

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ALEFF CRUZ DE CASTRO

**SENSOR ELETROQUÍMICO À BASE DE NiAlPO-5 PARA DETERMINAÇÃO DE  
Cu<sup>2+</sup> EM ETANOL COMBUSTÍVEL**

São Luís

2017

Aleff Cruz de Castro

**SENSOR ELETROQUÍMICO À BASE DE NiAIP0-5 PARA DETERMINAÇÃO DE  
Cu<sup>2+</sup> EM ETANOL COMBUSTÍVEL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão, como requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Aldaléa L. Brandes Marques  
Área de Concentração: Química Analítica

São Luís

2017

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).  
Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

Castro, Aleff Cruz de.

Sensor eletroquímico à base de NiAlPO-5 para  
determinação de Cu<sup>2+</sup> em etanol combustível / Aleff Cruz de  
Castro. - 2017.

87 f.

Orientador(a): Aldaléa Lopes Brandes Marques.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em  
Química/ccet, Universidade Federal do Maranhão, São Luís,  
2017.

1. AFI. 2. Aluminofosfato microporoso. 3. Eletrodos  
modificados. I. Marques, Aldaléa Lopes Brandes. II.  
Título.

Aleff Cruz de Castro

**SENSOR ELETROQUÍMICO À BASE DE NiAIP0-5 PARA DETERMINAÇÃO DE  
Cu<sup>2+</sup> EM ETANOL COMBUSTÍVEL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão, como requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

Área de Concentração: Química Analítica

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Aldaléa Lopes Brandes Marques  
Orientadora

---

Prof. Dr. Flávio Santos Damos  
Membro examinador interno ao PPGQuim

---

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Natilene Mesquita Brito  
Membro examinador externo ao PPGQuim

São Luís, 06 de março de 2017

*Aos meus pais, José Américo e Maria de Fátima, por todo apoio, incentivo e confiança em mim depositados. Este é só mais um dos degraus da escada que estamos subindo de braços dados.*

## AGRADECIMENTOS

À Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Aldaléa Marques, pela oportunidade de integrar o Laboratório de Pesquisa em Química Analítica no período de duração mestrado e que, com muita paciência e atenção, dedicou do seu tempo para me orientar em cada passo deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Alex Rojas, por toda consultoria na área de materiais e amizade construída durante o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao Programa de Pós Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão por possibilitar a formação de profissionais a nível de mestrado, bem como às instituições de fomento, CNPq, FAPEMA, CAPES e FSADU, pelo financiamento e incentivo à pesquisa no estado do Maranhão.

Aos demais professores e equipe técnica do Laboratório de Pesquisa em Química Analítica e do Laboratório de Análises e Pesquisa em Química Analítica de Petróleo, por todo suporte prestado.

Ao professor Eder Cavalheiro, pela oportunidade de estagiar no Laboratório de Análise Térmica e Eletroquímica de Soluções – USP.

Aos colegas de laboratório e de mestrado Bárbara Ellen, Danielle Vasconcelos, Raelson Santos, Ana Cristina, Jacyara Soares, Jeiza Freitas, Aldilene França, Saulo Muniz, Helmara Diniz, Cindy Santana, Leila Santos, Cristina Alves, Ricardo do Vale, Ana Beatriz, Isabella Furtado, Carlos Anderson, José Ribamar, Ediani Paurá, Laiane Souto, Ylana Maria e Ismael Braga.

Aos amigos Mayara Diniz, Marcelo Luiz e Thaís Moraes, presentes que o curso de Química Industrial me concedeu, meus sinceros agradecimentos pelo companheirismo advindo da sólida amizade estruturada ao longo desses anos.

À Emanuela Botelho por todo apoio, amor, carinho e compreensão nos momentos difíceis e por tornar minha vida cada dia mais feliz.

Aos meus irmãos, Igor Castro e Yasmim Castro, a cada dia mais importantes na minha vida.

Aos meus pais, minha fortaleza, José Américo e Maria de Fátima, pela determinação e luta na minha formação e dos meus irmãos, principalmente, por acreditarem no meu sucesso profissional. Esta é uma conquista coletiva, na qual a presença e apoio de vocês é certeza de que não eu estou sozinho nessa caminhada.

Enfim, a todos que contribuíram de alguma maneira e me incentivaram a concluir mais esta etapa da minha trajetória.

***A gente teima. Antes, temia.***

*Alexandria, Tiago Iorc*

## RESUMO

As zeólitas são materiais inorgânicos microporosos que apresentam uma grande variedade de aplicações em diversas áreas das ciências e engenharias. Suas propriedades físicas e químicas são atribuídas à grande área superficial interna e à estabilidade química e hidrotérmica, as quais são induzidas pela existência de canais e/ou cavidades bem definidos, tornando possível a sua utilização como catalisadores, peneiras moleculares, trocadores iônicos e, mais recentemente, como sensores eletroquímicos. Com base nisto, este trabalho apresenta o desenvolvimento de um sensor eletroquímico obtido a partir da modificação do eletrodo composto de grafite poliuretana com NiAlPO-5, um aluminofosfato de estrutura AFI modificado com níquel, e sua aplicação na determinação de  $\text{Cu}^{2+}$  em amostras de etanol combustível. Os aluminofosfatos foram sintetizados através do método hidrotérmico e caracterizados por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, ressonância magnética nuclear de  $^{31}\text{P}$  e espectroscopia de UV-Vis e de infravermelho. Os materiais obtidos foram, então, utilizados como modificadores na proporção de 10% em eletrodos GPU, a fim de realizar-se uma comparação entre os eletrodos sem modificação e modificados com AlPO-5 e NiAlPO-5 mediante a utilização da técnica de voltametria de redissolução anódica com varredura de onda quadrada e o método de adição padrão. Os resultados mostraram que a incorporação do Ni à estrutura do material promove uma melhora nas propriedades elétricas e analíticas do eletrodo. A resposta analítica do sensor na determinação do íon  $\text{Cu}^{2+}$ , mostrou que o eletrodo NiAlPO-5 é mais sensível, em termos de corrente de pico, que o eletrodo baseado apenas em AlPO-5. A melhor resposta foi obtida com a razão Ni/Al de 0,5 no sensor NiAlPO-5. As condições experimentais, potencial e tempo de deposição, amplitude de pulso, potencial de escada, frequência e pH foram otimizadas em uma célula eletroquímica contendo 2 mL de etanol, 8 mL de HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e uma concentração de  $\text{Cu}^{2+}$  de  $2,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ . O sensor modificado com NiAlPO-5 foi então avaliado para determinação eletroanalítica de  $\text{Cu}^{2+}$  em amostras de etanol combustível apresentando resposta linear para  $\text{Cu}^{2+}$ . Bons resultados foram obtidos para o limite de detecção ( $9,44 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ ), limite de quantificação ( $3,15 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ ), recuperação (115%) e precisão (5,92%).

**Palavras-chave:** AFI; aluminofosfato microporoso; eletrodos modificados.

## ABSTRACT

Zeolites are microporous inorganic materials with a variety of applications in several areas of science and engineering. Their physical and chemical properties are attributed to the large internal surface area, and the chemical and hydrothermal stability, which are induced by the existence of well defined channels and/or cavities. These structural characteristics promote the use of zeolites as catalysts, molecular sieves, ion exchangers and, more recently, as electrochemical sensors. Taking in consideration these premises, this work describes the development of an electrochemical sensor obtained from the modification of the polyurethane graphite composite electrode with NiAlPO-5, a nickel-modified AFI aluminophosphate, and its application for determination of  $\text{Cu}^{2+}$  in ethanol biofuel. The synthesis of the aluminophosphates were conducted by the hydrothermal method and the obtained materials were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy,  $^{31}\text{P}$  nuclear magnetic resonance and UV-Vis and infrared spectroscopy. After synthesis and characterization, materials were used as modifiers (10%) in GPU electrodes in order to compare the performance of the unmodified and modified electrodes by Square Wave Anodic Stripping Voltammetry. The results showed that the incorporation of Ni to the material structure promotes an improvement in the electrical properties and analytical properties of the electrode. The analytical response of the sensor in the copper ion determination showed that the NiAlPO-5 electrode is more sensitive in terms of peak current than the electrolyte based on AlPO-5 only. The best response was obtained with the Ni/Al ratio of 0.5 on the NiAlPO-5 sensor. The experimental conditions of potential and deposition time, pulse amplitude, step potential, frequency and pH were optimized in an electrochemical cell containing 2 mL of ethanol, 8 mL of HCl  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  concentration of  $2.5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ . GPU/NiAlPO-5 modified sensor was then evaluated for electroanalytical determination of  $\text{Cu}^{2+}$  in ethanol biofuel samples presenting a linear response for  $\text{Cu}^{2+}$ . Good results were obtained for the limit of detection ( $9.44 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ ), accuracy (recovery of 115%) and precision (RSD of 5.92%).

Keywords: AFI; microporous aluminophosphate; modified electrode.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Aplicação do potencial na voltametria de onda quadrada .....	29
<b>Figura 2</b> - Representação da estrutura AFI observada ao longo do plano [001] e sua planificação em [001].....	31
<b>Figura 3</b> - Etapas do processo de síntese do AIPO-5.....	39
<b>Figura 4</b> - Difractogramas referentes ao padrão AFI (●) e amostras de AIPO-5 (●), NiAIPO-5 0,16 (●), NiAIPO-5 0,5 (●) e NiAIPO-5 1,0 (●) sintetizadas .....	48
<b>Figura 5</b> - Imagens de MEV das amostras de AIPO-5 (A), NiAIPO-5 0,16 (B), NiAIPO-5 0,5 (C) e NiAIPO-5 1,0 (D) .....	49
<b>Figura 6</b> - Imagens de MEV e respectivos espectros de energia dispersiva das amostras de AIPO-5 (A), NiAIPO-5 0,16 (B), NiAIPO-5 0,5 (C) e NiAIPO-5 1,0 (D).....	51
<b>Figura 7</b> - Espectros de refletância difusa referentes às amostras de AIPO-5 (●), NiAIPO-5 0,16 (●), NiAIPO-5 0,5 (●) e NiAIPO-5 1,0 (●) sintetizadas .....	52
<b>Figura 8</b> - Espectros de infravermelho referentes às amostras de AIPO-5 (●), NiAIPO-5 0,16 (●), NiAIPO-5 0,5 (●) e NiAIPO-5 1,0 (●) sintetizadas.....	53
<b>Figura 9</b> - Espectros de RMN de <sup>31</sup> P referentes às amostras de AIPO-5 (●), NiAIPO-5 0,16 (●), NiAIPO-5 0,5 (●) e NiAIPO-5 1,0 (●) sintetizadas.....	54
<b>Figura 10</b> - Voltamogramas cíclicos obtidos com os eletrodos GPU não modificado (●), GPU/AIPO-5 (●), GPU/NiAIPO-5 0,16 (●), GPU/NiAIPO-5 0,5 (●) e GPU / NiAIPO-5 1,0 (●), na presença de $1,0 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> de Cu <sup>2+</sup> . Eletrólito suporte: HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> ; Velocidade de varredura = 50 mV s <sup>-1</sup> .....	55
<b>Figura 11</b> - Voltamogramas de onda quadrada obtidos com os eletrodos GPU não modificado (●), GPU/AIPO-5 (●) e GPU/NiAIPO-5 0,5 (●) na presença de $2,5 \times 10^{-7}$ mol L <sup>-1</sup> de Cu <sup>2+</sup> . Eletrólito suporte: HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> ; E <sub>dep</sub> = -1,2 V, t <sub>dep</sub> = 160 s, Amp = 25 mV, E <sub>step</sub> = 5 mV, f = 20 Hz. ....	56
<b>Figura 12</b> - Diagramas de Nyquist obtidos com eletrodos GPU não modificado (●), GPU/AIPO-5 (●) e GPU/NiAIPO-5 0,5 (●) na presença de $2,5 \times 10^{-7}$ mol L <sup>-1</sup> de Cu <sup>2+</sup> . Eletrólito suporte: HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> ; f = 10 <sup>4</sup> - 10 <sup>2</sup> Hz, Amp rms = 10 mV, E = -0,2 V .....	58

<b>Figura 13</b> - (A) Voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo GPU/NiAlPO-5 0,5 em diferentes velocidades de varredura de potencial em sistema ferricianeto/ferrocianeto em uma solução de $K_3[Fe(CN)_6]$ $1 \times 10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup> em KCl 0,5 mol L <sup>-1</sup> . Velocidades: 10 - 100 mV s <sup>-1</sup> ; (B) Variação da corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial .....	59
<b>Figura 14</b> - Voltamogramas de onda quadrada obtidos com o eletrodo GPU/NiAlPO-5 na presença de $2,5 \times 10^{-7}$ mol L <sup>-1</sup> de Cu <sup>2+</sup> . Eletrólitos suporte: (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (●), tampão Britton-Robinson (●) e HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> (●); E <sub>dep</sub> = -1,2 V, t <sub>dep</sub> = 160 s, Amp = 25 mV, E <sub>step</sub> = 5 mV, f = 20 Hz .....	60
<b>Figura 15</b> - Resposta de corrente de pico para Cu <sup>2+</sup> em termos do teor de NiAlPO-5 na pasta de GPU na presença de $2,5 \times 10^{-7}$ mol L <sup>-1</sup> de Cu <sup>2+</sup> . Eletrólito suporte: HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> ; E <sub>dep</sub> = -1,2 V, t <sub>dep</sub> = 160 s, Amp = 25 mV, E <sub>step</sub> = 5 mV, f = 20 Hz .....	61
<b>Figura 16</b> - Resposta de corrente de pico para Cu <sup>2+</sup> em termos do potencial de deposição na presença de $2,5 \times 10^{-7}$ mol L <sup>-1</sup> de Cu <sup>2+</sup> . Eletrólito suporte: HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> ; t <sub>dep</sub> = 160 s, Amp = 25 mV, E <sub>step</sub> = 5 mV, f = 20 Hz .....	62
<b>Figura 17</b> - Resposta de corrente de pico para Cu <sup>2+</sup> em termos do tempo de deposição na presença de $2,5 \times 10^{-7}$ mol L <sup>-1</sup> de Cu <sup>2+</sup> . Eletrólito suporte: HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> ; E <sub>dep</sub> = -0,5 V, Amp = 25 mV, E <sub>step</sub> = 5 mV, f = 20 Hz .....	63
<b>Figura 18</b> - Resposta de corrente de pico para Cu <sup>2+</sup> em termos da amplitude de pulso na presença de $2,5 \times 10^{-7}$ mol L <sup>-1</sup> de Cu <sup>2+</sup> . Eletrólito suporte: HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> ; E <sub>dep</sub> = -0,5 V, t <sub>dep</sub> = 210 s, E <sub>step</sub> = 5 mV, f = 20 Hz .....	64
<b>Figura 19</b> - Resposta de corrente de pico para Cu <sup>2+</sup> em termos do potencial de escada na presença de $2,5 \times 10^{-7}$ mol L <sup>-1</sup> de Cu <sup>2+</sup> . Eletrólito suporte: HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> ; E <sub>dep</sub> = -0,5 V, t <sub>dep</sub> = 210 s, Amp = 100 mV, f = 20 Hz. ....	65
<b>Figura 20</b> - Resposta de corrente de pico para Cu <sup>2+</sup> em termos da frequência na presença de $2,5 \times 10^{-7}$ mol L <sup>-1</sup> de Cu <sup>2+</sup> . Eletrólito suporte: HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> ; E <sub>dep</sub> = -0,5 V, t <sub>dep</sub> = 210 s, Amp = 100 mV, E <sub>step</sub> = 7 mV. ....	66
<b>Figura 21</b> - Resposta de corrente de pico para Cu <sup>2+</sup> em termos do pH do meio na presença de $2,5 \times 10^{-7}$ mol L <sup>-1</sup> de Cu <sup>2+</sup> . Eletrólito suporte: HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> ; E <sub>dep</sub> = -0,5 V, t <sub>dep</sub> = 210 s, Amp = 100 mV, E <sub>step</sub> = 7 mV, f = 70 Hz. ....	67

- Figura 22** - Estudo dos interferentes  $\text{Cd}^{2+}$  (●),  $\text{Pb}^{2+}$  (●),  $\text{Zn}^{2+}$  (●) na determinação de  $\text{Cu}^{2+}$  ( $5,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ ) em amostra de etanol combustível nas condições otimizadas..... 68
- Figura 23** - (A) Estrutura neutra de AlPO-5; (B) Estrutura do NiAlPO-5 com a excesso de uma carga negativa induzida pela presença de  $\text{Ni}^{2+}$  na rede; (C) Interação representativa entre NiAlPO-5 e  $\text{Cu}^{2+}$ . ..... 70
- Figura 24** - Voltamogramas de onda quadrada obtidos com GPU/NiAlPO-5 nas condições otimizadas em diferentes concentrações de  $\text{Cu}^{2+}$ : (a) ausência, (b)  $3,85 \times 10^{-7}$ , (c)  $7,41 \times 10^{-7}$ , (d)  $1,07 \times 10^{-6}$ , (e)  $1,38 \times 10^{-6}$  e (f)  $1,8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ..... 72
- Figura 25** - Curva de adição de padrão extraída a partir dos voltamogramas da Figura 24.... 73

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Teores máximos e métodos oficiais para determinação de contaminantes inorgânicos em etanol combustível, estabelecidos pelo RT ANP N° 2/2015 .....	22
<b>Tabela 2</b> - Composição elementar percentual obtida por EDS das amostras de AlPO-5 e NiAlPO-5 sintetizadas .....	52
<b>Tabela 3</b> - Parâmetros otimizados para a determinação de $\text{Cu}^{2+}$ em etanol/HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> (1:4) pela técnica de voltametria de onda quadrada .....	67
<b>Tabela 4</b> - Influência dos cátions metálicos $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ nas correntes de pico de $\text{Cu}^{2+}$ em nas condições otimizadas.....	69
<b>Tabela 5</b> - Parâmetros estatísticos para determinação de cobre em etanol combustível por voltametria de onda quadrada.....	74

## LISTA DE ABREVIACOES E SIGLAS

AAS:	Espectrometria de absorção atômica (Atomic Absorption Spectroscopy)
ABNT:	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Amp:	Amplitude de pulso
ANP:	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM:	ASTM International
CEN:	Comitt Européen de Normalisation
CNPE:	Eletrodo de pasta de nanotubos de carbono (Carbon Nanotubes Paste Electrode)
CPE:	Eletrodos de pasta de carbono
CV:	Coefficiente de variação
DRX:	Difração de Raios:X
E:	Potencial
EAC:	Etanol anidro combustível
E <sub>dep</sub> :	Potencial de deposição
EDS:	Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)
EHC:	Etanol hidratado combustível
E <sub>i</sub> :	Potencial Inicial
E <sub>step</sub> :	Potencial de escada
<i>f</i> :	Frequência
FAAS:	Espectrometria de absorção atômica de chama (Flame in Atomic Absorption Spectroscopy)
FT-IR:	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
GCE:	Eletrodo de carbono vítreo (Glass Carbon Electrode)
GPU:	Grafite-poliuretana
HRCS:	Fonte contínua de alta resolução (High Resolution Continuous Source)
<i>i</i> :	Corrente
ICP:	Plasma indutivamente acoplado (Induced Coupled Plasm)
ID-MS:	Espectrometria de massa por diluição de isótopos (Isotope Dilution Mass Spectrometry)
<i>i<sub>p</sub></i> :	Corrente de pico
ISO:	International Organization for Standardization

IZA:	International Zeolite Association
LD:	Limite de detecção
LIBS:	Espectroscopia de ruptura induzida por laser (Laser Induced Break Spectroscopy)
LQ:	Limite de quantificação
LS:	Fonte linear (Linear Source)
MEV:	Microscopia Eletrônica de Varredura
MR:	Membros do anel (Member Ring)
NBR:	Normas Brasileiras
OES:	Espectroscopia de emissão óptica (Optical Emission Spectroscopy)
PA:	Pureza analítica
Pró-Álcool:	Programa Nacional do Álcool
RANP:	Regulamento Técnico ANP
RMN:	Ressonância magnética nuclear
RNA:	Renewable Fuels Association
RT:	Regulamento Técnico
RSD:	Desvio padrão relativo (Relative Standard Deviation)
SGAPC:	Sílica modificada com octasilsesquioxano
SPGE:	Eletrodos impressos de ouro (Screen-Printed Gold Electrodes)
$t_{dep}$ :	Tempo de deposição
TEA:	Trietilamina
THGA:	Atomizador de grafite aquecido transversalmente (Transversely Heated Graphite Atomizer)
USN-MD:	Nebulizador ultrassônico com membrana para dessolvatação (Ultrasonic Nebulizer with Membrane of Desolvation)
UV-Vis:	Ultravioleta-visível
v:	Velocidade de varredura
VC:	Voltametria cíclica
VOQ:	Voltametria de onda quadrada
VPD:	Voltametria de pulso diferencial
VRA:	Voltametria de redissolução anódica
VRAOQ:	Voltametria de redissolução anódica no modo onda quadrada

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	18
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	21
<b>2.1 Etanol combustível</b> .....	21
<b>2.2 Métodos analíticos para determinação de Cu<sup>2+</sup></b> .....	23
<b>2.3 Métodos voltamétricos para determinação de Cu<sup>2+</sup></b> .....	25
<b>2.4 Voltametria de onda quadrada</b> .....	29
<b>2.5 Zeólitas</b> .....	30
2.5.1 Estrutura AFI.....	31
<b>3 OBJETIVOS</b> .....	34
<b>3.1 Geral</b> .....	34
<b>3.2 Específicos</b> .....	34
<b>4 PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	36
<b>4.1 Reagentes e soluções</b> .....	36
<b>4.2 Instrumentação básica</b> .....	37
4.2.1 Sistema Eletroquímico.....	37
4.2.2 pHmetro.....	37
4.2.3 Banho Ultrassom .....	37
4.2.4 Eletrodos.....	37
4.2.5 Célula Eletroquímica .....	38
<b>4.3 Síntese das zeólitas</b> .....	38
4.3.1 AlPO-5.....	38
4.3.2 NiAlPO-5.....	38
<b>4.4 Caracterização dos materiais sintetizados</b> .....	39
4.4.1 Difração de Raios-X (DRX).....	39
4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	39
4.4.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) .....	40

4.4.4 Espectroscopia de UV-Vis de Refletância Difusa.....	40
4.4.5 Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR).....	40
4.4.6 Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	40
<b>4.5 Confeção dos eletrodos</b> .....	<b>41</b>
4.5.1 Eletrodo de pasta de carbono.....	41
4.5.2 Eletrodo composto de grafite poliuretana.....	41
<b>4.6 Ensaios voltamétricos</b> .....	<b>42</b>
4.6.1 Preparo da superfície do eletrodo.....	42
4.6.2 Determinação da área ativa dos eletrodos.....	42
4.6.3 Medidas voltamétricas de Cu <sup>2+</sup> em amostras de etanol combustível.....	42
4.6.4 Otimização das condições experimentais.....	43
4.6.5 Estudo de Interferentes.....	43
<b>4.7 Validação do Método Eletroanalítico</b> .....	<b>44</b>
4.7.1 Linearidade.....	44
4.7.2 Sensibilidade.....	44
4.7.3 Precisão do Método.....	45
4.7.4 Limite de Detecção.....	45
4.7.5 Limite de Quantificação.....	46
4.7.6 Exatidão.....	46
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>48</b>
<b>5.1 Caracterização das Zeólitas</b> .....	<b>48</b>
5.1.1 Difração de raios-x.....	48
5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura.....	49
5.1.3 Espectroscopia de energia dispersiva.....	50
5.1.4 Espectroscopia de UV-Vis de Refletância Difusa.....	52
5.1.5 Espectroscopia na região do infravermelho.....	53
5.1.6 Ressonância magnética nuclear.....	54

<b>5.2 Caracterização dos Eletrodos</b> .....	55
5.2.1 Caracterização preliminar de eletrodos por voltametria cíclica .....	55
5.2.2 Voltametria de onda quadrada .....	56
5.2.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica .....	57
5.2.4 Determinação da área ativa do eletrodo .....	58
<b>5.3 Otimização das Condições Experimentais</b> .....	60
5.3.1 Eletrólito suporte .....	60
5.3.2 Teor de modificador na pasta .....	61
5.3.3 Potencial de deposição .....	62
5.3.4 Tempo de deposição .....	63
5.3.5 Amplitude de pulso .....	64
5.3.6 Potencial de escada .....	64
5.3.7 Frequência .....	65
5.3.8 pH .....	66
<b>5.4 Estudo de Possíveis Interferentes</b> .....	68
<b>5.5 Mecanismo Proposto</b> .....	70
<b>5.6 Determinação Voltamétrica de Cu<sup>2+</sup> em Etanol Combustível</b> .....	72
<b>5.7 Validação Estatística do Método Proposto</b> .....	74
<b>6 CONCLUSÕES</b> .....	77
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	79

---

## Capítulo 1

# INTRODUÇÃO

---

## 1 INTRODUÇÃO

Considerando o iminente esgotamento das reservas mundiais de combustíveis fósseis, nas últimas décadas, muitos estudos têm sido voltados para o desenvolvimento de fontes de energia alternativa, a fim de diminuir gradativamente a dependência do petróleo e seus derivados.

