

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

SENSOR ELETROQUÍMICO À BASE DE Ni/SBA-15 PARA DETERMINAÇÃO DE  
COBRE EM ETANOL COMBUSTÍVEL

SAKAE YOTSUMOTO NETO

Mestrando

São Luís

2013

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

SENSOR ELETROQUÍMICO A BASE DE Ni/SBA-15 PARA DETERMINAÇÃO DE  
COBRE EM ETANOL COMBUSTÍVEL

SAKAE YOTSUMOTO NETO

Mestrando

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão, como um dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração Química Analítica.

Aldaléa Lopes Brandes Marques

Orientadora

São Luís

2013

Yotsumoto Neto, Sakae.

Sensor eletroquímico a base de Ni/SBA-15 para determinação de cobre em etanol combustível/Sakae Yotsumoto Neto. – São Luís, 2013.

89 f.

Impresso por computador (fotocópia).

Orientadora: Aldaléa Lopes Brandes Marques.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-Graduação em Química, 2013.

1. Etanol combustível. 2. Voltametria. 3. Cobre. 4. Ni/SBA-15. I. Título.

CDU 547.262

SAKAE YOTSUMOTO NETO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão, como um dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração Química Analítica.

Aprovada em:

BANCA EXAMINADORA

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Aldaléa Lopes Brandes Marques (Orientadora - UFMA)

---

Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra (UFMA)

---

Prof. Dr. Éder Tadeu Gomes Cavalheiro (IQSC-USP)

*Aos meus pais Toshio Yotsumoto e Tereza de Jesus P. N. Yotsumoto, pela dedicação e amor aos filhos e pela preocupação exaustante com a nossa educação.*

## AGRADECIMENTOS

Quero agradecer imensamente a Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup> Aldaléa Lopes Brandes Marques por ter me aceitado na família LPQA, pela amizade, e acima de tudo orientação e conselhos recebidos durante todos esses anos. Obrigado Professora, por sua dedicação aos seus alunos e por essa sua energia que sempre nos anima e nos dá força em nossos trabalhos.

Aos meus irmãos Kakuey Nunes Yotsumoto, Lhoichi Nunes Yotsumoto e Michika Nunes Yotsumoto, pelos constantes incentivos e ajuda na minha vida, e por serem a chave mestra abrindo todas as portas em meu caminho.

A minha família Yotsumoto.

A minha namorada Nataliane Lima, por ser companheira, amiga, me dar um amor sincero e ter ficado ao meu lado a todo instante desse trabalho.

Ao Professor Dr. Antônio Souza de Araújo da UFRN, pela estadia em seu laboratório na qual desempenhei parte de meu trabalho.

Ao Professor Dr. Eder Tadeu Cavalheiro do IQSC por ter me aceitado em seu laboratório e ter me proporcionado um dos melhores momentos da minha vida acadêmica conhecendo seu laboratório.

A Patricia Galvão por ter me acompanhado em minha estadia na UFRN.

A Priscila Cervini por ter paciência e me acompanhado no laboratório do IQSC.

Ao Pedro pela por ter me recebido em sua residência em São Carlos-SP.

Aos amigos e companheiros do LPQA que colaboraram direta e indiretamente para a conclusão deste trabalho: Joseane, Verônica, Jethânia, Helmara, Ediane, Augusto (Bacabal), Fernando, Madson, Daniel, Renata, Paulina, Myrna, Ana Beatriz (Bia), Eva Michelly, André, Fabiana, Lucy Rose, Érica, Janyeid, Lorena, Rondinelli, Nills, Elmo, Rodrigo, Pedro, Carlos, Aldilene, Alice, Cecília, Maria, Wendel, Reginaldo e Jacyara. E a todos do LAPQAP que colaboraram com meu trabalho.

Aos professores do curso de mestrado da UFMA.

A todos os amigos do curso de mestrado da UFMA.

A todos meus amigos e parceiros, em especial: Marcio, Neto, Nonato, Noboru, Junho e André. Obrigado pelo companheirismo e incentivo.

Ao Programa de Recursos Humanos da ANP (PRH), coordenado pelo Professor Dr. Edmar Pereira Marques pela concessão da bolsa.

E para todas as pessoas que passaram e estão presentes na minha vida e me influenciaram de alguma forma, mas não foram citadas, tenham certeza de que vocês são importantes para mim e também às pessoas que irão ler este trabalho, o qual eu espero que sirva de alguma forma como fonte de conhecimento.

*“Por mais que na batalha se  
vença a um ou mais inimigos, a  
vitória sobre si mesmo é a maior de  
todas as vitórias”.*

*(Sakyamuni)*

## RESUMO

Este trabalho apresenta o desenvolvimento de um sensor eletroquímico, a partir da modificação do eletrodo compósito de grafite poliuretana com Ni/SBA-15, em 5% deste modificador, aplicado na determinação de  $\text{Cu}^{2+}$  em etanol combustível. Neste estudo, fez-se uma comparação entre os eletrodos de compósito grafite poliuretana, com e sem o modificador SBA-15. O estudo foi realizado com Voltametria de Redissolução Anódica no modo onda quadrada (ASV/SW) e o método de adição padrão. A partir da curva analítica, observou-se que, quando se incorpora o Ni ao nanomaterial de sílica, a sensibilidade é aproximadamente duas vezes maior do que quando não se tem este metal presente no nanocompósito. O sensor eletroquímico com Ni/SBA-15 foi, então, avaliado eletroanaliticamente, para determinação de  $\text{Cu}^{2+}$  em amostras de etanol combustível, utilizando como eletrólito suporte o sulfato de amônio  $(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , em pH 3. Após um estudo voltamétrico preliminar, para otimização das condições experimentais e do equipamento, obteve-se os seguintes dados, considerados adequados para as análises: potencial de deposição ( $E_{\text{dep}}$ ) =  $-0,5 \text{ V}$ ; tempo de pré-concentração ( $t_{\text{pré}}$ ) =  $160 \text{ s}$ ; frequência (Freq.) =  $60 \text{ Hz}$ ; amplitude (amp) =  $25 \text{ mV}$  e potencial de escada ( $\Delta E_{\text{escada}}$ ) =  $5 \text{ mV}$ . Para validação estatística do procedimento, a exatidão do método foi determinada, através de testes de recuperação, cujos resultados foram concordantes, apresentando um valor de recuperação na concentração de  $\text{Cu}^{2+}$ , de 91%. Os resultados obtidos na amostra analisada apresentaram um valor médio de  $6,07 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  para a concentração de  $\text{Cu}^{2+}$ , mostrando que o eletrodo compósito grafite poliuretana modificado com Ni/SBA-15 é um sensor adequado para determinar  $\text{Cu}^{2+}$  neste tipo de amostra.

Palavras-chave: etanol combustível, voltametria, cobre, Ni/SBA-15.

## ABSTRACT

This work presents the development of an electrochemical sensor, based on the modification of a graphite polyurethane composite electrode with 5% of Ni/SBA-15, applied to the determination of  $\text{Cu}^{2+}$  in ethanol fuel. In this study a comparison between the electrodes of graphite polyurethane was made, with and without the modifier SBA-15 composite. The study was carried out with the anodic stripping voltammetry technique in the square wave mode (ASV/SW) and the standard addition method. From the calibration curve, it was found that when Ni is incorporated in to silica nanomaterial, the slope is about two times higher than when metal that has not been incorporated into the nanocomposite. The electrochemical sensor containing Ni/SBA-15 was then evaluated electroanalytically for determination of  $\text{Cu}^{2+}$  in ethanol fuel samples, using the ASV/SW, and as a supporting electrolyte, the ammonium sulphate ( $(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)$ )  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  and  $\text{pH} = 3$ . After voltammetric study for optimization of experimental conditions and equipment, we obtained the following data, considered ideal: deposition potential ( $E_{\text{dep}} = -0,5 \text{ V}$ ; preconcentration time ( $t_{\text{pré}} = 160 \text{ s}$ ; frequency (Freq.) =  $60 \text{ Hz}$ , amplitude (amp) =  $25 \text{ mV}$  and step potential ( $\Delta_{\text{step}} = 5 \text{ mV}$ . For statistical validation procedure, the accuracy of the method was determined through recovery tests, whose results were concordant, showing a recovery value in the concentration of  $\text{Cu}^{2+}$ , 91%. The results obtained in the analyzed sample had an average value of  $6,07 \times 10^{-8}$  to  $\text{Cu}^{2+}$  concentration, showing that the graphite polyurethane composite electrode modified with Ni/SBA-15 is a great sensor for  $\text{Cu}^{2+}$ .

Keywords: fuel ethanol, voltammetry, copper, Ni/SBA-15

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Influência da concentração da espécie eletroativa nas correntes capacitiva ( $I_C$ ) e faradaica ( $I_F$ em duas situações A e B). .....	5
<b>Figura 2</b> - Esquema da classificação para eletrodos compósitos aplicados na eletroanalítica.....	6
<b>Figura 3:</b> Esquema da síntese de um poliuretano .....	7
<b>Figura 4</b> - Estrutura do copolímero tribloco 123 .....	8
<b>Figura 5</b> - Esquema da prensa utilizada para fazer o eletrodo: Prensa <b>A</b> , Copo para colocar amostra a ser prensada <b>B</b> , Copo visto de cima, mostrando o orifício de 3mm por onde sai a amostra <b>C</b> e um tapes que serve para fechar o orifício quando se pretende compactar a amostra, antes de prensar <b>D</b> .....	24
<b>Figura 6</b> - Mostra a colagem do eletrodo com a cola epóxi de prata: Eletrodo colado <b>A</b> e o suporte utilizado para o eletrodo permanecer durante a colagem da haste de cobre com o tarugo <b>B</b> .....	25
<b>Figura 7</b> - Inserção do eletrodo no capilar de vidro: eletrodo com a fita <b>A</b> , eletrodo inserido no capilar de vidro <b>B</b> e com o parafilme <b>C</b> .....	25
<b>Figura 8</b> - Preenchimento do eletrodo com a resina epóxi: eletrodo sendo preenchido <b>A</b> e ficando em repouso em uma estante de tubo de ensaio <b>B</b> .....	26
<b>Figura 9</b> - Eletrodo lixado e pronto para uso: eletrodo com a resina epóxi endurecida <b>A</b> e o eletrodo depois de ter sido lixado <b>B</b> .....	26
<b>Figura 10</b> - Fluxograma da metodologia experimental do modificador Ni/SBA-15.....	28
<b>Figura 11</b> - Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura do potencial para o sistema ferricianeto/ferrocianeto em uma solução de $K_3[Fe(CN)_6]$ $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em $KCl$ $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ , saturada com $N_2$ . Velocidades: (a) 0,01 ; (b) 0,03; (c) 0,05; (d) 0,07; (e) 0,09 $V s^{-1}$ .....	30
<b>Figura 12</b> - Gráfico da variação da corrente de pico com a raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial. Dados extraídos da Figura 11.....	30
<b>Figura 13</b> - Espectros Raman do a) SBA-15 e b) NiSBA-15 .....	37

<b>Figura 14</b> - MEV das amostras de SBA-15 nas magnificações de A) 5000, B) 10000 e E) 1000; e de Ni/SBA-15 com magnificações de C) 5000, D) 10000 e F) 1000. ....	38
<b>Figura 15</b> - Microscopia Eletrônica de Varredura do Ni/SBA-15, utilizada para análises de EDX em dois pontos específicos 1 em azul e 2 em laranja. Magnificação 10000, tensão de aceleração de 20,0 kV.....	39
<b>Figura 16</b> - Gráfico de EDX referente ao ponto 1 em azul .....	40
<b>Figura 17</b> - Gráfico de EDX referente ao ponto e 2 em laranja. ....	40
<b>Figura 18</b> - Difratogramas de raios X dos modificadores a) SBA-15 e b) Ni/SBA-15.....	41
<b>Figura 19</b> - Voltamogramas cíclicos com eletrodo de pasta (a) sem modificador, (b) com 5% do modificador SBA-15 e (c) com 5% do modificador Ni/SBA-15. Velocidade de varredura de $10 \text{ mVs}^{-1}$ e eletrólito de suporte HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .....	42
<b>Figura 20</b> - Voltamograma cíclico com eletrodos de grafite poliuretana (a) sem modificador, (b) com 5% do modificador SBA-15 e (c) com 5% do modificador Ni/SBA-15. Velocidade de varredura de $10 \text{ mVs}^{-1}$ e eletrólito de suporte HCl $0,1 \text{ molL}^{-1}$ . ....	42
<b>Figura 21</b> - A) Voltamograma de Redissolução Anódica no modo onda quadrada para a determinação de $\text{Cu}^{2+}$ utilizando o eletrodo compósito GPU, eletrólito de suporte $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ $E_i = -0,5 \text{ V}$ , $E_f = 0,5 \text{ V}$ , $E_{\text{dep}} = 0,5 \text{ V}$ , $t_{\text{dep}} = 150 \text{ s}$ e $f = 60 \text{ Hz}$ . B) Curva de adição padrão extraída da Figura A.....	43
<b>Figura 22</b> - A) Voltamograma de redissolução anódica no modo onda quadrada para a determinação de $\text{Cu}^{2+}$ utilizando o eletrodo compósito GPUSBA, eletrólito de suporte $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ $E_i = -0,5 \text{ V}$ , $E_f = 0,5 \text{ V}$ , $E_{\text{dep}} = 0,5 \text{ V}$ , $t_{\text{dep}} = 150 \text{ s}$ e $f = 60 \text{ Hz}$ . B) Curva de adição padrão extraída de adição padrão extraída da Figura A. ....	44
<b>Figura 23</b> - A) Voltamograma de Redissolução Anódica no modo onda quadrada para a determinação de $\text{Cu}^{2+}$ utilizando o eletrodo compósito GPUNiSBA, eletrólito de suporte $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ $E_i = -0,5 \text{ V}$ , $E_f = 0,5 \text{ V}$ , $E_{\text{dep}} = 0,5 \text{ V}$ , $t_{\text{dep}} = 150 \text{ s}$ e $f = 60 \text{ Hz}$ . B) Curva de adição padrão extraída da Figura A. ....	44

- Figura 24** - Voltamogramas de comparação do eletrodo GPUNiSBA (-), GPU (-) e GPUSBA (-) na concentração de  $2,5 \times 10^{-7}$  de  $\text{Cu}^{2+}$ . ..... 45
- Figura 25** - Resposta voltamétrica na determinação  $\text{Cu}^{2+}$ , utilizando SWV em meio alcóolico. Condições experimentais: Eletrólito suporte:  $\text{KNO}_3$ ; pH = 3,0. [Metais]: (a) branco; (b)  $3,00 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ; (c)  $6,00 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  (d)  $9,00 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  e (e)  $12,00 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$ .  $E_{\text{dep}} = -0,90 \text{ V}$ ;  $t_{\text{dep}} = 150 \text{ s}$ ;  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $f = 60 \text{ Hz}$ . ..... 47
- Figura 26** - Curva analítica construída a partir dos voltamogramas da Figura 25. .... 47
- Figura 27** -. Curva de calibração para  $\text{Cu}^{2+}$  mostrando referente a saturação de eletrodo. Dados obtidos a partir da resposta voltamétrica (SWV) em 8 mL de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  e 2 mL de Etanol PA, com as concentrações de  $\text{Cu}^{2+}$ :  $2,00 \times 10^{-7}$ ,  $4,00 \times 10^{-7}$ ,  $6,00 \times 10^{-7}$ ,  $8,00 \times 10^{-7}$ ,  $1,00 \times 10^{-6}$  e  $1,60 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_{\text{dep}} = -0,9$ ;  $E_i = -1 \text{ V}$ ;  $\Delta E_{\text{escada}} = 4,2 \text{ mV}$ ; Freq.= 60 Hz;  $t_{\text{dep}} = 150\text{s}$ . ..... 48
- Figura 28** - Curva referente ao estudo do potencial inicial do íon  $\text{Cu}^{2+}$ . Dados obtidos a partir da resposta voltamétrica (SWV) em 8 mL de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  e 2 mL de Etanol PA, na presença de  $5 \times 10^{-7}$  de padrão de  $\text{Cu}^{2+}$ .  $E_{\text{dep}} = -0,9$ ;  $E_i = -1,3\text{V}$ ,  $-1,2 \text{ V}$ ,  $-1,10 \text{ V}$ ,  $-1,0 \text{ V}$ ,  $-0,80 \text{ V}$ ,  $-0,60 \text{ V}$ ,  $-0,50 \text{ V}$  e  $-0,40 \text{ V}$ ;  $\Delta E_{\text{escada}} = 4,2 \text{ mV}$ ; Freq.= 60 Hz;  $t_{\text{dep}} = 150\text{s}$ . ..... 49
- Figura 29** - Curva referente ao estudo do potencial de deposição para o íon  $\text{Cu}^{2+}$ . Dados obtidos a partir da resposta voltamétrica (SWV) em 8 mL de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  e 2 mL de Etanol PA, na presença de  $5 \times 10^{-7}$  de padrão de  $\text{Cu}^{2+}$ .  $E_{\text{dep}} = -1,5$ ,  $-1,4\text{V}$ ;  $-1,3 \text{ V}$ ;  $-1,2 \text{ V}$ ;  $-1,1 \text{ V}$ ;  $-1,0 \text{ V}$ ;  $-0,9 \text{ V}$ ,  $-0,8 \text{ V}$   $-0,7 \text{ V}$ ,  $-0,6 \text{ V}$ ,  $-0,5\text{V}$ ,  $-0,4\text{V}$ ,  $-0,3 \text{ V}$ ,  $-0,2 \text{ V}$ ,  $-0,1\text{V}$ ,  $0 \text{ V}$  e  $0,1\text{V}$ .;  $E_i = -1 \text{ V}$ ;  $\Delta E_{\text{escada}} = 4,2 \text{ mV}$ ; Freq.= 60 Hz;  $t_{\text{dep}} = 150\text{s}$ . ..... 50
- Figura 30** - Curva referente ao estudo do tempo de deposição para o íon metálico  $\text{Cu}^{2+}$ . Dados obtidos a partir da resposta voltamétrica (SWV) em 8 mL de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  e 2 mL de Etanol PA, na presença de  $5 \times 10^{-7}$  de padrão de  $\text{Cu}^{2+}$ .  $E_{\text{dep}} = -0,5 \text{ V}$ ;  $E_i = -1 \text{ V}$ ;  $\Delta E_{\text{escada}} = 4,2 \text{ mV}$ ; Freq.= 0 Hz;  $t_{\text{dep}} = 20 \text{ s}$ ,  $40 \text{ s}$ ,  $60 \text{ s}$ ,  $80 \text{ s}$ ,  $100 \text{ s}$ ,  $120 \text{ s}$ ,  $140 \text{ s}$ ,  $150 \text{ s}$ ,  $160 \text{ s}$ ,  $180 \text{ s}$ ,  $200 \text{ s}$ ,  $220 \text{ s}$ ,  $240 \text{ s}$  e  $160 \text{ s}$ . ..... 51
- Figura 31** - Curva referente à avaliação da frequência para o íon  $\text{Cu}^{2+}$ . Dados obtidos a partir da resposta voltamétrica (SWV).  $E_{\text{dep}} = -1,2 \text{ V}$ ;  $E_i = -1 \text{ V}$ ,  $\Delta E_{\text{escada}} =$

4,2 mV; Freq. = 10 Hz, 20 Hz, 30 Hz, 40 Hz, 50 Hz, 60 Hz e 70 Hz;  $t_{dep}=160s$ ..... 52

**Figura 32** -. Curva referente à análise dos Potenciais de Escada ( $\square E_{escada}$ ) o íon metálico  $Cu^{2+}$ . Dados obtidos a partir da resposta voltamétrica (SWV) em 8 mL de  $(NH_4)_2SO_4$  e 2 mL de Etanol PA, na presença de  $5 \times 10^{-7}$  de padrão de  $Cu^{2+}$ .  $E_i = -1$  V,  $E_{dep} = -0,5$  V;  $\Delta E_{escada} = 0,3$  mV, 0,9 mV, 1,8 mV, 2,4 mV, 3 mV, 3,6 mV, 4,5 mV, 5 mV, 5,7 mV e 6,6 mV; Freq.= 60 Hz;  $t_{dep} = 160$  s. .... 53

**Figura 33** – Variação na corrente de SWASV de cobre na presença de diversos íons metálicos. Com todos os parâmetros otimizados e adições de  $2,50 \times 10^{-8}$  mol  $L^{-1}$ ;  $5,00 \times 10^{-8}$  mol  $L^{-1}$ ;  $7,50 \times 10^{-8}$  mol  $L^{-1}$  e  $1,00 \times 10^{-7}$  mol  $L^{-1}$  e  $1,25 \times 10^{-7}$  mol  $L^{-1}$  de  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  na célula. .... 55

**Figura 34** - Voltamogramas para a determinação de  $Cu^{2+}$  em amostra de etanol combustível, usando como eletrólito de suporte a mistura de 8 mL de  $(NH_4)_2SO_4$  com 2 mL de amostra de Etanol combustível: (a) amostra, (b)  $1 \times 10^{-7}$ , (c)  $2 \times 10^{-7}$ , (d)  $3 \times 10^{-7}$ , (e)  $4 \times 10^{-7}$  e (f)  $5 \times 10^{-7}$  mol. $L^{-1}$  de padrão de  $Cu^{2+}$ . Dados obtidos a partir da resposta voltamétrica (SWV).  $E_{dep} = -1,2$  V;  $E_i = -1$  V,  $\Delta E_{escada} = 5$  mV, Freq. = 60 Hz;  $t_{dep} = 160s$ ..... 57

**Figura 35** - Curva de adição de padrão extraída da Figura 34..... 58

**LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 1</b> – Inclinação referente a cada eletrodo .....	45
<b>Tabela 2</b> - Condições experimentais para a determinação de $\text{Cu}^{2+}$ através da técnica de Voltametria de onda quadrada (SWV).....	46
<b>Tabela 3</b> - Parâmetros voltamétricos otimizados para determinação de $\text{Cu}^{2+}$ em amostras de etanol combustível. ....	54
<b>Tabela 4</b> - Influência de alguns cátions nas correntes de pico de $1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ do $\text{Cu}^{2+}$ em amostra de etanol combustível nas condições otimizadas. ....	56
<b>Tabela 5</b> - Dados das concentrações de $\text{Cu}^{2+}$ para amostra de etanol combustível.....	58

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

- AAS: Espectrometria de absorção atômica (Atomic absorption spectrometry)
- ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ANP: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
- ASTM: Sociedade Americana de Testes e Materiais
- ASV/SW: Voltametria de Redissolução Anódica no modo Onda Quadrada
- ASV: Voltametria de Redissolução Anódica
- CV: Coeficiente de variação
- CV: Voltametria Cíclica
- DMG: Dimetilglioxima
- DP: Diferencial de Pulso
- DPSA: Redissolução Potenciométrica Derivativa
- DRX: Difração de raios X
- ECS: Comité Europeu de Normalização
- ECS: Eletrodo de Calomelano Saturado
- EDX: Energia Dispersiva de raios X
- EQM: Eletrodo Quimicamente Modificado
- ET AAS: Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (Electrothermal atomic absorption spectrometry)
- ETV-ICP-MS: Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com introdução de amostra por vaporização eletrotérmica (Electrothermal vaporization inductively plasma mass spectrometry)
- FAAS: Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (Flame atomic absorption spectrometry)
- FAES: Espectrometria de Emissão Atômica com Chama (Flame atomic emission spectrometry)
- GFAAS: Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite
- GPU: Eletrodo de Poliuretana
- GPUNiSBA: Eletrodo de Poliuretana Modificado com Ni/SBA-15
- GPUSBA: Eletrodo de Poliuretana Modificado com SBA-15
- HMDE: eletrodo de gota pendente de mercúrio (Hanging Mercury Drop Electrode)
- ICP-MS: Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (Inductively coupled plasma mass spectrometry)

ICP-OES: Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (Inductively coupled plasma optical emission spectrometry)

LD: Limite de Detecção

LQ: Limite de Quantificação

MEV: Microscópio Eletrônico de Varredura

P<sub>123</sub>: Copolímero tribloco (polietileno-polipropileno-polietileno)

PROALCOOL: Programa Nacional do Álcool

PU: Poliuretana

RSD: Desvio Padrão Relativo (Relative standard deviation)

TEOS: Tetra-etil-ortosilicaco

UV: Ultravioleta

VR: Voltametria de Redissolução

## SUMÁRIO

RESUMO.....	I
ABSTRACT .....	II
LISTA DE FIGURAS.....	III
LISTA DE TABELAS.....	VII
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....	VIII
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Metais em Etanol Combustível.....</b>	<b>2</b>
<b>1.2. Sensores Eletroquímicos Aplicados em Biocombustíveis.....</b>	<b>3</b>
<b>1.3. Sensores Eletroquímicos à Base de Poliuretanas e SBA-15.....</b>	<b>5</b>
1.3.1. Eletrodo compósito de Poliuretana .....	6
1.3.2. Sílicas Mesoporosas Ordenadas .....	8
<b>1.4. Métodos de caracterização.....</b>	<b>10</b>
1.4.1. Espectroscopia Raman.....	10
1.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	10
1.4.3. Energia Dispersiva de raios X (EDX) .....	11
1.4.4. Difração de raios X (DRX).....	11
1.4.5. Voltametria cíclica.....	12
<b>2. REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>14</b>
<b>2.1 Métodos Oficiais para Determinação de Cobre em Etanol Combustível....</b>	<b>15</b>
<b>2.2 Métodos Alternativos para Determinação de Metais em Etanol Combustível</b>	<b>15</b>
<b>2.3 Aplicações de Eletrodos de Poliuretana.....</b>	<b>17</b>
<b>3. OBJETIVOS .....</b>	<b>19</b>
<b>3.1 OBJETIVO GERAL .....</b>	<b>19</b>
<b>3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....</b>	<b>19</b>
<b>4. PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>20</b>

