebidas em elevadas temperaturas e envelhecimento⁴⁻¹⁸⁻²⁰.

Durante o processo de fermentação alcoólica, são formados aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos e ésteres como produtos secundários. Estes, embora presentes em quantidades mínimas, são importantes na determinação da qualidade do produto final².

Em anos recentes a detecção eletroquímica acoplada a técnica CLAE tem ganhado popularidade como uma técnica sensível e seletiva. Bousquet et. al⁵, propuseram um método sensível e específico para analisar octanal e decanal utilizando CLAE acoplada a um detector eletroquímico. A oxidação eletroquímica dos aldeídos derivatizados com 2,5-dihidroxibenzohidrazina (2,5-DHBH), foi investigada utilizando eletrodo de grafite como eletrodo de trabalho, metanol-acetonitrila-tampão como eluente no potencial de +0,3V. A detecção eletroquímica mostrou uma maior sensibilidade e seletividade quando comparada com a detecção espectrofotométrica na região do UV-visível.

Cataldi et. al⁷, investigaram o monitoramento amperométrico de aldeídos furânicos e alifáticos com eletrodo de carbono vítreo quimicamente modificado com um filme de óxido de rutênio-cianeto de rutênio (RuO-RuCN) em meio ácido utilizando um potencial de +1,05 V.

Wang et al²², monitoraram a oxidação eletrocatalítica de aldeídos alifáticos utilizando detecção amperométrica com eletrodo de carbono vítreo modificado com platina-paládio (Pt-Pd). Esta modificação proporcionou uma alta sensibilidade e estabilidade operando com um potencial de -0,35 V para aldeídos estudados.

Kottaisamy et. al¹⁶ estudaram a redução do 2-furfuraldeído em meio aquoso em diferentes valores de pH, utilizando-se eletrodo de carbono vítreo. Neste estudo foi utilizada a técnica de voltametria cíclica, sendo demonstrada a dependência do processo eletródico em relação ao pH, sendo também observada uma única corrente de pico catódica em meio ácido e em meio alcalino e a presença de dois picos distintos em pH neutro, apresentando o processo global de redução um caráter irreversível.

Apesar da importância da metodologia eletroquímica de análise, existem poucos trabalhos sobre a análise direta do 2-furfuraldeído em matrizes alcoólicas, não sendo observados na literatura estudos em meio de álcool etílico. Sendo assim, este trabalho tem por objetivo investigar o comportamento eletroquímico do 2-furfuraldeído em álcool etílico utilizando a técnica de voltametria cíclica.

Parte experimental

Reagentes e soluções

Para este trabalho, foram preparadas soluções de LiCl 0,1 mol L⁻¹ e LiOH 0,1 mol L⁻¹ em etanol absoluto, sendo estas soluções utilizadas como eletrólitos-suporte para as medidas eletroquímicas no estudo em meio alcoólico. Para o meio aquoso, foram preparadas soluções de LiCl 0,1 mol L⁻¹ e LiOH 0,1 mol L⁻¹ como eletrólito-suporte. A análise de 2-furfuraldeído tanto em meio alcoólico quanto em meio aquoso foi obtida por adições de solução de 2-furfuraldeído puro. Todos os

reagentes utilizados foram de grau de pureza analítica.

Equipamentos

Foi utilizada uma cela eletroquímica do tipo convencional, sendo composta por um sistema de três eletrodos, sendo um eletrodo de carbono vítreo de 2 mm de diâmetro (eletrodo de trabalho), um eletrodo de placa de platina de 0.25cm^2 de área geométrica (eletrodo auxiliar) e um eletrodo de calomelano saturado como eletrodo de referência.

As medidas voltamétricas para a análise de 2-furfuraldeído foram obtidas utilizando-se um potenciostato/galvanostato da Princeton Applied Research (PAR) modelo 173 monitorado através de um microcomputador modelo Pentium III.

Procedimentos

Uma alíquota de 20 mL de eletrólito-suporte foi adicionada na cela eletroquímica contendo o sistema de três eletrodos, sendo aplicado um fluxo de nitrogênio por um intervalo de quinze minutos para remover o oxigênio molecular eletroativo. Os voltamogramas para estudo da dependência da corrente de pico catódica em relação a velocidade de varredura foram obtidos utilizando uma solução de concentração $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Posteriormente, as medidas voltamétricas foram obtidas utilizando-se a modalidade de varredura linear, sendo adicionadas alíquotas de solução padrão de 2-furfuraldeído com o intuito de obter uma curva de calibração.