Neste contexto, o etanol combustível obtido através do processo fermentativo dos açúcares produzidos por diversas fontes de biomassa vegetal assume papel de destaque no cenário mundial, levando-se em consideração o sucesso de sua introdução na matriz energética, levando a produção brasileira a um total de 29,9 milhões de m<sup>3</sup> em 2015 (1).

Como vantagem adicional, o emprego deste biocombustível em veículos automotores contribui significativamente para a redução dos níveis de emissão de CO<sub>2</sub> na atmosfera, sendo o seu consumo incentivado tanto por órgãos governamentais como por organizações de defesa do meio ambiente (2).

Ao longo da cadeia de produção e distribuição, o etanol pode sofrer contaminação por algumas espécies químicas oriundas de processos corrosivos nas colunas de destilação, reservatórios das destilarias e de postos de combustíveis (3), cuja presença contribui para a diminuição do desempenho de motores e desgaste precoce de peças mecânicas internas, tornando necessário o controle de qualidade do combustível no que diz respeito a estes contaminantes (4).

De uma maneira geral, os órgãos competentes requerem que este controle seja realizado mediante a utilização de técnicas estabelecidas pelas normas oficiais, como as técnicas espectroscópicas, no caso dos íons metálicos, por exemplo. Estas técnicas apresentam sensibilidade e limites de detecção condizentes com os teores de contaminantes definidos pelas normas oficiais (5), entretanto, devido aos aspectos econômicos e de complexidade destas técnicas, métodos alternativos têm sido propostos, entre os quais destacam-se os métodos eletroquímicos. Aliados ao baixo custo relativo, o menor tempo de análise e a produção mínima de resíduos (6) têm proporcionado bons indicadores para aplicação analítica destes métodos.

Dentre as técnicas eletroquímicas, a voltametria de redissolução anódica (VRA) apresenta ótimo desempenho na quantificação de íons metálicos nas mais variadas matrizes, possibilitando, ainda, o emprego de novos materiais como eletrodo de trabalho em substituição aos eletrodos convencionais, o que amplia a aplicabilidade da técnica.

Baseado no exposto, esta pesquisa consiste em uma avaliação do potencial de um eletrodo baseado em grafite-poliuretana e zeólita AIPO-5 modificada com níquel para a

determinação dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  utilizando a técnica de voltametria de redissolução anódica, a fim de propor uma metodologia alternativa rápida e de baixo custo para a detecção deste contaminante em amostras de etanol combustível.

---

## Capítulo 2

# REVISÃO DA LITERATURA

---

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

Biocombustíveis são definidos pela Lei N° 11.097, de 13 de janeiro de 2005, como sendo combustíveis derivados de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento, para outro tipo de geração de energia, visando a substituição parcial ou total de combustíveis de origem fóssil (7).

Uma variedade de combustíveis pode ser produzida a partir de recursos de biomassa, incluindo combustíveis líquidos, como o etanol, metanol e biodiesel, e combustíveis gasosos, como hidrogênio e metano. De uma maneira geral, os biocombustíveis líquidos são usados principalmente para alimentar veículos, mas também podem alimentar motores ou células de combustível para geração de eletricidade (8). Dada a sua alta demanda, o etanol apresenta lugar de destaque entre os biocombustíveis utilizados na atualidade.

### 2.1 Etanol combustível

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o órgão responsável pela regulamentação das atividades que integram as indústrias de combustíveis no Brasil, caracteriza o etanol combustível, por meio da Resolução N° 19, de 15 de abril de 2015, como biocombustível proveniente do processo fermentativo de biomassa renovável, destinado ao uso em motores a combustão interna, o qual possui como principal componente o etanol, especificado sob as formas de Etanol Anidro Combustível (EAC) e Etanol Hidratado Combustível (EHC) (9).

Utilizado inicialmente como aditivo para aumentar a octanagem na gasolina, em substituição aos compostos organometálicos contendo chumbo, a produção de etanol para uso automotivo no Brasil teve início em 1975 com o Programa Nacional do Álcool (Pró-Álcool), cujo objetivo maior era a redução da dependência nacional em relação ao petróleo importado (10). Apesar de preocupações de caráter ambiental e social não terem um papel significativo na ocasião de implantação do Pró-Álcool, atualmente, a demanda por etanol é determinada não apenas pela vantagem competitiva do preço em relação à gasolina, mas também pela questão ambiental, uma vez que a combustão do mesmo não contribui de maneira significativa para o aumento dos níveis de CO<sub>2</sub> na atmosfera (11).

O etanol brasileiro é obtido, quase em sua totalidade, por meio da fermentação de cana-de-açúcar, levando o país a ocupar a posição de segundo maior produtor mundial de etanol,

abaixo apenas dos Estados Unidos, correspondendo a 27,6% da produção mundial em 2015, segundo dados da Renewable Fuels Association (RNA) (12).

Visando a qualidade do etanol comercializado no Brasil, esta mesma resolução estabelece, por meio do Regulamento Técnico ANP N° 2/2015, as especificações aplicáveis para o etanol combustível tanto anidro como hidratado, nacional ou importado, para que os mesmos possam ser comercializados, bem como os métodos oficiais a serem utilizados nos ensaios.

Os parâmetros de qualidade exigidos pela legislação englobam, além de características físico-químicas e visuais, a presença de substâncias orgânicas e inorgânicas contaminantes que podem afetar as propriedades do combustível e, conseqüentemente, a sua qualidade. A presença destes contaminantes, em especial os inorgânicos, pode comprometer seriamente o desempenho e a integridade dos motores automotivos, pois podem acarretar a formação sais insolúveis, induzir corrosão, promover reações de formação de goma e acelerar a deterioração do biocombustível (13).

A tabela 1 apresenta os limites máximos para estes contaminantes em etanol combustível, determinados conforme os métodos oficiais estabelecidos pelas Normas Brasileiras (NBR) da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e/ou normas internacionais da ASTM International, do Comité Européen de Normalisation (CEN) ou da International Organization for Standardization (ISO).

**Tabela 1 – Teores máximos e métodos oficiais para determinação de contaminantes inorgânicos em etanol combustível, estabelecidos pelo RT ANP N° 2/2015**

Contaminante	Máx. permitido (mg/kg)	Método oficial
Cl <sup>-</sup>	1	Cromatografia de íons
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	4	Cromatografia de íons
Fe	5	Espectrofotometria de abs. atômica
Na	2	Fotometria de chama
Cu	0,07	Espectrofotometria de abs. atômica
S	Não Estabelecido	Fluorescência por ultravioleta

**Fonte: Elaborado pelo autor**

Entre os possíveis contaminantes do etanol combustível, os íons metálicos, em especial o cobre, ocupam um lugar de destaque pois, mesmo em pequenas concentrações, podem ocasionar a corrosão de algumas partes dos motores do veículo e implicações ambientais (14). Além disso, a presença dos íons Cu<sup>2+</sup> pode catalisar a polimerização de hidrocarbonetos

presentes em misturas etanol-gasolina formando um polímero cuja sedimentação compromete o funcionamento do motor veicular (15).

A presença de cobre em etanol tem origem em processos corrosivos, visto que este metal é comumente encontrado em materiais de composição dos destiladores e como liga utilizada nos tanques de transporte e armazenamento do combustível. Desta forma, o RANP N° 2/2015 estabelece a espectrometria de absorção atômica, conforme a norma técnica NBR 11331, como técnica oficial para determinação de cobre em etanol combustível, cujo limite máximo permitido é de 0,07 mg/kg.

## **2.2 Métodos analíticos para determinação de Cu<sup>2+</sup>**

Apesar do grande número de trabalhos envolvendo a utilização das técnicas oficiais, a literatura relata a utilização de uma variedade de métodos alternativos, desde o tratamento da amostra até a determinação de contaminantes inorgânicos, incluindo o cobre, em matrizes etanólicas.

Leite et al. (16) desenvolveram um método alternativo para a determinação elementos metálicos em etanol, entre os quais estava incluso o Cu, baseado na análise direta de amostras através de espectrometria de absorção atômica de chama de fonte contínua de alta resolução (HR-CS FAAS). A precisão do método proposto foi avaliada comparando-se os resultados da pesquisa com resultados obtidos pelo método padrão de espectrometria de absorção atômica de chama de fonte de linha (LS -FAAS) para a determinação de Cu e Fe em etanol combustível. O método apresentou-se bastante preciso, tendo em vista que os resultados obtidos para Cu pelo método proposto e os métodos padrão não foram significativamente diferentes, obtendo-se limite de detecção (LD) de 0,001 mg kg<sup>-1</sup>, mostrando-se uma excelente alternativa para a determinação de metais em etanol combustível, enfatizando a análise sequencial de múltiplos elementos, reduzindo os custos e o tempo de análise.

De maneira semelhante, Rocha et al. (17) estudaram a determinação de Cu e Fe em etanol combustível por plasma indutivamente acoplado com espectroscopia de emissão óptica (ICP OES) acoplada a um nebulizador ultrassônico com membrana para dessolvatação (USN-MD) sem pré-tratamentos adicionais da amostra. Com a otimização da metodologia, a metodologia foi validada por meio de espectrometria de massa por plasma indutivo induzido por diluição de isótopos (ID-ICP-MS) em etanol e os parâmetros de desempenho analítico avaliados, obtendo-se LD de 0,1 g kg<sup>-1</sup> para Cu e boa precisão do método (2-5%).

Cortez e Pasquini (18), por outro lado, aplicaram um procedimento simples de pré-concentração através do fornecimento gota a gota de um pequeno volume de amostra de etanol combustível a um substrato de papel de filtro sob aquecimento, promovendo a difusão por capilaridade e, conseqüentemente, o surgimento de um contorno circular concentrando maior parte dos analitos originalmente presentes no volume da amostra. Os autores empregaram a técnica microanalítica de espectroscopia de ruptura induzida por laser (LIBS) visando a determinação direta e simultânea de Na, Fe e Cu. Com a aplicação do método, foi possível obter LD de  $0,3 \mu\text{g mL}^{-1}$  e recuperação média de  $98 \pm 12\%$  para Cu em etanol combustível.

Ghisi et al. (19) propuseram um procedimento analítico simples para a determinação de Cu e Fe em biocombustíveis por AAS baseado na adição de hidróxido de tetrametilamônio às amostras. A metodologia foi validada aplicando-se o teste de recuperação a amostras previamente enriquecidas, obtendo-se exatidão e precisão (desvio padrão relativo) próximos a 105% e 3%, respectivamente, para Cu.

Santos et al. (20) desenvolveram um método para a determinação simultânea de Cu e Pb em etanol combustível por AAS utilizando um atomizador de grafite aquecido transversalmente (THGA) com modificador permanente e coinjeção de irídio. As curvas de pirólise e temperatura de atomização foram estabelecidas em meio de etanol combustível contendo  $\text{HNO}_3$  a 1,0% (v/v) e adicionadas com  $20 \mu\text{g L}^{-1}$  de Cu e Pb. Com base na absorbância integrada, o LD para Cu foi  $0,086 \mu\text{g L}^{-1}$  e os teores de recuperação das amostras variaram de 93 a 103%. Os autores estudaram também a precisão do método, aplicando-o para a determinação do metal em amostras adquiridas em postos de gasolina, obtendo concentrações variando de 8,0 a  $47 \mu\text{g L}^{-1}$  de Cu.

Teixeira et al. (21) descrevem o emprego de fluorescência de energia dispersiva de raios X (EDXRF) como um método analítico alternativo para determinar os íons de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  em amostras de etanol combustível, após um procedimento de pré-concentração das espécies metálicas por retenção do analito em papel de cromatografia de troca catiônica, um substrato conveniente para medições diretas de EDXRF. A repetitividade, expressa em desvio padrão relativo (RSD) de soluções padrão contendo  $0,25 \mu\text{g mL}^{-1}$  de cada um dos íons, foi calculada a partir de quinze medições consecutivas, obtendo-se um valor de 2,5% para Cu. O LD, definido como a concentração do analito que dá uma resposta equivalente a três vezes o desvio padrão do branco ( $n=10$ ), foi de  $13 \mu\text{g L}^{-1}$  para Cu. O método proposto foi aplicado à determinação dos metais em amostras de etanol hidratado combustível coletadas de diferentes postos de gasolina.

Por sua vez, Vieira et al. (22) propuseram o preparo, caracterização e avaliação de uma superfície de sílica quimicamente modificada com grupos [3-(2,2-dipiridilamina) propil] quanto à sua capacidade de pré-concentração de íons metálicos em etanol combustível. O material foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) de  $^{13}\text{C}$  e  $^{29}\text{Si}$  no estado sólido. No que diz respeito à remoção de íons metálicos a partir de etanol combustível, os resultados mostraram que os dados de equilíbrio de sorção foram descritos de forma satisfatória pelo modelo de isotermas de Langmuir, a partir das quais foi determinada a capacidade máxima de adsorção de  $1,30 \text{ mmol g}^{-1}$  para Cu (II). Baseado em funções termodinâmicas, mudança de energia livre, entalpia e entropia, a adsorção de íons metálicos na sílica modificada apresentou-se viável, espontânea e endotérmica, tornando possível o desenvolvimento de um método de pré-concentração e quantificação de íons metálicos em etanol combustível.

Em um estudo semelhante, Do Carmo et al. (23) imobilizaram o sistema octa(3-aminopropil)octasilsesquioxano em gel de sílica 3-cloropropílica e aplicaram a sílica modificada (SGAPC) à sorção de íons metálicos  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  em meios etanólicos, visando a remoção de espécies de  $\text{Cu}^{2+}$ . A capacidade específica de sorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  aumentou com o aumento do teor de etanol nos meios. Os valores elevados da constante, da ordem de  $10^3 \text{ L mol}^{-1}$ , indicaram elevada capacidade adsorvente da SGAPC para os dois analitos. Em seguida, SGAPC submetida a uma separação em coluna a qual mostrou recuperações próximas a 100% de  $\text{Cu}^{2+}$  nas amostras avaliadas.

Teixeira et al. (24) estudaram três reagentes de ferroína para a determinação espectrofotométrica simultânea de Fe e Cu: 1,10-fenantrolina, 2,2'-bipiridina e 2,4,6-tri(2-piridil)-1,3,5-triazina. Os autores compararam os efeitos do pH, das condições, das interferências, da quantidade de reagentes, do intervalo linear, da sensibilidade e da estabilidade de cada sistema, concluindo que a determinação direta de Cu na presença de Fe com o reagente 2,4,6-tri(2-piridil)-1,3,5-triazina não foi viável. Além disso os autores constataram que a 1,10-fenantrolina e 2,2'-bipiridina podem ser utilizadas para a determinação dos Cu, mesmo na presença de Fe, com limites de detecção de 8 e  $32 \mu\text{g L}^{-1}$  e coeficiente de variação de 2,3 e 2,5%, respectivamente.

### **2.3 Métodos eletroquímicos para determinação de $\text{Cu}^{2+}$**

A literatura atual apresenta uma grande variedade de trabalhos no que se refere à aplicação de técnicas eletroanalíticas, como a voltametria, para determinação de contaminantes

metálicos nas mais diversas amostras, tendo em vista as inúmeras vantagens que estas técnicas apresentam em relação às técnicas instrumentais convencionais, sendo capazes de fornecer limites de detecção extremamente baixos, alta seletividade química, além de uma quantidade enorme de informações a respeito do sistema em estudo, fazendo-se uso de instrumentação relativamente barata.

Cesarino et al. (25) descrevem a utilização de eletrodo composto de grafite-poliuretana modificado com sílica organofuncionalizada com 2-benzotiazolol como um método alternativo para determinação de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em amostras de etanol combustível, baseado em um procedimento de voltametria de pulso diferencial (VPD) com redissolução anódica. Os autores constataram que este íon metálico pode ser quantificado em mistura de etanol combustível com solução aquosa  $\text{KNO}_3$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ . Utilizando tempo de pré concentração de vinte minutos, obteve-se o intervalo de linearidade de  $0,1$  a  $1,2 \mu\text{mol L}^{-1}$ , com o LD de  $3,9 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ . O método proposto foi aplicado com sucesso para determinar  $\text{Cu}^{2+}$  em amostras comerciais de etanol combustível e foi comparado com a FAAS, não sendo observadas diferenças significativas entre os resultados obtidos por ambos os métodos de acordo com a avaliação estatística.

Almeida et al. (26) também utilizaram a voltametria de redissolução anódica no modo de onda quadrada (VRAOQ) para demonstrar a viabilidade da aplicação de eletrodos impressos de ouro (SPGEs) comerciais para a determinação de traços de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Hg}^{2+}$  em etanol combustível. O procedimento consiste em uma simples diluição das amostras em uma solução de HCl a  $0,067 \text{ mol L}^{-1}$  antes das análises voltamétricas, as quais foram registadas com o auxílio de um potenciostato portátil. O método proposto apresentou um LD abaixo de  $2 \text{ mg L}^{-1}$  para um tempo de deposição de  $240 \text{ s}$ , intervalo linear entre  $5$  e  $300 \text{ mg L}^{-1}$ , além de valores de recuperação adequados (96-104%), destacando a determinação de metais traço em etanol combustível sem nenhuma exigência para o tratamento de amostra ou modificação de eletrodo.

Silva et al. (27) apresentam o desenvolvimento do método eletroanalítico para determinação de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  em etanol combustível, o qual foi desenvolvido usando VRA com um eletrodo de carbono vítreo (GCE) modificado com Náfion/nanotubos de carbono. Os resultados obtidos mostraram que a modificação de GCE com Náfion/nanotubos de carbono foi estável e promoveu um grande aumento no sinal analítico. Com o método desenvolvido, foi possível determinar tanto  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  em etanol combustível usando VRA, aplicando-se vários modos de varredura. Os melhores resultados foram obtidos com a voltametria de redissolução de varredura linear, cuja sensibilidade amperométrica e LD para o  $\text{Cu}^{2+}$  foram  $2,8 \times 10^7 \mu\text{A mol}^{-1}$

<sup>1</sup> L e  $5.1 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup>, respectivamente. O estudo de recuperação mostrou que o método tem boa precisão e repetitividade, com recuperação de 103% para Cu<sup>2+</sup>.

Um outro método envolvendo VRA de varredura linear usando um microeletrodo de ouro para determinação de Cu<sup>2+</sup> em amostras comerciais de etanol combustível foi desenvolvido por Takeuchi et al. (28). Sob as condições otimizadas, os autores obtiveram uma faixa linear de 0,05 a 1,0 μmol L<sup>-1</sup>, com um LD de 22 nmol L<sup>-1</sup>. O método foi empregado para determinar Cu<sup>2+</sup> em seis amostras de etanol combustível e os resultados foram comparados com os obtidos por FAAS. O estudo mostrou que, para a maioria das amostras, ambos os métodos produziram resultados concordantes, de modo que o método pode ser empregue como uma alternativa confiável para a determinação de Cu<sup>2+</sup> em amostras de etanol combustível comercial.

Ashrafi et al. (29) descrevem o desenvolvimento de dois novos procedimentos voltamétricos para determinação de Cu<sup>2+</sup> usando eletrodos de pasta de carbono com filme de antimônio (SbF-CPEs). O primeiro procedimento consistiu na acumulação de Cu<sup>2+</sup> a -1,2 V durante 120 s em HCl 0,01 mol L<sup>-1</sup> seguido de redissolução anódica, após um tempo de equilíbrio de 15 s. O método mostrou-se linear em uma ampla faixa, com limite superior para a concentração de 120 ppb de Cu<sup>2+</sup>, com LD calculado de 1,45 ppb. O segundo procedimento, por sua vez, baseou-se no uso de violeta de pirocatecol como um agente quelante. No mesmo meio, utilizou-se potencial de -0,5 V e tempo de 60 s para a acumulação, seguidos das etapas de equilíbrio e redissolução anódica como mencionado para o primeiro procedimento, de modo que obteve-se linearidade até a concentração máxima de 100 ppb e LD de 1,10 ppb de Cu<sup>2+</sup>. Os resultados obtidos através da aplicação de ambos os procedimentos foram comparados aos obtidos pelo método ICP-MS.

Nascimento et al. (30) propuseram a determinação simultânea de Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> em amostras de etanol combustível por voltametria de redissolução adsortiva. Os autores utilizaram ligantes mistos, proporcionando picos bem definidos para todos os analitos e com separação adequada na mesma varredura voltamétrica em condições otimizadas. Para determinação dos íons metálicos, foi avaliada a regressão linear multivariada auxiliada pelo algoritmo de projeções sucessivas. Os voltamogramas foram pré processados com o algoritmo de correção de linha de base dos mínimos quadrados assimétricos e a ferramenta de alinhamento do pico, obtendo-se um excelente desempenho analítico, apesar da complexidade inerente à determinação simultânea, com recuperação média de  $96\% \pm 16\%$ , e melhores resultados em comparação com o método de referência dos mínimos quadrados parciais.

Moyo et al. (31) relatam o preparo e aplicação um eletrodo de pasta de carbono modificado com borla de milho para a determinação de  $\text{Cu}^{2+}$ . Primeiramente, o  $\text{Cu}^{2+}$  foi adsorvido na superfície do eletrodo de pasta de carbono em circuito aberto e técnicas voltamétricas foram usadas para investigar o desempenho eletroquímicos do sensor, de modo que o mesmo mostrou uma excelente atividade electrocatalítica em relação ao  $\text{Cu}^{2+}$  em pH 5,0. Os melhores resultados foram obtidos obedecendo-se a proporção borla de milho/pasta de carbono de 1:2,5 (p/p). A corrente redox electrocatalítica de Cu (II) mostrou uma resposta linear no intervalo 0,4 a 1,23  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . O LD e a sensibilidade foram calculados como sendo 0,13 ( $\pm 0,01$ )  $\mu\text{mol L}^{-1}$  e 0,012 ( $\pm 0,001$ )  $\mu\text{A } \mu\text{mol}^{-1} \text{L}$ , respectivamente, além de recuperação na faixa de 96,0 a 98,0% quando aplicado a amostras.