<b>4.1</b>	<b>Equipamentos e Materiais .....</b>	<b>20</b>
4.1.1	Sistema Eletroquímico.....	20
4.1.2	pHmetro .....	21
4.1.3	Banho Ultrassom .....	21
4.1.4	Eletrodos .....	21
4.1.5	Célula Eletroquímica .....	21
<b>4.2</b>	<b>Reagentes e Soluções.....</b>	<b>22</b>
4.2.1	Síntese do modificador .....	22
4.2.2	Eletrodo compósito .....	22
4.2.3	Análises eletroquímicas .....	22
4.2.4	Solução padrão de metais .....	23
<b>4.3</b>	<b>Procedimentos Analíticos .....</b>	<b>23</b>
4.3.1	Limpeza dos materiais .....	23
4.3.2	Confecção dos eletrodos .....	23
4.3.3	Preparo do Eletrodo Compósito de Pasta .....	27
4.3.4	Síntese do modificador Ni/SBA-15 .....	27
4.3.5	Limpeza da superfície do eletrodo compósito de poliuretana .....	29
4.3.6	Determinação da área ativa dos eletrodos .....	29
4.3.7	Otimização das Condições Experimentais.....	31
4.3.8	Medidas Voltamétricas Cu <sup>2+</sup> em amostras de etanol combustível .....	31
4.3.9	Estudo de Interferentes .....	31
<b>4.4</b>	<b>Validação da Metodologia Proposta .....</b>	<b>32</b>
4.4.1	Linearidade .....	32
4.4.2	Sensibilidade.....	33
4.4.3	Precisão.....	33
4.4.4	Repetitividade .....	33

4.4.5	Reprodutibilidade .....	34
4.4.6	Limite de detecção .....	34
4.4.7	Limite de quantificação .....	34
4.4.8	Exatidão .....	35
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>36</b>
<b>5.1</b>	<b>Caracterização do Modificador SBA-15 e Ni/SBA-15</b> .....	<b>36</b>
5.1.1	Espectroscopia Raman.....	36
5.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	37
5.1.3	Energia Dispersiva de raio X (EDX).....	39
5.1.4	Difração de raios X.....	40
5.1.5	Voltametria Cíclica.....	41
<b>5.2</b>	<b>Comparação de Eletrodos</b> .....	<b>43</b>
<b>5.3</b>	<b>Testes eletroanalíticos para determinação de Cu<sup>2+</sup> em meio alcoólico</b> .....	<b>46</b>
<b>5.4</b>	<b>Otimização das Condições Experimentais</b> .....	<b>48</b>
5.4.1	Saturação do eletrodo .....	48
5.4.2	Potencial Inicial .....	49
5.4.3	Potencial de Deposição.....	50
5.4.4	Tempo de Deposição .....	51
5.4.5	Frequência.....	52
5.4.6	Potencial de Escada ( $\Delta E_{escada}$ ).....	53
<b>5.5</b>	<b>Estudo de Interferentes</b> .....	<b>54</b>
<b>5.6</b>	<b>Determinação Cu<sup>2+</sup> em etanol combustível.</b> .....	<b>57</b>
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>59</b>
	REFERÊNCIAS .....	60

## 1. INTRODUÇÃO

O termo biocombustível é utilizado como referência a combustíveis líquidos, gasosos ou sólidos utilizados para geração de energia, obtidos total ou parcialmente de biomassa. Uma variedade de combustíveis pode ser produzida a partir de recursos de biomassa, incluindo combustíveis líquidos, como o etanol, metanol, biodiesel e combustíveis gasosos, tais como o hidrogênio e o metano [1]. Uma possível alternativa para o uso combustível fóssil é a utilização de combustíveis derivados de produtos renováveis. Tal como o etanol combustível (ou bioetanol), derivado da cana de açúcar, milho, beterraba, dentre outros [2].

A produção de etanol para uso automotivo no Brasil, resultado do Programa Nacional do Álcool (PROÁLCOOL, iniciado em 1975), é atualmente o segundo maior produtor e consumidor do país com uma produção estimada em 21,5 bilhões de litros, correspondente a 35% da produção mundial [3]. Considerando o volume total envolvido e que essa produção é feita por inúmeras destilarias espalhadas pelo país, torna-se necessário um rígido controle de qualidade do álcool comercializado. Além disso, sabe-se também que a presença de alguns elementos como o cobre, mesmo em pequenas concentrações, pode levar a uma redução no desempenho do combustível, corrosão e formação de resíduos indesejáveis em algumas partes dos motores dos veículos e implicações ambientais [4].

Devido a esses problemas, vários sensores vêm sendo utilizados para determinar esses metais. Uma das alternativas é a utilização de eletrodos à base de grafite poliuretano modificados com um nanomaterial [5], pois o uso dos nanomateriais tem crescido bastante na comunidade científica pela sua alta área superficial, e estabilidade [6].

A determinação voltamétrica de metais traço vem ganhando espaço na literatura, principalmente em amostras ambientais, devido à sua sensibilidade, simplicidade e baixo custo em relação a outras técnicas instrumentais [7,8].

### **1.1. Metais em Etanol Combustível**

O emprego do etanol combustível como uma fonte alternativa de energia tem crescido bastante pelo fato de ser proveniente de fontes renováveis. O etanol foi usado inicialmente como um aditivo na gasolina capaz de aumentar sua octanagem, substituindo os compostos organometálicos contendo chumbo [9,10]. Atualmente, além de ser utilizado como aditivo a gasolina, o etanol combustível é usado, em sua forma hidratada, como um novo combustível automotivo com vantagens econômicas e ambientais [11]. Assim, as características extremamente vantajosas do álcool combustível, como ser obtido de fontes renováveis e ser menos poluente do que os derivados do petróleo mostram que este combustível irá desempenhar um importante papel na política energética mundial nos próximos anos.

Apesar de ser menos poluente do que os derivados do petróleo, o etanol combustível apresenta diversos contaminantes, os quais podem exercer efeitos prejudiciais, tanto aos motores, quanto ao meio ambiente.

Dentre os contaminantes inorgânicos presentes no etanol combustível destacam-se os íons metálicos, os quais, em virtude de estarem presentes no álcool combustível em concentrações extremamente baixas, são as impurezas que apresentam os maiores desafios quanto ao desenvolvimento de metodologias analíticas. A presença de íons metálicos no etanol combustível pode aumentar seu poder corrosivo, acelerando a corrosão dos componentes metálicos do motor [12], ou promover a formação de gomas e sedimentos em motores que utilizam a mistura etanol-gasolina como combustível [13,14]. A principal fonte de contaminação do etanol combustível por espécies metálicas são os processos corrosivos sofridos pelas colunas de destilação, reservatórios das destilarias e de postos de combustível [15].

Com relação à análise de íons metálicos, a quantificação é geralmente baseada em técnicas de absorção atômica, com análise direta da amostra [16,17], ou em conjunto com técnicas de pré-concentração, em que a amostra passa por uma coluna empacotada com um agente complexante [18,19] e é posteriormente eluída para a análise. Técnicas de separação, como a cromatografia líquida de alta eficiência, são geralmente empregadas para determinação de contaminantes orgânicos [20]. Na literatura estão relatadas determinações

potenciométricas, empregando eletrodos íons seletivos para cobre [21] e cádmio [22]. A voltametria de redissolução anódica pode ser empregada na determinação de “metais pesados”, fornecendo alta sensibilidade e precisão com um custo instrumental relativamente baixo [21]. A expressão “metais pesados”, mesmo sendo comumente usada, não é muito bem definida. Devido às concentrações desses metais, presentes no combustível, serem relativamente baixas. Outras denominações têm sido consideradas como mais adequadas, tais como, “metais-traço, elementos-traço, microelementos”, entre outros. Metal pesado tem sido conceituado como o grupo de elementos que ocorre em sistemas naturais em pequenas concentrações e apresentam densidade igual ou acima de  $5\text{g/cm}^3$  [23]. Oliveira et al. [24] propuseram a utilização de um eletrodo de filme de mercúrio eletrodepositado sobre carbono vítreo para a determinação voltamétrica de zinco, cobre, chumbo e cádmio.

Neste trabalho, foi estudado o cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ), por ser um íon metálico comumente encontrado em materiais de composição dos destiladores de etanol e também como liga utilizada nos tanques que transportam o combustível. Vários métodos e técnicas já são empregados com a finalidade de determinar esse íon metálico, porém são técnicas relativamente caras e que necessitam de um pré-tratamento nas amostras e de mão de obra qualificada. A voltametria de redissolução anódica por ser uma técnica de fácil manuseio, de baixo custo e que não geram resíduos e subprodutos, foi utilizada neste trabalho. E é uma ótima técnica para a substituição da oficial que é a absorção atômica estipulada pela ANP (RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 9.2.2011 - DOU 10.2.2011) [25].

## **1.2. Sensores Eletroquímicos Aplicados em Biocombustíveis**

Os sensores eletroquímicos são transdutores capazes de promover trocas de elétrons com espécies eletroativas presentes na interface eletrodo solução, quando potenciais adequados são a eles aplicados, resultando em correntes de oxidação ou redução proporcionais à concentração das espécies. A medição do sensor eletroquímico pode ser feita em estado estacionário ou transiente. A aplicação de corrente ou potencial para sensores eletroquímicos pode variar de acordo com os modos de seleção e operação, visando aumentar suas sensibilidade e seletividade. Tem sido amplamente utilizados, em sua totalidade para detecção química e biomédica [26]. Os sensores eletroquímicos geralmente podem ser categorizados como de condutividade / capacitância, sensores potenciométricos,

amperométricos e voltamétricos. Os sensores amperométricos e voltamétricos são caracterizados pela sua relação de corrente-potencial com o sistema eletroquímico no qual são bem definidos.

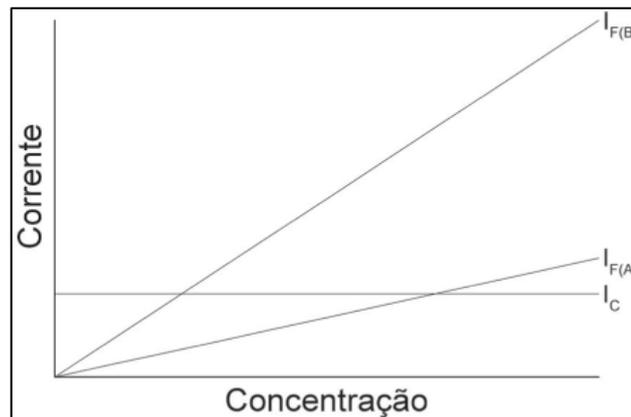
As técnicas eletroquímicas são poderosas ferramentas para a resolução de problemas analíticos, especialmente por causa de algumas características vantajosas como a elevada sensibilidade das determinações, custo moderado e portabilidade [27-29]

A versatilidade das técnicas eletroquímicas também merece destaque visto que é possível controlar as reações eletródicas modificando a interface eletrodo-solução e selecionando criteriosamente o potencial aplicado à célula. A facilidade de automação em virtude da medição de sinais elétricos, a possibilidade de proceder à especificação de íons metálicos em certos casos e a “compatibilidade ambiental”, pois o reagente empregado é o elétron, também consistem em aspectos que conferem aos métodos eletroanalíticos uma posição de destaque no contexto da Química Analítica. Inerentes às propriedades acima destacadas, aparecem aspectos desvantajosos das medições eletroquímicas, principalmente quando comparadas às efetuadas com técnicas espectroscópicas. Um dos problemas refere-se à interação do eletrodo com a amostra, que em muitos casos ocasiona perda nas respostas ou irreprodutibilidade nas medidas no caso de adsorção. O conjunto de compostos passíveis de determinação eletroanalítica também é menos abrangente que no caso das técnicas espectroscópicas.

Os sensores amperométricos constituem-se em dispositivos mantidos em potencial fixo e que propiciam sinais de corrente faradaica proporcionais à concentração do analito, em função de processos eletródicos que ocorrem na interface eletrodo/solução. Todavia, a corrente medida em experimentos eletroquímicos também conta com um componente capacitivo, associado às mudanças da capacitância da dupla camada elétrica durante variações de potencial [30]. A Figura 1 representa, de maneira esquemática, a influência da concentração da espécie eletroativa para ambas as situações e se observa claramente que a busca de informações sobre a concentração da espécie eletroativa depende de uma nítida distinção entre as correntes, capacitiva e faradaica. Pela análise da Figura 1 conclui-se que informações analíticas em concentrações mais baixas podem ser obtidas com mais confiabilidade melhorando-se a sensibilidade das determinações (aumento da inclinação da reta, curva  $I_{F(B)}$ ) e/ou pela diminuição da corrente capacitiva, condições nas quais a discriminação entre correntes faradaica e capacitiva é otimizada. Visto que no caso de

sensores amperométricos o potencial é mantido constante durante a medição da corrente, deve-se destacar também a importância da avaliação da seletividade das determinações uma vez que, via de regra, em amostras complexas podem existir espécies químicas que também são eletroativas no potencial selecionado [31].

**Figura 1** - Influência da concentração da espécie eletroativa nas correntes capacitiva ( $I_C$ ) e faradaica ( $I_F$  em duas situações A e B).



Fonte: LOWINSOHN, 2006

Uma das estratégias para minimizar os problemas de seletividade descritos acima é a utilização de eletrodos modificados, que já vem sendo amplamente estudado em diversos grupos de pesquisa, e estratégias tem sendo feitas para essa finalidade, como a utilização de eletrodos a base de poliuretana modificado com nanomateriais [5].

### 1.3. Sensores Eletroquímicos à Base de Poliuretanas e SBA-15

Os eletrodos a base de poliuretana são eletrodos compósitos consolidados e rígidos que tem respostas voltamétricas adequadas para diversas aplicações, como determinação e quantificação de várias espécies tais como fármacos, metais em água e até mesmo em combustíveis. No presente trabalho, o sensor eletroquímico utilizado é o de compósito grafite poliuretana modificado com nanomateriais de sílica (SBA-15 e Ni/SBA-15).

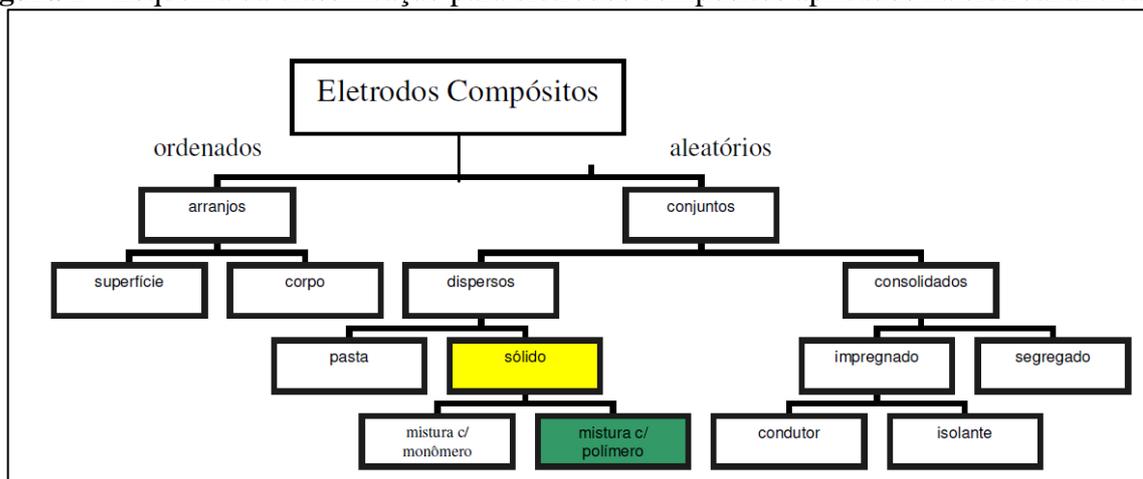
### 1.3.1. Eletrodo composto de Poliuretana

A literatura apresenta diversas estratégias para a preparação de eletrodos à base de carbono, sendo exemplos clássicos os eletrodos de grafite pirolítico, carbono vítreo, fibras de carbono, além das pastas de carbono utilizando diversos compostos orgânicos como aglutinantes. Todos apresentam vantagens e desvantagens, as quais também são descritas na literatura [32].

Dentre estas alternativas podem-se destacar os eletrodos compostos sólidos em que os aglutinantes líquidos são substituídos, geralmente, por polímeros. A principal vantagem desta substituição reside na estabilidade, principalmente em solventes não aquosos e aplicações em fluxo, além da resistência mecânica de tais arranjos, melhoria da relação sinal/ruído, com ganho nos limites de detecção, relativa simplicidade na preparação e renovação da superfície, possibilidade de incorporação de modificadores, baixo custo na preparação e relativa facilidade de repetibilidade de área ativa [33]. As pastas de carbono apresentam, em adição, problemas de reprodutibilidade de sinal.

Tallman e Petersen [34] classificaram os eletrodos compostos de acordo com a distribuição do condutor e isolante no material eletródico, como apresentado na Figura 2.

**Figura 2** - Esquema da classificação para eletrodos compostos aplicados na eletroanalítica.



Fonte: CERVINI, 2006

De acordo com essa classificação, o arranjo do condutor e isolante no material eletródico é *ordenado* ou *aleatório*. Segundo os autores, se *ordenado*, o condutor está confinado à superfície de um isolante (ou o contrário), ou o condutor ordenado atravessa o

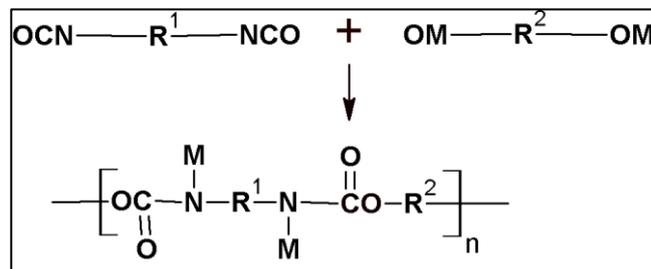
interior do material, que é mais raro. Os materiais compósitos classificados como *aleatórios* são mais numerosos, pois são mais facilmente preparados. Os compósitos aleatórios podem ser classificados como *dispersos* ou *consolidados*, de acordo com a distribuição do condutor sobre a matriz do compósito. Compósitos *dispersos* são materiais em que as partículas estão aleatoriamente distribuídas pelo material, como em pastas de carbono e eletrodos sólidos. Compósitos *consolidados* são aqueles em que as partículas condutoras ocupam áreas específicas do material [34].

Esses compósitos são chamados de *impregnados* quando são fabricados pela aglomeração de um condutor poroso com um isolante. Também podem ser feitos pela mistura de um condutor em pó com um polímero em pó, seguido de compressão para moldar a mistura, dessa forma são chamados de compósitos *segregados*, como grafite-polietileno, grafite-Teflon, grafite-PU.

O uretano (ou uretana), produto da reação química entre um grupo isocianato e um grupo hidroxila, foi descoberto em 1848, por Würtz e Liebigs (1849 apud CANGEMI; CLARO-NETO; CHIERICE; SANTOS, 2006, p. 129-135) [35].

A principal reação de produção de poliuretanos tem como reagentes um di ou poli-isocianato, disponível nas formas alifáticas ou aromáticas e um diol (como o etileno glicol, 1,4 butanodiol, dietileno glicol, glicerol) ou um polioliol, na presença de catalisador, agentes de cura, extensores de cadeia, agentes de expansão, agentes tensoativos, aditivos, cargas, entre outros [36], podemos verificar a síntese na figura 3.

**Figura 3:** Esquema da síntese de um poliuretano



Fonte: o próprio autor

A resina poliuretana utilizada neste trabalho foi desenvolvida pelo Grupo de Química Analítica e Tecnologia de Polímeros (GQATP) – USP – São Carlos. Essa resina é derivada do óleo de mamona, conhecido também como óleo de rícino, (em inglês, “castor

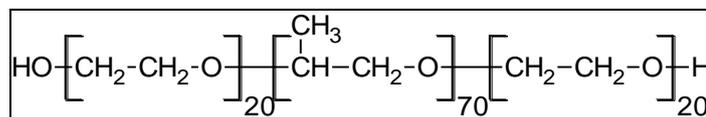
oil”), que é uma matéria prima renovável e de origem natural, contendo cerca de 95% (*m/m*) de ácido ricinoléico, da qual o Brasil é um dos maiores produtores mundiais [37,38].

As principais vantagens do uso da resina poliuretana de origem vegetal são: sustentabilidade ambiental por ser derivado de fonte renovável, processo de cura à temperatura ambiente; alta hidrofobicidade, que previne inchamento quando usada em meio aquoso; bicomponente, o que confere facilidade na preparação; facilidade de renovação de superfície; possibilidade de incorporação de modificadores, por simples homogeneização; resistência a solventes orgânicos; facilidade de manuseio e moldagem, podendo ser usada em diferentes composições; redução de custo e dependência tecnológica, por ser produzida no Brasil [39].

### 1.3.2. Sílicas Mesoporosas Ordenadas

Na década de 90, um novo material foi descoberto por pesquisadores da Universidade de Califórnia, em Santa Bárbara nos EUA. Esse material sintetizado tinha uma estrutura mesoporosa como um diâmetro de poros entre 4,6 ~ 30 nm, com alta área superficial, paredes com largas espessuras 3,1 ~ 6,4 nm e com uma estabilidade térmica maior que os materiais mesoporosos descobertos anteriormente. Este material foi denominado de SBA-15 (Santa Barbara Amorphous) [40]. Na síntese do material SBA-15 Zhao *et al* (1998a) [41] utilizaram como o agente direcionador estrutural o copolímero tribloco (Plurônico) poli (óxido de etileno)- Poli (óxido de propileno) – poli (óxido de etileno), P123 (EO<sub>20</sub>-PO<sub>70</sub>-EO<sub>20</sub>) (Figura 4), a qual foi realizada em meio ácido, consequentemente obtendo uma estrutura hexagonal tridimensional do sólido.

**Figura 4** - Estrutura do copolímero tribloco 123



Fonte: FUSCO *et al.*, 2006

Este silicato mesoporoso, SBA-15, pode ser preparado facilmente a baixas temperaturas entre 35 e 80 °C resultando em uma ampla gama de tamanhos dos poros e espessuras de paredes uniformes, usando uma variedade de copolímeros triblocos sendo o mais apropriado o plurônico P<sub>123</sub>.

As etapas de sínteses do material SBA-15 têm inicialmente uma organização das moléculas de surfactantes para formar micelas. Posteriormente, as micelas se agrupam formando tubos cilíndricos [42].

Continuando as etapas observa-se a formação de diferentes camadas de silicatos ao redor da interface da micela. Posteriormente ocorre uma série de reações de condensação e polimerização das espécies de silício sobre a interface dos tubos, dando lugar a formação de uma estrutura hexagonal de íons silicato-surfactante. Segundo Soler-Illia *et al.* (2003) [43], existem dois processos na síntese do SBA-15 na formação das mesoestruturas, tido como principais:

- ✓ Quando se utiliza o copolímero tribloco como agente direcionador da estrutura na síntese aparece uma organização textual devido às propriedades do copolímero. Este processo ainda resulta na separação de microfase, no qual divide o espaço em duas propriedades: hidrofílicos e hidrofóbicos.
- ✓ Em seguida observa-se a formação de uma espécie de rede inorgânica, onde os componentes inorgânicos foram colocados em uma das partes separadas espacialmente dos sistemas heterogêneos.

O SBA-15 tem sido modificado com a incorporação de diferentes espécies metálicas em sua estrutura como alumínio (Al-SBA-15) [44], estanho (Sn-SBA-15) [45], Cromo (Cr-SBA-15) [46], molibdênio (Mo-SBA-15) [47], níquel (Ni-SBA-15) [48], lantânio (La-SBA-15) [49] e outros.

Nas últimas décadas, muitos estudos que envolvem sistemas químicos têm sido realizados de modo a combinar as propriedades intrínsecas dos compostos selecionados (modificadores), com um processo redox particular que ocorre na interface eletrodo/solução. Isto levou ao surgimento dos EQM [50], os quais apresentam aplicações em vários campos e especialmente na eletroanalítica [51-54].

Os eletrodos modificados com sílica formam uma subclasse dos EQM [54], na qual o modificador é um sólido nanoporoso caracterizado por uma estrutura regular ou arranjo tridimensional em nível microporoso ou mesoporoso. Estes materiais mesoporosos, com tamanho de poros na faixa de 2 a 10 nm, com áreas superficiais extremamente altas ( $> 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), tornaram-se alvo de grande interesse em diversas áreas do conhecimento, inclusive na comunidade eletroquímica [40].