Resultados e discussão

Os voltamogramas obtidos para o 2-furfuraldeído em uma velocidade de varredura (v) de 100 mV.s^{-1} apresentaram uma corrente de pico catódica (i_{pc}) definida em um potencial de $-1,45\text{V vs. ECS}$ para o meio aquoso utilizando eletrólitos $\text{LiCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{LiOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, e $-1,71\text{V vs. ECS}$ para o meio alcoólico utilizando eletrólitos de $\text{LiCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{LiOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ([Figuras I e II](#)), não sendo observadas correntes de pico anódicas na varredura reversa de potencial.

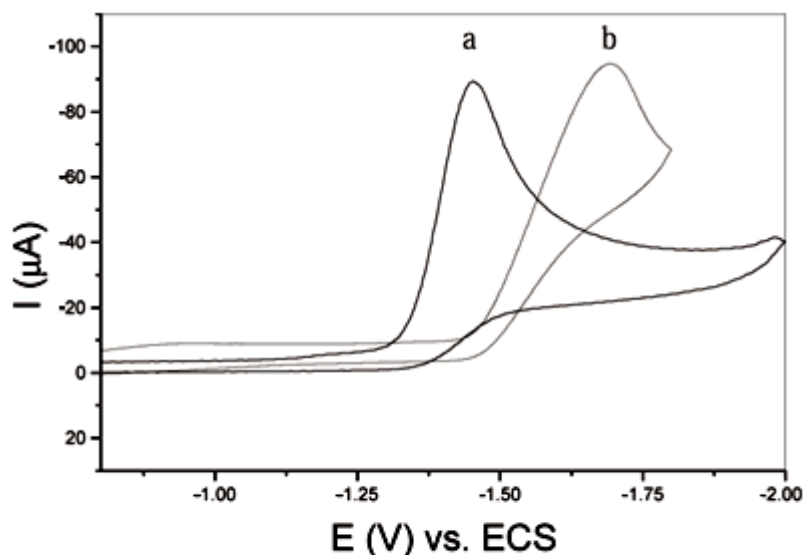


Figura I – Voltamograma cíclico correspondente a redução de $4,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de 2-furfuraldeído em LiCl 0,1 mol L⁻¹ ($v = 100 \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$). a) em meio aquoso b) em meio alcoólico.

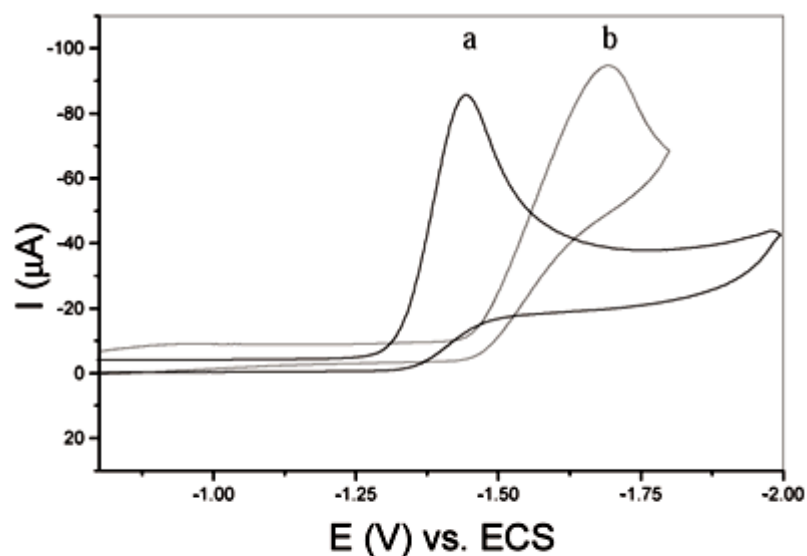
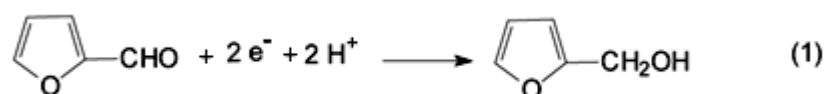


Figura II - Voltamograma cíclico correspondente a redução de $4,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de 2-furfuraldeído em LiOH 0,1 mol.L⁻¹ ($v = 100 \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$). a) em meio aquoso b) em meio alcoólico.