O desenvolvimento a aplicação de um eletrodo funcionalizado de pasta de nanotubos de carbono (CNPE) modificado com quitosana reticulado para determinação de  $\text{Cu}^{2+}$  por VRA de varredura linear é descrito por Janegitz et al. (32). Diferentes eletrodos foram construídos utilizando-se quitosana e quitosana reticulado com glutaraldeído e epícloridrina. A melhor resposta voltamétrica para  $\text{Cu}^{2+}$  foi obtida com uma composição em pasta de 15% (m/m) de epícloridrina, utilizando-se uma solução de  $\text{KNO}_3$  0,05  $\text{mol L}^{-1}$  com pH 2,25. Sob condições experimentais otimizadas, a resposta voltamétrica foi linearmente dependente da concentração de  $\text{Cu}^{2+}$  na faixa de  $7,90 \times 10^{-8}$  a  $1,60 \times 10^{-5}$   $\text{mol L}^{-1}$  com um LD de  $1,00 \times 10^{-8}$   $\text{mol L}^{-1}$  e recuperação de 98,0 a 104% e, portanto, de acordo com o nível de confiança de 95%.

Ashkenani e Taher (33) prepararam um polímero impresso altamente seletivo ao  $\text{Cu}^{2+}$ , visando sua aplicação como modificador químico para a determinação voltamétrica deste íon por formação do complexo 1-(2-piridilazo)-2-naftol. A polimerização foi realizada via polimerização em massa, usando-se dimetacrilato de etilenoglicol, como monômero reticulante e ácido metacrílico como monômero funcional na presença do iniciador 2,20-azobis(isobutironitrilo). O método electroquímico proposto consistiu na acumulação de íons  $\text{Cu}^{2+}$  a 0,06 V na superfície do eletrodo de pasta de carbono modificado. Após a pré-concentração, as medições foram realizadas em circuito fechado por eletrólise do  $\text{Cu}^{2+}$  acumulado por varredura de -0,25 a 0,1 V. Os autores obtiveram um intervalo de resposta linear de 2 a 120  $\mu\text{g L}^{-1}$  e LD de 0,34  $\mu\text{g L}^{-1}$ . O eletrodo modificado mostrou alta seletividade, sensibilidade e estabilidade e foi aplicado no enriquecimento e detecção electroquímica de  $\text{Cu}^{2+}$  em amostras reais.

A literatura relata ainda a utilização de VRA para determinação de  $\text{Cu}^{2+}$  não apenas em etanol, mas também em outros combustíveis. Trindade et al. (34) aplicaram esta técnica para determinação simultânea de íons metálicos em amostras de gasolina previamente tratadas por

digestão assistida por micro-ondas, obtendo LD de  $0,87 \mu\text{g L}^{-1}$  para  $\text{Cu}^{2+}$ , assim como Martiniano et al. (35), que também determinaram  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  em gasolina utilizando eletrodo de filme de mercúrio, obtendo bons resultados precisão e recuperação.

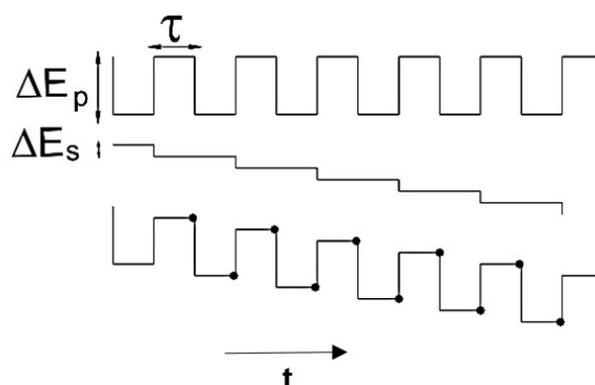
## 2.4 Voltametria de onda quadrada

Dentre os métodos eletroanalíticos, a voltametria, nos seus diversos modos, é uma técnica eletroquímica na qual as informações qualitativas e quantitativas de uma espécie química são obtidas a partir do registro de curvas corrente-potencial, feitas durante a eletrólise dessa espécie em uma célula eletroquímica constituída de três eletrodos: um eletrodo de trabalho, um de referência e um o auxiliar (36,37).

A voltametria de onda quadrada (VOQ) é uma das técnicas de pulso mais rápidas e sensíveis, capaz de atingir limites de detecção que podem ser comparados aos das técnicas cromatográficas e espectroscópicas. Adicionalmente, esta técnica também permite o entendimento cinético e mecanístico dos processos eletródicos sob as mais variadas condições (38).

Esta técnica baseia-se na superposição de uma onda quadrada simétrica sobre uma rampa de potencial em forma de degraus de tal forma que o pulso direto da onda quadrada coincida com o início do degrau da rampa. O pulso reverso da onda quadrada, por sua vez, coincide com a metade da etapa da rampa em degraus. A Figura 1 representa a aplicação de potencial na forma de onda quadrada, onde  $\tau$  é o tempo de um ciclo de onda quadrada e também de um ciclo da rampa em degraus. A frequência da onda quadrada em Hz é dada por  $1/\tau$  (39).

**Figura 1 - Aplicação do potencial na voltametria de onda quadrada**



Fonte: Souza et al. (38)

A medida de corrente na VOQ é realizada amostrando-se a mesma duas vezes durante cada ciclo da onda quadrada: uma vez no final do pulso direto e a outra no final do pulso reverso. A técnica discrimina a corrente capacitiva em razão de sua diminuição mais rápida do que a corrente faradaica, e fazendo-se a amostragem da corrente perto do final da duração do pulso, como no caso da técnica de pulso diferencial (40,41).

Uma das vantagens adicionais da VOQ reside na possibilidade de utilização de eletrodos quimicamente modificados com atuando eletrodo de trabalho no sistema eletroquímico, os quais, combinados, apresentam características extremamente atrativas, tais como: sensibilidade, precisão, rapidez e estabilidade de resposta, praticidade de uso e baixo custo (42).

A crescente demanda por praticidade nos métodos analíticos de análise incentivou o desenvolvimento de eletrodos quimicamente modificados, sensores eletroquímicos e dispositivos eletrônicos miniaturizados baseados em diversos compostos químicos (43) e, mais recentemente, em materiais zeolíticos.

## 2.5 Zeólitas

A etimologia do termo zeólitas tem origem nas palavras gregas *zeo* (ferver) e *lithos* (pedra), portanto, significando “pedra que ferve” (44). Segundo a International Zeolite Association (IZA), o termo zeólita caracteriza uma estrutura de rede tridimensional composta de átomos tetraedricamente coordenados, unidos entre si por átomos de oxigênio e com uma densidade estrutural menor que 21 átomos coordenados tetraedricamente (átomos-T) por 1000 Å<sup>3</sup> zeolítico (45). Essa definição foi expandida, ao fato que, materiais estruturalmente semelhantes, mas com outros elementos além de Si e Al fossem classificados. Assim, silicatos, aluminofosfatos, silicoaluminofosfatos e aluminofosfatos contendo metais, além de outros sistemas similares são considerados zeólitas (46).

Estes materiais podem ser classificados como zeólitas de origem natural ou sintética, de modo que as primeiras são minerais encontrados em locais que sofreram alterações geológicas formados pela reação entre rochas vulcânicas e água subterrânea sobre altas temperaturas. Além disso, estes minerais oferecem propriedades limitadas quando comparadas com as zeólitas sintéticas, pois raramente encontram-se puros, comumente, contaminados por outros minerais e metais (47).

A crescente utilização de zeólitas propiciou o interesse por esse material de tal forma que foram surgindo pesquisas na tentativa de sintetizá-las em laboratório. Muitos trabalhos

foram seguindo as metodologias empregadas nestas primeiras sínteses de forma que a síntese de zeólitas foi ganhando reconhecimento no mundo científico (48).

As zeólitas diferem entre si através de composições, propriedades e estruturas, sendo possível a obtenção de zeólitas hidrofílicas como também hidrofóbicas, ou então zeólitas com propriedades ácidas, básicas ou neutras. Algumas podem apresentar alta capacidade de troca iônica, enquanto outras não a apresentam (49).

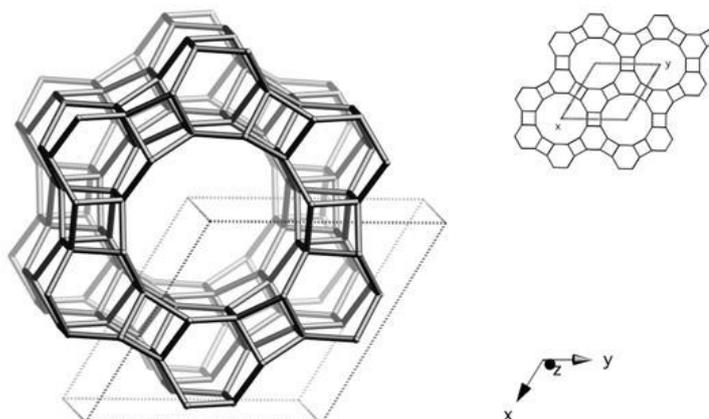
Devido à diversidade estrutural e de composições químicas, aliadas à grande superfície específica e presença de cavidades no interior da estrutura, as zeólitas apresentam propriedades bastante atrativas para aplicações industriais (50), de modo que estes materiais vêm sendo utilizados em diversos processos, tais como adsorção (51–53), troca iônica (54,55), catálise (56), separações moleculares (57) e, mais recentemente, como sensores eletroquímicos (58).

### 2.5.1 Estrutura AFI

No início da década de 1980, pesquisadores da Union Carbide descobriram uma nova família de materiais microporosos baseados em aluminofosfatos, conhecidos genericamente por AIPO. Estes materiais possuem propriedades estruturais semelhantes às zeólitas, os aluminofosfatos são formados por uma rede cristalina de tetraedros alternados  $[AlO_4]^-$  e  $[PO_4]^+$ , resultando numa rede tridimensional neutra, não necessitando de cátions de compensação (59).

O AIPO-5 é precursor da estrutura AFI, a qual apresenta simetria hexagonal  $P6/mcc$  com um tamanho de poro principal (Member Ring, MR) de 12 tetraedros, canais retos e parâmetros de cela unitária  $a = 13,73\text{Å}$  e  $c = 8,4\text{Å}$ , sendo que a sua célula unitária possui 24 tetraedros (60), conforme pode ser observado na Figura 2.

**Figura 2 - Representação da estrutura AFI observada ao longo do plano [001] e sua planificação em [001]**



Fonte: Baerlocher et al. (60)

A substituição isomórfica dos átomos estruturais tetraédricos por íons de metais de transição na estrutura como, por exemplo, ferro, prata, titânio, cério e lantânio, tem sido amplamente investigada a fim de alterar as propriedades ácidas e redox desta zeólita e, assim, expandir sua aplicabilidade (61–68).

Embora o AIPO-5 ainda seja pouco investigado na eletroanálise, em comparação às zeólitas A, X e Y (69–72), um trabalho recente relata o uso bem-sucedido incorporado AIPO-5 de níquel (II) (NiAIPO-5) para a determinação de um analito orgânico, a tioridazina, por VPD em soro humano aquoso, mostrando um intervalo de resposta linear de  $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  a  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  (73).

---

## Capítulo 3

# OBJETIVOS

---

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 Geral

Desenvolver, caracterizar e aplicar um sensor eletroquímico à base de compósito de grafite e poliuretana modificado com aluminofosfato microporoso dopado com níquel para determinação de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em amostras comerciais de etanol combustível.

#### 3.2 Específicos

Com base no objetivo geral proposto, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Sintetizar os aluminofosfatos microporosos não modificado (AlPO-5) e modificado com níquel (NiAlPO-5), através do método hidrotérmico;
- Caracterizar as zeólitas sintetizadas por meio das técnicas convencionais;
- Confeccionar os eletrodos compósitos de grafite poliuretana incorporando-se os materiais sintetizados como modificadores;
- Estudar a viabilidade e a estabilidade dos eletrodos confeccionados para determinação de  $\text{Cu}^{2+}$  em meio etanólico;
- Comparar os eletrodos compósitos a base de grafite poliuretana, modificados com AlPO-5 e NiAlPO-5, quanto a resposta eletroanalítica para  $\text{Cu}^{2+}$ ;
- Aplicar o sensor na determinação de  $\text{Cu}^{2+}$  em amostra de etanol combustível, avaliando-o do ponto de vista analítico e estatístico.

---

**Capítulo 4**

**PARTE  
EXPERIMENTAL**

---

## 4 PARTE EXPERIMENTAL

Esta pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Pesquisa em Química Analítica – LPQA, vinculado ao Departamento de Tecnologia Química da Universidade Federal do Maranhão.

As amostras de etanol combustível utilizadas no presente trabalho foram cedidas pelo Laboratório de Análises e Pesquisa em Química Analítica de Petróleo e Biocombustíveis - LAPAQAP, amostras estas oriundas de postos de combustíveis da cidade de São Luís - Maranhão.

### 4.1 Reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados no desenvolvimento desta pesquisa foram de grau analítico, a menos que especificado o contrário. As soluções aquosas utilizadas foram preparadas com água deionizada, duplamente destilada, com resistividade superior a  $18,4 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$  obtida a partir de um sistema NANOPURE™ modelo D11901 (BARNSTEAD). As soluções padrão foram preparadas diariamente a partir da diluição apropriada de soluções estoque de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  de concentração igual a  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  (MERCK) em meio aquoso.

As zeólitas foram sintetizadas utilizando-se os seguintes reagentes: hidróxido de alumínio (Aldrich), ácido fosfórico 85% (Aldrich), trietilamina (Aldrich) e nitrato de níquel hexahidratado (ISO FAR).

Para confecção dos eletrodos compósitos de grafite-poliuretana, foram utilizados os seguintes reagentes: Pó de grafite (Aldrich; diâmetro da partícula de 1-2  $\mu\text{m}$ ), cola epóxi de prata (EPO-TEK 41E; Epoxy Technology), resina de epóxi e resina de poliuretana composta por Polioli (B-471) e Pré-polímero (A-249).

Além disso, foram utilizados os seguintes reagentes para o preparo dos eletrólitos suporte utilizados nos ensaios eletroquímicos: sulfato de amônio (ISO FAR), ferricianeto de potássio (Merck), cloreto de potássio (ISO FAR), ácido acético (Aldrich), ácido bórico (Merck) e perclorato de sódio (ISO FAR).

## 4.2 Instrumentação básica

Todos os materiais e vidrarias utilizados nos experimentos foram previamente lavados com água de torneira e com uma solução de Extran<sup>®</sup> diluído a 10% v/v, removendo-se assim os resíduos orgânicos destes materiais. Posteriormente, os mesmos materiais foram lavados com água destilada e então deixados, por no mínimo 24 h, em uma solução de HNO<sub>3</sub> 10% v/v sendo, em seguida, lavados com água deionizada.

### 4.2.1 Sistema Eletroquímico

As medidas voltamétricas foram realizadas em um analisador voltamétrico (potenciostato) Autolab (Metrohm) modelo PGSTAT 302 acoplado a um computador Celeron D Intel, controlado pelo software NOVA 1.6 (Metrohm). Para a determinação do Cu<sup>2+</sup> foi utilizada a técnica VRAOQ e, para a caracterização dos eletrodos modificados foi utilizada a técnica Voltametria Cíclica (VC).

### 4.2.2 pHmetro

As medidas de pH foram realizadas em um pHmetro digital Metrohm modelo 744, com eletrodo combinado de vidro à uma temperatura de 25°C.

### 4.2.3 Banho Ultrassom

Foi utilizado para a remoção das impurezas no eletrodo de trabalho, um banho ultrassom Ultra Cleaner 750 Unique com frequência de 25 Hz.

### 4.2.4 Eletrodos

Os ensaios voltamétricos foram realizados utilizando-se um eletrodo de Ag/AgCl saturado como eletrodo de referência. O eletrodo auxiliar empregado nas medidas voltamétricas foi um eletrodo de platina. Os eletrodos compósitos a base de grafite poliuretana foram utilizados como eletrodos de trabalho.

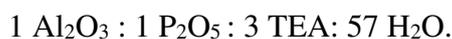
#### 4.2.5 Célula Eletroquímica

Todas as medidas foram feitas em uma célula de vidro com capacidade total de 25 mL, contendo o eletrodo compósito (trabalho), o eletrodo de platina (contraeletrodo) e o eletrodo Ag/AgCl (referência), conectados ao potenciostato.

### 4.3 Síntese das zeólitas

#### 4.3.1 AIPO-5

O AIPO-5 foi obtido mediante síntese hidrotérmica, procedimento padrão adotado pela IZA, utilizando-se  $\text{H}_3\text{PO}_4$  como fonte de fósforo,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  como fonte de alumínio e trietilamina (TEA) como agente direcionador de estrutura, obedecendo a seguinte razão molar:



Para tanto, solubilizou-se 1,73 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  em 15,39 g de água deionizada, adicionando-se, em seguida, 1,17 g de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . O sistema permaneceu sob agitação vigorosa por uma hora. Após isso, adicionou-se vagarosamente a solução de TEA à mistura do béquer, mantendo-se a agitação constante por 24 horas. Após este período, o gel obtido foi distribuído em autoclaves de aço inoxidável revestidos internamente com Teflon, os quais foram levados à estufa, onde permaneceram por 24 horas a temperatura de 150°C.

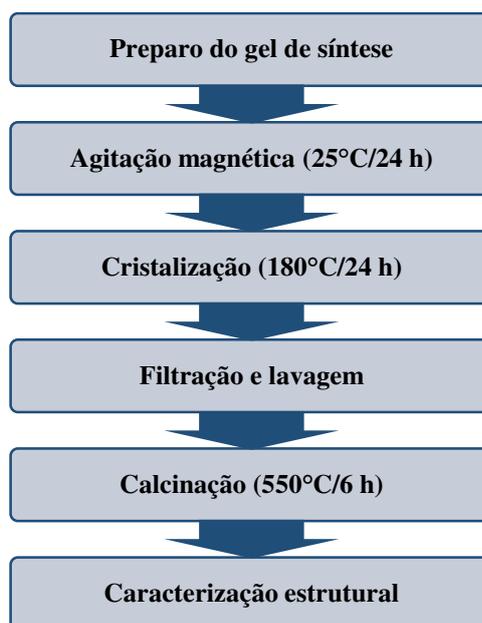
#### 4.3.2 NiAIPO-5

O NiAIPO-5 foi obtido obedecendo-se o procedimento de síntese descrito para o AIPO-5, porém, adicionando-se o nitrato de níquel como fonte de níquel na etapa inicial de produção do gel de síntese, conforme a seguinte razão molar, na qual 'x' corresponde à razão Ni/Al:



Neste estudo, foram sintetizados NiAIPO-5 com três composições distintas em termos de quantidade de níquel adicionado ao gel de síntese. Desta forma, obedeceu-se as razões Ni/Al 0,16, 0,5 e 1.

Os materiais obtidos foram filtrados a vácuo, lavado com água em abundância e seco em estufa a 100°C por uma hora. As zeólitas foram maceradas e calcinadas a 550°C por 4 horas para completa decomposição e dessorção do *template* e, por fim, caracterizadas e estudadas como modificadores em sensores. A Figura 3 resume o processo de obtenção das zeólitas estudadas.

**Figura 3 - Etapas do processo de síntese do AIPO-5**

Fonte: Elaborado pelo autor

#### 4.4 Caracterização dos materiais sintetizados

##### 4.4.1 Difração de Raios-X (DRX)

As análises de difração de raios-X foram realizadas na Central Analítica de Materiais – UFMA utilizando-se um difratômetro de raios-x da marca Bruker, modelo D8 Advance, no qual foram feitas as medidas utilizando radiação de cobre ( $\text{Cu K}_\alpha$ ) no intervalo angular de  $5^\circ$  a  $50^\circ$  ( $\theta$ - $2\theta$ ), ao passo de  $0,02^\circ$ .

##### 4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As fotomicrografias de MEV foram obtidas na Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos (CAQI/IQSC/USP) em um equipamento ZEISS LEO 440 (Cambridge, England) com detector OXFORD (modelo 7060), operando com feixe de elétrons de 15 kV, corrente de 2,82 A e I probe de 200pA. As amostras foram recobertas com carbono em um metalizador Coating System BAL-TEC MED 020 (BAL-TEC, Liechtenstein) e mantidas em dessecador até o momento de análise.

As imagens obtidas com um microscópio eletrônico de varredura foram geradas por elétrons retro-espalhados utilizando o detector Four Quadrant Backscattered Electron, Type 400 (Cambridge, England), operando com feixe de elétrons de 20kV, corrente de 2,82A e I probe de 1500nA.

#### 4.4.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

As análises de Energia Dispersiva (EDS) foram realizadas na Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos (CAQI/IQSC/USP) em um equipamento EDX LINK ANALYTICAL, (Isis System Series 300), com detector de SiLi Pentafet, janela ultrafina ATW II (Atmosphere Thin Window), de resolução de 133eV à 5,9 keV e área de 10 mm<sup>2</sup>, acoplado a um Microscópio Eletrônico ZEISS LEO 440 (Cambridge, England). Utilizou-se padrão de Co para calibração, feixe de elétrons de 20 kV, distância focal de 25 mm, dead time de 30%, corrente de 2,82 A e I probe de 2,5 nA. A área da amostra analisada foi de 620×620 μm.

#### 4.4.4 Espectroscopia de UV-Vis de Refletância Difusa

As análises de espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) por Refletância difusa) foram realizadas no Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP) utilizando-se um espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo UV-2100, com guias de ondas de fibra óptica, utilizando-se uma lâmpada de tungstênio-halogênio como fonte de radiação.

As amostras de zeólitas foram inicialmente maceradas em um almofariz com pistilo de ágata, dispersas em BaSO<sub>4</sub> e compactadas no porta amostras do equipamento. A faixa de comprimento de onda utilizada foi de 200 a 800 nm com velocidade de varredura igual a 20 nm min<sup>-1</sup>, à temperatura ambiente.

#### 4.4.5 Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)

As análises de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier foram realizadas na Central Analítica do Departamento de Tecnologia Química (UFMA). Para obtenção dos espectros, utilizou-se um espectrofotômetro da marca Shimadzu modelo IR Prestige-21, operando na faixa de na faixa de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>.

Inicialmente, as amostras foram pulverizadas e misturadas com quantidades adequadas de KBr, obtendo-se uma composição de 1% em zeólita. Em seguida, as amostras foram prensadas a fim de se obter as pastilhas utilizadas nas análises.

#### 4.4.6 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Todos os espectros de RMN foram obtidos a temperatura ambiente em um equipamento da marca Agilent Technologies modelo 500 MHz DD2, usando rotores de 4 mm de ZrO<sub>2</sub>. Os

espectros de  $^{27}\text{Al}$  foram adquiridos com uma frequência de 99,3 MHz com pulsos de 14  $\mu\text{s}$  em 62 dB e tempo de relaxação de 20 segundos. Os espectros de  $^{31}\text{P}$  foram adquiridos com uma frequência de 99,3 MHz com pulso de 13  $\mu\text{s}$  a 62 dB e tempo de relaxação de 20 segundos.

## 4.5 Confeção dos eletrodos

### 4.5.1 Eletrodo de pasta de carbono

Os eletrodos de pasta de carbono utilizados nos ensaios preliminares foram confeccionados utilizando-se a proporção de 60% de grafite e 40% de óleo mineral (nujol). Para estudo do modificador, retirou-se uma parte do grafite o qual foi substituído pela mesma massa de zeólita, mantendo-se a proporção de óleo mineral constante.