Os nanomateriais de sílica SBA-15 e Ni/SBA-15, que foram utilizadas neste trabalho, apresentam mesoporos cilíndricos empacotados hexagonalmente, área superficial extremamente alta e tamanho de poros bem definidos.

#### **1.4. Métodos de caracterização**

##### **1.4.1. Espectroscopia Raman**

Quando a radiação monocromática atravessa uma substância transparente ela é invariavelmente atenuada por este meio não absorvedor. A energia perdida pelo feixe incidente não é degradada sob forma de calor, mas, em vez disto, ela é espalhada em ângulo sólido de  $4\pi$  em torno da amostra [55]. A radiação espalhada em todas as direções contém, além da radiação original, linhas espectrais fracas, simetricamente dispostas em ambos os lados do comprimento de onda original. Estas linhas espectrais são características da substância e podem servir para identificá-la sem ambiguidade. Se a frequência da radiação incidente é tomada arbitrariamente como sendo o zero, então as frequências deslocadas corresponderão às frequências normais da amostra [55]. Esta modulação da frequência de feixe incidente é o EFEITO RAMAN (ER) e o agente modulante da frequência da radiação incidente é o conjunto de frequências normais da amostra, as quais podem ser os modos rotacionais ou vibracionais de um gás, ou os modos normais de rede de um cristal, e assim por diante [55].

##### **1.4.2. Microscopia Eletrônico de Varredura (MEV)**

O primeiro microscópio eletrônico de varredura (MEV) surgiu em 1932, desenvolvido por Max Knoll e Ernest Renka Rusca, na Alemanha. O primeiro protótipo com capacidade de analisar amostras espessas, no entanto, foi construído por Zworykin, em 1942. A Microscopia Eletrônica de Varredura é utilizada tanto para a pesquisa básica como aplicada [56]. Essa técnica permite a observação e a caracterização de diferentes tipos de materiais, a partir da emissão e interação de feixes de elétrons sobre uma amostra, sendo possível caracterizá-los do ponto de vista de sua morfologia e sua organização estrutural [57].

O MEV apresenta intervalo bastante abrangente na sua escala de observação, variando da ordem de grandeza de milímetro (mm) ao nanômetro (nm), o que possibilita verificar, por exemplo, estruturas anatômicas de uma planta. Aliando a Espectrometria de Energia Dispersiva de raios X (EDX) com a Microscopia Eletrônica de Varredura consegue-se, além da determinação qualitativa, a determinação quantitativa da composição de uma amostra [58]. A utilização do MEV como técnica complementar mostra-se de grande importância e versatilidade, tanto para o estudo da micro-estrutura, possibilitando a obtenção de imagens com alta resolução, como também o estudo de propriedades do material e sua análise química.

#### 1.4.3. Energia Dispersiva de raios X (EDX)

A técnica de EDX considera o princípio de que a energia de um fóton ( $E$ ) está relacionada com a frequência eletromagnética ( $\nu$ ) pela relação  $E = h\nu$ , onde “ $h$ ” é a constante de Planck. Fótons com energias correspondentes a todo espectro de raios X atingem o detector de raios X quase que simultaneamente, e o processo de medida é rápido, o que permite analisar os comprimentos de onda de modo simultâneo. Ótimo para análises de metais de transição, geralmente associado com as técnicas microscópicas [59].

#### 1.4.4. Difração de raios X (DRX)

Esta técnica resulta de um processo em que os raios X são espalhados pelos elétrons dos átomos, dos diversos tipos de materiais, sem mudança de comprimento de onda, conhecido por espalhamento de Bragg. Os átomos são excitados pela influência dos raios X, tornando-se uma fonte de ondas eletromagnéticas com a mesma frequência e comprimento de onda dos raios X incidentes. Assim, o elétron espalha o feixe incidente e as ondas dispersas pelos diversos elétrons do átomo se combinam, sendo que a intensidade da radiação espalhada vai depender do número de elétrons no átomo. Quando um feixe de raios X atinge um conjunto de átomos, como por exemplo, uma estrutura cristalina, cada átomo espalha raios X. Então, podemos dizer que o átomo difrata a radiação porque os elétrons estão distribuídos em todo o seu volume, devido a isso a intensidade varia com a direção. Logo, a combinação das

ondas dispersas irá resultar na formação de um padrão de difração, ou seja, a intensidade de radiação espalhada pelos diferentes ângulos, que é característico do arranjo de átomos, sendo esta a base desta técnica [60].

Esta técnica, bastante utilizada para materiais cerâmicos e metálicos, permite a verificação das fases presentes nos materiais. As condições para que ocorra a difração de raios X, considerando dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, vai depender da diferença do caminho percorrido pelos raios X e do comprimento de onda da radiação incidente, expressa pela Lei de Bragg Equação. 1:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Equação 1}$$

na qual  $\lambda$  corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente,  $n$  a ordem de difração e é indicado por um número inteiro,  $d$  é a distância interplanar para o conjunto de planos hkl da estrutura cristalina, chamados de Índices de Miller e  $\theta$  o ângulo de incidência dos raios X, os quais são medidos entre o feixe incidente e os planos cristalinos [60].

As intensidades difratadas são diferentes para os vários planos cristalinos, pois depende do número de elétrons no átomo, os quais estão distribuídos no espaço de forma que os diversos planos da estrutura cristalina possuam diferentes densidades de átomos ou elétrons.

Compostos cristalinos apresentam padrão difratométrico distintos, que permite a sua identificação. O padrão difratométrico é então observado como uma coletânea de perfis de refração (difração) individuais ou em picos difratados, cada qual com sua altura de pico, posição angular, área integrada, cauda e largura que decaem gradativamente à medida que se distanciam da posição de altura máxima do pico. Portanto, as informações obtidas de cada pico são a intensidade, posição angular ( $2\theta$ ) ou distância interplanar ( $d$ ) e o perfil [61].

#### 1.4.5. Voltametria cíclica

A voltametria cíclica (*Cyclic Voltammetry*, VC) é muito utilizada como técnica exploratória do comportamento de compostos eletroativos e do mecanismo de oxidação e redução. Permite diagnosticar a reversibilidade de sistemas, assim como detectar a presença de passos químicos associados à transferência de carga e verificar a ocorrência de adsorção do reagente ou produtos nos eletrodos [62].

Na voltametria cíclica, o potencial aplicado tem a forma de uma onda triangular, a varredura é feita em duas direções. O potencial aplicado varia de forma linear a uma velocidade de varredura constante,  $v = dE/dt$  entre um potencial inicial,  $E_i$ , e um potencial  $E_f$ , escolhidos previamente. Após ser atingindo um determinado tempo,  $t$ , do início da varredura [63].

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

Etanol é obtido da fermentação de açúcar ou sacarificação de amido, a partir de plantas, principalmente de cana de açúcar e milho [64,65].

A inserção do etanol como biocombustível alternativo, produziu uma demanda por normas oficiais de controle de qualidade para este combustível. Neste contexto, duas importantes fontes de métodos padronizados têm sido usadas como suporte para análise de álcool combustível, por vários países: as normas da Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM) [66] e o Comitê Europeu de Normalização (ECS) [67].

As espécies químicas investigadas em etanol combustível são restritas a poucas espécies, como Cu, Cl, S, P, metanol, e álcoois superiores [68]. Além disso, boa parte dessas normas é adaptada a partir de outros tipos de matrizes, tais como: petróleo bruto ou água, isto é, elas não foram desenvolvidas especificamente para a análise de etanol.

O refinamento dos métodos instrumentais de análise nas últimas décadas, associado ao desenvolvimento de novas metodologias, tais como: espectrometria (absorção atômica e emissão), cromatografia (cromatografia líquida de alta eficiência, cromatografia gasosa), e eletroquímica (técnicas voltamétricas com pré-concentração, eletrodos quimicamente modificados), fez com que a detecção e quantificação de diversas espécies inorgânicas em etanol combustível fossem possíveis. Além do cobre, várias outras espécies, tais como chumbo, alumínio e cádmio, são desprovidas de legislação específica, e com as técnicas alternativas, agora podem também ser determinadas.

A alta confiabilidade dos métodos instrumentais, associada aos baixos limites de detecção, tem permitido uma série de inovações tecnológicas em termos de controle de qualidade do combustível etanol, permitindo a introdução de novas normas oficiais e a melhoria das já existentes, levando a um perfil mais detalhado das espécies presentes neste combustível.

Neste item, apresenta-se a seguir, um breve resumo da literatura, referentes aos métodos oficiais e métodos alternativos, para determinação de cobre e outros metais em etanol combustível.

## 2.1 Métodos Oficiais para Determinação de Cobre em Etanol Combustível

A determinação de  $\text{Cu}^{2+}$  é um dos itens oficialmente requeridos nas especificações do etanol combustível no Brasil, devido as análises serem realizadas, no mínimo, uma vez a cada quinze dias, pelo fornecedor cadastrado. Tal análise de  $\text{Cu}^{2+}$  e de outras espécies inorgânicas, deverá ser usada como referência na composição dos Certificados da Qualidade. Por outro lado, na importação, as análises destas espécies (sulfato, ferro, cobre e sódio) também serão sempre realizadas para compor Certificado da Qualidade ([www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br)) [25].

Através do Regulamento Técnico ANP, que é parte integrante da Resolução ANP Nº 7, DE 9.2.2011 - DOU 10.2.2011 – RETIFICADA DOU 14.4.2011[25], é estabelecida a atual regulamentação oficial das especificações do etanol anidro combustível e do etanol hidratado combustível, além das obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas para garantir a comercialização do produto em todo o território nacional.

Segundo esta regulamentação, a norma oficial brasileira, para a determinação de cobre é a NBR Nº 11331, através da técnica Espectrofotometria de Absorção Atômica (AAS).

Segundo a especificação atual (RANP Nº 07/2011) [25], o cobre é analisado apenas no EAC (Etanol anidro combustível) cujo teor deste metal não deve exceder a 0,07 mg  $\text{Kg}^{-1}$ . Considerando a densidade do EAC, que é em média, igual a 0,81  $\text{Kg L}^{-1}$ , 1,00  $\text{Kg}$  de EAC corresponde a 1,24 L. Com base nestes dados, a concentração molar de cobre, correspondente ao limite estabelecido pela ANP, em EAC é de  $8,88 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ .

## 2.2 Métodos Alternativos para Determinação de Metais em Etanol Combustível

Takeuchi *et al*, em 2009 [69], realizaram a determinação de cobre em amostras de álcool combustível por Voltametria de Redissolução Anódica com um microeletrodo de ouro. Notou-se que o microeletrodo de Au poderia ser utilizado após a otimização das condições experimentais. As análises estatísticas mostraram uma linearidade de  $0,05 \times 10^{-3}$  a  $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e um limite de detecção de  $2,20 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ . O tempo de depósito e a etapa de detecção foram feitas diretamente na amostra sem eletrólito suporte ou pré-tratamento. A técnica foi comparada com os obtidos por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS), havendo concordância entre os resultados na maioria das amostras.

Mattos *et al*, em 2008 [70], propuseram uma metodologia para determinação de ferro em álcool combustível utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado com 1,10 fenantrolina / Nafion. Foi utilizada a Voltamétrica de Onda Quadrada onde o tempo de acumulação foi de 5 minutos, a amplitude de pulso (E) igual a 100 mV e frequência (f) de 25 Hz. O eletrodo modificado de pasta de carbono apresentou dependência linear do sinal amperométrico com a concentração de ferro em uma faixa de trabalho de  $6,00 \times 10^{-6}$  até  $2,00 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>, apresentando um coeficiente de correlação linear de 0,9884, limite de detecção de  $2,40 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> (n = 3) e sensibilidade de  $4,50 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>. Foi utilizada a Espectroscopia de Absorção Atômica com Chama como técnica comparativa.

Takeuchi *et al*, em 2007 [71], propuseram o uso de eletrodo de pasta de carbono sólido à base de parafina modificado com sílica 2-aminotiazol organofuncionalizada para a determinação de cobre em álcool combustível por análise adsortiva de pulso diferencial. O método foi aplicado em amostras sem tratamento prévio e combina a alta capacidade de adsorção de Níquel apresentado pela sílica organofuncionalizada com 2-aminotiazol, com as propriedades eletroquímicas do complexo Ni-(DMG). Os parâmetros utilizados foram: tempo de pré-concentração de 20 min, intervalos de  $7,50 \times 10^{-9}$  a  $1,00 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> com limite de detecção de  $2,00 \times 10^{-9}$  mol L<sup>-1</sup>. Os valores de recuperação obtidos foram entre 96,5 e 102,4% de níquel. Os resultados obtidos foram comparados com análises por Espectroscopia de Absorção Atômica em forno de grafite, confirmando que não existem diferenças significativas entre os resultados obtidos pelos dois métodos. Estes resultados indicam que o eletrodo pode ser usado para a determinação de níquel em amostras comerciais de etanol combustível comercial.

Bergamini *et al*, em 2006 [72], propuseram a determinação de chumbo em álcool combustível por voltametria de redissolução anódica utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado com resina de troca iônica Amberlite. O procedimento foi baseado em um pico de oxidação do analito observado em -0,53 V (VS. Ag/AgCl) em solução de HCl. As melhores condições experimentais foram: 5% (m/m) de Amberlite IR 120 para a construção do eletrodo, solução de HCl  $0,10$  mol L<sup>-1</sup>, velocidade de varredura de  $10$  mVs<sup>-1</sup>, tempo de pré-concentração de 15 min e amplitude de pulso de 100mV. A resposta linear obtida e a concentração dos íons Pb<sup>2+</sup> para o intervalo entre  $9,90 \times 10^{-9}$  e  $1,2 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> e um limite de detecção de  $7,20 \times 10^{-9}$  mol L<sup>-1</sup>. Os valores de recuperação foram entre 96% e 102% foram obtidas em amostras enriquecidas com Pb<sup>2+</sup> em níveis de  $10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>.

Oliveira *et al*, em 2004 [73], propuseram a determinação simultânea dos metais  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  em etanol combustível. Neste estudo um procedimento voltamétrico versátil e simples é proposto, sendo a amostra de combustível simplesmente diluída em água. Uma otimização da composição do meio e do eletrólito suporte, bem como as condições voltamétricas indicaram excelentes resultados que foram validados pela técnica Espectrometria de Absorção Atômica. Entre as condições ótimas estão o pH (2,9 a 4,7) e a faixa de concentração ( $10^{-9}$ – $10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup>) para os metais em estudo.

Sousa *et al*, em 2004 [74], propuseram a aplicação do planejamento experimental para determinação de cobre em amostras de combustível por GFAAS. Primeiramente foi realizada a otimização do método (tempo e temperatura de pirólise, a temperatura de atomização e volume da amostra) utilizando um design fatorial. A melhor temperatura de pirólise foi 800° C, volume de 30 mL e uma temperatura de 2500° C. A quantidade de cobre nas amostras de gasolina variou de 3,65 a 16,21 µg L<sup>-1</sup>, com limite de detecção e quantificação de 0,65 e 1,9 µg L<sup>-1</sup>, respectivamente. A exatidão foi avaliada através de um processo comparativo e os resultados comprovaram a viabilidade da determinação direta de cobre em amostras de combustível.

Oliveira *et al*, em 2002 [75], propuseram a determinação de zinco em álcool combustível por Voltametria de Redissolução Anódica. A determinação eletroquímica para o zinco em meio aquoso utilizando-se a modalidade de varredura linear mostrou uma corrente de pico anódica em um potencial de -1,12 V vs. ECS, apresentando uma dependência linear em relação à concentração de zinco no intervalo de  $5,00 \times 10^{-7}$  a  $5,00 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> com uma sensibilidade amperométrica de  $1,20 \times 10^{-6}$  µA mol<sup>-1</sup> L e um limite de detecção de  $2,6 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>. A análise de íons zinco em amostra comercial de álcool combustível foi realizada pela adição de 200 µL de amostra em um volume final de 20 mL de eletrólito-suporte, sendo obtida a concentração de zinco na amostra pelo método de adição de padrão com um valor correspondente a  $5,7 \pm 0,19 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> em zinco.

### 2.3 Aplicações de Eletrodos de Poliuretana

Cervini e colaboradores (2006) [76] confeccionaram e aplicaram o eletrodo composto de Grafite-Poliuretano em amostras de fármacos utilizando a Voltametria de Redissolução Anódica no modo pulso diferencial, também mostrando a melhor composição

grafite-poliuretano e as melhores condições de análise, encontrando a proporção ideal para a análise de 60% de grafite e 40% de modificador.

Freitas e colaboradores (2009) [77] desenvolveram um sensor a base de eletrodo compósito de grafite-poliuretano verificando sua viabilidade na aplicação do eletrodo em amostra de etanol combustível, utilizando a técnica voltametria de varredura linear. Também foram estudadas diferentes composições do meio reacional, de 0% água (100% etanol) até 100% água (0% etanol). Foi considerado como meio otimizado a composição de 40% de água e 60% de etanol, visto esse meio oferecer o melhor conjunto de resultados, sem perda significativa de detectibilidade.

Santos e colaboradores (2011) [78] aplicaram o eletrodo compósito modificados com nanotubos de carbono e polímero para a determinação e quantificação do propranolol em tampão BR pH 7,4, utilizando a técnica de Voltametria de Redissolução Anódica, tanto no modo pulso diferencial quanto no modo de onda quadrada. Verifica-se que com a incorporação do modificador acontece uma melhora nas respostas eletroquímica, com isso um aumento na corrente de pico.

Okumura e colaboradores (2009) [79] utilizaram o eletrodo de grafite poliuretano para a determinação de inseticidas utilizando a técnica de Voltametria de Redissolução Anódica no modo Onda Quadrada, encontrando o limite de detecção e o limite de quantificação de  $(1,00 \pm 0,01) \times 10^{-7}$  e  $(3,34 \pm 0,02) \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> respectivamente.

Cesarino e colaboradores (2010) [80] determinaram simultaneamente cádmio, chumbo, cobre e mercúrio em amostra de água, utilizando o eletrodo compósito modificado com SBA15 organofuncionalizado e KCl 0,10 mol L<sup>-1</sup> pH 3, usando Voltametria de Redissolução Anódica no modo Onda Quadrada. Neste trabalho se utilizou uma proporção de 60% de grafite 35% de poliuretana e 5% de modificador, para o eletrodo compósito.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo Geral**

Estudar um novo sensor a base de nanomaterial de sílica (Ni/SBA-15), usado como modificador do eletrodo de grafite poliuretana, para determinação de  $\text{Cu}^{2+}$  em etanol combustível.

#### **3.2 Objetivos Específicos**

- Sintetizar e caracterizar, superficialmente e quimicamente, os nanomateriais de sílica (Ni/SBA-15);
- Confeccionar o eletrodo compósito grafite poliuretana incorporando o modificador, a base de nanomaterial de sílica.
- Estudar a viabilidade do eletrodo para determinação de  $\text{Cu}^{2+}$  em meio etanólico anidro e verificar a estabilidade do eletrodo compósito.
- Comparar o eletrodo compósito grafite poliuretana modificado com Ni/SBA-15 com os eletrodos sem modificador e com modificador SBA-15.
- Aplicar o sensor na determinação de  $\text{Cu}^{2+}$  em amostra de etanol combustível.

## **4. PARTE EXPERIMENTAL**

Os estudos desenvolvidos, no presente trabalho, foram realizados em, sua maioria, na UFMA, no Laboratório de Pesquisa em Química Analítica - LPQA, mas alguns experimentos também foram realizados fora da UFMA, no IQSC/USP. Carlos (Laboratório do Professor Eder Tadeu G. Cavalheiro), na UFRN (Laboratório do Professor Antônio Souza de Araújo) e UNESP/Araraquara (pelo departamento de física).

A amostra de etanol combustível, que é a matriz objeto do presente trabalho, foi cedida pelo laboratório LAPQAP (Laboratório de Análises e Pesquisa em Química Analítica de Petróleo e Biocombustíveis), e provenientes de postos de combustíveis, na cidade de São Luís do Maranhão.

### **4.1 Equipamentos e Materiais**

As medidas de MEV, EDX e DRX foram realizadas no laboratório da UNESP, Departamento de Físico-Química.

As medidas de espectroscopia Raman e confecção do eletrodo compósito foram realizadas Instituto de Química de São Carlos IQSC, USP-São Carlos. No laboratório de Análise Térmica, Eletroanalítica e Química de Soluções (LATEQS).

#### **4.1.1 Sistema Eletroquímico**

As medidas voltamétricas foram realizadas em um analisador voltamétrico Autolab (Metrohm) modelo PGSTAT 302 acoplado a um computador Celeron D Intel, para registro dos dados. Para a determinação dos metais foi utilizada a Voltametria de Redissolução Anódica no modo onda quadrada (ASV/SW), e para a caracterização do nanomaterial foi utilizada a Voltametria Cíclica (CV).

#### 4.1.2 pHmetro

As medidas de pH foram realizadas em um pHmetro digital Quimis modelo Q400A, com eletrodo combinado de vidro à uma temperatura de 25°C.

#### 4.1.3 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.

#### 4.1.4 Eletrodos

As medidas voltamétricas foram feitas utilizando um eletrodo de Ag/AgCl saturado, como eletrodo de referência. O eletrodo auxiliar empregado nas medidas voltamétricas foi um fio de platina de 1 cm de comprimento, soldado a um fio de cobre para contato elétrico. O conjunto foi fixado em um tubo de vidro ( $\phi = 6$  mm) preenchido com resina epóxi SILAEX e como eletrodo de trabalho foram utilizados dois tipos o eletrodo compósito grafite poliuretana com modificador e sem modificador e o eletrodo compósito de pasta de carbono.

#### 4.1.5 Célula Eletroquímica

Todas as medidas foram feitas em uma célula de vidro com capacidade total de 50 mL, contendo o eletrodo compósito (trabalho), o contra eletrodo de platina e o eletrodo de referência Ag/AgCl saturado, ligados ao potenciostato.

## 4.2 Reagentes e Soluções

### 4.2.1 Síntese do modificador

O modificador de sílica-Níquel (Ni/SBA15) foi sintetizado hidrotermicamente utilizando os seguintes reagentes:

- Tetra-etil-ortosilicato – TEOS –  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4(\text{C}_8\text{H}_{20}\text{OSi})$  (Aldrich)
- Pluronic P123: Copolímero Tribloco –  $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$  (BASF)
- Ácido Clorídrico Fumegante HCl (MERCH)
- Nitrato de Níquel Hexahidratado ( $\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (MERCK)

### 4.2.2 Eletrodo compósito

Para confecção do eletrodo compósito a base de poliuretana, foram usados os seguintes materiais reagentes:

- Pó de grafite (Aldrich; diâmetro da partícula de 1-2 micron)
- Poliol (B-471)
- Pré-polímero (A-249)
- Epóxido de prata (EPO-TEK 41E)(Epoxy Technology)

### 4.2.3 Análises eletroquímicas

Todos os reagentes usados foram de pureza analítica P.A. e a água utilizada para limpeza de vidrarias e preparo de soluções foi destilada e em seguida, deionizada por meio da passagem desta através do sistema de purificação NANOPURE (BARNSTEAD) modelo D11901 (Thermo Scientific).

A solução dos metais foi preparada a partir de uma solução estoque  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de procedência Merck.

A solução de sulfato de amônio  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  foi preparada com água destilada e purificada. Esta solução foi usada como eletrólito de suporte para os testes eletroanalíticos para comparação do eletrodo e determinação de  $\text{Cu}^{2+}$ .

Foi utilizada uma solução de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$   $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{KCl}$   $0,50 \text{ mol L}^{-1}$  para o preparo da área do eletrodo e testes eletroquímicos do eletrodo.

Uma solução alcóolica 1:1 de álcool etílico e nitrato de potássio  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  aquoso foi preparada para testar a viabilidade do eletrodo em solventes orgânicos.

#### 4.2.4 Solução padrão de metais

Utilizando a solução padrão concentrada do metal  $\text{Cu}^{2+}$   $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , foram preparadas duas soluções padrão; uma com concentração  $1,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e a outra  $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , ambas em meio aquoso.

As alíquotas necessárias dos metais para o preparo dessas soluções foram medidas com micropipetas “Digiped” com capacidades nas faixas de 10 a 100  $\mu\text{L}$  e 100 a 1000  $\mu\text{L}$ .