A redução do 2-furfuraldeído produz a espécie álcool correspondente¹⁶ em um processo envolvendo o consumo de dois elétrons:



A dependência linear da corrente de pico catódica com a raiz quadrada da velocidade de varredura

para a redução de 2-furfuraldeído em eletrólitos LiCl 0,1 mol L⁻¹ e LiOH 0,1 mol L⁻¹ ambos em meio aquoso, evidenciou que o transporte de massa é controlado por difusão³, segundo as equações da reta $y = 1,036 \times 10^{-6} + 8,010 \times 10^{-6}x$ para o eletrólito LiCl 0,1 mol L⁻¹ e $y = 4,567 \times 10^{-6} + 7,777 \times 10^{-6}x$ para o eletrólito LiOH 0,1 mol. Para o meio alcoólico foi observado também um transporte difusional da espécie 2-furfuraldeído para os eletrólitos LiCl 0,1 mol L⁻¹ e LiOH 0,1 mol L⁻¹, conforme a equação da reta $y = 2,458 \times 10^{-5} + 6,691 \times 10^{-6}x$ para o eletrólito LiCl 0,1 mol L⁻¹ e $y = 4,408 \times 10^{-6} + 7,795 \times 10^{-6}x$ para o eletrólito LiOH 0,1 mol.

A ausência de correntes de pico anódicas na varredura reversa de potencial e a variação dos valores de potencial de pico com a velocidade de varredura para valores mais negativos indica que o processo eletrodico apresenta um comportamento irreversível ([Tabela I](#)). Para o meio alcoólico foi observada uma diferença de $E_{pc} - E_{p1/2}$ em torno de 100 mV sendo esta diferença superior aos valores encontrados para o meio aquoso indicando um aumento no caráter irreversível para o meio alcoólico ([Tabela I](#)).

Tabela 1 – Composição em massa da fase peroviskita de BaMnO₃ preparada pela rota de microemulsão [% / (m/m)].

Microemulsão	Surfactante	Fase óleo	Fase Aquosa	Fase Aquosa	Agente
	IGEPAL CO-520	n-heptano	Mn ²⁺	Ba ²⁺	Precipitante
MA	50,64	34,72	4,18	10,46	-----
MB	56,13	38,48	----	-----	5,39

O estudo da dependência da corrente de pico catódica em relação à concentração de 2-furfuraldeído em LiCl 0,1 mol L⁻¹ ([Figura III](#)) e LiOH 0,1 mol L⁻¹ ([Figura IV](#)) exibiu valores semelhantes de sensibilidade amperométrica tanto para meio aquoso quanto para meio alcoólico. Dentre os meios reacionais estudados para a redução de 2-furfuraldeído, o meio aquoso apresenta valores menores para o limite de detecção, sendo de $0,70 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹, estando abaixo dos valores obtidos para o meio alcoólico ([Tabela II](#)).

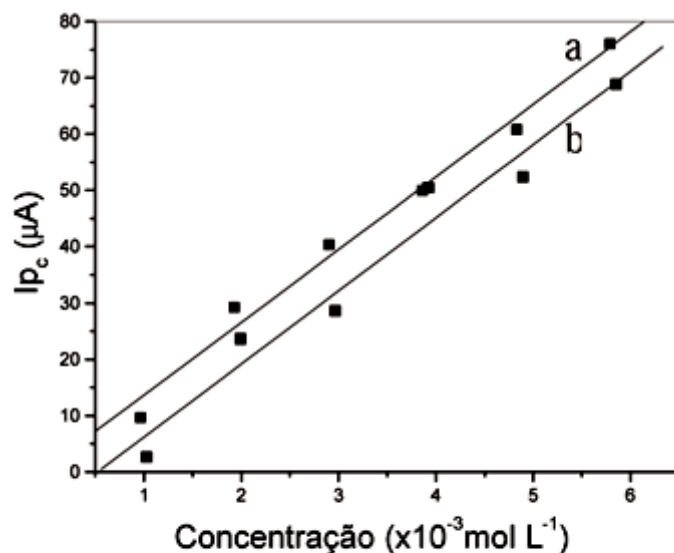


Figura III – Curvas analíticas obtidas para redução de 2-furfuraldeído em LiCl 0,1 mol.L⁻¹ ($v = 100\text{mV/s}$). a) em meio aquoso segundo equação da reta $y = 7,303 \times 10^{-7} + 0,013x$ b) em meio alcoólico segundo equação da reta $y = -5,458 \times 10^{-6} + 0,013x$