### 4.5.2 Eletrodo compósito de grafite poliuretana

Tendo em vista a robustez e estabilidade dos eletrodos de grafite poliuretana em sistemas eletroquímicos de meio alcoólico, optou-se por trabalhar com este tipo de eletrodo.

Os compósitos utilizados na elaboração de eletrodos utilizados nesta pesquisa foram produzidos de acordo com o procedimento descrito por Cesarino et al. (25), misturando-se pó de grafite e resina de poliuretana, na proporção de 3:2, a fim de obter-se uma pasta. A resina de poliuretana, por sua vez, foi preparada misturando-se 0,5 g de polioliol com 0,4 g de pré-polímero.

Os eletrodos modificados com as zeólitas foram confeccionados substituindo-se parcialmente o grafite da pasta por AIPO-5 e cada um dos diferentes NiAIPO-5 sintetizados, mantendo-se a quantidade de resina fixa em 40% (m/m). Esta mistura foi homogeneizada por, aproximadamente, cinco minutos em um almofariz de vidro, compactada e extrudada em uma prensa manual, resultando em tarugos de 3 mm de diâmetro. O processo de preparo, desde a mistura dos componentes da resina até a extrusão da pasta, foi realizado em um tempo máximo de dez minutos, respeitando-se o tempo de cura da resina de poliuretana. Os tarugos obtidos permaneceram em repouso por 24 horas, para completa secagem da resina.

Após a secagem, os tarugos foram cortados em pedaços de aproximadamente 1,5 cm com o auxílio de um estilete, sendo suas extremidades polidas em uma lixadeira politriz a fim de obter-se superfícies planas e uniformes. Em seguida, fios de cobre de, aproximadamente, 2 mm de diâmetro e 4 cm de comprimento foram colados em uma das extremidades dos tarugos, utilizando-se cola epóxi de prata, funcionando como contato elétrico.

Após a acoplagem dos fios de cobre aos tarugos, esperou-se 24 horas para completa secagem da cola e enrolou-se uma fita isolante nas hastes de cobre para manter os tarugos centralizados no interior dos tubos de vidro. Os conjuntos foram então inseridos nos tubos de vidro, os quais foram cuidadosamente preenchidos com resina de epóxi, evitando-se a formação de bolhas de ar, e deixados em repouso na posição vertical por 24 horas a temperatura ambiente, para completa solidificação da resina.

Os eletrodos obtidos tiveram suas superfícies novamente lixadas em politriz, para remoção do excesso de resina, sendo então aplicados para as análises voltamétricas.

## 4.6 Ensaaios voltamétricos

### 4.6.1 Preparo da superfície do eletrodo

A superfície do eletrodo de trabalho foi renovada antes de cada medida eletroquímica através de polimento manual com suspensão de diamante 1  $\mu\text{m}$  (Bioanalytical Systems Inc.), seguido de lavagem com água deionizada e imersão em banho de ultrassom por 30 segundos, para remoção de possíveis resíduos.

### 4.6.2 Determinação da área ativa dos eletrodos

A área ativa do eletrodo suporte foi determinada através de experimentos voltamétricos utilizando o sistema redox ferricianeto/ferrocianeto. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em uma solução  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , em diferentes velocidades de varreduras do potencial.

### 4.6.3 Medidas voltamétricas de $\text{Cu}^{2+}$ em amostras de etanol combustível

Os ensaios voltamétricos preliminares foram conduzidos em um sistema composto por 8,0 mL do eletrólito suporte e 2 mL de etanol PA, conforme otimizado previamente (74), a fim de simular-se as condições do meio em presença de etanol combustível.

A voltametria cíclica foi inicialmente aplicada para estudo do comportamento voltamétrico de cada um dos eletrodos, não modificado e modificados. Esse estudo foi realizado na presença de  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$ , utilizando-se solução aquosa de HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como eletrólito suporte, na faixa de potencial de -1,0 a 1,0 V, com velocidade de varredura de  $100 \text{ mV S}^{-1}$ .

Com base nos resultados obtidos por VC, o eletrodo modificado com NiAlPO-5 que apresentou melhor resposta no que diz respeito a corrente e resolução de pico, foi caracterizado por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e, então, avaliado quanto a determinação de  $\text{Cu}^{2+}$  em etanol por VRAOQ.

As medidas feitas por EIE foram realizadas na faixa de frequência de 10 kHz a 10 mHz com 10 pontos por década logarítmica, amplitude rms de 10 mV e potencial de -0,2 V, utilizando HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> como eletrólito de suporte, na presença de  $2,5 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> de  $\text{Cu}^{2+}$ . Estas condições foram previamente estudadas para obter a melhor resposta em termos de diagramas de Nyquist.

Para a técnica VRAOQ, uma alíquota de solução estoque de  $\text{Cu}^{2+}$  foi adicionada na célula eletroquímica. Em seguida, um potencial de deposição foi aplicado, mantendo-se o sistema sob agitação mecânica para promover a eletrodeposição dos íons na superfície do eletrodo de trabalho. Após esta etapa, a agitação foi cessada e, após 15 segundos de equilíbrio, o potencial foi varrido no sentido anódico (positivo), promovendo a oxidação do metal depositado e a conseqüente redissolução dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  da superfície do eletrodo.

#### 4.6.4 Otimização das condições experimentais

A fim de melhorar a performance do eletrodo confeccionado, fez-se necessária a avaliação das melhores condições experimentais, antes da determinação de  $\text{Cu}^{2+}$ . Para tanto, foram estudados o teor de modificador na pasta, o eletrólito de suporte e o pH, além dos seguintes parâmetros operacionais do equipamento: potencial de deposição, tempo de deposição, amplitude, potencial de escada e frequência, uma vez que estes parâmetros correspondem às variáveis que mais influenciam no sinal analítico de corrente.

A otimização dos parâmetros instrumentais acima mencionados foi realizada através da variação de um parâmetro por vez, mantendo-se os demais constantes, utilizando-se uma célula eletroquímica contendo 8 mL da solução de eletrólito suporte e 2 mL de etanol PA, na presença de uma concentração padrão de  $\text{Cu}^{2+}$   $2,5 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>.

#### 4.6.5 Estudo de Interferentes

A influência dos íons metálicos  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  no sinal analítico de corrente do  $\text{Cu}^{2+}$  foi avaliada nas condições otimizadas, uma vez que a presença desses metais pode interferir na sensibilidade das análises, já que os mesmos apresentam correntes de pico máximas em torno do potencial do íon estudado. Esse estudo foi conduzido individualmente para cada metal.

Inicialmente, adicionou-se 50  $\mu\text{L}$  de solução  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$  a uma célula eletroquímica contendo 8 mL da solução de eletrólito suporte e 2 mL de etanol, resultando em uma concentração final do analito de  $5 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  e realizou-se a VRAOQ, fazendo-se a leitura do valor de corrente de pico de  $\text{Cu}^{2+}$  ao final.

Em seguida, foram feitas adições de alíquotas de 25  $\mu\text{L}$  de solução estoque dos íons metálicos  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  de concentração de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , obtendo-se concentrações finais da ordem de  $10^{-8}$  a  $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  na célula. Após cada adição, procedeu-se com as medidas voltamétricas, de modo que a influência destes íons na corrente de pico inicial do  $\text{Cu}^{2+}$  foi estudada em termos de variação percentual.

#### **4.7 Validação do Método Eletroanalítico**

Para validação do método proposto, foram avaliados os seguintes parâmetros estatísticos: linearidade, precisão (coeficiente de variação com base no desvio padrão, repetitividade), sensibilidade (coeficiente angular da curva analítica, limite de detecção e limite de quantificação) e exatidão (método de recuperação).

A importância da validação de um novo método analítico reside na obtenção de resultados confiáveis, garantindo a eficiência do método.

Os parâmetros utilizados para a validação são selecionados a partir dos objetivos do novo método proposto e das características do sistema estudado. Diversos critérios de validação de um método são discutidos na literatura, dentre os quais, destacam-se aqueles usados no presente trabalho, os quais são apresentados a seguir.

##### **4.7.1 Linearidade**

A linearidade corresponde à capacidade do método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração da substância em exame, dentro de uma determinada faixa de aplicação. É recomendado que a linearidade seja determinada pela análise em concentrações diferentes. O critério mínimo aceitável de correlação deve ser de aproximadamente 0,99 para elementos-traço (75).

##### **4.7.2 Sensibilidade**

A sensibilidade é um parâmetro que demonstra a variação da resposta em função da concentração do analito. A sensibilidade depende da natureza do analito e da técnica de

detecção utilizada. Portanto, os limites de detecção e quantificação são parâmetros fundamentais para a determinação da sensibilidade da metodologia. Outro fator que pode contribuir é a inclinação da curva de regressão linear de calibração (76).

#### 4.7.3 Precisão do Método

Precisão é um termo geral para avaliar a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, em condições definidas. É normalmente determinada para circunstâncias específicas de medição e as formas mais comuns de expressá-la são por meio da repetitividade e a reprodutibilidade, sendo usualmente expressa pelo desvio padrão (76).

O desvio padrão ( $S$ ) é representado pela seguinte equação:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

onde,  $\bar{x}$  é a média aritmética das medições,  $x_i$  é o valor individual de cada medição e  $n$  é número de medições.

Além do desvio padrão, existe outra ferramenta que estima a precisão dos resultados, em termos percentuais, chamada de desvio padrão relativo, também conhecida como coeficiente de variação (CV).

$$RSD (\%) = \frac{S}{\bar{x}} \times 100$$

onde,  $S$  é o desvio padrão e  $\bar{x}$  é a média aritmética das medidas.

Os métodos que quantificam compostos em macro quantidades requerem um CV de 1 a 2%. Já para métodos que analisam a níveis de traço é aceitável um CV de até 25% (77).

#### 4.7.4 Limite de Detecção

O LD corresponde à menor quantidade de um analito detectada. Na prática, é determinado como a menor concentração do analito a qual pode ser diferenciada do ruído do sistema, com segurança (37).

O LD pode ser expresso como:

$$LD (\%) = \frac{3 \times S}{b}$$

onde  $S$  é o desvio padrão das análises do branco e  $b$  é coeficiente angular da curva analítica (equação da reta).

#### 4.7.5 Limite de Quantificação

O Limite de Quantificação (LQ), algumas vezes também denominado “Limite de Determinação”, é a menor concentração do analito que pode ser determinada com um nível aceitável de precisão e exatidão (78).

O limite de quantificação para determinação de Pb (II) foi determinado também pelas medidas do branco através da seguinte equação:

$$LQ (\%) = \frac{10 \times S}{b}$$

onde  $S$  é o desvio padrão das análises do branco e  $b$  é coeficiente angular da curva analítica (equação da reta).

#### 4.7.6 Exatidão

A exatidão de um método analítico é verificada quando são obtidos resultados muito próximos em relação ao valor verdadeiro, a exatidão é calculada como porcentagem de recuperação da quantidade conhecida do analito adicionado à amostra, ou como a diferença percentual entre as médias e o valor verdadeiro aceito, acrescida dos intervalos de confiança (79). Neste estudo, para avaliar a exatidão das análises, foi utilizado o método de recuperação, com a fortificação de  $\text{Cu}^{2+}$  ao nível de  $2,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ .

---

## Capítulo 5

# RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

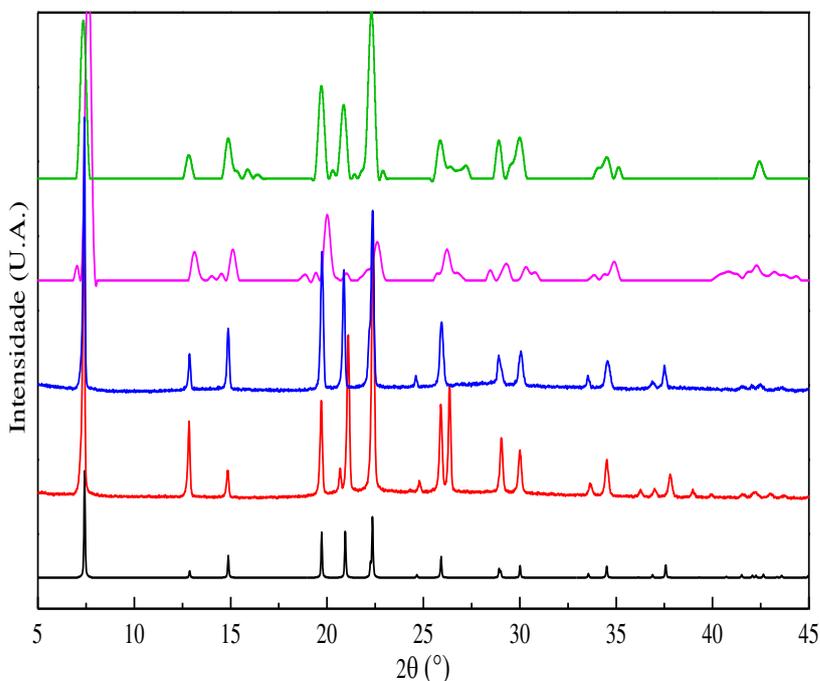
### 5.1 Caracterização das Zeólitas

A caracterização dos materiais sintetizados é fundamental para garantir o sucesso da incorporação do níquel à zeólita sem que haja o comprometimento da estrutura, além de obter-se informações adicionais como características e propriedades que podem auxiliar na predição do desempenho dos mesmos.

#### 5.1.1 Difração de raios-x

No que diz respeito às zeólitas, a difração de raios-x é umas das técnicas de caracterização mais importantes, tendo em vista que a definição da IZA está intimamente ligada à questão estrutural. Neste estudo, esta técnica foi utilizada para avaliar se a quantidade de níquel adicionada ao gel de síntese apresenta alguma influência na cristalinidade do material. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 4.

**Figura 4 - Difratogramas referentes ao padrão AFI (●) e amostras de AlPO-5 (●), NiAlPO-5 0,16 (●), NiAlPO-5 0,5 (●) e NiAlPO-5 1,0 (●) sintetizadas**



Fonte: Resultados da pesquisa

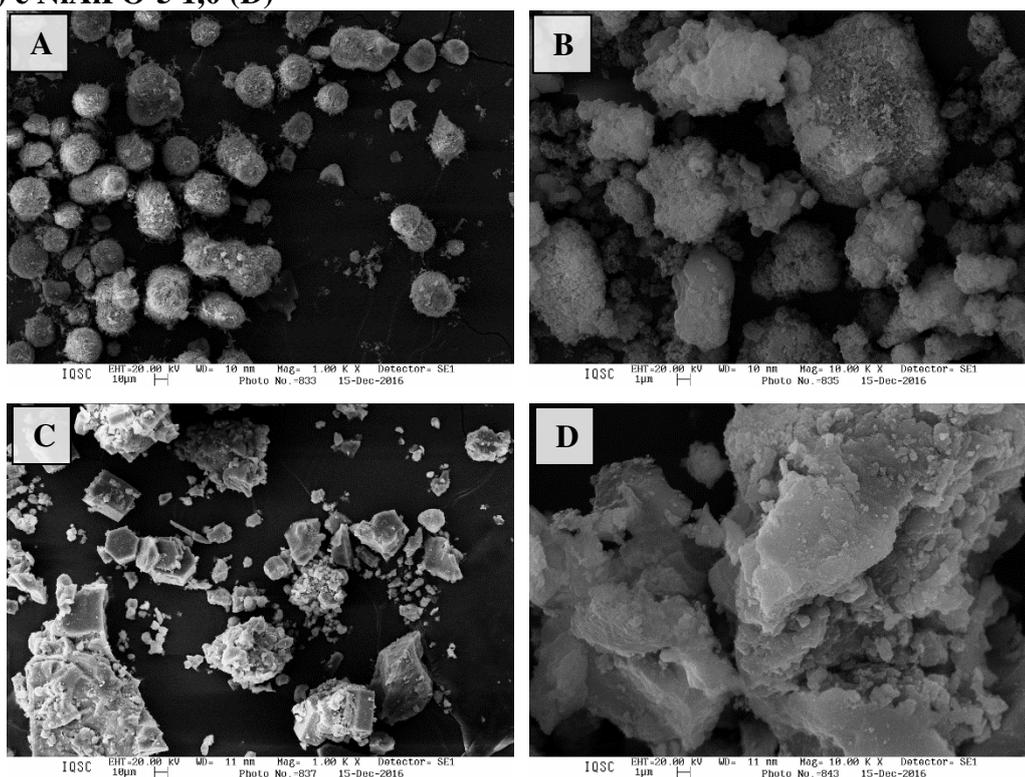
Com base nesta figura, é possível constatar que há uma grande concordância entre os difratogramas obtidos para os aluminofosfatos sintetizados e o padrão difratográfico AFI

disponível na base de dados da IZA. Mesmo trabalhando-se com a adição de diferente quantidade de níquel no gel de síntese, percebe-se que tanto o AIPO-5 como os NiAIPO-5 sintetizados apresentaram uma grande cristalinidade e inexistência de evidências de Ni fora da rede.

### 5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura

A utilização da microscopia eletrônica de varredura como técnica complementar nesta pesquisa visou a obtenção de imagens com alta resolução, a fim de obter-se informações a respeito da morfologia das zeólitas sintetizadas. As microscopias obtidas são apresentadas na Figura 5, onde verifica-se que há uma grande disparidade no que diz respeito à morfologia entre os materiais sintetizados.

**Figura 5 - Imagens de MEV das amostras de AIPO-5 (A), NiAIPO-5 0,16 (B), NiAIPO-5 0,5 (C) e NiAIPO-5 1,0 (D)**



**Fonte: Resultados da pesquisa**

Observa-se que os cristais de AIPO-5 (Figura 5A) apresentam forma acicular, os quais formam aglomerações (*clusters*) de forma esférica. Quanto aos NiAIPO-5 de razão Ni/Al 0,16 e 0,5 (Figura 5B e 5C), foi possível verificar que estes materiais apresentam-se na forma de aglomerados de pequenos cristais, assumindo a configuração de prismas. O NiAIPO-5 de razão

Ni/Al 1,0, diferentemente dos demais NiAlPO-5, apresentou-se como aglomerados irregulares formados por pequenas estruturas semelhantes a lamelas (Figura 5D).

A literatura apresenta uma variedade de trabalhos envolvendo a análise morfológica de aluminofosfatos. Amiri et al. (73), por exemplo, obtiveram aglomerados em forma de pilares para o AlPO-5 e em folhas hexagonais para o NiAlPO-5. Estes autores associam a variação na morfologia à incorporação do níquel ao material.

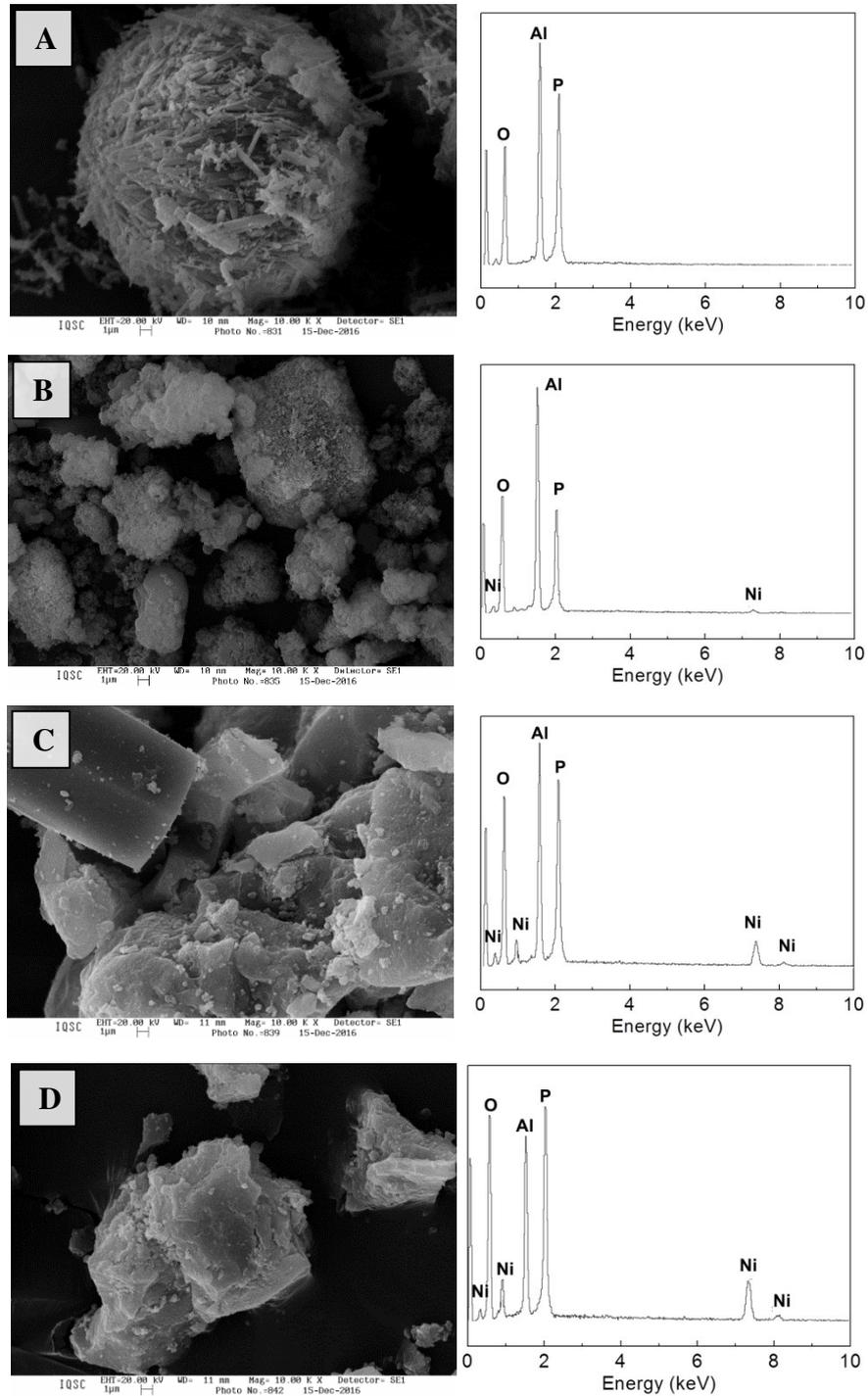
Por outro lado, Jung et al. (80) relatam a obtenção de AlPO-5 com várias morfologias por meio do processo irradiação por micro-ondas, partindo de diferentes condições de composição molar do gel, pH, temperatura e tempo de reação. Os autores sintetizaram agregados de forma esférica, de barras e prismas hexagonais, por exemplo, concluindo que tal alteração tem origem nas diferentes taxas de nucleação e crescimento cristalino promovidas pelas distintas condições de síntese.

### 5.1.3 Espectroscopia de energia dispersiva

A espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDS) acoplada à MEV é um método de microanálise elementar amplamente aplicado na ciência de materiais, capaz de identificar e quantificar todos os elementos da tabela periódica, com exceção do H, He e Li (81). Com base nisso, esta técnica foi utilizada para verificação da presença do metal Ni nas estruturas sintetizadas, conforme apresentado na Figura 6. Os espectros obtidos correspondem à varredura em toda a superfície mostrada nas imagens de MEV, onde foi estudada a presença dos elementos Al, O, P e Ni em todas as amostras.

Conforme esperado, todos os espectros de EDS dos NiAlPO-5 sintetizados apresentaram picos de energia indicativos da presença de Ni no material, em oposição ao AlPO-5, no qual foi constatada apenas a presença de Al, O e P.