### 4.3 Procedimentos Analíticos

#### 4.3.1 Limpeza dos materiais

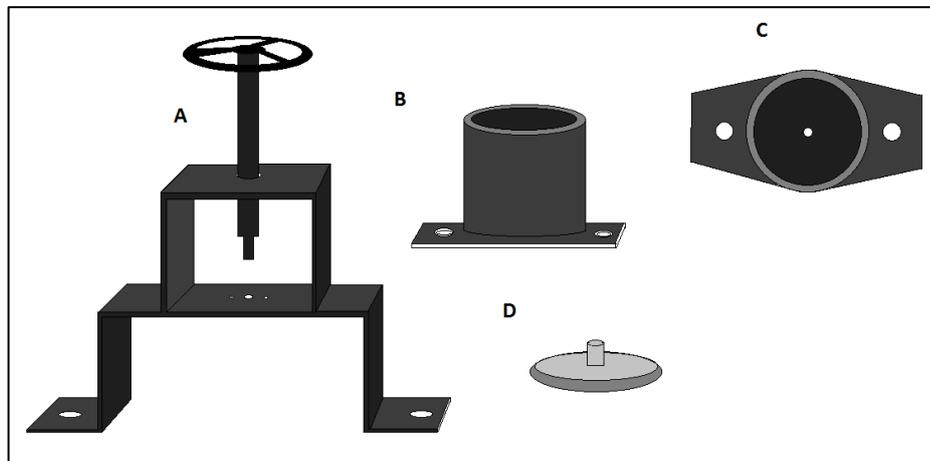
Os materiais utilizados nos experimentos (vidrarias, frascos de polietileno, ponteiras, etc.) foram previamente lavados com água de torneira e com uma solução de Extran<sup>®</sup> diluído a 10% (v/v), removendo assim os resíduos orgânicos destes materiais. Posteriormente, os mesmos materiais foram lavados com água destilada e então deixados em contato, por no mínimo 24 h, em uma solução de  $\text{HNO}_3$  10% (v/v) e, em seguida, foram lavados com água deionizada.

#### 4.3.2 Confeção dos eletrodos

A resina poliuretana (PU) foi preparada misturando-se 0,8 partes do polioli 9B-4710 e 1,0 parte do pré-polímero (A-249). Uma quantidade de pó de grafite (Aldrich;

diâmetro de partícula 1-2 micron) foi adicionada para obter 57,5% (grafite, m/m), 37,5% de PU então uma quantidade de modificador é adicionada, cerca de 5%, para um total em massa de 2,00 g. Essa mistura foi homogeneizada por 5 minutos em um almofariz de vidro e prensada numa prensa manual (Figura 5) com extrusor de 3 mm de diâmetro. Todo esse processo foi realizado em um tempo total de 10 minutos, pois acima deste tempo a resina começa a curar, dificultando o trabalho.

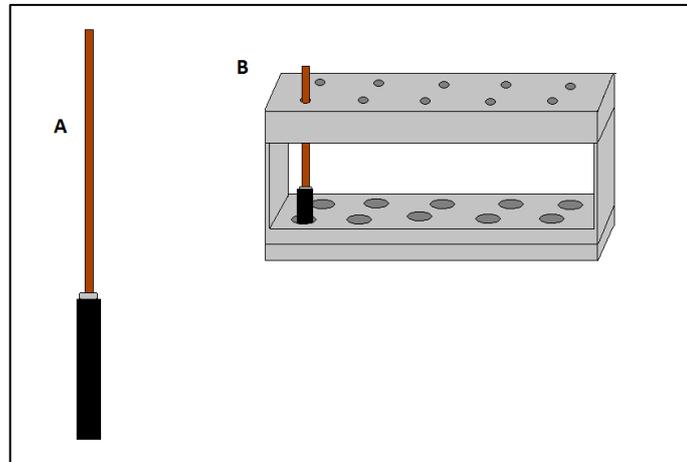
**Figura 5** - Esquema da prensa utilizada para fazer o eletrodo: Prensa **A**, Copo para colocar amostra a ser prensada **B**, Copo visto de cima, mostrando o orifício de 3mm por onde sai a amostra **C** e um tapes que serve para fechar o orifício quando se pretende compactar a amostra, antes de prensar **D**.



Fonte: próprio autor

Após as 24 horas para a apuração do tarugo, faz-se um processo de colagem do tarugo com a haste de cobre, para isso é necessária uma cola epóxi de prata (Conductive Silver Epóxi ADHESIVE –KOCH). Para o preparo da cola de prata é necessário fazer uma mistura 1:1 de cola de prata e catalizador, mistura-se bem e coloca-se em uma das extremidades do tarugo, logo após coloca-se a haste de cobre e deixa-se secar por 24 horas, para isso utiliza-se um sistema para que ele possa ficar bem colado, como mostra a Figura 6.

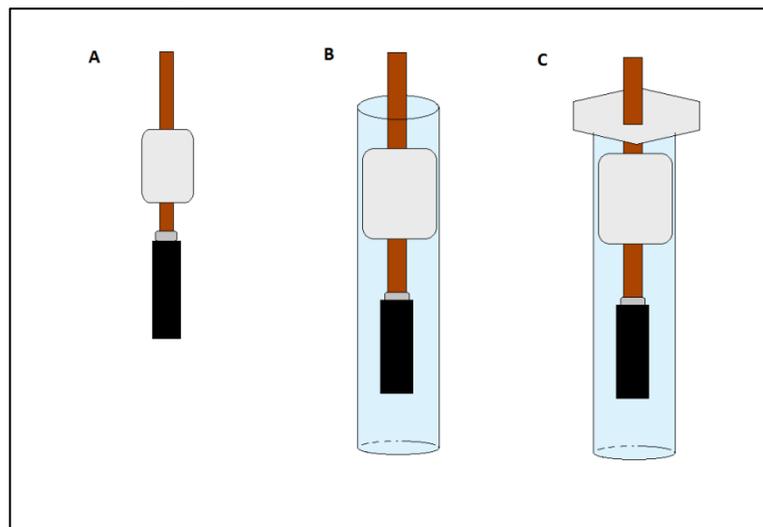
**Figura 6** - Mostra a colagem do eletrodo com a cola epóxi de prata: Eletrodo colado **A** e o suporte utilizado para o eletrodo permanecer durante a colagem da haste de cobre com o tarugo **B**.



Fonte: próprio autor

Depois que a cola de prata estiver seca, deve-se enrolar uma fita na haste de cobre Figura 7A, que vai servir pra duas coisas, primeiro pra que não passe a resina para a parte inferior do eletrodo e segundo para que o tarugo fique centralizado no interior do capilar de vidro. Após ter enrolado a fita, adicionar o conjunto no capilar de vidro Figura 7B, e por fim adicionar um para-filme na parte inferior do eletrodo Figura 7C.

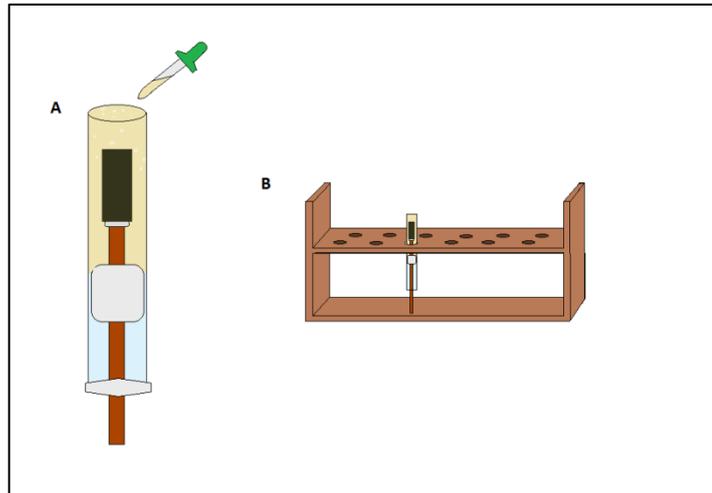
**Figura 7** - Inserção do eletrodo no capilar de vidro: eletrodo com a fita **A**, eletrodo inserido no capilar de vidro **B** e com o parafilme **C**.



Fonte: próprio autor

Feito isso adiciona-se a resina epóxi para preencher toda a parte superior do tarugo, não deixando criar bolhas Figura 8A, e deixar para secar durante 24 horas em uma posição vertical Figura 8B.

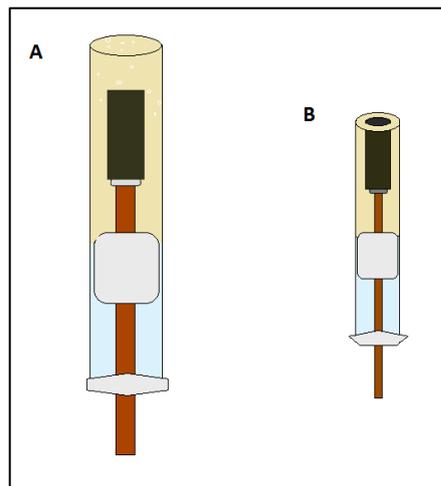
**Figura 8** - Preenchimento do eletrodo com a resina epóxi: eletrodo sendo preenchido A e ficando em repouso em uma estante de tubo de ensaio B.



Fonte: próprio autor

Por fim após a resina epóxi curar completamente Figura 9A, é então lixado até expor o tarugo Figura 9B.

**Figura 9** - Eletrodo lixado e pronto para uso: eletrodo com a resina epóxi endurecida A e o eletrodo depois de ter sido lixado B.



Fonte: próprio autor

Depois de o tarugo ficar exposto, o eletrodo compósito de grafite poliuretana modificado SBA-15 (GPUSBA), Ni/SBA-15 (GPUNiSBA) e o sem modificador (GPU) foram polidos com alumina e sanicado em ultrassom. Após esse procedimento os eletrodos estavam aptos para as análises voltamétricas.

#### 4.3.3 Preparo do Eletrodo Compósito de Pasta

O eletrodo compósito de pasta de carbono é feito utilizando uma proporção de 60,0% de grafite e 40,0% de óleo mineral (nujol). Para as análises dos modificadores, foram retirados 2,5% do grafite e 2,5% do óleo mineral, para obter uma totalidade de 5,0% do modificador.

#### 4.3.4 Síntese do modificador Ni/SBA-15

A síntese do modificador foi feita através do método hidrotérmico proposto por Zhao et al. [40] e com uma adaptação de Sousa [81], levando em consideração o monitoramento feito na síntese do material nanoestruturado SBA-15 que serviu para ajustar as propriedades tornando-as adequadas para o uso do material.

O modificador foi preparado com a seguinte razão de Si/Ni: 50. Para a obtenção da razão escolhida foi realizado cálculo estequiométrico para determinar a quantidade necessária do sal de nitrato de níquel hexahidratado,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , sendo que após os cálculos os reagentes foram misturados para corresponder à seguinte composição molar:

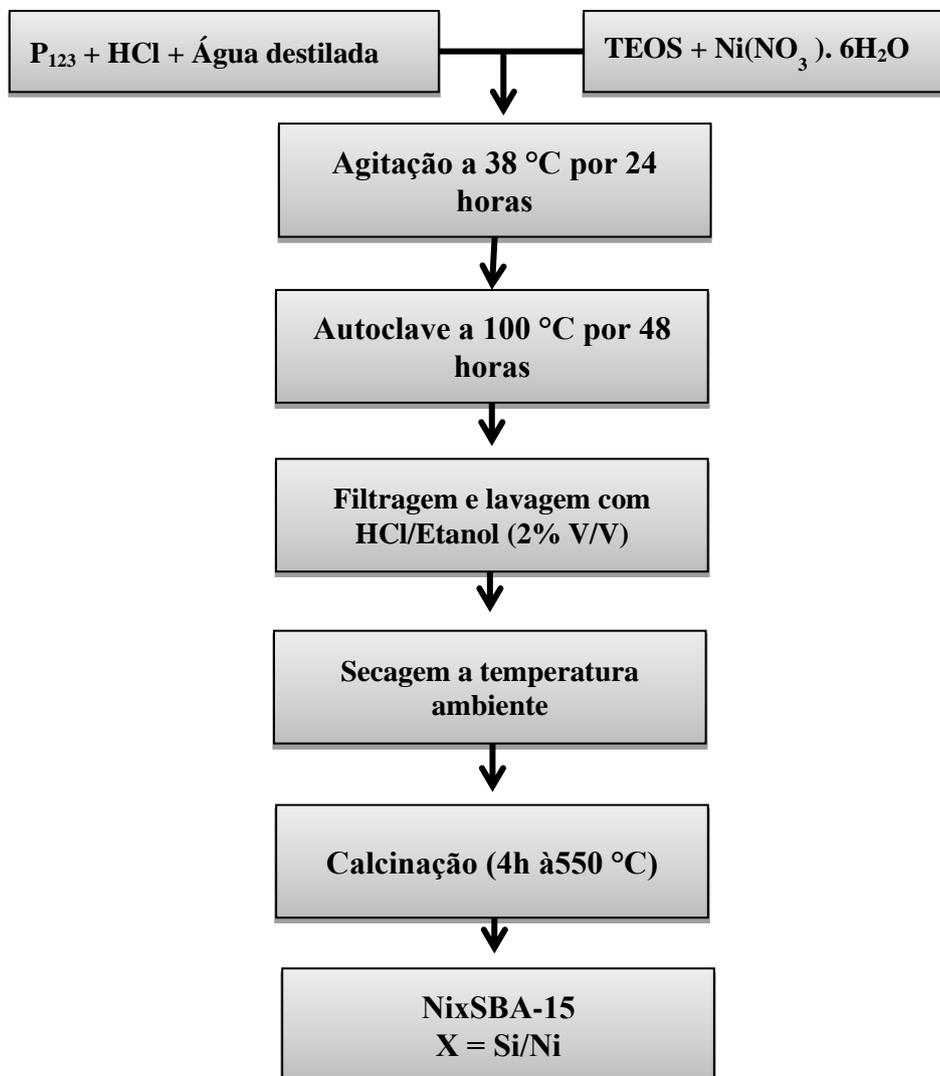


Onde:  $X = \text{Si/Ni}$

O procedimento de síntese foi iniciado com a dissolução de 10,42 g do direcionador, copolímero tribloco  $\text{P}_{123}$  ( $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ ) e 23,66 mL de ácido clorídrico P.A. (HCl), foram misturados a 175,17 mL de água destilada ( $\text{H}_2\text{O}$ ) sob agitação e a  $38^\circ\text{C}$ , por 2 horas. Após este tempo, foram adicionados 11,39g da fonte de sílica, TEOS  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4(\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si})$  e a quantidade 5,82 g de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , a mistura resultante foi mantida sob agitação na mesma temperatura por 24 horas até obter uma mistura homogênea.

O gel, assim obtido, foi transferido para o frasco de Teflon e autoclavado, onde foi aquecido a 100°C e mantido em repouso, nesta temperatura, por 48 horas. Decorrido este tempo, o material obtido foi resfriado a temperatura ambiente, filtrado a vácuo e lavado com 50 mL HCl e álcool etílico P.A. 2,0 % v/v. Em seguida, o material foi seco a temperatura ambiente por aproximadamente 48 horas. Uma determinada quantidade do material sintetizado foi submetida a um processo de calcinação em um forno mufla, com temperatura programada iniciando na temperatura 30° até 550°C, sob a uma razão de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup> durante 4 horas para a remoção do direcionador inserido no interior dos poros do material. Um fluxograma geral deste procedimento de síntese está apresentado na Figura 10.

**Figura 10** - Fluxograma da metodologia experimental do modificador Ni/SBA-15.



Fonte: próprio autor

#### 4.3.5 Limpeza da superfície do eletrodo compósito de poliuretana

A limpeza do eletrodo foi realizada, lixando em lixa d'água de granulometria de 600 e 1200 Mesh respectivamente e depois submetida a um polimento manual, em suspensão de alumina de 0,3  $\mu\text{m}$ . Em seguida o eletrodo foi lavado com água purificada e, logo após, submetido ao banho ultrassom durante 10 minutos, para remoção de possíveis partículas de alumina da superfície do eletrodo.

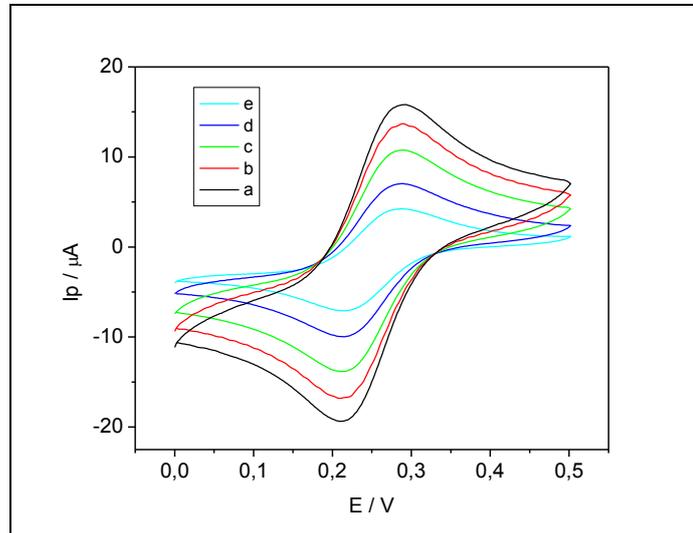
#### 4.3.6 Determinação da área ativa dos eletrodos

O eletrodo de trabalho, construído no Laboratório de Análise Térmica, Eletroanalítica e Química de Soluções – LATEQS Instituto de Química de São Carlos /USP, teve a área efetiva determinada através de experimentos eletroquímicos utilizando o sistema redox ferricianeto/ferrocianeto. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em uma solução  $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , em diferentes velocidades de varreduras do potencial, conforme Figura 11. Assumindo que o sistema redox apresente comportamento nernstiano ideal, sob condições de controle difusional das espécies eletroativas próximas à superfície do eletrodo, a corrente máxima de pico,  $I_p$  (A) é relacionada com a raiz quadrada da velocidade de varredura do potencial ( $\text{V s}^{-1}$ ) pela Equação 2 [82-84]:

$$I_p = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C^* v^{1/2} \quad \text{Equação 2}$$

onde  $n$  é o número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica,  $A$  ( $\text{cm}^2$ ) é a área do eletrodo,  $D$  ( $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) é o coeficiente de difusão e  $C^*$  ( $\text{mol cm}^{-3}$ ) é a concentração das espécies eletroativas na solução. Esta equação tem comportamento linear, ou seja, o de uma reta passando pela origem e com coeficiente angular dado pela expressão ( $2,69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C^*$ ).

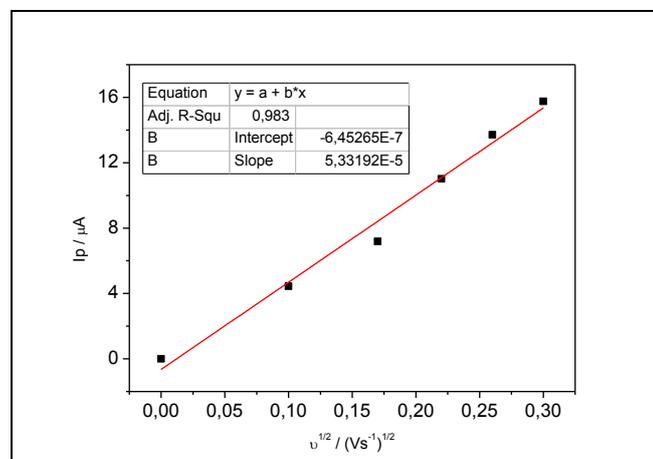
**Figura 11** - Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura do potencial para o sistema ferricianeto/ferrocianeto em uma solução de  $K_3[Fe(CN)_6]$   $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em  $KCl$   $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ , saturada com  $N_2$ . Velocidades: (a) 0,01 ; (b) 0,03; (c) 0,05; (d) 0,07; (e)  $0,09 \text{ V s}^{-1}$ .



Fonte: próprio autor

Na Figura 12 é mostrado o gráfico de  $I_p$  versus  $v^{1/2}$ , construído com valores extraídos da Figura 11 e demonstra que as observações feitas acima para a Equação 2 são obedecidas, com um coeficiente angular resultante da ordem de  $5,33 \times 10^{-5} \text{ A V}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}$ . A partir deste valor e utilizando a Equação 2 com  $n = 1$ ,  $C^* = 1,00 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$  e  $D = 6,32 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , [29] foi encontrado um valor para a área do eletrodo da ordem de  $0,08 \text{ cm}^2$ .

**Figura 12** - Gráfico da variação da corrente de pico com a raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial. Dados extraídos da Figura 11.



Fonte: próprio autor

#### 4.3.7 Otimização das Condições Experimentais

Antes de iniciar a determinação de  $\text{Cu}^{2+}$  foi necessário avaliar as melhores condições com o objetivo de melhorar o desempenho do sensor eletroquímico, em termos de sensibilidade. Assim, os fatores estudados, que possivelmente influenciam no sinal analítico, foram: tempo de deposição, potencial de deposição, velocidade de varredura e frequência. Na otimização dos parâmetros instrumentais procedeu-se da seguinte forma: variou-se um parâmetro por vez, mantendo-se os outros constantes.

Para avaliar os parâmetros mencionados acima, foi usada uma célula eletroquímica com adição de 8 mL da solução de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  pH 3 ajustado com ácido sulfúrico  $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ , e 2 mL de etanol PA em uma presença de padrão  $5,00 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$ .

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

Após a otimização das condições experimentais, foi realizada a análise voltamétrica para determinação de  $\text{Cu}^{2+}$  em amostras de etanol combustível.

Numa célula eletroquímica foram adicionados 8 ml da solução  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  pH 3 ajustado com ácido sulfúrico  $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ , posteriormente foram adicionados 2 mL da amostra de etanol combustível. Em seguida, foi aplicado o potencial de deposição de -1 V, agitação mecânica e desaeração durante um tempo de deposição de 160 s, para que ocorresse a eletrodeposição dos íons de  $\text{Cu}^{2+}$ . Após essa etapa, a solução ficou em repouso por 15 s e finalmente ocorreu a varredura no sentido anódico (positivo) para a formação dos voltamogramas correspondentes ao analito. Foram feitas adições de 20  $\mu\text{L}$ , 40  $\mu\text{L}$ , 60  $\mu\text{L}$ , 80  $\mu\text{L}$  e 100  $\mu\text{L}$  da solução estoque de cobre  $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , atingindo uma concentração final na célula na ordem de  $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .

#### 4.3.9 Estudo de Interferentes

Os íons metálicos  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  foram estudados em relação ao sinal analítico do  $\text{Cu}^{2+}$ , pois a presença desses íons pode interferir na sensibilidade das análises já que estes apresentam correntes de pico máximas em torno do potencial do  $\text{Cu}^{2+}$ . Esse estudo foi

realizado em amostra de etanol combustível nas condições já otimizadas. Para fazer este teste, inicialmente foram adicionados 8 ml da solução  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  pH 3 e em seguida foram adicionados 2 mL da amostra de etanol combustível. Em seguida, foram adicionados 10  $\mu\text{L}$  de solução de  $\text{Cu}^{2+}$   $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e aplicado um potencial de deposição de  $-0,50 \text{ V}$  em um tempo de deposição de 160 s obtendo-se uma corrente inicial  $\text{Cu}^{2+}$ . A partir dessa medida foi estudada a influência dos íons metálicos  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  através da adição de alíquotas de 25  $\mu\text{L}$  de solução estoque dos íons metálicos com concentração de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  obtendo-se concentrações na ordem de  $10^{-8}$  e  $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ , na célula. Após cada adição foram feitas as medidas voltamétricas e observada a influência dos íons na corrente de pico inicial do  $\text{Cu}^{2+}$  e cada íon metálico foi estudado separadamente.

#### **4.4 Validação da Metodologia Proposta**

A validação dos procedimentos analíticos propostos foi feita com base nos seguintes parâmetros estatísticos: linearidade, sensibilidade, precisão, repetitividade, reprodutibilidade, limite de detecção, limite de quantificação e exatidão (recuperação).

Os parâmetros utilizados para a validação foram selecionados a partir do objetivo do método proposto e das características dos procedimentos envolvidos. Diversos critérios de validação de um método são discutidos na literatura, [85-88] dentre os quais, destacam-se alguns, conforme apresentados a seguir.

##### 4.4.1 Linearidade

É a capacidade de uma metodologia analítica de demonstrar que os resultados obtidos são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra, dentro de um determinado intervalo. É recomendado que a linearidade seja determinada a partir de, no mínimo, cinco concentrações diferentes. A relação matemática entre o sinal e a concentração ou massa da espécie de interesse é chamada de curva, também conhecida como curva analítica, e é um gráfico que mostra a resposta de um método analítico como uma função de uma quantidade conhecida do constituinte a ser medida [85].

#### 4.4.2 Sensibilidade

A sensibilidade de um método indica sua capacidade de discriminar, com uma fidelidade estabelecida, concentrações próximas de um analito. Essa grandeza pode ser determinada por intermédio da inclinação do gráfico da curva analítica. No caso de uma reta, quanto maior o ângulo de inclinação da reta, mais sensível será o método [86].

#### 4.4.3 Precisão

A precisão representa a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, sob condições definidas [81]. A precisão pode ser expressa através da estimativa do desvio padrão relativo (RSD), também conhecido como coeficiente de variação (CV) em termos percentuais, de acordo com a Equação 3 [89].

$$RSD = \frac{s}{\bar{X}} * 100 \quad \text{Equação 3}$$

Onde s= desvio padrão absoluto;

$\bar{X}$ = média das determinações.

Normalmente, métodos que quantificam compostos em macro quantidades requerem um RSD de 1 a 2%. Em métodos de análise de traços ou impurezas, são aceitos RSD de até 25%, dependendo da complexidade da amostra (MENDHAM *et al.*, 2000)[90]. A precisão das medidas foi avaliada pelo teste da repetitividade das leituras.