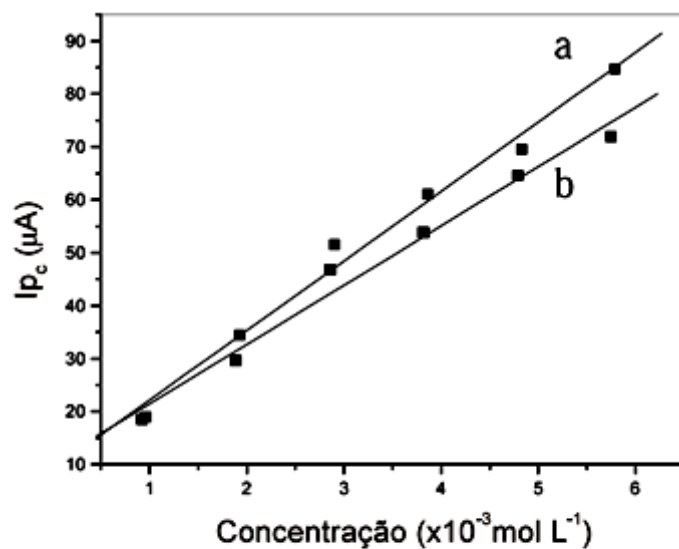


Figura IV – Curvas analíticas obtidas para redução de 2-furfuraldeído em LiOH 0,1 mol.L⁻¹ ($v = 100\text{mV/s}$). a) em meio aquoso segundo equação da reta $y = 9,034 \times 10^{-6} + 0,013x$ b) em meio alcoólico segundo equação da reta $y = 8,099 \times 10^{-6} + 0,011x$.

Tabela II – Parâmetros eletroanalíticos obtidos para a redução do 2-furfuraldeído em diferentes meios eletródicos.

Parâmetros	LiCl 0,1 mol L ⁻¹	LiCl 0,1 mol L ⁻¹	LiOH 0,1 mol L ⁻¹	LiOH 0,1 mol L ⁻¹
	aquoso	alcoólico	aquoso	alcoólico
E _{pc} (V)	-1,45	-1,71	-1,45	-1,71
Intervalo concentração (x10 ⁻³ mol.L ⁻¹)	0,1 – 6,0	0,1 – 6,0	0,1 – 6,0	0,1 – 6,0
Sensibilidade (mA mol ⁻¹ L)	12,9	13,0	13,4	11,2
Limite de detecção (x10 ⁻³ mol L ⁻¹)	0,70	1,18	0,70	0,80

Conclusões

De acordo com os resultados obtidos, pode-se concluir que o 2-furfuraldeído pode ser reduzido em eletrodo de carbono vítreo em um potencial de -1,45V vs. ECS em meio aquoso utilizando-se LiCl e LiOH como eletrólitos-suporte e em -1,71V vs. ECS em meio alcoólico também utilizando-se os mesmos eletrólitos. Os valores de limite de detecção obtidos para o 2-furfuraldeído tanto em meio aquoso quanto em meio alcoólico possibilitam a análise eletroquímica desta espécie em matrizes alcoólicas, tal como, o álcool combustível em níveis de detecção na ordem de 0,1 mmol.L⁻¹.

Agradecimentos

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

Referências bibliográficas

- ANDRADE, J. B.; ANDRADE, M. V.; PINHEIRO, H. L. C.; MARTINS, R. A.; BORGES, E. L. Determination of formaldehyde and acetaldehyde urine by HPLC. *Am. Lab.*, v.92, p.22-27, 1999. [[Links](#)]
- ANDRADE, J. B.; BRAVO, R. V. F. Análise de aldeídos em bebidas alcoólicas: um experimento de cromatografia líquida de alta eficiência para cursos de graduação. *Quím. Nova*, v.12, p.196-198, 1989. [[Links](#)]
- BARD, A. J.; FAULHNER, L. R. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. New York: John & Sons, p.718, 1980. [[Links](#)]
- BAUMES, R.; CORDONNIER, R.; NITZ, S.; DRAWERT, F. Identification and determination of volatile constituents in wines from different vine cultivars. *J. Sci. Food Agric.*, v.37, p.927-943. 1986. [[Links](#)]
- BOUSQUET, E.; TIRENDI, S.; PREZZAVENTO, O.; TATEO, F. 2,5-dihydroxybenzohydrazide as electroactiva baling reagent for aliphatic aldehydes by high-performance liquid

chromatography with electrochemical and ultraviolet detection. *J. Chrom.*, v.18, p.1933-1945, 1995.