**Figura 6 - Imagens de MEV e respectivos espectros de energia dispersiva das amostras de AlPO-5 (A), NiAlPO-5 0,16 (B), NiAlPO-5 0,5 (C) e NiAlPO-5 1,0 (D)**



**Fonte: Resultados da pesquisa**

De uma maneira geral, observa-se que há um aumento gradativo da quantidade de Ni e um conseqüente decréscimo nas quantidades de P e Al nos NiAlPO-5 em termos de composição elementar percentual quando comparados ao AlPO-5, o qual apresenta um valor negativo para o Ni que indica sua ausência neste material, conforme apresentados na tabela 2. Verifica-se,

ainda, que a composição do gel de síntese de razão Ni/Al 1,0 favorece a obtenção de uma maior quantidade de níquel incorporada ao material (17,08%).

**Tabela 2 – Composição elementar percentual obtida por EDS das amostras de AIPO-5 e NiAIPO-5 sintetizadas**

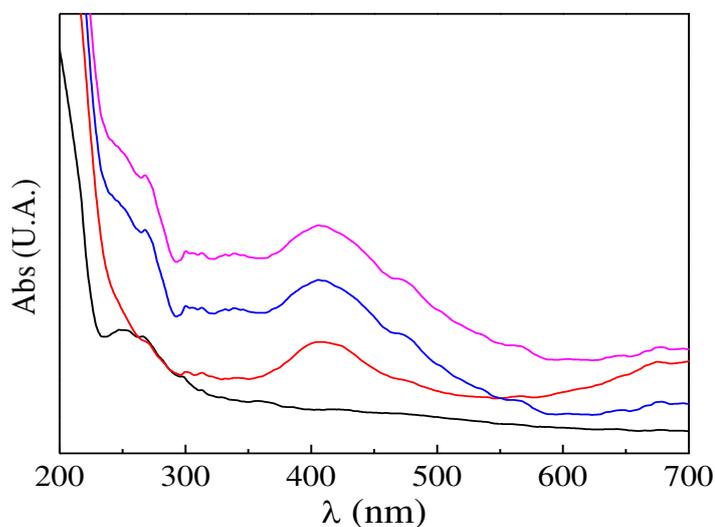
Elemento	Composição (%)			
	AIPO-5	NiAIPO-5 (0,16)	NiAIPO-5 (0,5)	NiAIPO-5 (1,0)
O	52,93	53,88	49,89	50,13
Al	23,17	27,27	18,79	14,17
P	24,03	16,64	19,36	18,62
Ni	-0,13	2,21	11,96	17,08
Total	100	100	100	100

Fonte: Resultados da pesquisa

#### 5.1.4 Espectroscopia de UV-Vis de Refletância Difusa

A técnica de espectroscopia de refletância difusa na região do UV-Vis também foi utilizada para estudar a incorporação do  $\text{Ni}^{2+}$  à estrutura AFI. Os espectros de refletância difusa das amostras de AIPO-5 e NiAIPO-5 calcinados, apresentados na Figura 7, exibem bandas em torno de 250 a 300 nm, as quais são atribuídas às transferências de carga Al-O na rede cristalina dos materiais (82).

**Figura 7 - Espectros de refletância difusa referentes às amostras de AIPO-5 (●), NiAIPO-5 0,16 (●), NiAIPO-5 0,5 (●) e NiAIPO-5 1,0 (●) sintetizadas**



Fonte: Resultados da pesquisa

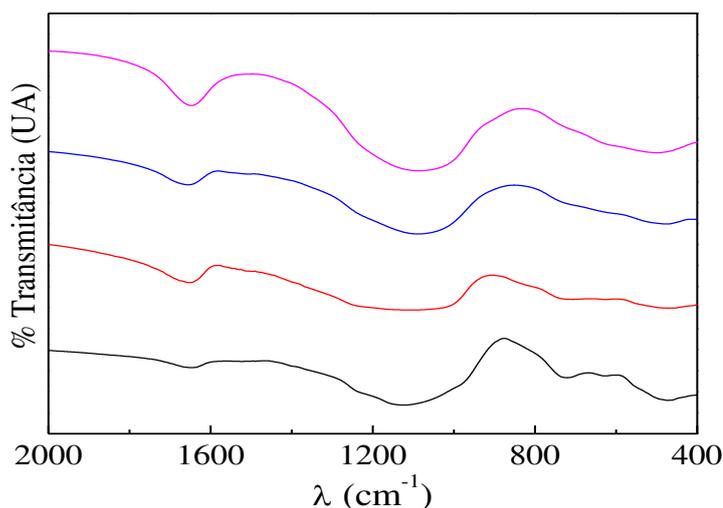
Além disso, é possível constatar a presença de uma banda de absorção em torno de 400 nm em todos os NiAlPO-5 estudados. Estas bandas são comumente associadas às transições d-d de níquel tetraedricamente coordenado (83,84), de modo que não é possível verificar a presença de nenhuma banda de absorção na região do visível no espectro referente ao AlPO-5, dada a ausência de níquel neste material.

### 5.1.5 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros obtidos através de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) são apresentados na Figura 8.

Uma banda intensa localizada próxima a  $1100\text{ cm}^{-1}$  é observada em todos os espectros avaliados, a qual está associada ao comportamento vibracional dos grupos  $[\text{PO}_4]^+$  (85). Os espectros também apresentam uma banda vibracional próxima a  $780\text{ cm}^{-1}$  que, por sua vez, está relacionada às espécies tetraédricas  $[\text{AlO}_4]^-$ . Verifica-se que a intensidade desta banda é inversamente proporcional à quantidade de níquel no gel de síntese, tornando-se cada vez mais discreta com o aumento da razão Ni/Al, o que indica a dealuminação da zeólita por inclusão de  $\text{Ni}^{2+}$  à estrutura da mesma (73).

**Figura 8 - Espectros de infravermelho referentes às amostras de AlPO-5 (●), NiAlPO-5 0,16 (●), NiAlPO-5 0,5 (●) e NiAlPO-5 1,0 (●) sintetizadas**



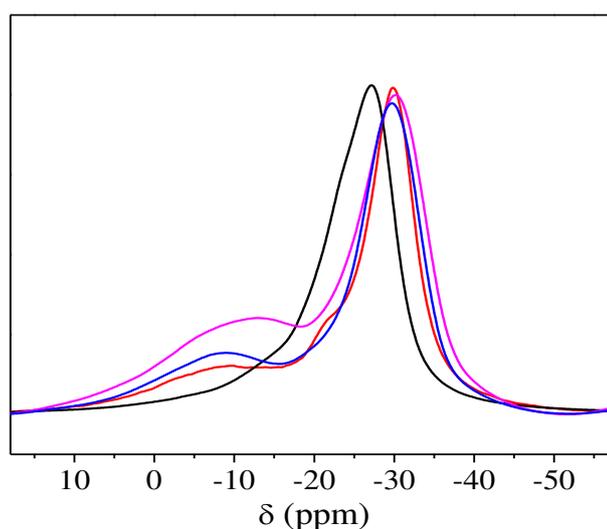
Fonte: Resultados da pesquisa

### 5.1.6 Ressonância magnética nuclear

A ressonância magnética nuclear de  $^{31}\text{P}$  (RMN  $^{31}\text{P}$ ) também foi aplicada para analisar a incorporação de Ni por substituição isomórfica de Al na rede AFI, conforme mostrado na Figura 9.

O RMN  $^{31}\text{P}$  fornece informações a respeito do tipo de coordenação dos átomos de P, de modo que é possível observar a presença de ressonâncias em torno de -25 a -30 ppm em todas as amostras, as quais atribuem-se à coordenação tetraédrica dos átomos de P com átomos de Al. É possível notar um pequeno deslocamento na ressonância referente ao P tetraédrico nos NiAlPO-5 analisados, em comparação com o espectro obtido para o AlPO-5, sendo tal mudança associada à presença do níquel nas zeólitas.

**Figura 9 - Espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  referentes às amostras de AlPO-5 (●), NiAlPO-5 0,16 (●), NiAlPO-5 0,5 (●) e NiAlPO-5 1,0 (●) sintetizadas**



Fonte: Resultados da pesquisa

A incorporação de Ni na rede por substituição de Al pode ser claramente estabelecida pelo aparecimento de uma ressonância P em torno de -10 ppm, indicando uma configuração adicional em termos de coordenação de P, cercada não apenas por Al, mas também por Ni.

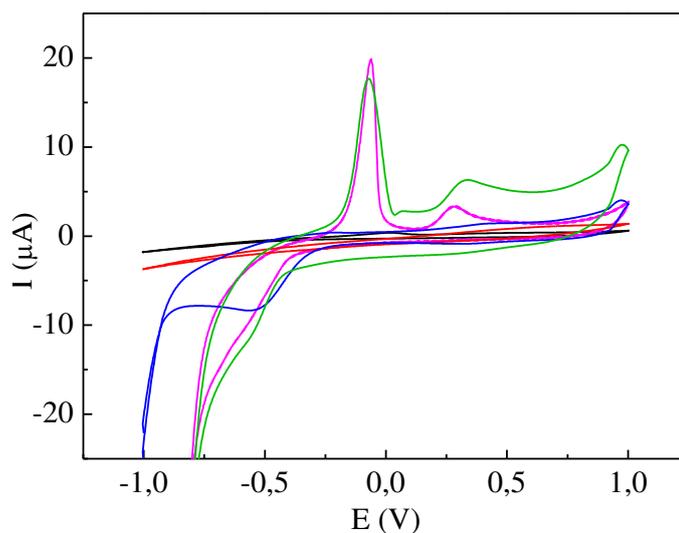
Conforme esperado, um aumento do teor de Ni no gel resulta em um notável aumento da substituição isomórfica de Al na estrutura, ocasionando um aumento proporcional na intensidade do sinal a -10 ppm.

## 5.2 Caracterização dos Eletrodos

### 5.2.1 Caracterização preliminar de eletrodos por voltametria cíclica

De acordo com os voltamogramas cíclicos apresentados na Figura 10, o eletrodo GPU e GPU modificado com AIPO-5 não apresentaram qualquer processo eletroquímico na presença de  $\text{Cu}^{2+}$ . De maneira semelhante, o eletrodo modificado com NiAIPO-5 de razão Ni/Al 0,16 não promoveu alterações significativas nos voltamogramas, no que diz respeito às regiões de potencial de interesse, demonstrando que a quantidade de níquel nesta zeólita não foi suficiente para promover uma resposta favorável à determinação do íon  $\text{Cu}^{2+}$ .

**Figura 10 - Voltamogramas cíclicos obtidos com os eletrodos GPU não modificado (●), GPU/AIPO-5 (●), GPU/NiAIPO-5 0,16 (●), GPU/NiAIPO-5 0,5 (●) e GPU / NiAIPO-5 1,0 (●), na presença de  $1,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de  $\text{Cu}^{2+}$ . Eletrólito suporte: HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>; Velocidade de varredura = 50 mV s<sup>-1</sup>**



Fonte: Resultados da pesquisa

Entretanto, o aumento das proporções Ni/Al nos eletrodos NiAIPO-5, nos valores de 0,5 e 1,0, resultou em uma alteração evidente nos voltamogramas quando comparados com os demais eletrodos avaliados. Os NiAIPO-5 com estas razões de Ni/Al promoveram o aparecimento de picos próximos de 0,30 V, referentes ao processo de oxidação  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$  na estrutura de zeólita, conforme já relatado na literatura (86–88). Além disso, estes voltamogramas exibem um pico de oxidação referente ao íon  $\text{Cu}^{2+}$  em -0,05 V, indicando um comportamento irreversível para este metal (89). Estes resultados demonstram que a relação Ni/Al na zeólita apresentou influência significativa na resposta analítica do sensor eletroquímico.

Levando em consideração a diferença inexpressiva entre as correntes de pico de  $\text{Cu}^{2+}$  obtidas com eletrodo modificado com NiAlPO-5 de razão Ni/Al 0,5 e 1,0, optou-se por trabalhar com o eletrodo GPU/NiAlPO-5 0,5 para a determinação eletroquímica de  $\text{Cu}^{2+}$  por VRAOQ.

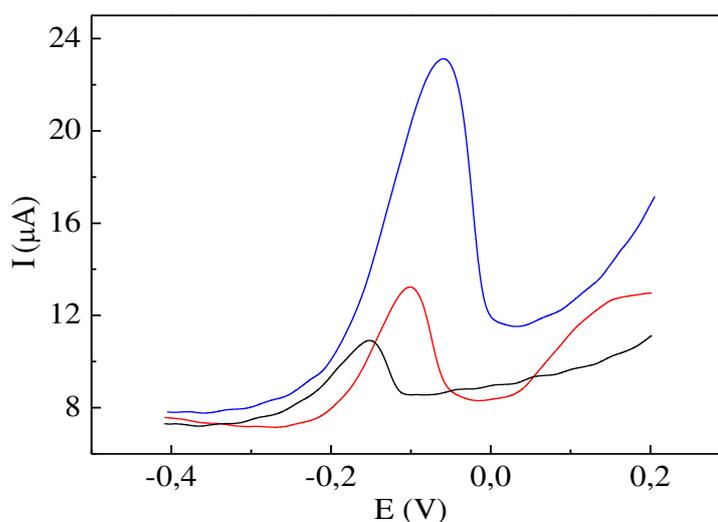
### 5.2.2 Voltametria de onda quadrada

A influência dos modificadores AlPO-5 e NiAlPO-5 na resposta eletroquímica de eletrodos para determinação de  $\text{Cu}^{2+}$  em etanol foi estudada pela técnica VRAOQ.

Neste estudo comparativo, foram utilizados valores de potencial de deposição ( $E_{\text{dep}}$ ), tempo de deposição ( $t_{\text{dep}}$ ), amplitude de pulso (Amp), potencial de escada ( $E_{\text{step}}$ ), frequência ( $f$ ) previamente otimizados em pesquisa anterior deste laboratório para eletrodos similares (87), como ponto de partida para as análises voltamétricas.

De acordo com os voltamogramas obtidos (Figura 11), é possível notar que a modificação do eletrodo de grafite-poliuretana promove uma melhoria do sinal analítico de corrente de pico referente ao  $\text{Cu}^{2+}$ . O voltamograma obtido com a utilização do eletrodo de GPU sem modificação exibiu um pico de oxidação próximo de -0,16 V, o qual sofreu um leve deslocamento para -0,10 V com a adição dos modificadores AlPO-5 e NiAlPO-5 à pasta.

**Figura 11 - Voltamogramas de onda quadrada obtidos com os eletrodos GPU não modificado (●), GPU/AlPO-5 (●) e GPU/NiAlPO-5 0,5 (●) na presença de  $2,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$ . Eletrólito suporte: HCl 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ ;  $E_{\text{dep}} = -1,2 \text{ V}$ ,  $t_{\text{dep}} = 160 \text{ s}$ , Amp = 25 mV,  $E_{\text{step}} = 5 \text{ mV}$ ,  $f = 20 \text{ Hz}$ .**



Fonte: Resultados da pesquisa

Além disso, os eletrodos modificados GPU/AlPO-5 e GPU/NiAlPO-5 apresentaram uma melhor resposta em termos de corrente de pico para a oxidação do cobre, com um valor de corrente bem mais elevado em comparação com o eletrodo de GPU não modificado.

O aumento significativo nos valores de corrente é atribuído à presença de AlPO-5 e NiAlPO-5 na pasta utilizada na preparação dos eletrodos. É perceptível que o uso de aluminofosfatos em GPU intervém de maneira positiva na resposta do eletrodo para determinação de  $\text{Cu}^{2+}$ .

O eletrodo GPU não modificado contém apenas grafite como material condutor e não apresenta propriedades apropriadas para promover uma pré-concentração adequada de  $\text{Cu}^{2+}$  na superfície do eletrodo em baixos níveis de concentração (87,90,91). Diferentemente, o AlPO-5 confere uma melhoria nas propriedades do eletrodo e, conseqüentemente, fornece uma melhor resposta voltamétrica, mesmo contendo uma estrutura neutra.

A adição de níquel à estrutura do AlPO-5 promove uma alteração nas propriedades elétricas deste material, ocasionando um aumento na quantidade de cobre depositada na superfície do eletrodo na etapa de eletrodeposição, resultando, assim, em um valor de corrente elevado durante a etapa de redissolução.

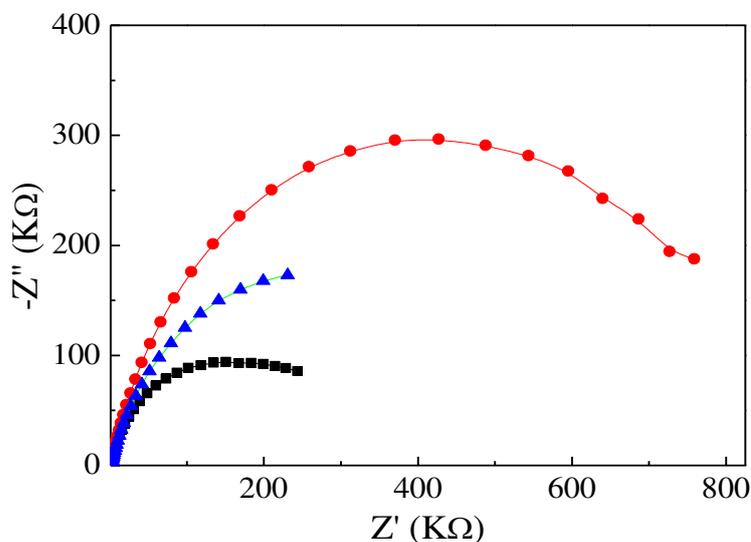
### 5.2.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A EIS é uma ferramenta extremamente útil, entre outras aplicações, para estudar as propriedades de interface da superfície de eletrodos quimicamente modificados. Baseado nisso, esta técnica foi utilizada para investigar as particularidades dos eletrodos de GPU não modificado e modificado com AlPO-5 e NiAlPO-5.

Os comportamentos impedimétricos obtidos para os eletrodos estudados na presença de  $2,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$  são apresentados na Figura 12, na forma de diagramas de Nyquist no intervalo de frequências de  $10^4$  a  $10^{-2}$  Hz. Todas as curvas de Nyquist obtidas são compostas por um semicírculo na região de alta frequência, referente ao processo de transferência de carga, de modo que a resistência à transferência de carga  $R_{CT}$  é proporcional ao raio do arco capacitivo.

Conforme observado na Figura, o eletrodo GPU (não modificado) apresentou um valor de  $R_{CT}$  menor que os eletrodos modificados estudados. Este comportamento difere dos resultados encontrados na literatura, os quais relatam que os eletrodos à base de carbono geralmente apresentam valores altos de impedância devido à propriedade de resistência à transferência de carga do grafite (92–94).

**Figura 12 - Diagramas de Nyquist obtidos com eletrodos GPU não modificado (●), GPU/AlPO-5 (●) e GPU/NiAlPO-5 0,5 (●) na presença de  $2,5 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> de Cu<sup>2+</sup>. Eletrólito suporte: HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>;  $f = 10^4 - 10^2$  Hz, Amp rms = 10 mV, E = -0,2 V**



Fonte: Resultados da pesquisa

Observou-se também um aumento significativo no valor de  $R_{CT}$  quando se utilizou AlPO-5 como modificador no eletrodo de GPU. Por outro lado, a presença de Ni no modificador (NiAlPO-5) promoveu uma diminuição no arco capacitivo, a qual pode ser atribuída às propriedades condutoras deste material, mais pronunciadas do que as do AlPO-5.

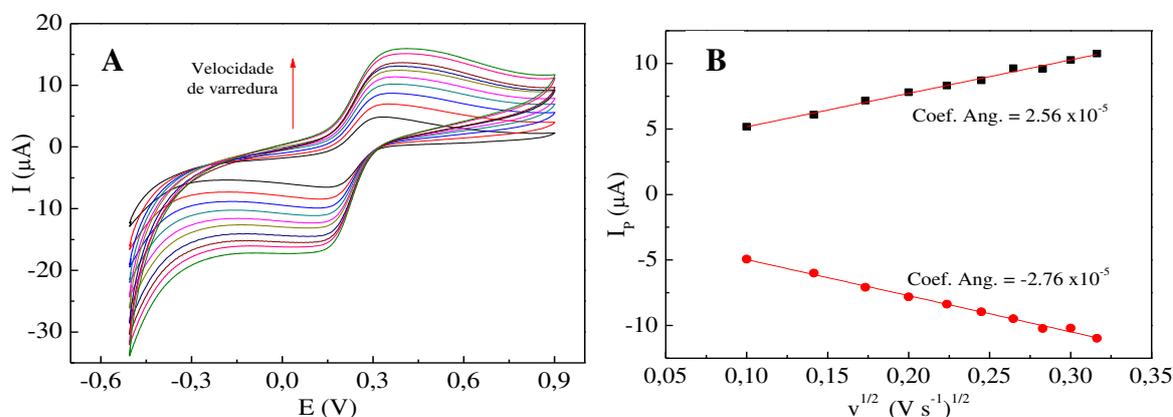
Desta forma, constata-se que a presença de níquel na estrutura zeolítica promove uma melhora nas propriedades elétricas do material, reduzindo significativamente o valor de  $R_{CT}$  em comparação ao AlPO-5. Baixos valores de  $R_{CT}$  são importantes para a ocorrência de processos eficientes de transferência de carga, como os da VRA (95).

#### 5.2.4 Determinação da área ativa do eletrodo

Por ser um sistema padrão, o par redox ferricianeto/ferrocianeto é bastante usado para caracterização da área de eletrodos, motivo pelo qual o mesmo foi escolhido para caracterizar o eletrodo de trabalho NiAlPO-5 pela técnica voltametria cíclica, além da determinação de sua área eletroativa. Os ensaios voltamétricos foram realizados em uma célula eletroquímica contendo solução de  $K_3[Fe(CN)_6]$   $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>, em diferentes velocidades de varreduras de potencial em voltametria cíclica.

Os voltamogramas obtidos são apresentados na Figura 13, assim como o gráfico de corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura, baseado nos valores fornecidos por estes voltamogramas cíclicos.

**Figura 13 - (A) Voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo GPU/NiAlPO-5 0,5 em diferentes velocidades de varredura de potencial em sistema ferricianeto/ferrocianeto em uma solução de  $K_3[Fe(CN)_6]$   $1 \times 10^{-3}$  mol L $^{-1}$  em KCl 0,5 mol L $^{-1}$ . Velocidades: 10 - 100mV s $^{-1}$ ; (B) Variação da corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial**



Fonte: Resultados da pesquisa

Sob condições de controle difusional das espécies eletroativas próximas à superfície do eletrodo, a corrente máxima de pico,  $I_p$  relaciona-se com a velocidade de varredura do potencial  $v$  ( $V s^{-1}$ ) pela Equação de Randles-Sevcik:

$$I_p = 2,697 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2}$$

na qual  $n$  corresponde ao número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica,  $A$  ( $cm^2$ ) à área do eletrodo,  $D$  ( $cm^2 \cdot s^{-1}$ ) ao coeficiente de difusão e  $C$  ( $mol \cdot cm^{-3}$ ) à concentração das espécies eletroativas na solução.

Levando-se em conta o comportamento linear da corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura, o coeficiente angular resultante é da ordem de  $2,56 \times 10^{-5} A V^{-1/2} s^{1/2}$  para o pico anódico e de  $-2,76 \times 10^{-5} A V^{-1/2} s^{1/2}$  para o pico catódico.