#### 4.4.4 Repetitividade

Um mesmo procedimento; mesmo analista; mesmo instrumento usado sob as mesmas condições; mesmo local e repetições em um curto intervalo de tempo determinam a repetitividade de um método. A repetitividade representa a concordância entre os resultados de medições sucessivas de um mesmo método, efetuadas sob as mesmas condições de medição, chamadas condições de repetitividade [91]. Neste trabalho o estudo de repetitividade foi realizado pela leitura em triplicata em cada amostra de etanol combustível.

#### 4.4.5 Reprodutibilidade

Mudança de operador; laboratório; equipamentos, etc, determinam a reprodutibilidade de um método. A reprodutibilidade é o grau de concordância entre os resultados das medições de uma mesma amostra, efetuada sob condições variadas. Neste trabalho não foi realizado o estudo de reprodutibilidade.

#### 4.4.6 Limite de detecção

O limite de detecção (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 [87].

Para a determinação do limite de detecção utilizou-se o desvio padrão da média aritmética das concentrações obtidas de dez leituras consecutivas do branco e a relação mostrada na Equação 4.

$$LD = \frac{3*s}{b} \quad \text{Equação 4}$$

Onde s representa o desvio padrão de dez medidas do branco e b a inclinação da curva de calibração.

#### 4.4.7 Limite de quantificação

O limite de quantificação (LQ) corresponde à menor quantidade de um analito que pode ser quantificada com exatidão e com confiabilidade [88].

Para a determinação do limite de quantificação utilizou-se também o desvio padrão da média aritmética das concentrações obtidas de dez leituras consecutivas do branco e a relação mostrada na Equação 5.

$$LQ = \frac{10*s}{b} \quad \text{Equação 5}$$

Onde  $s$  representa o desvio padrão de dez medidas do branco e  $b$  a inclinação da curva de calibração.

#### 4.4.8 Exatidão

A exatidão representa o grau de concordância entre os resultados individuais encontrados em um determinado ensaio e um valor de referência aceito como verdadeiro. Os processos utilizados para avaliar a exatidão de um método são: uso de materiais de referência, comparação de métodos, utilização de ensaios de recuperação e o método de adição de padrão. Todos estes procedimentos devem ser acompanhados de testes estatísticos para garantir a exatidão [85].

A exatidão pode ser calculada como porcentagem de recuperação de uma quantidade conhecida do analito adicionado à amostra, ou como a diferença percentual entre as médias e o valor verdadeiro aceito [86]. A relação entre a concentração média determinada experimentalmente e a concentração teórica experimental correspondente determina a exatidão expressa pelos ensaios de recuperação, conforme a Equação 6.

$$R (\%) = \frac{\text{média do valor obtido}}{\text{média do valor adicionado}} \times 100 \quad \text{Equação 6}$$

Para o estudo de recuperação dos metais da amostra de etanol combustível, a mesma foi fortificada com diferentes quantidades de concentrações dos metais, ao nível de  $10^{-7}$  e  $10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>.

A exatidão pode ser calculada como porcentagem de recuperação de uma quantidade conhecida do analito adicionado à amostra, ou como a diferença percentual entre as médias e o valor verdadeiro aceito [92].

O processo de detecção foi examinado para avaliar a recuperação de Cu<sup>2+</sup>, em amostras de etanol combustível. Para o estudo de recuperação dos metais na amostra a mesma foi fortificada com diferentes quantidades de concentrações dos metais, no nível de  $10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>. Neste estudo, quantidades dos metais foram adicionadas em uma amostra, cuja concentração original, foi previamente determinada.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

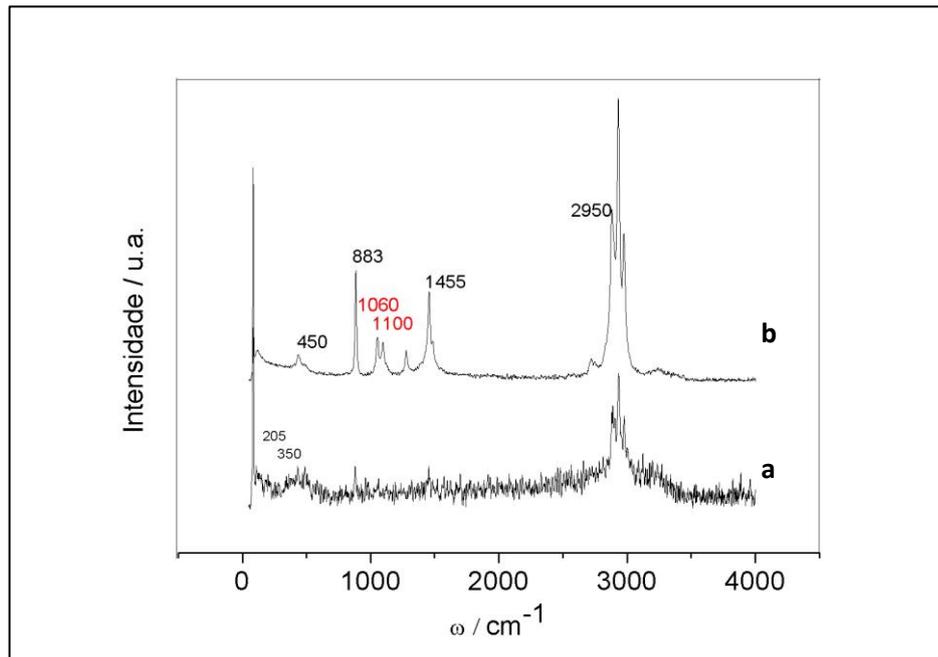
### 5.1 Caracterização do Modificador SBA-15 e Ni/SBA-15

A caracterização dos nanocompósitos é de vital importância para se ter conhecimento de suas características e propriedades, e prever o desempenho dos mesmos. No presente trabalho a caracterização dos nanocompósitos de SBA-15 e Ni/SBA-15 foi feita pelas seguintes técnicas: MEV, EDX, DRX e Voltametria Cíclica.

#### 5.1.1 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica poderosa para caracterizar os átomos de metais de transição, no quadro de peneiras moleculares e é amplamente utilizada como prova da existência de átomos de metais de transição (tais como Ti, V, Fe, Ni) em zeólitas e materiais mesoporosos.

O efeito Raman pode seletivamente aumentar as bandas Raman que estão diretamente associados com a presença do metal [93]. A Figura 13 mostra dois espectros Raman: (a) respectivo ao SBA-15 e (b) espectro do Ni/SBA-15. Observa-se um aumento significativo na intensidade do espectro (b) como era de se esperar para a incorporação do metal Ni na estrutura do nanomaterial, de acordo com a literatura [94]. Observa-se na faixa de comprimento de onda que vai de  $250\text{ cm}^{-1}$  e se estende até  $550\text{ cm}^{-1}$  (em (a)) uma banda larga característica da ordem vibracional Si-O-Si, a qual é característica para a estrutura de SBA-15. Em ambos os espectros (a e b) observam-se os picos estreitos em  $883\text{ cm}^{-1}$  e  $1455\text{ cm}^{-1}$ , característico da vibração de Si-O-Si em anel, que também correspondem a estrutura do SBA-15 [95]. Na Figura 13 espectro (b) observa-se o estreitamento da banda larga de  $250\text{ a }550\text{ cm}^{-1}$  em um pico mais estreito no comprimento de onda de  $450\text{ cm}^{-1}$ , que representa a ordem vibracional Ni-O-Si [96], e verifica-se também o aparecimento de duas bandas em  $1060$  e  $1100\text{ cm}^{-1}$ , característicos da vibração da ligação NiO [97], mostrando que a incorporação do níquel de fato aconteceu.

**Figura 13** - Espectros Raman do a) SBA-15 e b) NiSBA-15

Fonte: próprio autor

Os picos que aparecem na banda de 1450 e 2950  $\text{cm}^{-1}$  são característicos da ordem vibracional do C-H e  $\text{CH}_2$  respectivamente [97-98] mostrando que o organofuncionalizador não foi retirado totalmente e que ainda resta vestígio do  $\text{P}_{123}$ .

### 5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

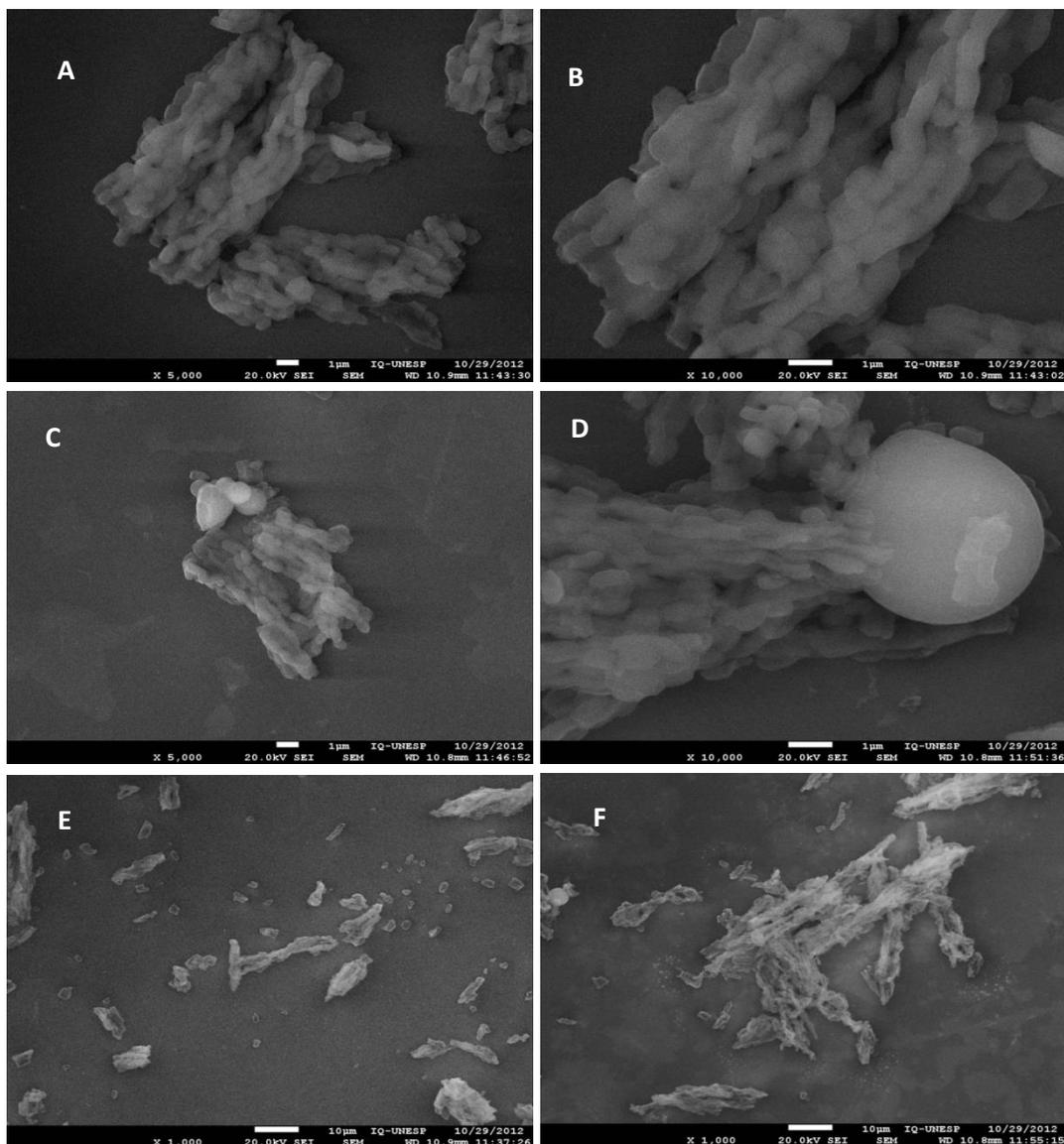
Para o SBA-15 (Figura 14), observa-se uma morfologia macroscópica vermicular que consiste em muitos agregados tipo corda, em concordância com a literatura [40], e para o modificador Ni/SBA15 (Figura 14b), observa-se a mesma conformação do SBA-15, mostrando que a incorporação do metal não altera a composição hexagonal do SBA-15. Trabalhos já foram feitos com a estrutura de Ni/SBA-15 [99, 100] na qual eles apontam a grande dificuldade de verificar níquel através das técnicas de caracterização de superfície, pois as nanopartículas de Ni ficam situadas no interior dos poros do suporte, o que já era esperado.

Na Figura 14 A e B estão representadas as microscopias referentes ao SBA-15, em (A) aumentado 5000 vezes e em (B) aumentado 10000 vezes. Em C e D estão representadas as microscopias para o modificador Ni/SBA-15, em 5000 e 10000 vezes respectivamente.

Pode se verificar que além da morfologia vermicular, alguns grânulos em torno dos tubos de sílica aparecem quando se incorpora o Ni, isso se deve as partículas magnéticas no níquel [100].

Na Figura 14 E verifica-se a microscopia da estrutura de SBA-15 aumentada 1000 vezes e em F a de Ni/SBA-15 também aumentada 1000 vezes onde se pode verificar melhor o aparecimento dos grânulos.

**Figura 14** - MEV das amostras de SBA-15 nas magnificações de A) 5000, B) 10000 e E) 1000; e de Ni/SBA-15 com magnificações de C) 5000, D) 10000 e F) 1000.

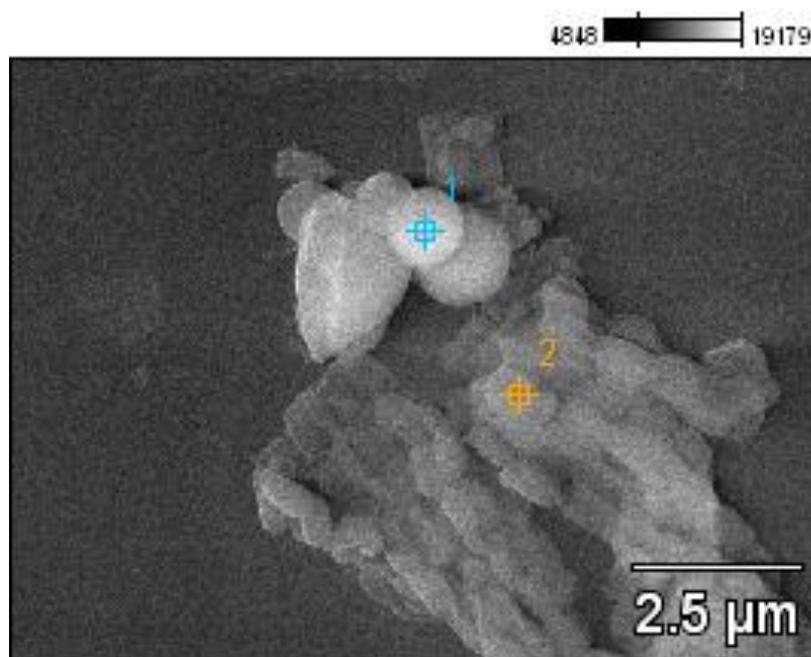


Fonte: próprio autor

### 5.1.3 Energia Dispersiva de raio X (EDX)

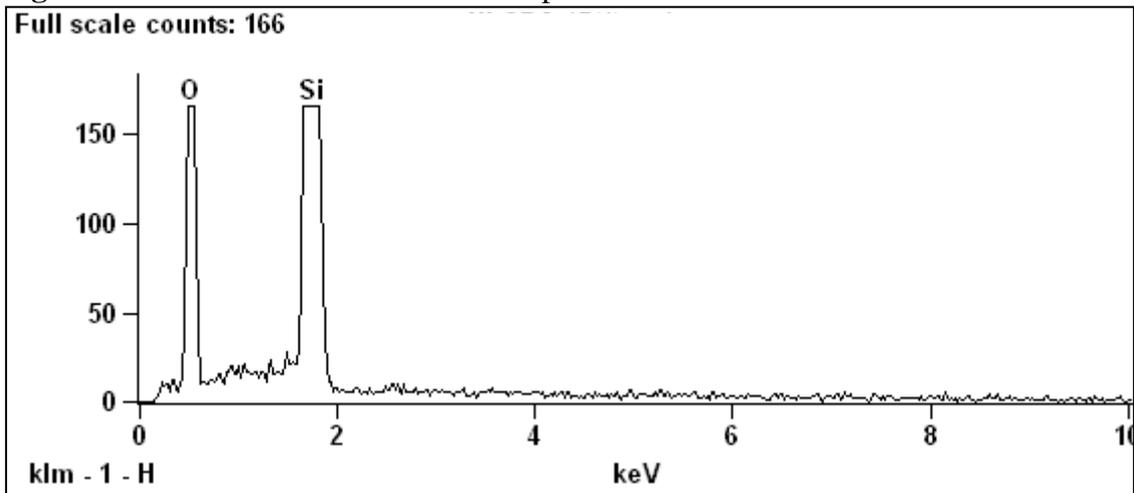
O EDX é uma técnica que consegue identificar algumas espécies presentes na estrutura do material através da ajuda da microscopia eletrônica de varredura. Nesse caso fez-se o estudo do nanomaterial Ni/SBA-15 para verificar a presença do metal Ni em sua estrutura. Pode-se verificar na Figura 15 que foram feitas análises de EDX em 2 pontos distintos representados por colorações diferentes, ponto 1 (azul) e ponto 2 (laranja), para cada ponto nesse estudo se obtém a quantidade das espécie presente em cada ponto da estrutura estudada, gerando então os gráficos de EDX representados nas Figuras 16 e 17.

**Figura 15** - Microscopia Eletrônica de Varredura do Ni/SBA-15, utilizada para análises de EDX em dois pontos específicos 1 em azul e 2 em laranja. Magnificação 10000, tensão de aceleração de 20,0 kV

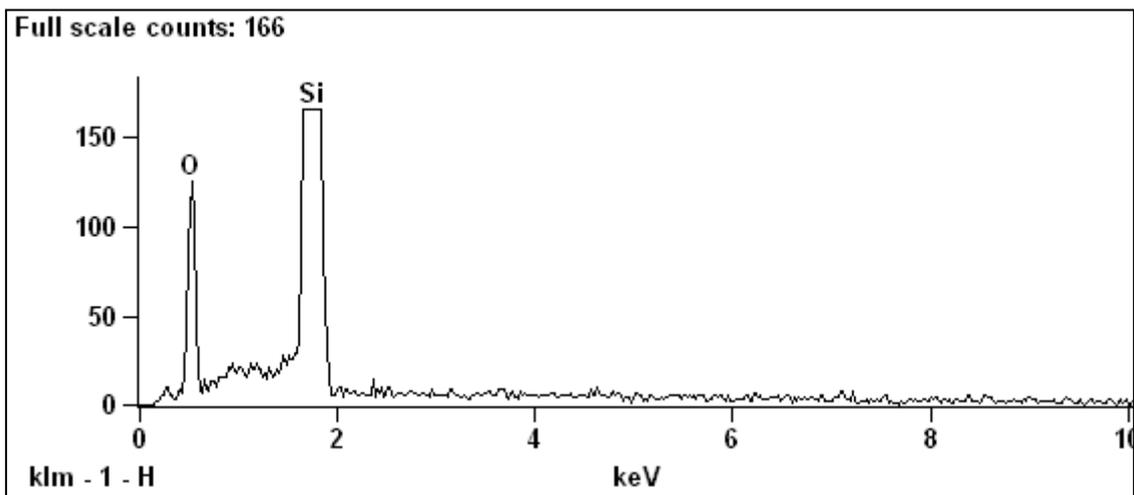


**Fonte: próprio autor**

A Figura 16 apresenta o gráfico da composição referente ao ponto 1 (em azul) na Figura 15, observa-se que não há o aparecimento do pico referente ao Ni, podendo ser por conta da intensidade do pico do oxigênio e da sílica serem altos, mascarado o pico referente ao Ni. Além disso como já foi visto que as partículas de Ni ficam localizadas entre os poros do SBA-15, então a intensidade do níquel é muito pequena, se tornando difícil visualizar a sua intensidade dispersiva. Pode-se verificar, na Figura 17, as mesmas características da Figura 16.

**Figura 16** - Gráfico de EDX referente ao ponto 1 em azul

Fonte: próprio autor

**Figura 17** - Gráfico de EDX referente ao ponto e 2 em laranja.

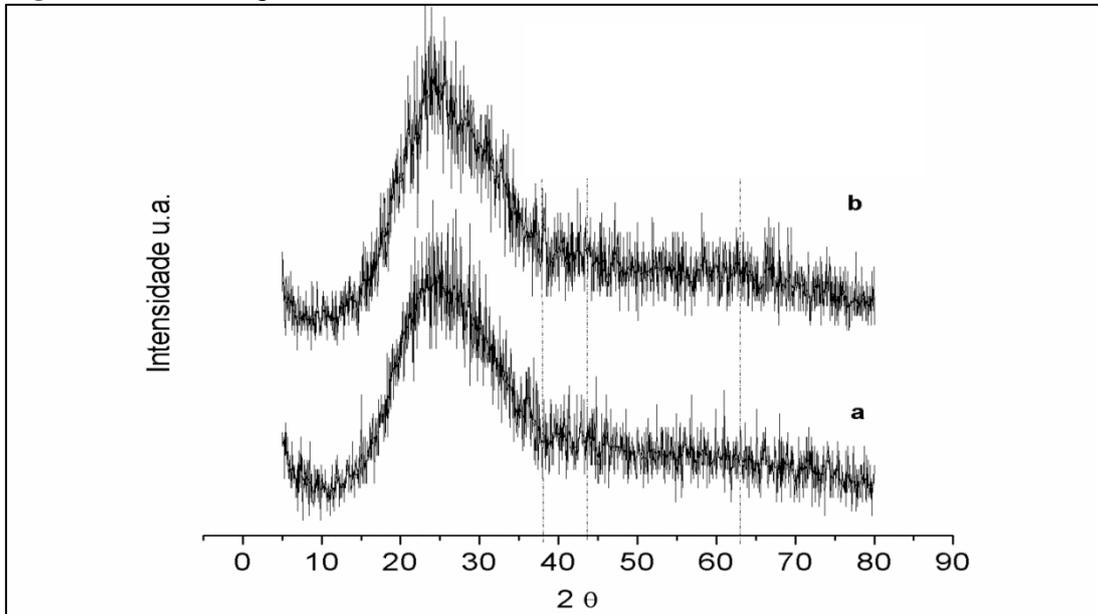
Fonte: próprio autor

#### 5.1.4 Difração de raios X

A Difração de raios X é uma técnica que possibilita verificar a disposição e conformação das estruturas de acordo com as faces do material. Figura 18 pode-se verificar o difratograma dos nanomateriais de sílica em (a) SBA-15 e (b) Ni/SBA-15. É possível verificar um pico largo nos dois difratogramas na da região entre 15 até 40 graus, característico da estrutura de SBA-15. Não se observam grandes mudanças quando se incorpora o metal Ni no nanomaterial de Si, em concordância com o MEV, mostrando que a incorporação do metal

não altera a estrutura do SBA-15, continuando com a estrutura hexagonal e vermicular como já visto.

**Figura 18** - Difratomogramas de raios X dos modificadores a) SBA-15 e b) Ni/SBA-15



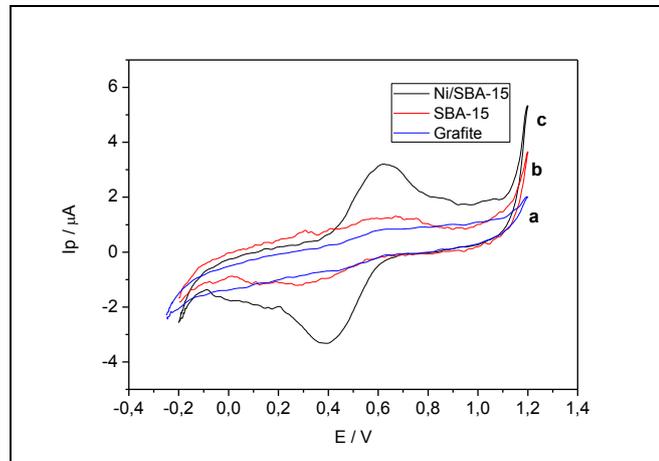
Fonte: próprio autor

O mesmo efeito foi notado em estudos de outros metais como Al/SBA-15 e Cu/SBA-15 [100-101].

#### 5.1.5 Voltametria Cíclica

A Voltametria Cíclica é uma técnica indicativa para verificar a presença de metais mesmo em pequenas quantidades. Então fez-se a utilização da técnica para comprovar a incorporação do níquel no nanomaterial de sílica (SBA-15). Na Figura 19 é possível observar as respostas voltamétricas para os modificadores SBA-15, Ni/SBA-15 e sem modificador, utilizando eletrodo compósito de pasta de carbono com e sem incorporado 5% do modificador, em um eletrólito de suporte HCl 0,10 mol L<sup>-1</sup> verifica-se na Figura 19c o aparecimento do par redox característico do níquel, em comparação com SBA-15 (Figura 19b) e sem modificador (Figura 19a) que não apresentam o par redox. Mostrando que o níquel realmente está presente no modificador Ni/SBA-15.