[[Links](#)]

6 CAMMANN, K.; GRÖMPING, A. H. J.; KARST, W. Development of a method for simultaneous determinations of nitrogen oxides, aldehydes and ketones in air samples. *J. Liq. Chrom. A*, v.653, p.341-347, 1993. [[Links](#)]

7 CATALDI, T. R. I.; CAMPA, C.; CENTONZE, D. Electrocatalytic oxidation and amperometric detection of aliphatic and furanic aldehydes at a mixed-valent ruthenium oxide-ruthenium cyanide film on glassy carbon electrodes. *Anal. Chem.*, v.67, p.3740-3745, 1995. [[Links](#)]

8 COLLINS, C. H.; COUTRIM, M. X.; NAKAMURA, L. A. Quantificação of 2,4-dinitrophenylhydrazones or low molecular mass aldehydes and ketones using HPLC. *Chromatogr.*, v.37, p.185-190, 1993. [[Links](#)]

9 DIEZ, J.; CELA, R.; PÉREZ-BUSTAMANTE, J. A. Development of some Sherry Brandy aroma components along the soleras system. *Amer. J. Enol. Viticult.*, v.36, p.86-94, 1985. [[Links](#)]

10 FRANCO, D. W.; NASCIMENTO, R.F.; MARQUES, J.C.; LIMA NETO, B. S.; KEUKELEIRE, D. D.; Qualitative e quantitative high-performance liquid chromatographic analysis of aldehydes in Brazilian sugar cane spirits and other distilled alcoholic beverages. *J. Chrom. A*, v.782, p.13-23, 1997. [[Links](#)]

11 GOMIS, D. B.; ALVAREZ, M. D. G.; NAREDO, L. S.; ALONSO, J.J. M. High-performance liquid chromatographic determination of furfural and hydroxymethylfurfural in apple juices and concentrates. *Chromatogr.*, v.32, p.45-48, 1991. [[Links](#)]

12 JEURING, H. J.; KUPPERS, F. J. E. High-performance liquid chromatography of furfural and hydroxymethylfurfural in spirits and honey. *J. Assoc. of Anal. Chem.*, v.63, p.1215-1218, 1980. [[Links](#)]

13 KARST, U.; PÖTTER, W. Identification of chemical interferences in aldehyde and ketone determination using dual-wavelength detection. *Anal. Chem.*, v.68, p.3354-3358, 1996. [[Links](#)]

14 KARST, U.; PÖTTER, W.; LAMOTTE, S.; ENGELHARDT, H. Non-porous silica for ultrafast reversed-phase high-performance liquid chromatographic separation of aldehydes and ketone 2,4-dinitrophenylhydrazones. *J. Liq. Chrom. A*, v.786, p.47-55, 1997. [[Links](#)]

15 KOIVUSALMI, E.; HAATAINEN, E.; ROOT, A. Quantitative RP-HPLC determination of some aldehydes and hydroxyaldehydes as their 2,4-dinitrophenylhydrazone derivatives. *Anal. Chem.*, v.71, p.86-91, 1999. [[Links](#)]

16 KOTTAISAMY, M.; GANESAN, M.; THANGAVELU, S.; MANISANKAR, P. Voltammetric studies of the reduction of furfural on glassy carbon electrode in aqueous solutions. *Bull. Electrochem.*, v.8, p.424-426, 1992. [[Links](#)]

17 LEVIN, J. O.; LINDAHL, R.; HEEREMANS, C. E. M.; OSTEN, K. V. Certification of reference materials related to the monitoring of aldehydes in air by derivation with 2,4-dinitrophenylhydrazine. *Analyst*, v.121, p.1273-1278, 1996. [[Links](#)]

- 18 LO COCO, F.; CECCON, L.; VALENTINI, C.; NOVELLI, V. High-performance liquid chromatographic determination of 2-furaldehyde in spirits. *J. Chrom.*,v.590, p.235-240. 1991. [[Links](#)]
- 19 MIR, M. V.; GRANADOS, Q.; SERRANA, H. L. G.; MARTINEZ, M. C. L. High-performance liquid chromatographic determination of compounds in commercial brandies and caramels. *J. Liq. Chrom.*,v.15, p.513-524. 1992. [[Links](#)]
- 20 MIR, M. V.; GRANADOS, Q.; SERRANA, H. L. G.; MARTINEZ, M. C. L. The influence of oak on the furanic aldehydes contents of distillates subjected to aging. *J. Liq Chrom.*,v.37, p.185-190. 1991. [[Links](#)]
- 21 SWARIN, S. J.; LIPARI, F. Determination of formaldehyde and other aldehydes by high performance liquid chromatography with fluorescence detection. *J. Liq. Chrom.*, v.6, p.425-444, 1983. [[Links](#)]
- 22 WANG, J.; PAMIDI, P. V. A.; CEPRIA, G. Electrocatalysis and amperometric detection of aliphatic aldehydes at platinum-palladium alloy coated glassy carbon electrode. *Anal. Chim. Acta*, v.330, p.151-158, 1996. [[Links](#)]

Recebido em 18.02.2002

Aceito em 20.03.2002