A área ativa do eletrodo foi calculada partir dos valores de coeficiente angular das retas e a equação de Randles-Sevcik, adotando-se o número de elétrons igual a 1, a concentração das espécies eletroativas na solução igual a  $1 \times 10^{-6} mol cm^{-3}$  e o coeficiente de difusão igual a  $6,32 \times 10^{-6} cm^2 s^{-1}$ . O valor encontrado para área do eletrodo foi da ordem de  $0,0379 cm^2$ .

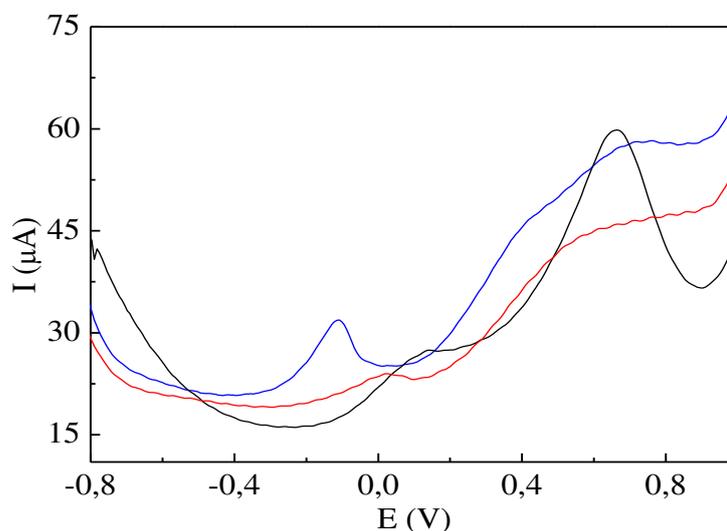
### 5.3 Otimização das Condições Experimentais

No intuito de melhorar o desempenho do método proposto, foi realizada a otimização das condições experimentais da solução e dos parâmetros instrumentais que podem influenciar significativamente na sensibilidade. A seguir, são apresentados os resultados obtidos na otimização para a quantificação de  $\text{Cu}^{2+}$  utilizando o eletrodo GPU/NiAlPO-5. Os ensaios foram conduzidos na presença de  $2,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  do analito.

#### 5.3.1 Eletrólito suporte

O estudo de eletrólito suporte foi realizado mediante a utilização de três eletrólitos relatados na literatura para determinação de íons metálicos, com o uso de outros eletrodos e técnicas voltamétricas: tampão Britton-Robinson (pH = 1,8), sulfato de amônio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH = 3,0) e ácido clorídrico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH = 1,0). Os voltamogramas obtidos, apresentados na Figura 14, demonstram a influência deste parâmetro para a determinação voltamétrica do  $\text{Cu}^{2+}$ .

**Figura 14 - Voltamogramas de onda quadrada obtidos com o eletrodo GPU/NiAlPO-5 na presença de  $2,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$ . Eletrólitos suporte:  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (●), tampão Britton-Robinson (●) e HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (●);  $E_{\text{dep}} = -1,2 \text{ V}$ ,  $t_{\text{dep}} = 160 \text{ s}$ ,  $A_{\text{mp}} = 25 \text{ mV}$ ,  $E_{\text{step}} = 5 \text{ mV}$ ,  $f = 20 \text{ Hz}$**



Fonte: Resultados da pesquisa

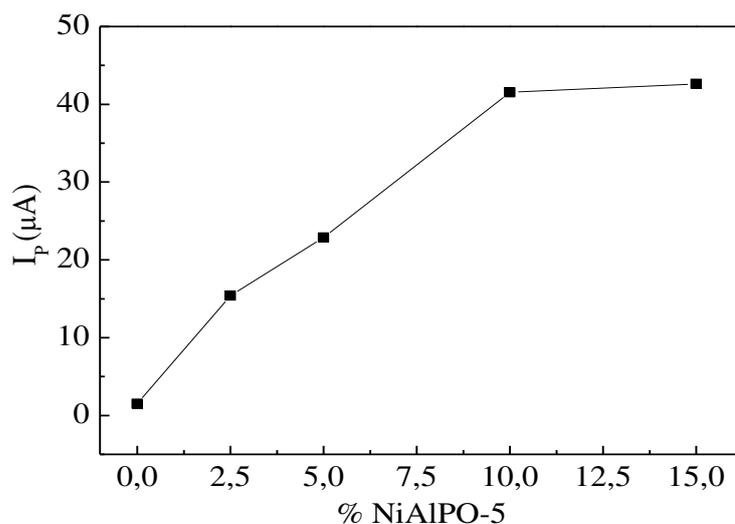
De uma maneira geral, a melhor resposta foi obtida mediante a utilização do HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , uma vez que o mesmo forneceu uma melhor resposta para  $\text{Cu}^{2+}$ , apresentando um pico de corrente bem definido em potencial próximo a zero, entre  $-0,2 \text{ V}$  e  $0,0 \text{ V}$ , conforme relatado na literatura.

O HCl tem sido largamente aplicado como eletrólito suporte na determinação voltamétrica de metais, sendo a sua eficiência atribuída à presença do íon cloreto, o qual promove uma estabilização do eletrodo de referência Ag/AgCl, melhorando o sinal de corrente referente ao íon metálico analisado (96–98).

### 5.3.2 Teor de modificador na pasta

O estudo de composição da pasta do eletrodo em termos do teor de modificador foi realizado a fim de determinar-se a quantidade máxima de NiAlPO-5 que poderia ser incorporada ao eletrodo a fim de proporcionar melhores valores de corrente de pico. Foram estudados cinco teores de NiAlPO-5 na pasta de GPU: 0%, 2,5%, 5%, 10% e 15%, conforme apresentado na Figura 15.

**Figura 15 - Resposta de corrente de pico para  $\text{Cu}^{2+}$  em termos do teor de NiAlPO-5 na pasta de GPU na presença de  $2,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$ . Eletrólito suporte: HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>;  $E_{\text{dep}} = -1,2 \text{ V}$ ,  $t_{\text{dep}} = 160 \text{ s}$ , Amp = 25 mV,  $E_{\text{step}} = 5 \text{ mV}$ ,  $f = 20 \text{ Hz}$**



Fonte: Resultados da pesquisa

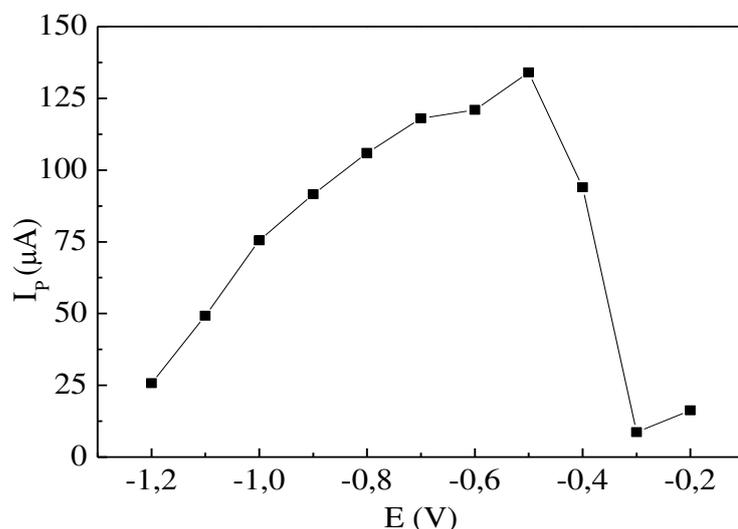
Os resultados obtidos mostram uma relação direta entre a corrente de pico para o  $\text{Cu}^{2+}$  e a quantidade de modificador na pasta, entre os valores de 0 e 10%. Com a adição de 15% de modificador à pasta, nota-se um aumento inexpressivo em comparação com o valor de corrente de pico obtida com 10% de modificação no eletrodo. Desta forma, a composição de 10% foi selecionada e utilizada nos demais experimentos subsequentes, uma vez que este valor combina a quantidade mínima de NiAlPO-5 com a melhor resposta em termos de corrente de pico.

### 5.3.3 Potencial de deposição

O potencial de deposição é um dos parâmetros que mais influenciam na determinação de metais por voltametria de redissolução, tendo em vista que a escolha do mesmo é fundamental para garantir uma deposição efetiva dos íons metálicos sobre a superfície do eletrodo de trabalho na etapa de pré-concentração.

Neste estudo, foram avaliados os potenciais de deposição entre -1,2 e -0,1 V, variando-se os valores de potencial em 0,1 V entre uma análise e outra. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 16.

**Figura 16 - Resposta de corrente de pico para  $\text{Cu}^{2+}$  em termos do potencial de deposição na presença de  $2,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$ . Eletrólito suporte:  $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $t_{\text{dep}} = 160 \text{ s}$ ,  $\text{Amp} = 25 \text{ mV}$ ,  $E_{\text{step}} = 5 \text{ mV}$ ,  $f = 20 \text{ Hz}$**



Fonte: Resultados da pesquisa

Com base nos resultados de análise, é possível verificar um aumento dos valores de corrente de pico conforme ocorre um aumento nos valores de potencial de deposição, entre -1,2 e -0,5 V. A partir deste valor, tem-se uma queda bastante expressiva nos valores de corrente de pico em -0,4 V, apontando o valor de -0,5 V como o melhor potencial de deposição.

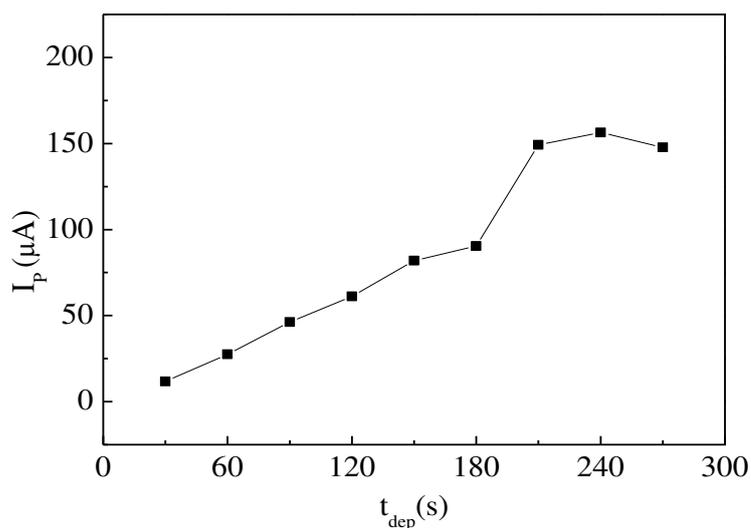
De uma maneira geral, a aplicação da VRA para determinação de metais exige que na etapa de pré-concentração se use potenciais suficientemente catódicos com relação ao potencial do processo redox do metal de interesse (neste caso, o cobre). Por outro lado, deve-se também garantir a seletividade do processo redox nas condições otimizadas, cujo principal objetivo é o de evitar a eletrólise da água que compõe o eletrólito suporte (99–101).

### 5.3.4 Tempo de deposição

O tempo de deposição corresponde ao período de duração da aplicação de um potencial constante no eletrodo de trabalho, favorecendo, assim, a acumulação dos íons analisados na superfície deste. O estudo desta variável é fundamental para garantir uma completa eletrodeposição dos íons, inclusive, pelo fato da mesma influir diretamente no tempo de duração das análises.

Neste estudo, foram avaliados os tempos de deposição entre 30 e 270 s, variando-se os valores do tempo em 30 s entre uma análise e outra. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 17.

**Figura 17 - Resposta de corrente de pico para  $\text{Cu}^{2+}$  em termos do tempo de deposição na presença de  $2,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$ . Eletrólito suporte:  $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $E_{\text{dep}} = -0,5 \text{ V}$ ,  $\text{Amp} = 25 \text{ mV}$ ,  $E_{\text{step}} = 5 \text{ mV}$ ,  $f = 20 \text{ Hz}$**



Fonte: Resultados da pesquisa

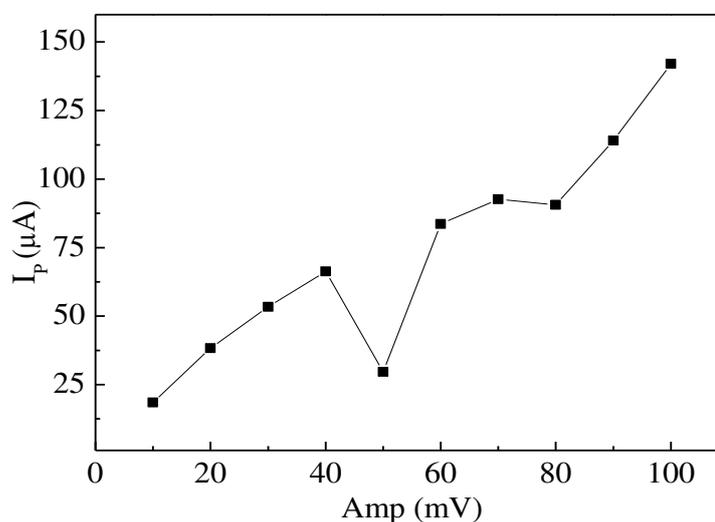
Verifica-se, com base no gráfico apresentado, um aumento gradativo dos valores de corrente de pico para o  $\text{Cu}^{2+}$  em função do tempo de deposição, indicando um aumento na sensibilidade do método no intervalo de 30 a 210 s. No entanto, verifica-se uma variação pouco expressiva nos valores de corrente a partir do tempo de 210 s, provavelmente ocasionada pela saturação da superfície do eletrodo. Assim sendo, optou-se por operar com tempo de deposição de 180 s, precedendo a saturação do eletrodo GPU modificado.

### 5.3.5 Amplitude de pulso

Em técnicas analíticas de pulso, a amplitude mostra-se como uma variável importante, tendo em vista que a corrente de pico normalmente aumenta linearmente com este parâmetro (102). No entanto, amplitudes muito altas podem deformar e/ou alargar o pico de interesse, tonando-se necessário levar em consideração a resolução do pico (forma de onda).

A Figura 18 apresenta o gráfico de corrente de pico obtida com diferentes valores de amplitude de pulso.

**Figura 18 - Resposta de corrente de pico para  $\text{Cu}^{2+}$  em termos da amplitude de pulso na presença de  $2,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$ . Eletrólito suporte:  $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $E_{\text{dep}} = -0,5 \text{ V}$ ,  $t_{\text{dep}} = 210 \text{ s}$ ,  $E_{\text{step}} = 5 \text{ mV}$ ,  $f = 20 \text{ Hz}$**



Fonte: Resultados da pesquisa

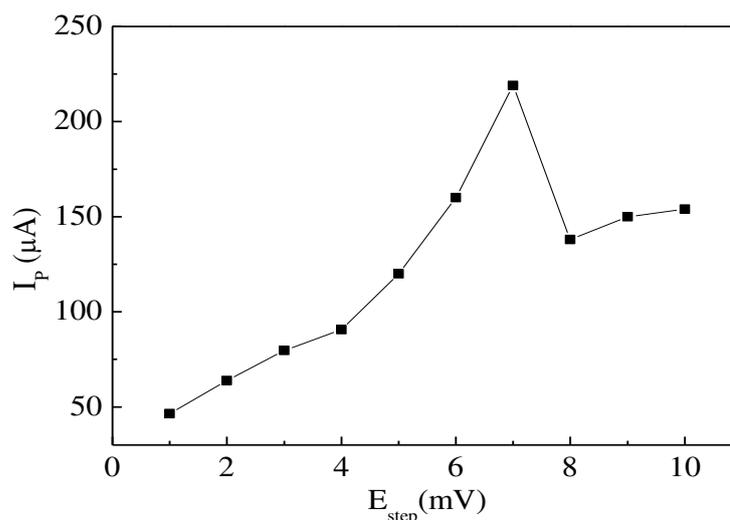
Com base nos resultados obtidos no estudo da amplitude de pulso, pode-se verificar um aumento dos valores de corrente de pico entre 10 e 40 mV, seguido de um declínio em 50 mV. A partir de 60 mV, nota-se um crescimento acentuado nos valores de corrente até 100 mV, sendo este o ponto máximo de corrente. Considerando estes resultados, este valor de amplitude de pulso foi escolhido para a determinação de  $\text{Cu}^{2+}$ .

### 5.3.6 Potencial de escada

O potencial de escada é um dos parâmetros otimizados que está diretamente associado à velocidade de varredura, podendo apresentar, portanto, influência significativa na sensibilidade do método.

No que diz respeito a este estudo, foram avaliados potenciais de escada variando entre 1 e 10 mV. A Figura 19 apresenta a dependência dos valores de corrente de pico com esta variante.

**Figura 19 - Resposta de corrente de pico para  $\text{Cu}^{2+}$  em termos do potencial de escada na presença de  $2,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$ . Eletrólito suporte:  $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $E_{\text{dep}} = -0,5 \text{ V}$ ,  $t_{\text{dep}} = 210 \text{ s}$ ,  $\text{Amp} = 100 \text{ mV}$ ,  $f = 20 \text{ Hz}$**



Fonte: Resultados da pesquisa

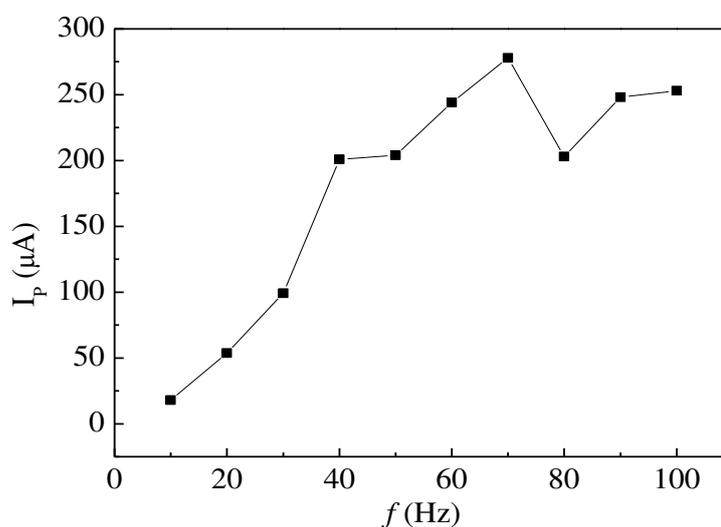
Verifica-se um gradativo aumento dos valores da corrente de pico referente ao íon  $\text{Cu}^{2+}$  em função do potencial de escada entre 1 e 7 mV. Nota-se uma queda significativa no valor da corrente de pico em 8 mV, seguido de um aumento bem menos expressivo. Levando-se em consideração esses resultados, optou-se por operar com o potencial de escada igual a 7 mV, o qual forneceu o maior valor de corrente de pico sem que houvesse o comprometimento da resolução do mesmo.

### 5.3.7 Frequência

A frequência de aplicação dos pulsos de potencial é um outro parâmetro fundamental numa análise pela técnica VOQ, tendo em vista que um aumento nos seus valores pode resultar em um aumento na resposta de corrente, com a consequente melhoria na sensibilidade da análise. Um aumento na frequência pode diminuir a reversibilidade da reação, resultando, assim num crescimento exponencial da corrente de pico, o que deve ser devidamente considerado numa curva de analítica (38).

O efeito da frequência foi avaliado no intervalo de 10 a 100 Hz, com variações sucessivas de 10 Hz, conforme apresentado na Figura 20.

**Figura 20 - Resposta de corrente de pico para  $\text{Cu}^{2+}$  em termos da frequência na presença de  $2,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$ . Eletrólito suporte:  $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $E_{\text{dep}} = -0,5 \text{ V}$ ,  $t_{\text{dep}} = 210 \text{ s}$ ,  $A_{\text{mp}} = 100 \text{ mV}$ ,  $E_{\text{step}} = 7 \text{ mV}$**



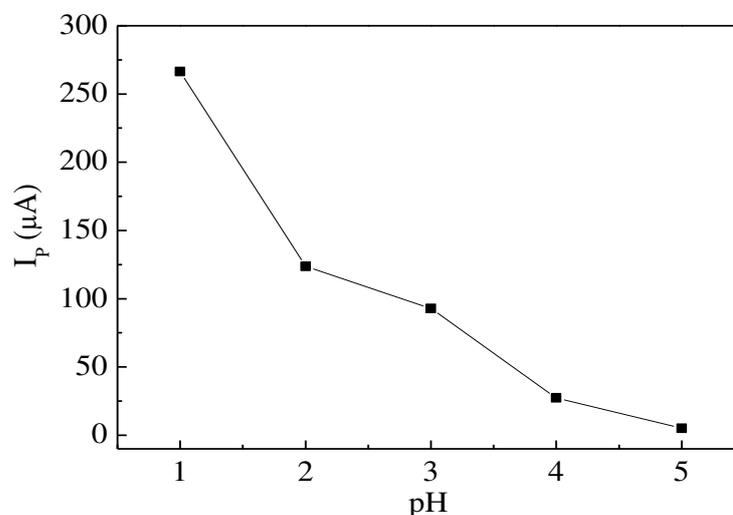
Fonte: Resultados da pesquisa

É possível observar que o aumento da frequência do pulso promove um aumento na corrente de pico de  $\text{Cu}^{2+}$  entre 10 e 70 Hz. Um pequeno declínio neste valor é observado em 80 Hz, o qual volta a crescer com a frequência. Tendo em vista que os melhores resultados de corrente e resolução de pico foram obtidos em 70 Hz, este valor foi escolhido para a determinação do analito por VRAOQ.

### 5.3.8 pH

O pH do meio pode afetar a resposta voltamétrica da molécula em estudo na maioria das determinações analíticas tanto de compostos orgânicos como inorgânicos, sendo a avaliação deste parâmetro de suma importância. O efeito do pH do eletrólito suporte na análise de  $\text{Cu}^{2+}$  foi estudado na faixa ácida, entre 1,0 e 5,0, conforme mostrado na Figura 21.

**Figura 21 - Resposta de corrente de pico para  $\text{Cu}^{2+}$  em termos do pH do meio na presença de  $2,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$ . Eletrólito suporte:  $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $E_{\text{dep}} = -0,5 \text{ V}$ ,  $t_{\text{dep}} = 210 \text{ s}$ ,  $\text{Amp} = 100 \text{ mV}$ ,  $E_{\text{step}} = 7 \text{ mV}$ ,  $f = 70 \text{ Hz}$**



Fonte: Resultados da pesquisa

Este estudo demonstrou que os valores de corrente são bastante sensíveis às variações de pH, diminuindo significativamente com o aumento do pH do meio. A melhor resposta em termos de corrente e resolução de pico foi obtida com  $\text{pH} = 1$ , o qual foi escolhido para a determinação voltamétrica de  $\text{Cu}^{2+}$ .

A tabela 3 resume todas as condições do sistema e dos parâmetros instrumentais otimizados para determinação do  $\text{Cu}^{2+}$ , os quais foram aplicados para os demais ensaios voltamétricos realizados a partir de então.