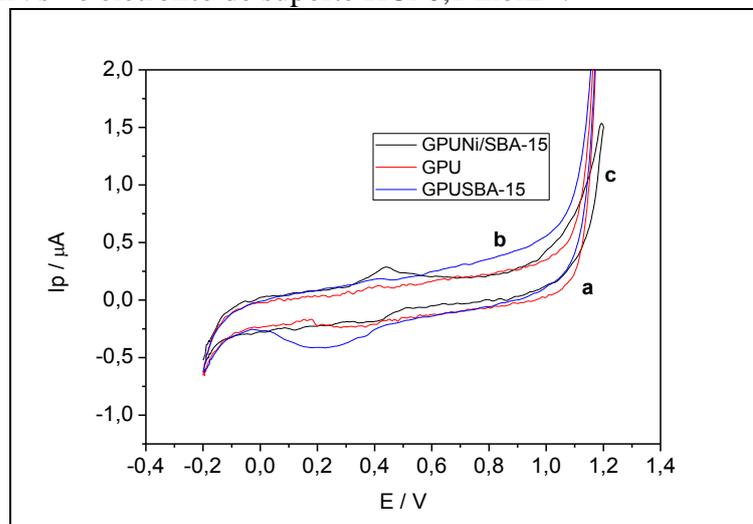
**Figura 19** - Voltamogramas cíclicos com eletrodo de pasta (a) sem modificador, (b) com 5% do modificador SBA-15 e (c) com 5% do modificador Ni/SBA-15. Velocidade de varredura de  $10 \text{ mVs}^{-1}$  e eletrólito de suporte  $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .



Fonte: próprio autor

Para efeito de comparação entre os eletrodos de trabalho utilizados foi feito o mesmo teste anterior para verificar a resposta, porém utilizando o eletrodo compósito grafite poliuretana. Foram três eletrodos diferentes utilizados: o de grafite poliuretana GPU (Figura 20 a), grafite poliuretana modificado com 5% de SBA-15 GPUSBA (Figura 20 b) e grafite poliuretana modificado com 5% de Ni/SBA-15 GPUNiSBA (Figura 20c). Pode-se verificar que quando se utiliza o eletrodo de GPUNiSBA tem-se o aparecimento de um pico em  $0,4 \text{ V}$  característico do  $\text{Ni}^{2+}$ , já para os eletrodos GPU e GPUSBA não apresenta esse pico.

**Figura 20** - Voltamograma cíclico com eletrodos de grafite poliuretana (a) sem modificador, (b) com 5% do modificador SBA-15 e (c) com 5% do modificador Ni/SBA-15. Velocidade de varredura de  $10 \text{ mVs}^{-1}$  e eletrólito de suporte  $\text{HCl } 0,1 \text{ molL}^{-1}$ .

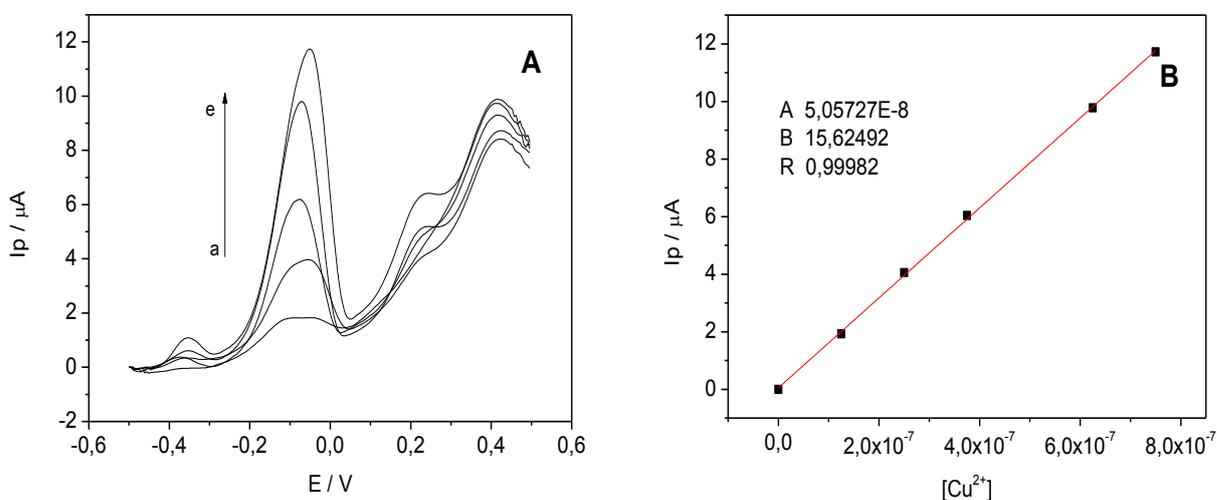


Fonte: próprio autor

## 5.2 Comparação de Eletrodos

Foram feitos estudos de comparação de eletrodos para verificar a viabilidade do eletrodo compósito utilizando como modificador o Ni/SBA-15 na determinação de  $\text{Cu}^{2+}$  usando SWASV. Para isso fez-se a determinação em meio aquoso com eletrólito de suporte  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  utilizando os eletrodos de trabalho GPU, GPUSBA e GPUNiSBA. Na Figura 21A verifica-se o voltamograma da determinação de  $\text{Cu}^{2+}$  utilizando o eletrodo de GPU, nas seguintes condições:  $E_i = -0,5 \text{ V}$ ,  $E_f = 0,5 \text{ V}$ ,  $E_{\text{dep}} = 0,5 \text{ V}$ ,  $t_{\text{dep}} = 150 \text{ s}$  e  $f = 60 \text{ Hz}$ . A Figura 21B mostra a curva de adição padrão a partir dos dados da Figura 21 A, demonstrando que o eletrodo de GPU pode ser utilizado como sensor para a determinação de  $\text{Cu}^{2+}$ , porém os picos não estão bem definidos apesar de um bom coeficiente de correlação de 0,99 e uma inclinação de  $15,62 \mu\text{A mol}^{-1} \text{ L}$ .

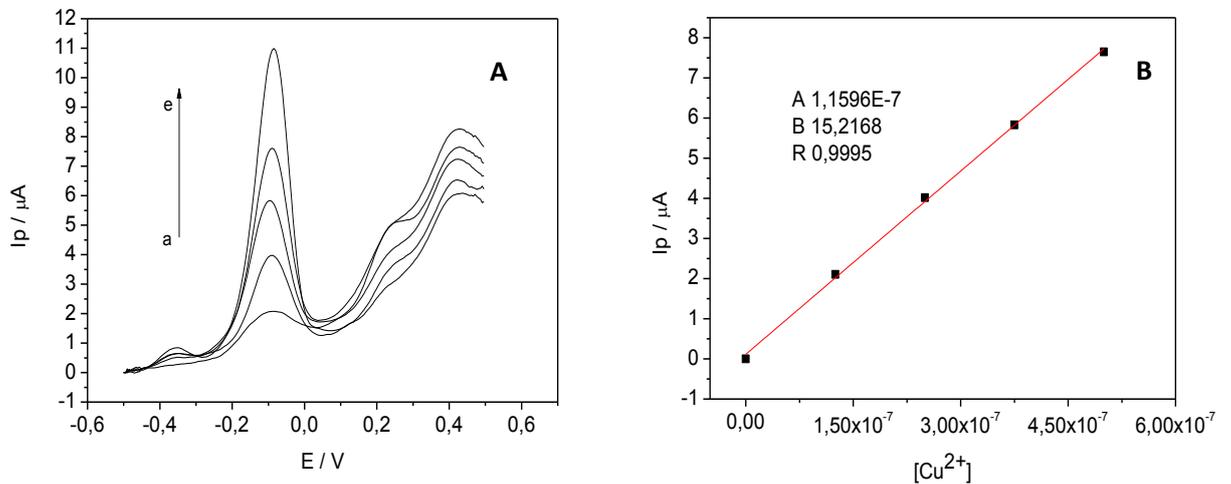
**Figura 21 - A)** Voltamograma de Redissolução Anódica no modo onda quadrada para a determinação de  $\text{Cu}^{2+}$  utilizando o eletrodo compósito GPU, eletrólito de suporte  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$   $E_i = -0,5 \text{ V}$ ,  $E_f = 0,5 \text{ V}$ ,  $E_{\text{dep}} = 0,5 \text{ V}$ ,  $t_{\text{dep}} = 150 \text{ s}$  e  $f = 60 \text{ Hz}$ . **B)** Curva de adição padrão extraída da Figura A



Fonte: próprio autor

A Figura 22 A mostra os voltamogramas obtidos com o eletrodo compósito de GPUSBA nas mesmas condições do eletrodo GPU. Pode-se notar que os picos agora estão mais definidos o que pode ser devido à incorporação do modificador SBA-15. Podendo visualizar na Figura 22 B a curva de adição padrão, obtendo também uma ótima linearidade de 0,99 e a inclinação de  $15,22 \mu\text{A mol}^{-1} \text{ L}$ , que é uma inclinação bem próxima quando comparado com o eletrodo sem modificador.

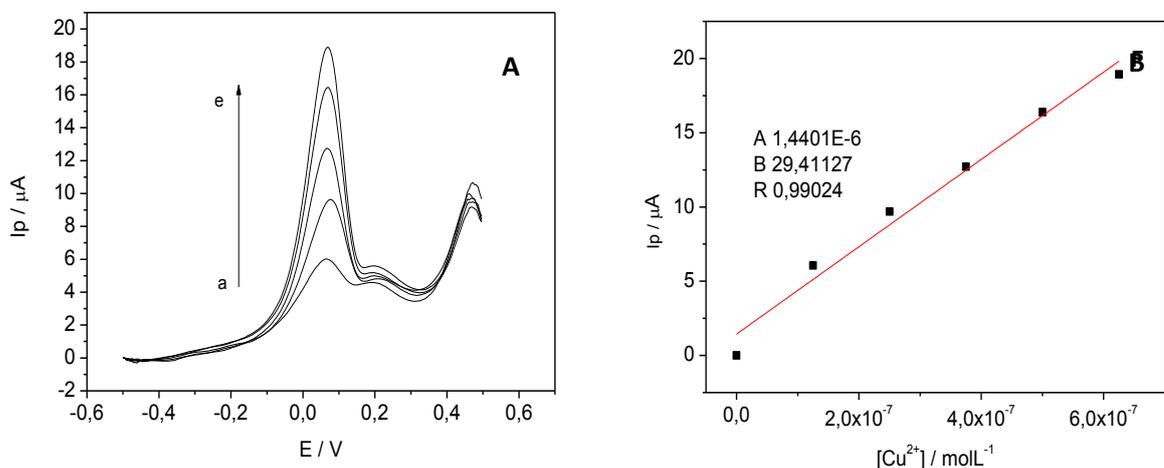
**Figura 22 - A)** Voltamograma de redissolução anódica no modo onda quadrada para a determinação de  $\text{Cu}^{2+}$  utilizando o eletrodo composto GPUSBA, eletrólito de suporte  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$   $E_i = -0,5 \text{ V}$ ,  $E_f = 0,5 \text{ V}$ ,  $E_{\text{dep}} = 0,5 \text{ V}$ ,  $t_{\text{dep}} = 150 \text{ s}$  e  $f = 60 \text{ Hz}$ . **B)** Curva de adição padrão extraída da adição padrão extraída da Figura A.



Fonte: próprio autor

Na Figura 23 A estão representados os voltamogramas para determinação de  $\text{Cu}^{2+}$  utilizando o eletrodo composto de GPUNiSBA, obtidos nas mesmas condições anteriores para os eletrodos de GPU e GPUSBA. Pode-se observar que os picos com uma melhor definição e uma maior corrente. A Figura 23 B está representada a curva de adição padrão com uma linearidade de 0,99 e uma inclinação de  $29,41 \mu\text{A mol}^{-1} \text{ L}$  que é bem maior que a do eletrodo GPU e o eletrodo GPUSBA com isso se tem que o eletrodo que utiliza como modificado o Ni/SBA-15 é mais viável para a determinação de  $\text{Cu}^{2+}$ , pois tem uma maior sensibilidade.

**Figura 23 - A)** Voltamograma de Redissolução Anódica no modo onda quadrada para a determinação de  $\text{Cu}^{2+}$  utilizando o eletrodo composto GPUNiSBA, eletrólito de suporte  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$   $E_i = -0,5 \text{ V}$ ,  $E_f = 0,5 \text{ V}$ ,  $E_{\text{dep}} = 0,5 \text{ V}$ ,  $t_{\text{dep}} = 150 \text{ s}$  e  $f = 60 \text{ Hz}$ . **B)** Curva de adição padrão extraída da Figura A.

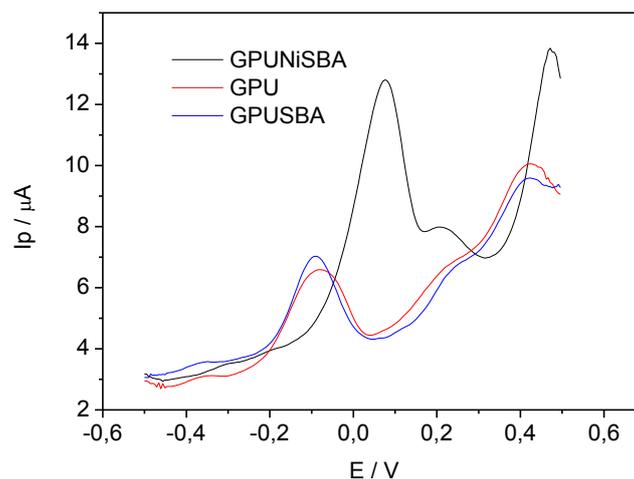


Fonte: próprio autor

A Figura 24 apresenta 3 voltamogramas distintos utilizando diferentes eletrodos compósito com modificador SBA-15 (linha azul), Ni/SBA-15 (linha preta) e sem modificador (linha vermelha) nas mesmas condições de análise e na presença de  $2,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$ . Podemos verificar que o eletrodo GPUNiSBA gera uma maior corrente em relação aos eletrodos de GPU e GPUSBA, que apresentam poucas divergências de corrente, tendo uma maior corrente para o eletrodo de GPUSBA comparado com o eletrodo de GPU.

Como já tinha sido observado com relação às inclinações da reta da curva de adição padrão, que quando se incorpora o modificador Ni/SBA15 tem-se uma maior sensibilidade do método, e maior limite de detecção.

**Figura 24** - Voltamogramas de comparação do eletrodo GPUNiSBA (-), GPU (-) e GPUSBA (-) na concentração de  $2,5 \times 10^{-7}$  de  $\text{Cu}^{2+}$ .



Fonte: próprio autor

Podemos verificar na Tabela 1 os valores para cada inclinação das curvas referentes aos eletrodos GPU, GPUSBA E GPUNiSBA respectivamente.

Tabela 1 – Inclinação referente a cada eletrodo

Eletrodos	Inclinações ( $\mu\text{A mol}^{-1} \text{ L}$ )
GPU	15,62
GPUSBA	15,21
GPUNiSBA	29,41

Fonte: o próprio autor

### 5.3 Testes eletroanalíticos para determinação de $\text{Cu}^{2+}$ em meio alcoólico.

Foram feitos os testes eletroanalíticos antes de fazer a otimização dos parâmetros experimentais apenas para verificar a viabilidade e o comportamento frente a um solvente orgânico e, neste caso, utilizou-se o etanol PA como solvente. A técnica eletroanalítica utilizada foi à Voltametria de Redissolução Anódica no modo Onda Quadrada e o eletrodo de GPUNiSBA. Os parâmetros iniciais de análise podem ser visualizados na Tabela 2.

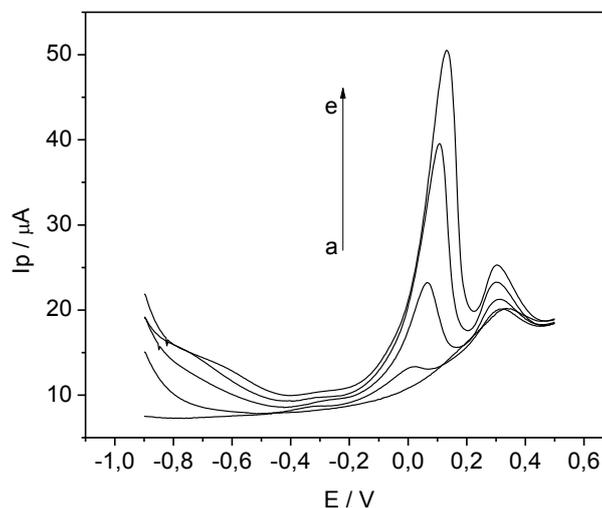
**Tabela 2** - Condições experimentais para a determinação de  $\text{Cu}^{2+}$  através da técnica de Voltametria de onda quadrada (SWV)

Parâmetros	Especificações
pH	~3
Tempo de deposição	150 s
Potencial inicial e final	-0,9 V e 0,5 V
Potencial de deposição	-0,9 V
Velocidade de varredura	100 mV.s <sup>-1</sup>
Frequência	60 Hz
Amplitude	25 mV

Fonte: próprio autor

Pode-se verificar na Figura 25 dois picos, sendo um característico do  $\text{Cu}^{2+}$ , em torno de 0,02 V e outro característico da poliuretana, em torno de 0,30 V. Com relação a o  $\text{Cu}^{2+}$  observa-se uma ótima sensibilidade, estabilidade e definição dos picos utilizando um 10 mL do eletrólito nitrato de potássio 0,10 mol L<sup>-1</sup> e 10 mL de álcool etílico PA, confirmando a resistência do eletrodo frente a um solvente orgânico.

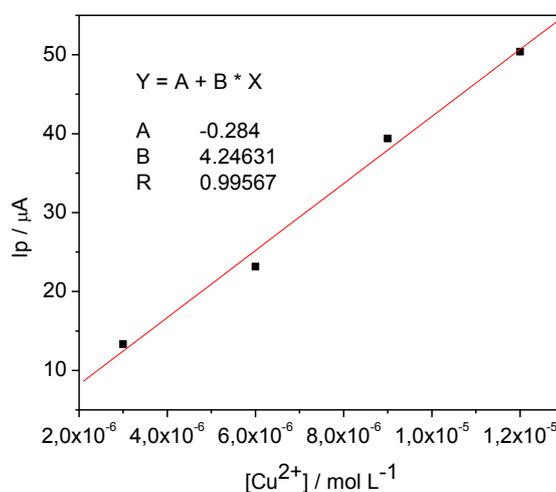
**Figura 25** - Resposta voltamétrica na determinação  $\text{Cu}^{2+}$ , utilizando SWV em meio alcóolico. Condições experimentais: Eletrólito suporte:  $\text{KNO}_3$ ; pH = 3,0. [Metais]: (a) branco; (b)  $3,00 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ; (c)  $6,00 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  (d)  $9,00 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  e (e)  $12,00 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$ .  $E_{\text{dep}} = -0,90 \text{ V}$ ;  $t_{\text{dep}} = 150 \text{ s}$ ;  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $f = 60 \text{ Hz}$ .



Fonte: próprio autor

E essa sensibilidade pode ser verificada com a adição de alíquotas sucessivas de  $\text{Cu}^{2+}$ , variando a concentração deste íon entre  $3,00 \times 10^{-6}$  a  $1,20 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , e a partir desses dados pode-se construir uma curva analítica (Figura 26), obtendo uma ótima linearidade com um **R** de 0,99, podendo afirmar que a resposta analítica é bastante satisfatória para o  $\text{Cu}^{2+}$ , sugerindo a possibilidade de aplicação em amostras de etanol combustível.

**Figura 26** - Curva analítica construída a partir dos voltamogramas da Figura 25.



Fonte: próprio autor

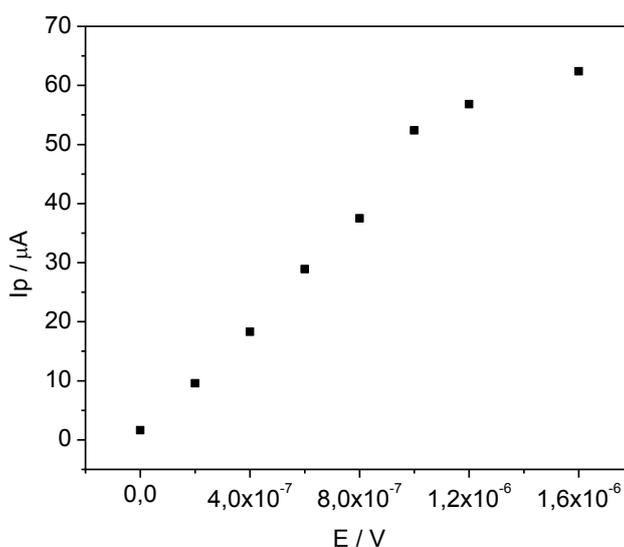
## 5.4 Otimização das Condições Experimentais

Para melhorar o desempenho das análises foi necessário que os parâmetros instrumentais que influenciam na sensibilidade da técnica fossem otimizados. Abaixo, seguem os resultados da otimização obtidos para a quantificação de  $\text{Cu}^{2+}$  utilizando o eletrodo GPUNiSBA. O estudo foi realizado de etanol combustível e eletrólito, que consistiu em 8 mL de sulfato de amônia e 2 mL de etanol combustível.

### 5.4.1 Saturação do eletrodo

O primeiro estudo a ser feito antes da otimização das condições experimentais é o estudo da saturação do eletrodo. Esse estudo foi realizado usando as seguintes concentrações:  $2,00 \times 10^{-7}$ ,  $4,00 \times 10^{-7}$ ,  $6,00 \times 10^{-7}$ ,  $8,00 \times 10^{-7}$ ,  $1,00 \times 10^{-6}$  e  $1,60 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ . Pois é a partir desse estudo que se pode garantir uma otimização com o máximo de segmentos para cada parâmetro experimental. Pode-se verificar a faixa de saturação do eletrodo através da Figura 27.

**Figura 27** -. Curva de calibração para  $\text{Cu}^{2+}$  mostrando referente a saturação de eletrodo. Dados obtidos a partir da resposta voltamétrica (SWV) em 8 mL de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  e 2 mL de Etanol PA, com as concentrações de  $\text{Cu}^{2+}$ :  $2,00 \times 10^{-7}$ ,  $4,00 \times 10^{-7}$ ,  $6,00 \times 10^{-7}$ ,  $8,00 \times 10^{-7}$ ,  $1,00 \times 10^{-6}$  e  $1,60 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_{\text{dep}} = -0,9$ ;  $E_i = -1 \text{ V}$ ;  $\Delta E_{\text{escada}} = 4,2 \text{ mV}$ ; Freq. = 60 Hz;  $t_{\text{dep}} = 150\text{s}$ .



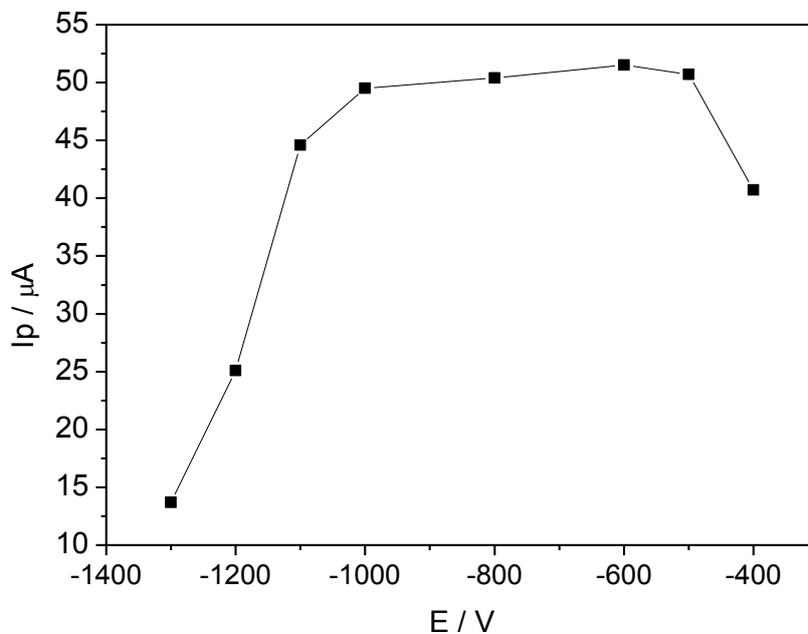
Fonte: próprio autor

Pode-se observar uma resposta linear até  $8,00 \times 10^{-7}$ , e após esse ponto observa-se uma saturação do eletrodo, pela tendência de estabilizar a corrente e se tornar constante. Observa-se uma pequena mudança de corrente que vai da concentração  $1 \times 10^{-6}$  até  $1,6 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>. A partir desse estudo escolheu-se um ponto central na região linear para fazer os estudo de otimização dos parâmetros experimentais que foi a  $5 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>.

#### 5.4.2 Potencial Inicial

O primeiro parâmetro experimental a ser estudado foi o de potencial de inicial. O potencial inicial indica qual o potencial para melhor sensibilidade, para a análise de Cu<sup>2+</sup>. Pode-se verificar na Figura 28 os valores das correntes do pico de Cu<sup>2+</sup> para cada potencial inicial, na qual foram estudados os potenciais de: -1,3V, -1,2 V, -1,10 V, -1,0 V, -0,80 V, -0,60 V, -0,50 V e -0,40 V.