**Tabela 3 – Parâmetros otimizados para a determinação de  $\text{Cu}^{2+}$  em etanol/ $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (1:4) pela técnica de voltametria de onda quadrada**

Parâmetro	Intervalo estudado	Melhor resposta
Potencial de deposição (V)	-1.2 a -0.2	-0.5
Tempo de deposição (s)	30 a 270	180
Pulse amplitude (mV)	10 a 100	100
Potencial de escada (mV)	1 a 10	7
Frequência (Hz)	10 a 100	70
pH	1 a 5	1

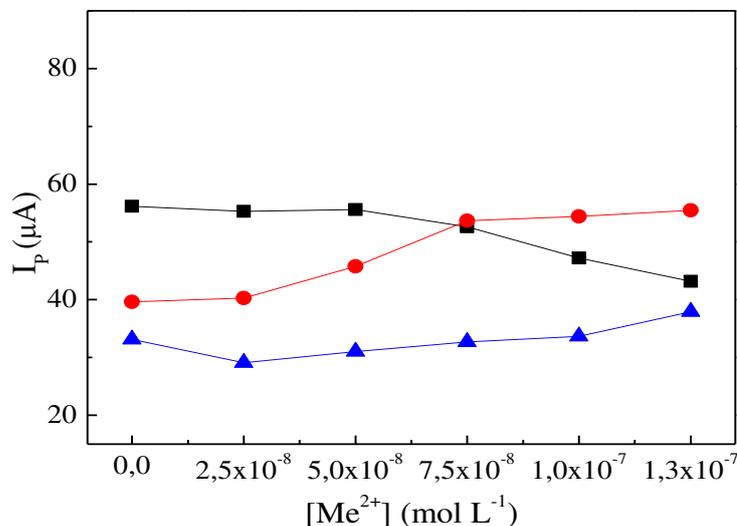
Fonte: Resultados da pesquisa

#### 5.4 Estudo de Possíveis Interferentes

A seletividade é uma das propriedades mais importantes no desenvolvimento de um método analítico, uma vez que o sinal analítico medido pode aumentar ou diminuir na presença de íons ou moléculas específicas, denominadas interferentes.

No presente trabalho, foi avaliada a possível influência de íons  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  na determinação voltamétrica de  $\text{Cu}^{2+}$ . A influência destes íons na corrente de pico de  $\text{Cu}^{2+}$  foi estudada individualmente por meio da adição de alíquotas de cada um dos possíveis interferentes a uma célula eletroquímica contendo o eletrólito suporte e etanol na presença de  $5,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$ , utilizando-se as condições previamente otimizadas para a VRAOQ. O estudo de interferentes foi conduzido mediante a avaliação de cinco níveis diferentes de concentração: inferior, igual e superior à concentração de  $\text{Cu}^{2+}$ , de modo que a concentração de cada um dos cátions estudados variou de  $2,5 \times 10^{-8}$  a  $1,25 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ , conforme apresentado na Figura 22.

**Figura 22 - Estudo dos interferentes  $\text{Cd}^{2+}$  (■),  $\text{Pb}^{2+}$  (●),  $\text{Zn}^{2+}$  (▲) na determinação de  $\text{Cu}^{2+}$  ( $5,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ ) em amostra de etanol combustível nas condições otimizadas**



Fonte: Resultados da pesquisa

Os resultados obtidos revelam que a presença de íons cádmio acarreta uma pequena diminuição nos valores de corrente de pico inicial de  $\text{Cu}^{2+}$ , enquanto que a presença de íons zinco resultou num aumento destes valores. No entanto, esses efeitos não sugerem comprometimento do desempenho do eletrodo na determinação de  $\text{Cu}^{2+}$ , uma vez que só foi possível observar uma diferença significativa em relação à corrente de pico inicial do  $\text{Cu}^{2+}$  quando esses contaminantes estão presentes em concentrações que excedem ao analito,

apresentando valores percentuais máximos de desvio de corrente de -23,13% e 14,52% para cádmio e zinco, respectivamente, conforme os dados da tabela 4.

**Tabela 4 - Influência dos cátions metálicos  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  nas correntes de pico de  $\text{Cu}^{2+}$  em nas condições otimizadas**

Interferente	$I_p \text{ Cu}^{2+}$ inicial (A)	$[\text{Me}^{2+}]$ (mol L <sup>-1</sup> )	$I_p \text{ Cu}^{2+}$ final (A)	Variação percentual (%)
$\text{Cd}^{2+}$	$5,62 \times 10^{-5}$	$2,50 \times 10^{-8}$	$5,53 \times 10^{-5}$	-1,58
		$5,00 \times 10^{-8}$	$5,56 \times 10^{-5}$	-1,01
		$7,50 \times 10^{-8}$	$5,26 \times 10^{-5}$	-6,32
		$1,00 \times 10^{-7}$	$4,72 \times 10^{-5}$	-15,97
		$1,25 \times 10^{-7}$	$4,32 \times 10^{-5}$	-23,13
$\text{Pb}^{2+}$	$3,96 \times 10^{-5}$	$2,50 \times 10^{-8}$	$4,03 \times 10^{-5}$	1,56
		$5,00 \times 10^{-8}$	$4,58 \times 10^{-5}$	15,44
		$7,50 \times 10^{-8}$	$5,37 \times 10^{-5}$	35,37
		$1,00 \times 10^{-7}$	$5,44 \times 10^{-5}$	37,24
		$1,25 \times 10^{-7}$	$5,55 \times 10^{-5}$	39,88
$\text{Zn}^{2+}$	$3,31 \times 10^{-5}$	$2,50 \times 10^{-8}$	$2,91 \times 10^{-5}$	-12,14
		$5,00 \times 10^{-8}$	$3,10 \times 10^{-5}$	-6,310
		$7,50 \times 10^{-8}$	$3,27 \times 10^{-5}$	-1,27
		$1,00 \times 10^{-7}$	$3,36 \times 10^{-5}$	1,57
		$1,25 \times 10^{-7}$	$3,79 \times 10^{-5}$	14,52

Fonte: Resultados da pesquisa

Por outro lado, a presença de íons chumbo na célula promoveu um efeito mais pronunciado na corrente de pico de  $\text{Cu}^{2+}$  em comparação com os demais íons interferentes avaliados neste estudo. A influência de  $\text{Pb}^{2+}$  sobre a corrente de pico de  $\text{Cu}^{2+}$  alcançou 39,88% em concentração igual a  $1,25 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>, concentração esta duas vezes e meia superior à de  $\text{Cu}^{2+}$  na célula.

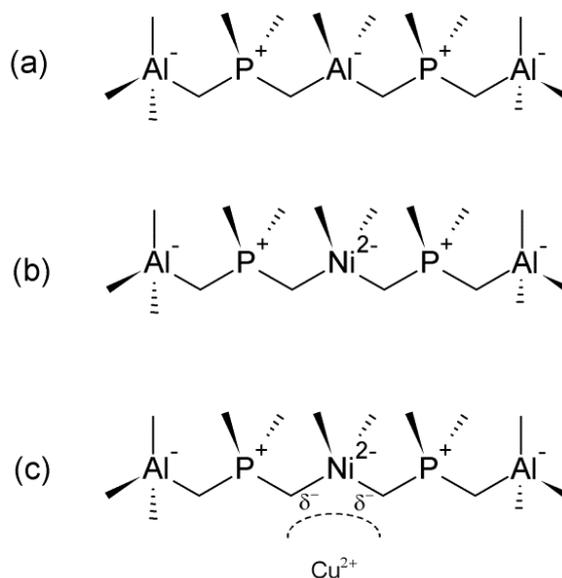
De maneira semelhante aos outros íons avaliados neste estudo, o efeito de  $\text{Pb}^{2+}$  só é relevante em concentrações superiores à concentração de  $\text{Cu}^{2+}$ , de modo que estes resultados sugerem que o método proposto também pode ser aplicado na presença de chumbo com o uso do método de adição padrão, minimizando, assim, os efeitos de matriz.

## 5.5 Mecanismo Proposto

Os AIPOs são estruturas cristalinas constituídas por tetraedros  $[\text{AlO}_4]^-$  e  $[\text{PO}_4]^+$  dispostos alternadamente, resultando numa estrutura eletricamente neutra (103), conforme representado na Figura 23A. Entretanto, a substituição de átomos de alumínio por outros metais de diferentes estados de oxidação promove uma quebra desta neutralidade e confere alterações nas propriedades da zeólita (104–106). Este procedimento de incorporação de metais vem sendo bastante estudado e aplicado não apenas para zeólitas, mas também para materiais mesoporosos (107–115).

Desta forma, a substituição *in situ* de átomos de alumínio por átomos de níquel promove a formação de tetraedros  $[\text{NiO}_4]^{2-}$ , além de tetraedros  $[\text{AlO}_4]^-$  e  $[\text{PO}_4]^+$ , os quais conferem um excesso de cargas negativas na estrutura de AIPO-5, de acordo com a Figura 23B.

**Figura 23 - (A) Estrutura neutra de AIPO-5; (B) Estrutura do NiAIPO-5 com a excesso de uma carga negativa induzida pela presença de  $\text{Ni}^{2+}$  na rede; (C) Interação representativa entre NiAIPO-5 e  $\text{Cu}^{2+}$**



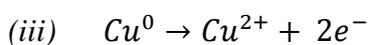
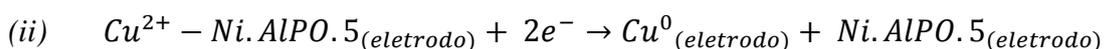
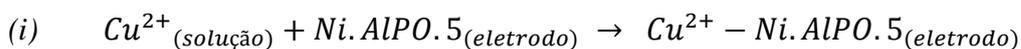
Fonte: Elaborado pelo autor

Tendo vista estas premissas, pode-se afirmar que o eletrodo modificado com o NiAIPO-5 (GPU/NiAIPO-5) mostrou uma melhor resposta para a determinação eletroquímica de  $\text{Cu}^{2+}$  em comparação com os outros eletrodos devido à deficiência carga induzida pela introdução do  $\text{Ni}^{2+}$  na estrutura, aumentando, assim, a capacidade de capturar os íons positivos da solução contendo este analito (Figura 23c).

Com base nessas informações, apresenta-se aqui um possível mecanismo para a determinação de  $\text{Cu}^{2+}$  com o eletrodo modificado com NiAlPO-5 através de voltametria de redissolução de forma similar ao relatado na literatura (87).

Na etapa de pré-concentração, os íons  $\text{Cu}^{2+}$  presentes na solução contida na célula eletroquímica (eletrólito suporte + amostra de etanol combustível) são atraídos para a superfície do eletrodo pela aplicação de um potencial de deposição suficientemente catódico (i). Desta maneira, os íons  $\text{Cu}^{2+}$  são reduzidos a  $\text{Cu}^0$  e depositados na superfície do eletrodo (ii).

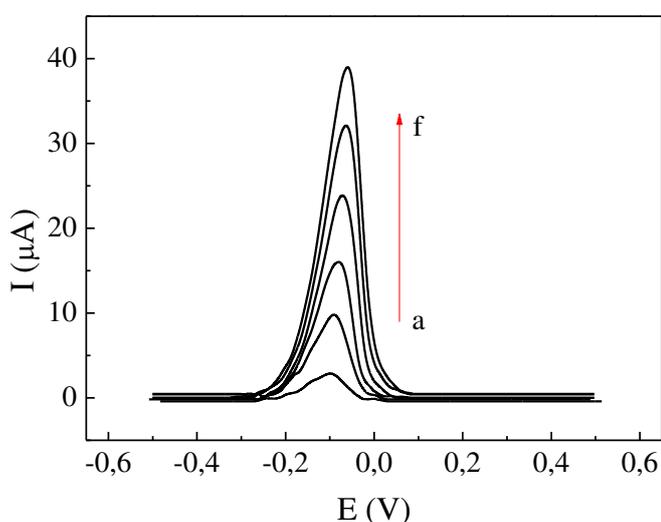
Após o tempo de pré-concentração a um potencial constante, a varredura de potencial promove a remoção eletroquímica do cobre previamente depositado, da superfície do eletrodo, o qual é oxidado a  $\text{Cu}^{2+}$  (iii), fornecendo elétrons e gerando um pico de corrente a um potencial específico.



## 5.6 Determinação Voltamétrica de $\text{Cu}^{2+}$ em Etanol Combustível

O eletrodo confeccionado foi aplicado para análise de  $\text{Cu}^{2+}$  em uma amostra real de etanol combustível, utilizando-se as condições de análise previamente otimizadas. Os voltamogramas de onda quadrada obtidos, usando o eletrodo modificado GPU/NiAlPO-5, são apresentados na Figura 24.

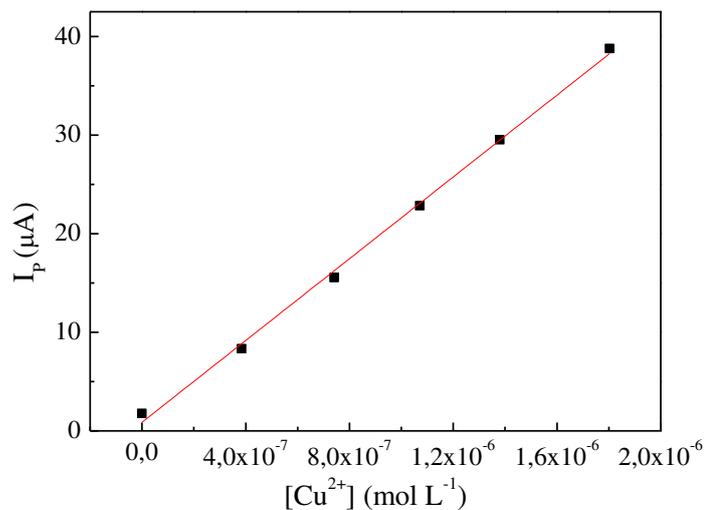
**Figura 24 - Voltamogramas de onda quadrada obtidos com GPU/NiAlPO-5 nas condições otimizadas em diferentes concentrações de  $\text{Cu}^{2+}$ : (a) ausência, (b)  $3,85 \times 10^{-7}$ , (c)  $7,41 \times 10^{-7}$ , (d)  $1,07 \times 10^{-6}$ , (e)  $1,38 \times 10^{-6}$  e (f)  $1,8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$**



Fonte: Resultados da pesquisa

Conforme mostra a figura, os voltamogramas obtidos apresentam um máximo de corrente em torno de -0,1 V, onde o voltamograma (a) corresponde ao branco, isto é, apenas a mistura eletrolítica na ausência do analito e os demais voltamogramas correspondem às adições de alíquotas de solução estoque de  $\text{Cu}^{2+}$  na célula, acarretando concentrações finais de  $3,85 \times 10^{-7}$ ;  $7,41 \times 10^{-7}$ ;  $1,07 \times 10^{-6}$ ;  $1,38 \times 10^{-6}$  e  $1,80 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .

Verifica-se um aumento da corrente de pico de oxidação para o cobre cujos valores são diretamente proporcionais à concentração de  $\text{Cu}^{2+}$  na amostra. A curva de adição padrão correspondente a estes voltamogramas (Figura 25) apresentou uma relação linear entre a concentração de  $\text{Cu}^{2+}$  e os valores corrente de pico, com coeficiente de correlação de 0,9975.

**Figura 25** - Curva de adição de padrão extraída a partir dos voltamogramas da Figura 24

Fonte: Resultados da pesquisa

Com base na equação da reta referente à curva de adição de padrão, foi calculado o teor de  $Cu^{2+}$  na amostra representativa de etanol biocombustível, obtendo-se um valor de concentração igual a  $1,49 \times 10^{-9}$  mol  $L^{-1}$ , indicando que a amostra está de acordo com a legislação vigente.

### 5.7 Validação Estatística do Método Proposto

A metodologia proposta foi validada por meio dos seguintes parâmetros estatísticos: exatidão, sensibilidade (LD, LQ e coeficiente angular) e linearidade. Para tanto, foram realizadas análises sucessivas da amostra de etanol combustível isenta de  $\text{Cu}^{2+}$  adicional, obtendo-se, os valores de corrente de pico a partir dos quais foi realizado o tratamento estatístico, resumido na tabela 5.

Primeiramente, foi calculado o desvio padrão para os valores de corrente de pico, sendo que este valor foi utilizado nos cálculos tanto da precisão quanto dos limites inferiores de detecção e quantificação. Avaliou-se a precisão do método através do desvio padrão relativo, o qual apresentou o valor de 5,92% para a análise de  $\text{Cu}^{2+}$  nas amostras de etanol, indicando pouca divergência entre os valores de corrente de pico obtidos.

**Tabela 5 - Parâmetros estatísticos para determinação de cobre em etanol combustível por voltametria de onda quadrada**

Parâmetro	Valor obtido
Desvio padrão	$6,52 \times 10^{-8}$
Desvio padrão relativo (%)	5,92
Sensibilidade ( $\text{A L mol}^{-1}$ )	20,73
Limite de Detecção ( $\text{mol L}^{-1}$ )	$9,44 \times 10^{-9}$
Limite de Quantificação ( $\text{mol L}^{-1}$ )	$3,15 \times 10^{-8}$
Recuperação (%)	115

Fonte: Resultados da pesquisa

A sensibilidade amperométrica, dada pelo coeficiente angular da curva de adição de padrão, foi de  $20,73 \mu\text{A L mol}^{-1}$ , indicando uma boa sensibilidade do método proposto. Associado ao desvio padrão, este valor foi aplicado para o cálculo de LD e LQ

O valores obtidos para LD ( $9,44 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ ) e o LQ ( $3,15 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ ) mostraram-se adequados para a determinação do íon  $\text{Cu}^{2+}$  em etanol combustível levando-se em consideração que tais valores são inferiores ao limite de  $8,88 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$  (0,07 ppm) estabelecido pelas normas brasileiras (9).

Por fim, a exatidão do método foi avaliada por meio de testes de adição e recuperação de  $\text{Cu}^{2+}$  nas amostras de etanol combustível, alcançando-se nível de recuperação de 115% referente ao analito em estudo, comprovando a viabilidade da metodologia proposta.

A tabela 6 resume alguns dos métodos encontrados na literatura recente para a determinação de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em matrizes etanólicas por meio de VRA.

**Tabela 6 - Comparação dos métodos de redissolução anódica para determinação de  $\text{Cu}^{2+}$  em matrizes etanólicas reportados na literatura**

<b>Material do Eletrodo</b>	<b>Tempo de dep. (min)</b>	<b>LD (mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Ref.</b>
Grafite-poliuretana NiAlPO-5	3.0	$9.44 \times 10^{-9}$	Esta pesq.
Náfion/Nanotubos de carbono	4.5	$5.10 \times 10^{-8}$	(27)
Grafite-poliuretana /NiSBA-15	2.0	$1.83 \times 10^{-10}$	(87)
Grafeno/Quitosana	20.0	$4.30 \times 10^{-10}$	(116)
Carbono/Carvão vegetal	1.5	$4.00 \times 10^{-10}$	(117)
Ouro (Eletrodo impresso)	2.0	$2.52 \times 10^{-8}$	(118)
Carbono/Ác. ascórbico/Nanotubos de carbono	6.0	$3.76 \times 10^{-8}$	(119)
Poli(4-estirenosulfonato de sódio)	5.0	$1.73 \times 10^{-9}$	(120)

**Fonte: Elaborado pelo autor**

De maneira semelhante aos métodos relatados, o método proposto neste estudo apresenta-se atraente do ponto de vista analítico, não apenas por apresentar baixos valores de LD e LQ, mas também pela ausência de pré-tratamento, uma vez que a determinação de  $\text{Cu}^{2+}$  requer apenas diluição da amostra no eletrólito de suporte. Além disso, a determinação de  $\text{Cu}^{2+}$  por VRAOQ usando eletrodo GPU/NiAlPO-5 apresentou tempo de deposição relativamente baixo, reforçando a proposta de uma técnica simples e rápida.

---

## Capítulo 6

# CONCLUSÕES

---

## 6 CONCLUSÕES

Com base na proposta deste trabalho, pode-se concluir que a incorporação do níquel à estrutura do AlPO-5 foi conduzida com sucesso sem que houvesse alterações na rede cristalina do material, conforme comprovado pelas técnicas de DRX, reforçado pelas técnicas de MEV, EDX, RMN, espectroscopia na região do infravermelho e UV-Vis;

De uma maneira geral, pôde-se também perceber que a quantidade de níquel adicionada ao gel de síntese do AlPO-5, influi significativamente na resposta voltamétrica deste material para determinação de  $\text{Cu}^{2+}$ , sendo a composição Ni/Al = 0,5 a que forneceu melhores resultados em voltametria cíclica.

Quanto aos testes de VRAOQ, o eletrodo GPU/NiAlPO-5 apresentou uma resposta muito boa, do ponto de vista eletroanalítico, se sobressaindo em relação aos eletrodos baseados em GPU não modificado e modificado com AlPO-5 para a determinação de  $\text{Cu}^{2+}$  em meio etanólico, reforçando o efeito positivo do níquel na estrutura.

No que diz respeito à seletividade do método, observou-se, por meio do estudo de interferência realizado, que os íons  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  podem influenciar nos valores de corrente de pico do  $\text{Cu}^{2+}$  quando presentes em concentrações superiores à do analito, sendo, portanto, necessária o uso do método de adição de padrão para minimizar os efeitos de matriz.

A validação do procedimento para uso do sensor na análise de  $\text{Cu}^{2+}$  em etanol combustível forneceu os seguintes resultados obtidos por meio de avaliação estatística: sensibilidade (coeficiente angular da curva analítica):  $20,73 \mu\text{A L mol}^{-1}$ ; limite de detecção:  $9,44 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ ; limite de quantificação:  $3,15 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ ; precisão (DPR/coeficiente de variação): 5,92% e exatidão (teste de recuperação): 115%. A aplicação do procedimento otimizado em amostra de etanol combustível apresentou uma concentração média de  $1,49 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$ , valor este, de acordo com a legislação vigente.

Estes resultados confirmam, portanto, a viabilidade do procedimento proposto para a determinação de  $\text{Cu}^{2+}$  através da metodologia proposta nesse trabalho. Os bons resultados de precisão e exatidão obtidos são considerados os principais atrativos, além do baixo custo do método, em relação aos métodos oficiais. Adicionalmente, a ausência de pré-tratamento da amostra diminui o risco de contaminação e o tempo de análise.

---

## Capítulo 7

# REFERÊNCIAS

---

## REFERÊNCIAS

- 1 ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis: 2016/Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Rio de Janeiro: ANP, 2016.
- 2 NASCIMENTO, Danielle Silva do. **Determinação simultânea de Cu, Pb, Cd, Ni, Co e Zn em etanol combustível por voltametria de redissolução adsorptiva e calibração multivariada**. 2013. 84f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, 2013.
- 3 MUNOZ, R.A.; Angnes, L. Simultaneous determination of copper and lead in ethanol fuel by anodic stripping voltammetry. **Microchemical Journal**, v. 77, n. 2, p. 157–162, 2004.
- 4 CAETANO, L.G. et al. Voltammetric determination of ethyl acetate in ethanol fuel using a Fe<sup>3+</sup>/Nafion<sup>®</sup>-coated glassy carbon electrode. **Fuel**, v. 106, p. 837–842, 2013.
- 5 CARMO, S.N. et al. Direct determination of copper in gasoline by flame atomic absorption spectrometry after sorption and preconcentration on Moringa oleifera husks. **Microchemical Journal**, v. 110, p. 320–325, 2013.
- 6 SHRIVASTAVA, A. et al. Various electroanalytical methods for the determination of uranium in different matrices. **Bulletin of Faculty of Pharmacy, Cairo University**, v. 51, n. 1, p. 113–129, 2013.
- 9 BRASIL. Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. **Diário Oficial da União**, Brasília, 13 jan. 2005.
- 8 DEMIRBAS, A. Biofuels sources, biofuel policy , biofuel economy and global biofuel projections. **Energy Conversion and Management**, v. 49, p. 2106–2116, 2008.
- 9 BRASIL. Resolução ANP Nº 19, de 15 de abril de 2015. Estabelece as especificações do Etanol Anidro Combustível e do Etanol Hidratado Combustível, contidas no Regulamento Técnico, parte integrante desta Resolução, e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional. **Diário Oficial da União**, Brasília, 20 abr. 2015.
- 10 LEITE, R.C.; CORTEZ, L.A.B. O etanol combustível no Brasil. **Biocombustíveis no Brasil: Realidades e perspectivas**, p. 61–75, 2008.
- 11 BNDES; CGEE. **Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável**. Rio de Janeiro: BNDES, 2008.
- 12 RFA - Renewable Fuels Association. **World Fuel Ethanol Production**. Disponível em <<http://ethanolrfa.org/resources/industry/statistics>>. Acesso em 18 jul. 2016.
- 13 SANTOS, A.L. et al. Electrochemical Determination of Inorganic Contaminants in Automotive Fuels. **Electroanalysis**, v. 24, n. B, p. 1681–1691, 2012.
- 14 SAINT'PIERRE, T.D. et al. The development of a method for the determination of trace

elements in fuel alcohol by ETV-ICP-MS using isotope dilution calibration. **Talanta**, v. 68, n. 3, p. 957, 2006.