**Figura 28** - Curva referente ao estudo do potencial inicial do íon Cu<sup>2+</sup>. Dados obtidos a partir da resposta voltamétrica (SWV) em 8 mL de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 2 mL de Etanol PA, na presença de  $5 \times 10^{-7}$  de padrão de Cu<sup>2+</sup>. E<sub>dep</sub>= -0,9.; E<sub>i</sub> = -1,3V, -1,2 V, -1,10 V, -1,0 V, -0,80 V, -0,60 V, -0,50 V e -0,40 V; ΔE<sub>escada</sub> = 4,2 mV; Freq.= 60 Hz; t<sub>dep</sub>= 150s.



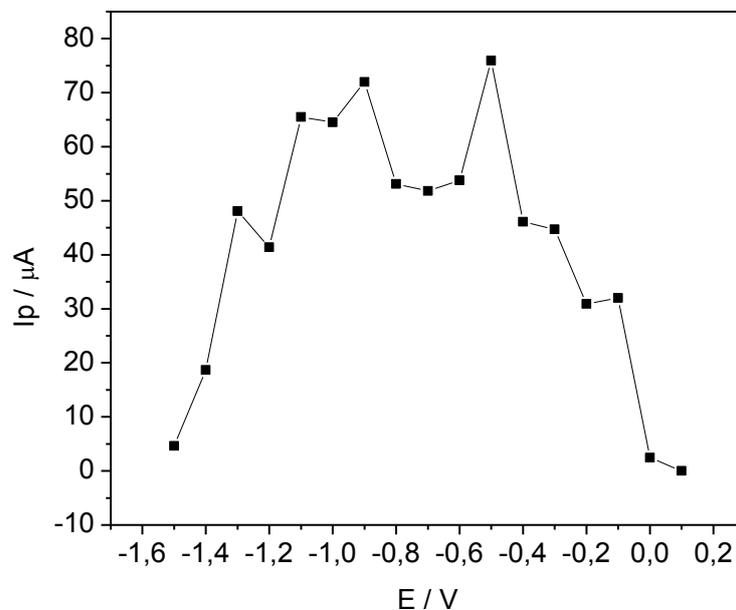
Fonte: próprio autor

Observa-se um crescimento na corrente de pico a partir do potencial -1,3 V até -1 V, e então de -1 V até -0,5 V observa-se uma pequena mudança na corrente do pico tendo uma queda a partir do potencial de -0,6 V. Assim a faixa que vai de -1 V até -0,5 V é a melhor região para o potencial inicial, tendo sido escolhido para as análises o potencial inicial de -1,0 V por apresentar a melhor definição do pico.

#### 5.4.3 Potencial de Deposição

O potencial de deposição é um dos parâmetros que mais influenciam na determinação de analitos, pois esse parâmetro é responsável pela deposição dos íons sobre a superfície do eletrodo de trabalho. O intervalo estudado foi de -1,5 V, -1,4 V; -1,3 V; -1,2 V; -1,1 V; -1,0 V; -0,9 V, -0,8 V, -0,7 V, -0,6 V, -0,5V, -0,4V, -0,3 V, -0,2 V, -0,1V, 0 V e 0,1V verificado na Figura 29.

**Figura 29** - Curva referente ao estudo do potencial de deposição para o íon  $\text{Cu}^{2+}$ . Dados obtidos a partir da resposta voltamétrica (SWV) em 8 mL de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  e 2 mL de Etanol PA, na presença de  $5 \times 10^{-7}$  de padrão de  $\text{Cu}^{2+}$ .  $E_{\text{dep}} = -1,5, -1,4\text{V}; -1,3 \text{ V}; -1,2 \text{ V}; -1,1 \text{ V}; -1,0 \text{ V}; -0,9 \text{ V}, -0,8 \text{ V} -0,7 \text{ V}, -0,6 \text{ V}, -0,5\text{V}, -0,4\text{V}, -0,3 \text{ V}, -0,2 \text{ V}, -0,1\text{V}, 0 \text{ V} \text{ e } 0,1\text{V}$ .;  $E_i = -1 \text{ V}$ ;  $\Delta E_{\text{escada}} = 4,2 \text{ mV}$ ; Freq.= 60 Hz;  $t_{\text{dep}} = 150\text{s}$ .



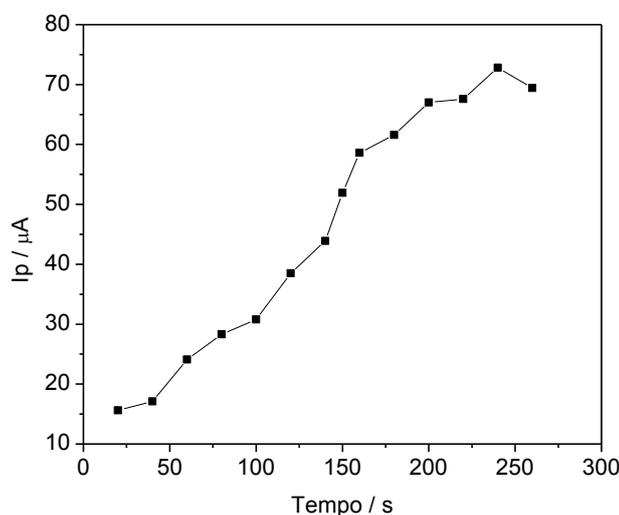
Fonte: próprio autor

Através da Figura 29, observou-se que ocorreu o aumento da corrente até o potencial de -0,9 V, em seguida teve uma queda até o potencial -0,6 V e no potencial de -0,5 V teve a maior corrente cerca de  $7,5 \times 10^{-4}$  A, e a partir do potencial -0,5 teve um decréscimo de corrente até o desaparecimento da corrente de pico no potencial de 0,1V. Os potenciais de -1,2 V, -1,1 V, -1 V, -0,9 V e -0,5 V, foram os que apresentaram as melhores correntes de pico podendo ser usados qualquer um desses pontos. Assim, dos potenciais estudados, o de -0,5 V foi escolhido, pois apresentava a melhor resolução dos voltamogramas e maior sensibilidade ao  $\text{Cu}^{2+}$ , diminuindo o risco de deposição de outros íons.

#### 5.4.4 Tempo de Deposição

O tempo de deposição corresponde ao tempo em que ocorre a eletrodeposição dos íons no eletrodo de trabalho, quando é aplicado um potencial sobre esse eletrodo. Portanto, é importante que este seja otimizado para que ocorra uma melhor acumulação do metal sobre a superfície do eletrodo de trabalho. Além disso, o tempo de deposição é um parâmetro importante, pois determina parcialmente a duração das análises. Neste trabalho, foi estudada uma faixa de 20 s, 40 s, 60 s, 80 s, 100 s, 120 s, 140 s, 150 s, 160 s, 180 s, 200 s, 220 s, 240 s e 160 s. Os resultados são apresentados na Figura 30.

**Figura 30** - Curva referente ao estudo do tempo de deposição para o íon metálico  $\text{Cu}^{2+}$ . Dados obtidos a partir da resposta voltamétrica (SWV) em 8 mL de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  e 2 mL de Etanol PA, na presença de  $5 \times 10^{-7}$  de padrão de  $\text{Cu}^{2+}$ .  $E_{\text{dep}} = -0,5$  V;  $E_i = -1$  V;  $\Delta E_{\text{escada}} = 4,2$  mV; Freq.= 0 Hz;  $t_{\text{dep}} = 20$  s, 40 s, 60 s, 80 s, 100 s, 120 s, 140 s, 150 s, 160 s, 180 s, 200 s, 220 s, 240 s e 160 s.



Fonte: próprio autor

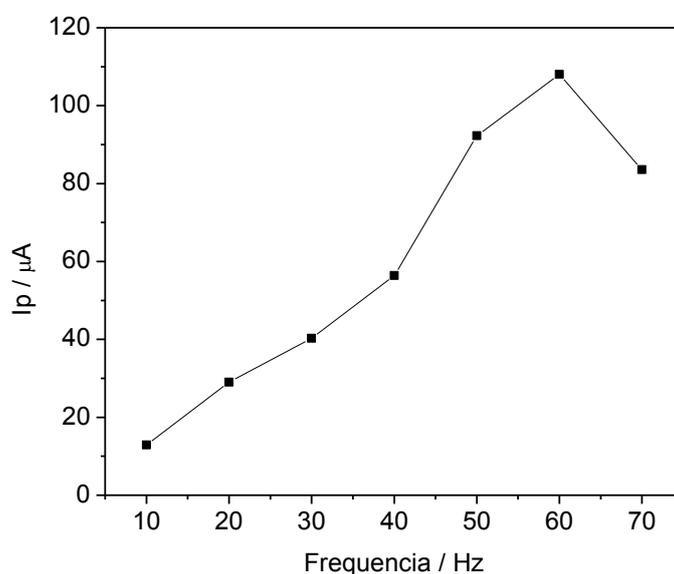
Nota-se na Figura 30 que, com o aumento do tempo de deposição, houve um crescimento significativo da corrente até o tempo de 160s, a partir desse tempo tem-se um crescimento menos acentuado, com uma diferença de corrente menor, provavelmente pela saturação do eletrodo. Portanto, o tempo escolhido foi de 160s já que apresentou sensibilidade e é um tempo razoável, para as análises de rotina.

#### 5.4.5 Frequência

Na voltametria de onda quadrada, o estudo do efeito da frequência é importante, pois é a frequência em que ocorre a aplicação do pulso de onda quadrada.

Para verificar esse parâmetro, foi estudado um intervalo de 10 Hz, 20 Hz, 30 Hz, 40 Hz, 50 Hz, 60 Hz e 70 Hz. Na Figura 31, são apresentados os resultados obtidos nesse estudo.

**Figura 31** - Curva referente à avaliação da frequência para o íon  $\text{Cu}^{2+}$ . Dados obtidos a partir da resposta voltamétrica (SWV).  $E_{\text{dep}} = -1,2 \text{ V}$ ;  $E_i = -1 \text{ V}$ ,  $\Delta E_{\text{escada}} = 4,2 \text{ mV}$ ; Freq. = 10 Hz, 20 Hz, 30 Hz, 40 Hz, 50 Hz, 60 Hz e 70 Hz;  $t_{\text{dep}} = 160\text{s}$ .



Fonte: próprio autor

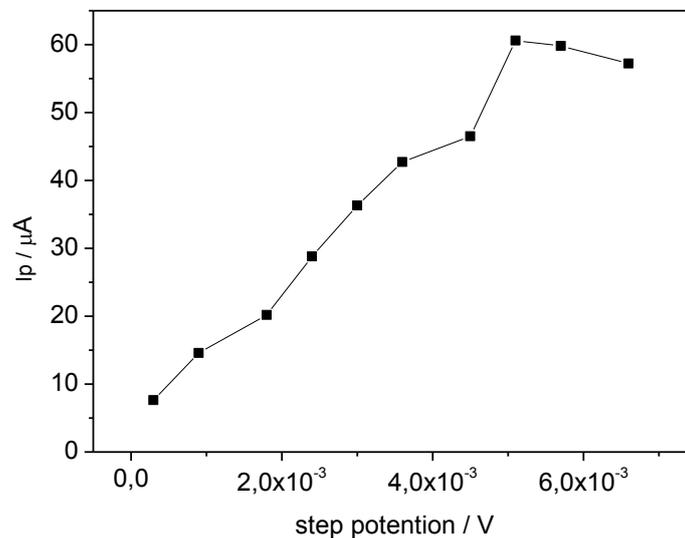
Conforme a Figura 31 nota-se que, há um crescimento com o aumento da frequência até 60 Hz, a partir daí tem um decréscimo da corrente, podendo ser ocasionado

pelo alto valor de velocidade. Escolheu-se então a frequência de 60 Hz por apresentar o maior valor de corrente e um pico bem definido.

#### 5.4.6 Potencial de Escada ( $\Delta E_{\text{escada}}$ )

Outro estudo importante foi do potencial de escada, que está diretamente ligado com a velocidade de varredura. Segundo a literatura [102] em Voltametria de Onda Quadrada (SWV) utilizam-se altas velocidades de varredura sem perda de sensibilidade. Nesta avaliação, com o intuito de obter a melhor resposta ao íon em estudo, foi realizada uma variação de: 0,3 mV, 0,9 mV, 1,8 mV, 2,4 mV, 3 mV, 3,6 mV, 4,5 mV, 5 mV, 5,7 mV e 6,6 mV, com os resultados apresentados na Figura 32.

**Figura 32** -. Curva referente à análise dos Potenciais de Escada ( $\Delta E_{\text{escada}}$ ) o íon metálico  $\text{Cu}^{2+}$ . Dados obtidos a partir da resposta voltamétrica (SWV) em 8 mL de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  e 2 mL de Etanol PA, na presença de  $5 \times 10^{-7}$  de padrão de  $\text{Cu}^{2+}$ .  $E_i = -1$  V,  $E_{\text{dep}} = -0,5$  V;  $\Delta E_{\text{escada}} = 0,3$  mV, 0,9 mV, 1,8 mV, 2,4 mV, 3 mV, 3,6 mV, 4,5 mV, 5 mV, 5,7 mV e 6,6 mV; Freq.= 60 Hz;  $t_{\text{dep}} = 160$  s.



Fonte: próprio autor

Observa-se na Figura 32, que o melhor  $\Delta E_{\text{escada}}$  em estudo para realização da determinação do analito foi de 5 mV, pois é onde se encontra a maior corrente de pico. Acima dessa velocidade, observa-se uma diminuição da sensibilidade. Com o  $\Delta E_{\text{escada}}$  está relacionado diretamente com a velocidade esperava-se que com o aumento da velocidade tivesse o aumento da corrente de pico, como pode se observar, porém quando chega em altas

velocidades ou seja com um  $\Delta E_{\text{escada}}$  elevado começa a observar uma má formação de pico e a diminuição da corrente que é a partir do  $\Delta E_{\text{escada}}$  5 mV.

Na Tabela 3 estão representados os valores de todos os parâmetros otimizados para a determinação de  $\text{Cu}^{2+}$  em amostra de etanol combustível.

**Tabela 3** - Parâmetros voltamétricos otimizados para determinação de  $\text{Cu}^{2+}$  em amostras de etanol combustível.

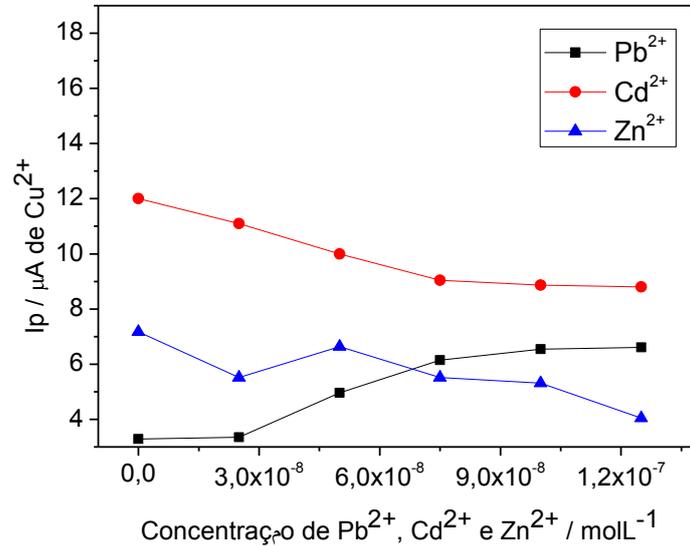
PARÂMETROS	ESPECIFICAÇÕES
Tempo de Deposição	160 s
Tempo de Equilíbrio	15 s
Potencial Inicial	-1 V
Potencial Final	+500 mV
Potencial de Deposição	-500 mV
Frequência	60 Hz
Amplitude de Pulso	25 mV
Potencial de Escada	5 mV
Passo Potencial	15 mV
Direção de Varredura	Anódica
Modo de Varredura	SW

Fonte: próprio autor

### 5.5 Estudo de Interferentes

Para a avaliação de interferentes considerou-se a amostra etanol combustível seguindo-se o procedimento descrito abaixo. Foi estudada a influência de  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  na análise do  $\text{Cu}^{2+}$ , através da diferença percentual da corrente de pico inicial do analito em relação às adições de alíquotas de 25  $\mu\text{L}$  de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de soluções estoques de cada íon metálico com concentrações finais na ordem de  $10^{-8}$  e  $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  na célula. Esse estudo foi realizado separadamente para cada íon metálico. Na Figura 33, são mostrados os resultados obtidos.

**Figura 33** – Variação na corrente de SWASV de cobre na presença de diversos íons metálicos. Com todos os parâmetros otimizados e adições de  $2,50 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup>;  $5,00 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup>;  $7,50 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup> e  $1,00 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> e  $1,25 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> de Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> na célula.



Fonte: próprio autor

Conforme a Figura 33, o Pb<sup>2+</sup> apresentou maior influência nas correntes de pico do Cu<sup>2+</sup>, interferência essa, no sentido do aumento do pico. Isso pode estar diretamente ligado pelo fato que o pico do íon chumbo se apresentar próximo ao íon cobre, porém como o potencial aplicado para esse estudo não possibilita o aparecimento do pico de Pb<sup>2+</sup>, então a interferência aumenta o pico de Cu<sup>2+</sup> ao invés de diminuir. Onde houve diferença de até 100% da corrente inicial. Para os outros metais em estudo no caso do Zn<sup>2+</sup>, o Cd<sup>2+</sup> também influenciou na resposta das correntes do Cu<sup>2+</sup>, esse por sua vez, interferiu no sentido negativo, ou seja perda de sensibilidade da corrente de Cu<sup>2+</sup>. As interferências podem ser em função da competição entre as espécies metálicas pela superfície do eletrodo. Esses resultados estão resumidos na Tabela 4.

**Tabela 4** - Influência de alguns cátions nas correntes de pico de  $1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  do  $\text{Cu}^{2+}$  em amostra de etanol combustível nas condições otimizadas.

<b>*<math>I_{p0}</math> (A) de <math>\text{Cu}^{2+}</math></b>	<b>Interferentes</b>	<b>Concentração na célula (<math>\text{mol L}^{-1}</math>)</b>	<b>**<math>I_p</math> (A) de <math>\text{Cu}^{2+}</math></b>	<b>***<math>\Delta I_p</math> (%) de <math>\text{Cu}^{2+}</math></b>
<b><math>3,29 \times 10^{-6}</math></b>	<b><math>\text{Pb}^{2+}</math></b>	$2,50 \times 10^{-8}$	$3,35 \times 10^{-6}$	+1,82
		$5,00 \times 10^{-8}$	$4,96 \times 10^{-6}$	+50,76
		$7,50 \times 10^{-8}$	$6,15 \times 10^{-6}$	+86,93
		$1,00 \times 10^{-7}$	$6,54 \times 10^{-6}$	+98,78
		$1,25 \times 10^{-7}$	$6,61 \times 10^{-6}$	+100,91
<b><math>1,21 \times 10^{-5}</math></b>	<b><math>\text{Cd}^{2+}</math></b>	$2,50 \times 10^{-8}$	$1,11 \times 10^{-5}$	-8,26
		$5,00 \times 10^{-8}$	$1,01 \times 10^{-5}$	-16,53
		$7,50 \times 10^{-8}$	$9,04 \times 10^{-6}$	-25,29
		$1,00 \times 10^{-7}$	$8,87 \times 10^{-6}$	-26,69
		$1,25 \times 10^{-7}$	$8,81 \times 10^{-6}$	-27,19
<b><math>7,17 \times 10^{-6}</math></b>	<b><math>\text{Zn}^{2+}</math></b>	$2,50 \times 10^{-8}$	$5,52 \times 10^{-6}$	-23,01
		$5,00 \times 10^{-8}$	$6,64 \times 10^{-6}$	-7,36
		$7,50 \times 10^{-8}$	$5,52 \times 10^{-6}$	-23,15
		$1,00 \times 10^{-7}$	$5,31 \times 10^{-6}$	-25,94
		$1,25 \times 10^{-7}$	$4,05 \times 10^{-6}$	-43,51

\*Corrente de pico inicial do  $\text{Cu}^{2+}$  sem adição dos íons metálicos; \*\*Corrente de pico do  $\text{Cu}^{2+}$  após a adição dos íons metálicos; \*\*\*Diferença percentual entre a corrente inicial do  $\text{Cu}^{2+}$  e após a adição dos íons metálicos.

Fonte: próprio autor

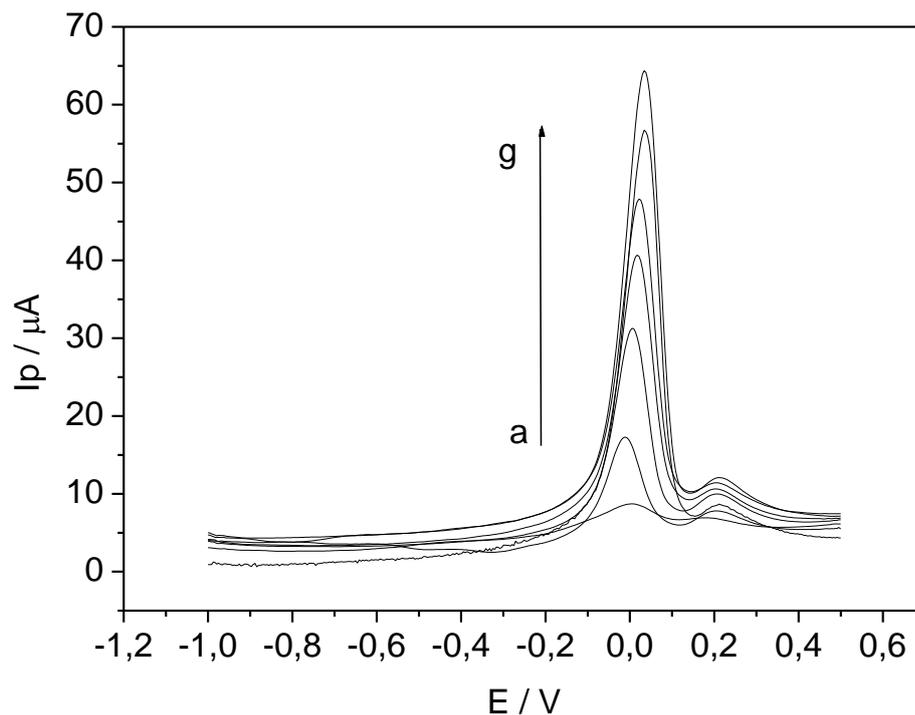
Conforme descrito na Tabela 4, o método pode sofrer interferências de alguns íons metálicos, onde o íon  $\text{Pb}^{2+}$  apresentou maior grau de interferência. A interferência observada, quando o analito e o interferente estão na ordem de aproximadamente 1:1, chegou a 100% em termos de acréscimo na corrente do  $\text{Cu}^{2+}$ . Os íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  apresentaram menores interferências no pico do íon  $\text{Cu}^{2+}$ . Para estes dois íons, quando a concentração é de  $1,25 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ , observa-se um decréscimo na corrente de pico do  $\text{Cu}^{2+}$  de 27,19% e 43,51%, respectivamente. Esta concentração de interferente representa uma quantidade de 25% a mais na concentração de íon cobre. Com estes resultados, pode-se dizer que a presença de

$Pb^{2+}$  não pode ser superior a 1/10 da concentração do  $Cu^{2+}$  enquanto para os outros dois íons  $Cd^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ , estes só interferem a partir de igual concentração de analito e interferente.

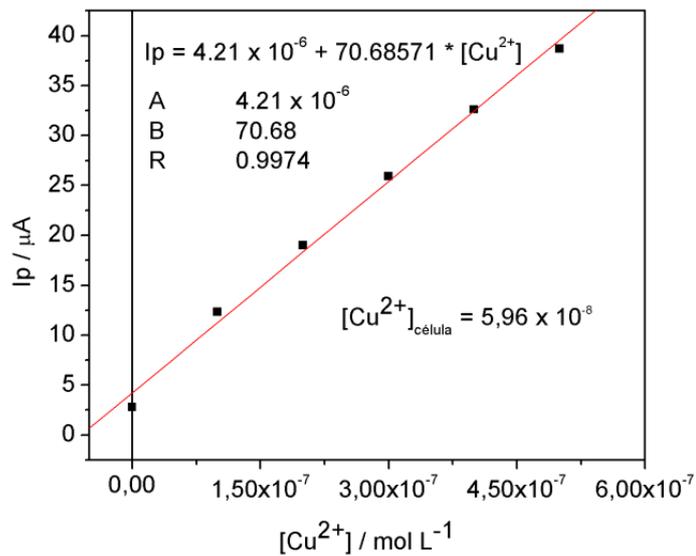
### 5.6 Determinação $Cu^{2+}$ em etanol combustível.

Com o intuito de avaliar a aplicabilidade do eletrodo de grafite-poliuretana modificado com Ni/SBA-15, o  $Cu^{2+}$  foi analisado em uma amostra real de etanol combustível com todos os parâmetros otimizados de acordo como Tabela 3. Na Figura 34 observa-se as respostas voltamétricas para essa determinação, mostrando picos bem definidos próximo de 0,02 V vs Ag/AgCl, que corresponde ao íon  $Cu^{2+}$ .

**Figura 34** - Voltamogramas para a determinação de  $Cu^{2+}$  em amostra de etanol combustível, usando como eletrólito de suporte a mistura de 8 mL de  $(NH_4)_2SO_4$  com 2 mL de amostra de Etanol combustível: (a) amostra, (b)  $1 \times 10^{-7}$ , (c)  $2 \times 10^{-7}$ , (d)  $3 \times 10^{-7}$ , (e)  $4 \times 10^{-7}$  e (f)  $5 \times 10^{-7}$  mol.L<sup>-1</sup> de padrão de  $Cu^{2+}$ . Dados obtidos a partir da resposta voltamétrica (SWV).  $E_{dep} = -1,2$  V;  $E_i = -1$  V,  $\Delta E_{escada} = 5$  mV, Freq. = 60 Hz;  $t_{dep} = 160$ s.



Fonte: próprio autor

**Figura 35** - Curva de adição de padrão extraída da Figura 34.

Fonte: próprio autor

As análises foram feitas em triplicatas, apresentando um valor médio de  $6,07 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup>. O procedimento mostrou-se viável e adequado no ponto de vista analítico. A Tabela 5 apresenta os resultados considerados satisfatório no ponto de vista estatístico.

**Tabela 5** - Dados das concentrações de Cu<sup>2+</sup> para amostra de etanol combustível.

Amostra	[Cu <sup>2+</sup> ], mol L <sup>-1</sup>
1	$5,96 \times 10^{-8}$
2	$6,21 \times 10^{-8}$
3	$6,05 \times 10^{-8}$
<b>Valor médio</b>	$6,07 \times 10^{-8}$
<b>SD</b>	$1,27 \times 10^{-9}$
<b>LD</b>	$5,39 \times 10^{-11}$
<b>LQ</b>	$1,79 \times 10^{-10}$
<b>SD (%)</b>	2,09
<b>Recuperação</b>	91%

Fonte: próprio autor

## 6. CONCLUSÃO

- A síntese do modificador Ni/SBA-15, posteriormente incorporado ao compósito a base de grafite e poliuretana, foi comprovada, como esperado, pelas técnicas de caracterização Voltametria Cíclica, Espectrometria Raman;
- Observou-se pela espectroscopia Raman uma banda de ordem vibracional em  $450\text{ cm}^{-1}$ , característica da ordem vibracional NiOSi;
- XDR não apresentou mudanças significativas no difratograma, indicando que a incorporação de Ni não altera a estrutura vermicular hexagonal do SBA-15. Isto foi comprovado pela técnica microscopia eletrônica de varredura;
- O estudo comparativo entre os eletrodos GPU, GPUSBA e GPUNiSBA, quanto a resposta para detecção de  $\text{Cu}^{2+}$  mostrou que o eletrodo GPUNiSBA obteve uma sensibilidade e um limite de detecção bem superiores às respostas dos outros dois eletrodos;
- O eletrodo GPUNiSBA apresentou uma inclinação quase duas vezes maior do que os outros eletrodos avaliados, indicando maior sensibilidade deste eletrodo;
- O eletrodo GPUNiSBA mostrou boa resposta, do ponto de vista eletroanalítico, quanto a determinação de  $\text{Cu}^{2+}$  em meio etanólico, indicando adequabilidade como sensor para a análise de  $\text{Cu}^{2+}$  em etanol combustível;
- No estudo de interferência realizado, observou-se que os íons  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  interferem, diminuindo o sinal do pico do  $\text{Cu}^{2+}$ . Desta forma, concluiu-se que estes íons não podem ter concentrações superiores 1:10, 1:1 e 1:1, respectivamente, com referência à concentração do analito,  $\text{Cu}^{2+}$ ;
- Bons resultados de validação estatística foram obtidos na aplicação do sensor em amostras reais de etanol combustível, quanto a sensibilidade [coef. angular da curva analítica:  $70,68\ \mu\text{A mV}^{-1}$ ; limite detecção ( $5,39 \times 10^{-11}\ \text{mol L}^{-1}$ ), reprodutibilidade (DPR= 2,09 %) e exatidão (91% de recuperação)] e limite de quantificação ( $1,79 \times 10^{-10}\ \text{mol L}^{-1}$ ). A concentração média de  $\text{Cu}^{2+}$  encontrada em amostras reais de etanol combustível foi de  $6,07 \times 10^{-8}\ \text{mol L}^{-1}$ .

## REFERÊNCIAS

- [1] DEIRBAS, A., Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. **Energy Conversion and Management**, v. 49, p. 2106-2116, 2008.
- [2] NOGUEIRA, T. **Eletoforese capilar com detecção condutométrica sem contato aplicado à avaliação da qualidade de biocombustíveis (biodiesel e etanol) e ao estudo sobre os processos de oxidação de biosiesel**. 2011. 136p. Tese (doutorado) Instituto de química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.
- [3] KOHLHEPP, G. Análise da situação da produção de etanol e biodiesel no Brasil. **Estudos Avançados**, v. 68, p 223-253, 2010.
- [4] SAINT'PIERRE, T. D.; FRESCURA, V. L. A.; CURTIUS, A. J. The development of a method for the determination of trace elements in fuel alcohol by ETV-ICP-MS using isotope dilution calibration. **Talanta**, v. 68, p. 957-962, 2006.
- [5] CESARINO, I; CAVALHEIRO, E. T. G. ; BRETT, C. M. A. . 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. **Mikrochimica Acta**, v. 171, p. 1-9, 2010.
- [6] CESARINO, I. **Funcionalização de sílicas mesoporosas com benzotiazol-2-tiol e 3-mercaptopropiltrimetoxisilano para aplicações em eletroanalítica**. 2009. 147p. Tese (doutorado) Instituto de Química de São Carlos Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- [7] DIAS FILHO, N. L.; CAETANO, L.; CARMOA, D. R.; ROSA, A. H. Preparation of a silica gel modified with 2-amino-1,3,4-thiadiazole for adsorption of metal ions and electroanalytical application. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 17, p. 473-481, 2006.
- [8] BENI, V.; OGURTSOV, V. I.; BAKUNIN, N. V.; ARRIGAN, D. W. M.; HILL, M. Development of a portable electroanalytical system for the stripping voltammetry of metals: Determination of copper in acetic acid soil extracts. **Analytica Chimica Acta**, v. 552, p. 190-200, 2005.

- [9] PEREIRA, E. A.; TAVARES, M. F. M.; STEVANATO, A.; CARDOSO, A. A. Avaliação de contaminantes inorgânicos e orgânicos em álcool combustível utilizando eletroforese capilar. **Quím. Nova**, v. 29, p. 66-71, 2006.
- [10] ROSILLO-CALLE, F.; CORTEZ, L. A. B. **Biomass and Bioenergy**, v. 14, p. 115, 1998.
- [11] CABRINI, M. F.; MARJOTTA-MAISTRO, M. C. Mercado internacional de álcool: os recentes programas de uso do produto como combustível. **Agroanalysis**, v. 27, p. 36, 2007.
- [12] TANAKA, D. K.; WOLYNEC, S.; FAIRBANKS, S.; PINTO, F. B. P. **ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CORROSÃO – 8º SENACOR (1981) 59**.
- [13] TAYLOR, D. B.; SYNOVEC, R. E. **Talanta**, v. 40, p. 495, 1993.
- [14] PEREIRA, R. C. C.; PASA; V. M. D. **Energy & Fuels**, v. 19, p. 426, 2005.
- [15] BRUNING, I. M. R. A.; MALM, E. B. Bol. Tec. **Petrobrás**, v. 25, p. 217, 1982.
- [16] OLIVEIRA, A. P.; MORAES, M.; NETO, J. A. G.; LIMA, E. C. **Atom. Spectrosc.**, v. 23, p. 190, 2002.
- [17] PIERRE, T. S.; AUCÉLIO, R. Q.; CURTIUS, A. J. **Microchem. J.**, v. 75, p. 59, 2003.
- [18] PADILHA, P. M.; PADILHA, C. C. F.; ROCHA, J. C. **Química Analítica**, v. 18, p. 299, 1999.
- [19] ROLDAN, P.S.; ALCÂNTARA, I.L.; CASTRO, G.R.; ROCHA, J.C.; PADILLA, C.C.F.; PADILLA, P.M. **Anal. Bional. Chem.**, v. 375, p. 574, 2003.
- [20] SACZK, A. A.; OKUMURA, L. L.; OLIVEIRA, M. F.; ZANONI, M. V. B.; STRADIOTTO, N. R. **Chromatographia**, v. 63, p. 45, 2006.
- [21] NETO, G. O.; SERRANO, S. H. P.; NEVES, E. F. A. **Anal. Lett.**, v.20, p. 1363. 1987.
- [22] MOTONAKA, J.; KONISHI, H.; IKEDA, S.; TANAKA, N. **Chem. Soc. Jpn.**, v. 59, p. 737, 1986.
- [23] ADRIANO, D. C. Trace elements in the terrestrial environment. **Spring-Verlag, New York**, v. 1, p. 553, 1986.

- [24] OLIVEIRA, M. F.; SACZK, A. A.; OKUMURA, L. L.; FERNANDES, A. P.; MORAES, M., STRADIOTTO, N. R. **Anal. and Bioanal. Chem.**, v. 380, p. 135, 2004.
- [25] AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP)- **RESOLUÇÃO ANP Nº 7**, DE 9.2.2011 - DOU 10.2.2011 – RETIFICADA DOU 14.4.2011. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>>. Data de acesso: 20 out. 2012.
- [26] BAKKER, E. Electrochemical Sensors, **Anal. Chem**, v. 76, p. 3285-3298, 2004.
- [27] BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O.; **Electroanalysis**, Oxford University Press; Oxford, 1998.
- [28]. WANG, J.; **Analytical Electrochemistry**, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc.: New York, 2000.
- [29]. BARD, A. J.; FAULKNER, L. R.; **Electrochemical methods: Fundamentals and Applications**, John Wiley & Sons, Inc.: New York, 2001.
- [30] LIU, C. C. **Electrochemical Sensors: The Biomedical Engineering Handbook**, 2ª edição, Ed. Joseph D. Bronzino. 2000.
- [31] LOWINSOHN, D; BERTOTTI, M. Sensores Eletroquímicos: Considerações Sobre mecanismo de Funcionamento e Aplicações no Monitoramento de Espécies Químicas em Ambientes Microscópicos, **Química Nova**, v. 29, p. 1318-1325, 2006.
- [32] KISSIGER, P. T.; HEINEMAN, W. R. (Eds.). **Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry**. New York: Marcel Dekker, P. 986, 1996.
- [33] KALCHER, K.; KAUFFMAN, J.M.; WANG, J.; SVANCARA, I.; VYTRAS, K.; NEUHOLD, C.; YANG, Z. Sensors based on carbono paste in eletroanalytical analysis: A review with Particular Emphasis on the period 1990-1993. **Electroanalysis**, v. 7, p. 5-22, 1995.
- [34] TALLMAN, D. E.; PETERSEN, S. L. Composite Electrodes for Electroanalysis: Principles and Applications. **Electroanalysis**, v. 2, p. 499-510, 1990.
- [35] CANGEMI, J. M.; CLARO-NETO, S.; CHIERICE, G. O.; SANTOS, A. M. Study of the biodegradation of a polymer derived from castor oil by scanning electron microscopy, thermogravimetry and infrared spectroscopy. **Polímeros**, v. 16, p. 129-135, 2006.
- [36] BAYER, W. G. **The ICI polyurethane book**. New York: John Wiley, p. 432, 1987.

- [37] CLARO-NETO, S. **Caracterizações físico-químicas de um poliuretano derivado de óleo de mamona utilizado para implantes ósseos**. 1997. 153f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.
- [38] BRUINS, P. F. **Polyurethane technology**. New York: Interscience Publishers, 1969. p. 289.55) VILAR, W.D. **Química e tecnologia dos poliuretanos**. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria Técnica, p. 340, 1999.
- [39] CERVINI, P. **Aplicação de Eletrodos Compósitos a Base de Poliuretana-Grafite**. 2006. 191p. Tese (doutorado) Instituto de química de São Carlos Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- [40] ZHAO, D.; FENG, J.; HOU,Q; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G. H.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. **Science**, v. 276, p. 548 – 552, 1998b.
- [41] ZHAO, D.; HOU,Q; FENG, J.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Noníonic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, p. 6024-6036, 1998a.
- [42] FUSCO, S.; BORZACCHIELLO, A., NETTI, P. A. Perspectives on: PEO-PPO-PEO Triblock Copolymers and their Biomedical Applications Interdisciplinary. **Journal of Bioactive and Compatible Polymers**, v. 21, p. 149-163, 2006.
- [43] SOLER-ILLIA, G. J. A. A.; CREPALDI, E. L.; GROSSO, D.; SANCHEZ, C. Block copolymer-templated mesoporous oxides. **Colloid and Intterface Science**, v. 8, p. 109-126, 2003.
- [44] LUAN, Z.; HARTMANN, M.; ZHAO, D., ZHOU, W.; KEVAN, L. Alumination and Íon Exchange of Mesoporous SBA-15 Molecular Sieves. **Chemistry Materials**, v. 11, p. 1621-1627, 1999(B).
- [45] SHAH, P.; RAMASWAMY, A. V.; LAZAR, K.; RAMASWAMY, V. Direct hydrothermal synthesis of mesoporous Sn-SBA-15 materials under weak acidic conditions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 100, p. 210-226, 2007.

- [46] SELVARAJ, M.; KAWI, S. An Optimal Direct Synthesis of Cr-SBA-15 Mesoporous Materials with Enhanced Hydrothermal Stability, **Chemistry Materials**, v. 19, n.3, p. 509-519, 2007.
- [47] BAKALA, P. C.; BRIOT, E.; SALLES, L.; BRÉGEAULT, J. M. Comparison of liquid-phase olefin epoxidation over MoO<sub>x</sub> inserted within mesoporous silica (MCM-41, SBA-15) and grafted onto silica. **Applied Catalysis A; General**, v. 300, p. 91-99, 2006.
- [48] GOMEZ-REYNOSO, R.; RAMIREZ, J.; NARES, R.; LUNA, R.; MURRIETA, F. Characterization and catalytic activity of Ni/SBA-15 synthesized by deposition-precipitation. **Catalysis Today**, v. 107, p. 926-932, 2005.
- [49] JANG, M.; PARK, J. K.; SHIN, E. W. Lanthanum functionalized highly ordered mesoporous media: implications of arsenate removal. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 75, p. 159-168, 2004.
- [50] MURRAY, R. W. **Molecular design of electrodes surfaces, in techniques of chemistry**. New York: Wiley, v. 1, p. 479, 1992.
- [51] WANG, J. Modified electrodes for electrochemical sensors. **Electroanalysis**; v. 3, p. 255-259, 1991.
- [52] ARRIGAN, D. W. M. Tutorial review. Voltammetric determination of trace metals and organics after accumulation at modified electrodes. **Analyst**, v. 119, p. 1953-1966, 1994.
- [53] KALCHER, K.; SVANCARA, I.; METELKA, R.; VYTRAS, K.; WALCARIUS, A. Sensor Science, their characterization and application. In: GRIMES, C.A.; DICKEY, E.C.; PISHKO, M.V. (Eds.). **Encyclopedia of sensors**. California: American Scientific Publisher, v. 4, p. 283-430, 2006.
- [54] WALCARIUS, A. Electroanalytical applications of mesoporous (organo) silicas. In: NALWA, H.S. (Ed). **Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology**. California: American Scientific Publishers, v. 2, p. 857-893, 2004.
- [55] PEREIRA, Vanda A. **Espectroscopia Raman em Compostos KBr-Br<sub>2</sub>, KI-Br<sub>2</sub> e do HOPG-Br<sub>2</sub>**. 1996. 343p. Tese (Mestrado) Instituto de Física da Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1996.

- [56] BOZZOLA, J. J., RUSSELL, L. D., **Electron Microscopy**. 2. ed. Jones and Bartlett Publishers, Boston – USA, 1992.
- [57] SUGUIHIRO, N. M., **Utilização da Técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura e MicroAnálise para Estudo de Soja sadia e Infectada por *Phakopsora pachyrizi***. Universidade Estadual de Londrina (CCE / Departamento de Física).
- [58] KLAUSS, P., **Estudo da Obtenção de Imagens no Microscópio Eletrônico de Varredura e Espectros na Micro-Análise por Energia Dispersiva**. Universidade Federal de Santa Catarina ( UFSC / EMC – LabMat / LCMAI ).
- [59] DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: Aplicação e preparação de amostras**, Porto Alegre, EDIPUCRS, 2007.
- [60] BRUNDLE, C. R.; EVANS, C. A.; WILSON, S., **Manning Publications Co.**, v.1, p. 99-115, 1992.
- [61] SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A., **Ed. Bookman**, Porto Alegre, RS, 2002.
- [62] BRETT, C. M. A., Electroanalytical Techniques for the Future: The Challenges of Miniaturization and of Real-Time Measurements. **Electroanalysis.**, v. 11, p. 1013, 1999.
- [63] KISSINGER, P. T.; HEINEMAN W. R., DEKKER, M., **Inc.**, New York, 1996.
- [64] BALAT, M.; BALAT, H. **Appl. Energy**, v. 86, p. 2273. 2009.
- [65] WACLAWOVSKY, A. J.; SATO, P. M.; LEMBKE, C. G.; MOORE, P. H.; SOUZA, G. M. **Plant Biotechnol. J.**, v. 8, p. 263, 2010.
- [66] American Society for Testing and Materials; **ASTM** homepage. [www.astm.org](http://www.astm.org) (Accessed on October 28th 2007).
- [67] European Committee for Standardization. [www.cen.eu/cenorm/homepage.htm](http://www.cen.eu/cenorm/homepage.htm) (Accessed on 21 November 2007).
- [68] JUNIOR, J. F. S. **Market specification and methods for ethanol analysis**. [www.nist.gov/oiaa/felix.pdf](http://www.nist.gov/oiaa/felix.pdf) (Accessed May 10th 2009).

- [69] TAKEUCHI, R. M. ; SANTOS, A. L. ; MEDEIROS, M. J. ; STRADIOTTO, N. R. . Copper determination in ethanol fuel samples by anodic stripping voltammetry at a gold microelectrode. **Microchimica Acta** (Online), v. 164, p. 101-106, 2009.
- [70] MATTOS, C. S.; CARMO, D. R.; OLIVEIRA, M. F.; STRADIOTTO, N. R. Voltammetric determination of total iron in fuel ethanol using a 1,10-phenanthroline/ nafion carbon paste-modified electrode. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 3, p. 338-345, 2008.
- [71] TAKEUCHI, R. M.; SANTOS, A. L.; STRADIOTTO, N. R. Copper determination in ethanol fuel by differential pulse adsorptive stripping analysis at a solid paraffin-based carbon paste electrode modified with 2-aminothiazole organofunctionalized silica. **Talanta** (Oxford), v. 71, p. 771-777, 2007.
- [72] BERGAMINI, M. F.; VITAL, S.; SANTOS, A. L.; STRADIOTTO, N. R. Determinação de chumbo em álcool combustível por voltametria de redissolução anódica utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado com resina de troca iônica Amberlite IR 120. **Eclética Química**, v. 31, p. 45-52, 2006.
- [73] OLIVEIRA, M. F.; SACZK, A. A.; OKUMURA, L. L.; FERNANDES, A. P.; MORAES, M.; STRADIOTTO, N. R. Simultaneous determination of zinc, copper, lead and cadmium in fuel ethanol by anodic stripping voltammetry using a glass carbon-mercury-film electrode. **Anal. Bioanal. Chem.**, v. 22, p. 71-79, 2004.
- [74] SOUSA, J. K. C.; MARQUES, A. L. B.; LOPES, G. S. The application of experimental design for copper determination in fuel samples by GFAAS. In: 8th Rio Symposium on Atomic Spectrometry, Paraty. **Book of Abstracts**, v. 1, p. 52-52, 2004.
- [75] OLIVEIRA, M. F.; SACZK, A. A.; OKUMURA, L. L.; STRADIOTTO, N. R. Determinação de zinco em álcool combustível por voltametria de redissolução anódica. **Eclética Química**, v. 27, p. 153-160, 2002.
- [76] CERVINI, P.; CAVALHEIRO, E. T. G. Determination of hydroquinone in square wave voltammetry procedure using a graphite-polyurethane composite electrode. **Eclética Química**, v. 31, p. 59-62, 2006.

- [77] FREITAS, L. et al. **Development of an electroanalytical sensor for copper determination in alcohol fuel using composite electrode based on polyurethane graphite**, Instituto de Química de Araraquara- UNESP, 2006.
- [78] SANTOS, S. X. **Preparação, caracterização e aplicação de eletrodos compósitos à base de nanotubos de carbono e polímeros**. São Carlos: USP, 2011. 148p, Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de química São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.
- [79] OKUMURA, F. **Estudo voltamétrico e desenvolvimento de metodologia eletroanalítica para a determinação do inseticida fipronil utilizando o eletrodo compósito de grafite-poliuretana**. São Carlos: USP, 2009. 97p, Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de química São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
- [80] CESARINO, I; CAVALHEIRO, E. T. G.; BRETT, C. M. A. Simultaneous Determination of Cadmium, Lead, Copper and Mercury Ions Using Organofunctionalized SBA-15 Nanostructured Silica Modified Graphite – Polyurethane Composite Electrode. **Electroanalysis**. v. 22, p 61-68, 2010
- [81] SOUSA, A.; SOUSA, E. M. B. Ordered Mesoporous Silica Carrier System Applied in Nanobiothecnology, **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v.48, p.243-350, 2005.
- [82] WANG, J. Elec. **Technique in Clinical Chem. And Lab. Medicine**, VCH, 1998.
- [83] WANG, J. **Analytical Chemistry**, Second Edition, WILEY-VCH, 2000.
- [84] SCHOLZ, F. **Electroanalytical Methods**, Springer, 2002.
- [85] RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, p. 771-780, 2004.
- [86] LEITE, F. **Validação em análise química**. Campinas: Átomo, 1996.

- [87] SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5 ed., Porto Alegre: Bookman, 2002.
- [88] MILLER & MILLER. **Statistics and chemometrics for analytical chemistry**. 4. ed., Prentice Hall, 2000.
- [89] HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, 2001.
- [90] MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. **Análise química quantitativa**. VOGEL. 6 ed., Londres: LTC, 2000.
- [91] FRAZÃO, E. V. P. **Determinação simultânea de metais em biodiesel (B100), por voltametria de redissolução anódica usando eletrodo de filme de mercúrio em meio alcoólico**. São Luís, 2010. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Maranhão.
- [92] BACCAN, N.; GODINHO, O. E. E.; ANDRADE, J. C. de; BARONE, J. S. **Química Analítica Quantitativa Elementar**. 3<sup>a</sup> ed, Campinas -SP, 2001.
- [93] LI, Y.; FENG, Z.; LIAN, Y.; SUN, K.; ZHANG, L.; JIA, G.; YANG, Q.; LI, C.. Direct synthesis of highly ordered Fe-SBA-15 mesoporous materials under weak acidic conditions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v 84, p. 41–49, 2005.
- [94] AGUIAR, H; SERRA, J; GONZÁLEZ, P; LEÓN, B. Structural study of sol–gel silicate glasses by IR and Raman spectroscopies, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v 355, p 475-480, 2009.
- [95] BELU-MARIANA, A.; MANAILA, R; POPESCUA, R.; BREHMB, G. Raman study of the amorphous SiNi alloy, **Thin Solid Films**, v 335, p 90-96, 1998.
- [96] KIM, J. H.; HWANG, I. S. Development of an in situ Raman spectroscopic system for surface oxide films on metals and alloys in high temperature water, **Nuclear Engineering and Design**, v 235, p 1029–1040, 2005.
- [97] XUE, X.; LI, F.. Removal of Cu(II) from aqueous solution by adsorption onto functionalized SBA-16 mesoporous silica, **Microporous and Mesoporous Materials**, v 116, p 116–122, 2008.

- [98] RICHARDSON, J. M., JONES, C. W. S. Evidence of solution-phase catalysis associated with palladium leaching from immobilized thiols during Heck and Suzuki coupling of aryl iodides, bromides, and chlorides, **Journal of Catalysis**, v 251, p 80–93, 2007.
- [99] LIU, H.; WANG, H.; SHEN, J.; SUN, Y.; LIUA, Z. Preparation, characterization and activities of the nano-sized Ni/SBA-15 catalyst for producing Cox -free hydrogen from ammonia, **Applied Catalysis A: General**, v. 337, p. 138–147, 2008.
- [100] NICHELE, V.; SIGNORETTO, M.; MENEGAZZO, F.; GALLO, A.; SANTO, V. D.; CRUCIANI, G.; CERRATO, G. Glycerol steam reforming for hydrogen production: Design of Ni supported catalysts, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 111, p 225–232, 2012.
- [101] CRUZ, A. E. B.; BANDA, J. A. M.; MENDONZA, H.; RAMOS-GALVAN, C. E.; MELO, M. A. M.; ESQUIVEL, D. Pt and Ni supported catalysts on SBA-15 and SBA-16 for the synthesis of biodiesel, **Catalysis Today**, v. 166, p. 111-115, 2011.
- [102] SOUZA, D., MACHADO, S. A. S., AVACA, L. A. Voltametria de Onda Quadrada. Primeira Parte: Aspectos Teóricos. **Quim. Nova**, v. 26, p. 81-89, 2003.