15 SANTOS, A.L. et al. Electrochemical Methods in Analysis of Biofuels. In: O Ivanov (Ed.); **Applications and Experiences of Quality Control**. InTech, 2011, p. 451–494.

16 LEITE, C.C. et al. Direct Determination of Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Na, Ni, Pb, and Zn in Ethanol Fuel by High-Resolution Continuum Source Flame Atomic Absorption Spectrometry. **Energy & Fuels**, v. 29, n. 11, p. 7358–7363, 2015.

17 ROCHA, M.S. et al. Determination of Cu and Fe in fuel ethanol by ICP OES using direct sample introduction by an ultrasonic nebulizer and membrane desolvator. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 26, n. 2, p. 456, 2011.

18 CORTEZ, J.; Pasquini, C. Ring-oven based preconcentration technique for microanalysis: Simultaneous determination of Na, Fe, and Cu in fuel ethanol by laser induced breakdown spectroscopy. **Analytical Chemistry**, v. 85, n. 3, p. 1547–1554, 2013.

19 GHISI, M. et al. Simple method for the determination of Cu and Fe by electrothermal atomic absorption spectrometry in biodiesel treated with tetramethylammonium hydroxide. **Microchemical Journal**, v. 98, n. 1, p. 62–65, 2011.

20 SANTOS, L.N. et al. Simultaneous determination of Cu and Pb in fuel ethanol by graphite furnace AAS using tungsten permanent modifier with co-injection of Ir. **Fuel**, v. 99, p. 9–12, 2012.

21 TEIXEIRA, L.S.G. et al. Determination of copper, iron, nickel and zinc in ethanol fuel by energy dispersive X-ray fluorescence after pre-concentration on chromatography paper. **Analytica Chimica Acta**, v. 722, p. 29–33, 2012.

22 VIEIRA, E.G. et al. Preconcentration and determination of metal ions from fuel ethanol with a new 2,2'-dipyridylamine bonded silica. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 391, n. 1, p. 116–124, 2013.

23 CARMO, D.R. et al. Determination of copper in different ethanolic matrices using a chloropropyl silica gel modified with a nanostructured cubic octa(3-aminopropyl)octasilsesquioxane. **Journal of Chemistry**, v. 2013, 2013.

24 TEIXEIRA, L.S.G. et al. Determinação espectrofotométrica simultânea de cobre e ferro em álcool etílico combustível com reagentes derivados da ferroína. **Quim. Nova**, v. 29, n. 4, p. 741–745, 2006.

25 CESARINO, I. et al. A novel graphite-polyurethane composite electrode modified with thiol-organofunctionalized silica for the determination of copper ions in ethanol fuel. **Fuel**, v. 89, n. 8, p. 1883–1888, 2010.

26 ALMEIDA, E.S. et al. On-site fuel electroanalysis: Determination of lead, copper and mercury in fuel bioethanol by anodic stripping voltammetry using screen-printed gold electrodes. **Analytica Chimica Acta**, v. 837, p. 38–43, 2014.

- 27 SILVA, J.J. et al. Simultaneous determination of iron and copper in ethanol fuel using nafion/carbon nanotubes electrode. **Electroanalysis**, v. 26, n. 8, p. 1794–1800, 2014.
- 28 TAKEUCHI, R.M. et al. Copper determination in ethanol fuel samples by anodic stripping voltammetry at a gold microelectrode. **Microchimica Acta**, v. 164, n. 1–2, p. 101–106, 2009.
- 29 ASHRAFI, A.M.; VYTRÁS, K. New procedures for voltammetric determination of copper (II) using antimony film-coated carbon paste electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 73, p. 112–117, 2012.
- 30 NASCIMENTO, D.S. et al. Simultaneous determination of Cu, Pb, Cd, Ni, Co and Zn in bioethanol fuel by adsorptive stripping voltammetry and multivariate linear regression. **Fuel**, v. 137, p. 172–178, 2014.
- 31 MOYO, M. et al. Maize tassel-modified carbon paste electrode for voltammetric determination of Cu(II). **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 186, n. 8, p. 4807–4817, 2014.
- 32 JANEGITZ, B.C. et al. Anodic stripping voltammetric determination of copper(II) using a functionalized carbon nanotubes paste electrode modified with crosslinked chitosan. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 142, n. 1, p. 260–266, 2009.
- 33 ASHKENANI, H.; TAHER, M.A. Selective voltammetric determination of Cu(II) based on multiwalled carbon nanotube and nano-porous Cu-ion imprinted polymer. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 683, p. 80–87, 2012.
- 34 TRINDADE, J.M. et al. Anodic stripping voltammetry coupled with design of experiments for simultaneous determination of Zn<sup>+2</sup>, Cu<sup>+2</sup>, Pb<sup>+2</sup>, and Cd<sup>+2</sup> in gasoline. **Fuel**, v. 91, n. 1, p. 26–32, 2012.
- 35 MARTINIANO, L.C. et al. Simple, direct and simultaneous stripping voltammetric determination of lead and copper in gasoline using an in situ mercury film electrode. **Current Analytical Chemistry**, v. 10, n. 4, p. 498–504, 2014.
- 36 OZKAN, S.A. et al. Electroanalytical Techniques Most Frequently Used in Drug Analysis. In: **Electroanalysis in Biomedical and Pharmaceutical Sciences: Voltammetry, Amperometry, Biosensors, Applications**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015, p. 45–81.
- 37 SKOOG, D.A. et al. **Principles of Instrumental Analysis**. Thomson Brooks/Cole, 2006.
- 38 SOUZA, D. et al. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: Aspectos Teóricos. **Quim. Nova**, v. 26, n. 1, p. 81–89, 2003.
- 39 PACHECO, W.F. et al. Voltametrias: Uma breve revisão sobre os conceitos. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 516–537, 2013.
- 40 WANG, J. **Analytical Electrochemistry**. Wiley-VCH, 2006.

- 41 ALEIXO, Luiz Manoel. **Voltametria: Conceitos e Técnicas**. Chemkeys. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2003.
- 42 TROJANOWICZ, M. Analytical applications of carbon nanotubes: a review. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 25, n. 5, p. 480–489, 2006.
- 43 OLIVEIRA, L.H. et al. Determinação Voltamétrica do Antioxidante Galato de Propila em Biodiesel Empregando Eletrodos de Pasta de Carbono Modificados com Líquido Iônico. **Orbital - The Electronic Journal of Chemistry**, v. 6, n. 4, p. 255–266, 2015.
- 44 VIEIRA, L.H. et al. Cristalização convencional de zeólitas e induzida por sementes. **Química Nova**, v. 37, n. 9, p. 1515–1524, 2014.
- 45 MACEDO, Julio Lemos de. **Preparação e caracterização de materiais com base zeolítica para aplicação em catálise**. 2007. 119f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade de Brasília, 2007.
- 46 MIGNONI, Marcelo Luis. **Zeólitas obtidas com líquidos iônicos como direcionadores de estrutura : síntese e reatividade Zeólitas obtidas com líquidos iônicos como direcionadores de estrutura: síntese e reatividade**. 2012. 147f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.
- 47 MASCARENHAS, A.J.S. et al. Peneiras moleculares: Selecionando as Moléculas por seu Tamanho. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, Edição especial, p. 25–34, 2001.
- 48 CUNDY, C.S.; COX, P.A. The hydrothermal synthesis of zeolites: History and development from the earliest days to the present time. **Chemical Reviews**, v. 103, n. 3, p. 663–701, 2003.
- 49 ZICOVICH-WILSON, C.M. et al. In Situ Transformation of TON Silica Zeolite into the Less Dense ITW: Structure-Direction Overcoming Framework Instability in the Synthesis of SiO<sub>2</sub> Zeolites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 10, p. 3461–3471, 2010.
- 50 NÚÑEZ, Alejandro Eusebio Rojas. **Dirección de estructuras en la síntesis de zeolitas usando cationes orgánicos imidazolios**. 2012. 288f. Tese (Doutorado) - Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, Facultad de Ciencias, Departamento de Química Física Aplicada, 2012.
- 51 SHEN, Y. et al. An anionic zeolite-like metal–organic framework (AZMOF) with a Moravia network for organic dye absorption through cation-exchange. **Dalton Trans.**, v. 45, n. 27, p. 10909–10915, 2016.
- 52 YAN, Z. et al. The surface modification of zeolite 4A and its effect on the water-absorption capability of starch-g-poly (acrylic acid) composite. **Clays and Clay Minerals**, v. 62, n. 3, p. 211–223, 2014.
- 53 KHAN, N.A. et al. Adsorption and removal of phthalic acid and diethyl phthalate from water with zeolitic imidazolate and metal-organic frameworks. **Journal of Hazardous**

**Materials**, v. 282, p. 194–200, 2015.

54 ALSHAMERI, A. et al. The investigation into the ammonium removal performance of Yemeni natural zeolite: Modification, ion exchange mechanism, and thermodynamics. **Powder Technology**, v. 258, p. 20–31, 2014.

55 ZHANG, Z. et al. Preparation, Structural Characterization, and Ion-Exchange Properties of Two New Zeolite-like 3D Frameworks Constructed by  $\epsilon$ -Keggin-Type Polyoxometalates with Binding Metal Ions, H 11.4 [ZnMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>Zn<sub>2</sub>] 1.5– and H 7.5 [Mn<sub>0.2</sub>Mo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>Mn<sub>2</sub>] 2.1–. **Inorganic Chemistry**, v. 53, n. 14, p. 7309–7318, 2014.

56 VAN DONK, S. et al. Generation, Characterization, and Impact of Mesopores in Zeolite Catalysts. **Catalysis Reviews**, v. 45, n. 2, p. 297–319, 2003.

57 BASTANI, D. et al. Polymeric mixed matrix membranes containing zeolites as a filler for gas separation applications: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, n. 2, p. 375–393, 2013.

58 MURESAN, L.M. Zeolite-modified electrodes with analytical applications. **Pure Appl. Chem.**, v. 83, n. 2, p. 325–343, 2011.

59 OLIVEIRA, Ricardo Miguel de. **Craqueamento Termocatalítico De Óleo De Girassol Na Presença Da Peneira Molecular Sapo-5**. 2010. 79f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2010.

60 BAERLOCHER, C. et al. **Atlas of Zeolite Framework Types**. Oxford: Elsevier, 2007.

61 WANG, F. et al. Synthesis of Fe substituted aluminophosphate FeAPO-5 zeolite with mesoporosity in compressed CO<sub>2</sub> for the improved catalytic activity. **Materials Letters**, v. 111, n. 2, p. 201–203, 2013.

62 DEVIKA, S. et al. Selective oxidation of ethylbenzene over CeAlPO-5. **Applied Catalysis A: General**, v. 407, n. 1–2, p. 76–84, 2011.

63 LIU, J.; ZHANG, X. Applied Surface Science Investigation on NO<sub>x</sub> adsorption in [M]-MAPO-5 (M=Si, Ti ; M=Ag, Cu ) by density functional theory calculation. **Applied Surface Science**, v. 265, p. 274–280, 2013.

64 PAUL, A.K. et al. Effect of metal ion doping on the photocatalytic activity of aluminophosphates. **Journal of Chemical Sciences**, v. 122, n. 5, p. 771–785, 2010.

65 SANKAR, G. et al. FD 177: Time resolved in situ X-ray diffraction study of crystallisation processes of large pore nanoporous aluminophosphate materials. **Faraday Discuss.**, v. 177, p. 1–11, 2014.

66 KONG, D. et al. Hierarchically porous AlPO-5-based microspheres as heterogeneous catalysts for the synthesis of 5-substituted 1H-tetrazoles via [3+2] cycloaddition. **New J. Chem.**, v. 38, n. 7, p. 3078–3083, 2014.

67 GALLO, E. et al. Architecture of the Ti (IV) Sites in TiAlPO-5 Determined Using Ti K-

Edge X-ray Absorption and X-ray Emission Spectroscopies. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, p. 11745–11751, 2014.

68 KE, Q. et al. Ullmann Coupling Reaction of Nitro-Substituted Aryl Halides with Phenols under Mild Conditions: Micro-/Mesoporous Hierarchical LaAlPO-5 Zeolite Catalyst. **ChemCatChem**, v. 8, n. 8, p. 1557–1563, 2016.

69 SENTHILKUMAR, S.; SARASWATHI, R. Electrochemical sensing of cadmium and lead ions at zeolite-modified electrodes: Optimization and field measurements. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 141, n. 1, p. 65–75, 2009.

70 VALDÉS, M.G. et al. Zeolites and zeolite-based materials in analytical chemistry. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 25, n. 1, p. 24–30, 2006.

71 ARVAND-BARMCHI, M. et al. A PTEV-based zeolite membrane potentiometric sensor for cesium ion. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 96, n. 3, p. 560–564, 2003.

72 CHEN, B. et al. Determination of copper by zeolite molecular sieve modified electrode. **Electrochimica Acta**, v. 42, n. 4, p. 595–604, 1997.

73 AMIRI, M. et al. Nickel (II) incorporated AlPO-5 modified carbon paste electrode for determination of thioridazine in human serum. **Materials Science and Engineering C**, v. 37, n. 1, p. 342–347, 2014.

74 OLIVEIRA, M.F. et al. Simultaneous determination of zinc, copper, lead, and cadmium in fuel ethanol by anodic stripping voltammetry using a glassy carbon-mercury-film electrode. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 380, n. 1, p. 135–140, 2004.

75 RIBANI, M. et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Quim. Nova**, v. 27, n. 5, p. 771–780, 2004.

76 INMETRO, **Orientação Sobre Validação de Métodos de Ensaios Químicos - DOQ-CGCRE-008**: Revisão 03 – FEV/2010. Coordenação Geral de Acreditação - Instituto Nacional de Metrologia e Normalização e Qualidade Industrial. 2010.

77 VOGEL, Arthur Israel. et al. **Análise Química Quantitativa**. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

78 ALBANO, F.M.; RAYA-RODRIGUES, M.T. **Validação e garantia da qualidade de ensaios laboratoriais**. Porto Alegre: Rede Metrológica - RS, 2009.

79 PEREZ, Mary Ângela Fávaro. Validação De Métodos Analíticos: Como Fazer? Por que ela é importante? **Boletim de Tecnologia e desenvolvimento de embalagens**, v. 22, n. 3, p. 1–9, 2010.

80 JHUNG, S. H. et al. Crystal morphology control of AFI type molecular sieves with microwave irradiation. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, p. 280–285, 2004.

81 NEWBURY, D.E.; RITCHIE, N.W.M. Is scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray spectrometry (SEM/EDS) quantitative? **Scanning**, v. 35, n. 3, p. 141–168,

2013.

82 GARBOWSKI, E.D.; MIRODATOS, C. Investigation of structural charge transfer in zeolites by UV spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 86, n. 1, p. 97–102, 1982.

83 MOUSTAFA, F.A. et al. Effect of gamma radiation on ultraviolet, visible and infrared studies of NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped alkali borate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 376, p. 18–25, 2013.

84 ZANJANCHI, M.A.; ABDOLLAHI, L. Preparation and spectral analysis of nickel-containing aluminophosphate molecular sieves of type-5. **Journal of Inclusion Phenomena**, v. 39, n. 1–2, p. 151–157, 2001.

85 SURESH, S. et al. Role of nickel ion coordination on spectroscopic properties of multi-component CaF<sub>2</sub>–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass-ceramics. **Optical Materials**, v. 60, p. 67–73, 2016.

86 PROVAZI, K. et al. The effect of Cd, Co, and Zn as additives on nickel hydroxide opto-electrochemical behavior. **Journal of Power Sources**, v. 102, p. 224–232, 2001.

87 NETO, S.Y. et al. Electrode Based on Nickel-containing SBA-15 for the Determination of Copper in Ethanol Biofuel. **Electroanalysis**, v. 28, n. 5, p. 1035–1043, 2016.

88 PONCE, J. et al. Electrochemical study of nickel-aluminium-manganese spinel Ni<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Electrocatalytical properties for the oxygen evolution reaction and oxygen reduction reaction in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 22, p. 3373–3380, 2001.

89 HADDOU, B. et al. Nanoparticle-electrode impacts: the oxidation of copper nanoparticles has slow kinetics. **Physical chemistry chemical physics : PCCP**, v. 14, n. 39, p. 13612–7, 2012.

90 CESARINO, I. et al. A novel graphite-polyurethane composite electrode modified with thiol-organofunctionalized silica for the determination of copper ions in ethanol fuel. **Fuel**, v. 89, n. 8, p. 1883–1888, 2010.

91 MARINO, G. et al. Evaluation of a carbon paste electrode modified with organofunctionalised SBA-15 silica in the determination of copper. **Eclética Química**, v. 32, n. 2, p. 29–34, 2007.

92 LI, W. et al. Graphite-graphite oxide composite electrode for vanadium redox flow battery. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 14, p. 5290–5294, 2011.

93 ZHANG, W. et al. Electrochemical activation of graphite felt electrode for VO<sup>2+</sup>/VO<sup>2+</sup> redox couple application. **Electrochimica Acta**, v. 89, p. 429–435, 2013.

94 MAXIMIANO, E.M. et al. Incorporation of thermally activated zeolite into carbon paste electrodes for voltammetric detection of carbendazim traces in milk samples. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 46, n. 6, p. 713–723, 2016.

- 95 CESARINO, I. et al. Characterization of graphite–polyurethane composite electrodes modified with organofunctionalized SBA-15 nanostructured silica in the presence of heavy metal ions . Application to anodic stripping voltammetry. **Microchim. Acta**, v. 171, p. 1–9, 2010.
- 96 ALMEIDA, E.S. et al. Direct Determination of Copper in Biodiesel Using Stripping Analysis. **Electroanalysis**, v. 22, n. 16, p. 1846–1850, 2010.
- 97 MUNOZ, R.A.A . et al. Fast ultrasound-assisted treatment of urine samples for chronopotentiometric stripping determination of mercury at gold film electrodes. **Analytica Chimica Acta**, v. 571, n. 1, p. 93–98, 2006.
- 98 MUNOZ, R.A.A. et al. Combination of ultrasonic extraction and stripping analysis: An effective and reliable way for the determination of Cu and Pb in lubricating oils. **Talanta**, v. 68, n. 3, p. 850–856, 2006.
- 99 FREITAS, H.C. et al. Ultrasound-assisted digestion of biodiesel samples for determination of metals by stripping voltammetry. **Anal. Methods**, v. 0, p. 1–7, 2015.
- 100 TORMIN, T.F. et al. Batch-injection stripping voltammetry of metals in fuel bioethanol. **Fuel**, v. 117, p. 952–956, 2014.
- 101 POKPAS, K. et al. Nafion-graphene nanocomposite in situ plated bismuth-film electrodes on pencil graphite substrates for the determination of trace heavy metals by anodic stripping voltammetry. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 9, n. 9, p. 5092–5115, 2014.
- 102 MELO, Suzieth Monteiro. **Sensor eletroquímico modificado com octafenilciclotetrasiloxano para análise de sódio em biodiesel**. 2015. 78f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2015.
- 103 ZANJANCHI, M.A.; RASHIDI, M.K. Structural charge transfer in the aluminophosphate molecular sieves by diffuse reflectance spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 55, p. 947–954, 1999.
- 104 VALTCHEV, V. et al. Tailored crystalline microporous materials by post-synthesis modification. **Chemical Society Reviews**, p. 263–290, 2013.
- 105 MINTOVA, S. et al. Advances in nanosized zeolites. **Nanoscale**, v. 5, n. 15, p. 6693–703, 2013.
- 106 CORMA, A. et al. Engineering Metal Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 8, p. 4606–4655, 2010.
- 107 LI, Y. et al. Synthesis and hydrodesulfurization properties of NiW catalyst supported on high-aluminum-content, highly ordered, and hydrothermally stable Al-SBA-15. **Journal of Catalysis**, v. 286, p. 124–136, 2012.
- 108 YAN, H. et al. Activity assessment of direct synthesized Fe-SBA-15 for catalytic ozonation of oxalic acid. **Separation and Purification Technology**, v. 159, p. 1–6, 2016.

- 109 YU, F. et al. Bio-fuel production from the catalytic pyrolysis of soybean oil over Me-Al-MCM-41 (Me = La, Ni or Fe) mesoporous materials. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 104, p. 325–329, 2013.
- 110 WANG, N. et al. Synthesis, characterization and catalytic performances of Ce-SBA-15 supported nickel catalysts for methane dry reforming to hydrogen and syngas. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 1, p. 19–30, 2012.
- 111 GONZÁLEZ VARGAS, O.A. et al. Hydrogen production over Rh/Ce-MCM-41 catalysts via ethanol steam reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 32, p. 13914–13925, 2013.
- 112 LIU, W.W. et al. Study on the effect of metal types in (Me)-Al-MCM-41 on the mesoporous structure and catalytic behavior during the vapor-catalyzed co-pyrolysis of pubescens and LDPE. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 129, p. 202–213, 2013.
- 113 SUN, B. et al. Prehydrolysis approach to direct synthesis of Fe, Al, Cr-incorporated SBA-15 with good hydrothermal stability and enhanced acidity. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 186, n. 3, p. 14–20, 2014.
- 114 CHARAN, P.H.K.; RAO, G. Textural and morphological studies of transition metal doped SBA-15 by co-condensation method. **Journal of Chemical Sciences**, v. 127, n. 5, p. 909–919, 2015.
- 115 BOUDJEMAA, A. et al. Photoelectrochemical properties of an active site working on Fe-SBA-15 catalyst: Application to the water reduction under visible light irradiation. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 33, n. 1, p. 141–146, 2014.
- 116 SI, Y. et al. A Chitosan-Graphene Electrochemical Sensor for the Determination of Copper (II). **Instrumentation Science & Technology**, v. 43, n. 3, p. 357–368, 2015.
- 117 OLIVEIRA, P.R. et al. Electrochemical determination of copper ions in spirit drinks using carbon paste electrode modified with biochar. **Food Chemistry**, v. 171, p. 426–431, 2015.
- 118 WAN, H. et al. Chemical Screen-printed gold electrode with gold nanoparticles modification for simultaneous electrochemical determination of lead and copper. **Sensors & Actuators: B. Chemical**, v. 209, p. 336–342, 2015.
- 119 TAVARES, E.F.L. et al. An Alternative method for the simultaneous determination of copper and lead for quality control of sugar cane spirit using a nanotube-based sensor. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 9, p. 1614–1622, 2012.
- 120 CANTALAPIEDRA, A. et al. Electrochemical sensor based on polystyrene sulfonate – carbon nanopowders composite for Cu (II) determination. **Talanta**, v. 139, p. 111–116, 2015.