

JOSIEL JOSÉ DA SILVA

Determinação simultânea de ferro e cobre em etanol combustível utilizando eletrodo de nanotubos de carbono modificados.

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Nelson Ramos Stradiotto

Araraquara  
2013

FICHA CATALOGRÁFICA

S586d                      Silva, Josiel José da  
                                  Determinação simultânea de ferro e cobre em etanol  
                                  combustível utilizando eletrodo de nanotubos de carbono  
                                  modificados / Josiel José da Silva. –  
                                  Araraquara : [s.n], 2013  
                                  84 f. : il.

                                  Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual  
Paulista,  
                                  Instituto de Química  
                                  Orientador: Nelson Ramos Stradiotto

                                  1. Química analítica. 2. Determinação simultânea.  
                                  3. Eletrodo modificado. 4. Nanotubos de carbono. I.  
Título.

## DADOS CURRICULARES

### Dados pessoais

**Nome** Josiel José da Silva  
**Filiação** José Joaquim da Silva Neto e Neide Aparecida da Silva  
**Nascimento** 12/12/1986 - Frutal/MG - Brasil  
**Endereço eletrônico:** josieljs@hotmail.com

---

### Formação acadêmica/titulação

- 2011 - 2013** Mestrado em Química.  
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Química, campus de Araraquara, São Paulo, Brasil.  
Título: Determinação simultânea de ferro e cobre em etanol combustível utilizando eletrodo de nanotubos de carbono modificados.  
Orientador: Nelson Ramos Stradiotto  
Bolsista: CNPq/FAPESP
- 2006 - 2010** Graduação em Química (Licenciatura).  
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Química, campus de Araraquara, São Paulo, Brasil.

---

### Formação complementar

- 2011 - 2011** Curso de curta duração (24h) em Capacitação em normalização técnica.  
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Química, campus de Araraquara, São Paulo, Brasil.

---

### Produção bibliográfica

#### Artigos completos publicados em periódicos

SANTOS, A. D. et. al. Determinação dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos da adsorção de L-cisteína em ouro por meio da técnica de microbalança a cristal de quartzo. **Química Nova**, v. 35, p. 1365-1368, 2012.

MUNIZ, E. C. et al. Synthesis and characterization of mesoporous TiO<sub>2</sub> nanostructured films prepared by a modified sol-gel method for application in dye solar cells. **Ceramics International**, v. 37, n. 3, p. 1017-1024, 2011.

#### Capítulo de livro publicado

FENGA, P. G. et al. Novos métodos analíticos para avaliação da qualidade do bioetanol combustível. In: LEMOS, E. G. M.; STRADIOTTO, N. R. (Ed.). **Bioenergia: desenvolvimento, pesquisa e inovação**. São Paulo: Ed. UNESP, 2012. p. 945-978

## Trabalhos apresentados em eventos científicos

SILVA, J.J. et al. Determinação simultânea de ferro e cobre em etanol combustível. **XIX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SiBEE)**, 2013, Campos do Jordao, UNIFESP e UFABC.

SILVA J. J.; PAIN, L. L.; STRADIOTTO, N. R.; Desenvolvimento de eletrodo modificado com nanotubos de carbono contendo Nafion<sup>®</sup> para determinação simultânea de ferro e cobre em etanol combustível. In: **35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2012, Águas de Lindóia. Sociedade Brasileira de Química.

SILVA, J. J. et al. Células solares sensibilizadas por corante à base de SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In: **XX Congresso de iniciação científica da UNESP (CIC)**, 2009, São José do Rio Preto, UNESP.

SILVA, J. J. et al. Synthesis of SnO<sub>2</sub> for Dye-Sensitizer Solar Cells. In: **11th International Conference on Advanced Material (ICAM)**, 2009, Rio de Janeiro, Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais.

MUNIZ, E. C. et al. Thick mesoporous TiO<sub>2</sub> nanostructured films obtained by screen-printing for application in dye-sensitized solar cells. In: **11th International Conference on Advanced Material (ICAM)**, 2009, Rio de Janeiro, Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais.

SILVA, J. J. et. al. Hydrothermal synthesis of SnO<sub>2</sub> suspensions for the fabrication of nanostructures. In: **VII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat)**, 2008, Guarujá, Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais.

SILVA, J. J. et al. Síntese sol-gel de óxido de estanho para aplicação em anodos de células solares sensibilizadas por corantes. In: **XX Congresso de iniciação científica da UNESP (CIC)**, 2008, São José dos Campos, UNESP.

## JOSIEL JOSÉ DA SILVA


Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 27 de março de 2013.

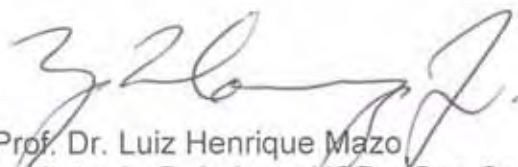
## BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Nelson Ramos Stradiotto  
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP



Prof. Dr. Marcelo Firmino de Oliveira  
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras – FFCLRP-USP, Ribeirão Preto - SP



Prof. Dr. Luiz Henrique Mazo  
Instituto de Química – USP – São Carlos - SP

## AGRADECIMENTOS

À Deus pela vida que tenho.

Aos meus pais pela educação, apoio e simplicidade que me proporcionaram.

À minha irmã pela amizade.

À Carolina, minha namorada, pelo amor, carinho, e por clarear meu caminho em muitos momentos.

Aos amigos Higor e Elaine, por tão especial participação em minha vida.

Aos amigos Gerson Matiuzzi, Nathalia Abe e Daniel Ramos pelos bons momentos juntos.

Ao Prof. Dr. Nelson Ramos Stradiotto por compartilhar comigo tão vasto conhecimento e me proporcionar grandes momentos de aprendizagem.

Ao Prof. Dr. Paulo Roberto Bueno pela oportunidade a mim concedida de conhecer a pesquisa científica e pelos aprendizados.

Aos Doutores Rodrigo Parra e Márcio Goes, pela grande participação nos meus primeiros anos de iniciação científica.

Ao Dr. Leonardo Lataro Paim, pelo treinamento, ajudas e discussões durante a realização deste trabalho.

Aos amigos do NDCom e eletroanalítica, pelas discussões, companhia, diversões, amizade e convívio tão saudável.

À CNPq pela bolsa recebida durante o primeiro ano de realização deste trabalho, processo: 132435/2011-0.

À FAPESP pela bolsa recebida durante o segundo ano de realização deste trabalho, processo: 2011/16186-0.

“A eterna procura pelo melhor nos faz percorrer caminhos longos e às vezes frios. Mas o que não podemos perder de vista é que o que temos é o melhor que já conseguimos”. (Josiel José da Silva).

## RESUMO

O Brasil ocupa uma posição de destaque na produção de biocombustíveis, sendo o segundo maior produtor mundial de etanol, o etanol produzido a partir da biomassa. A demanda interna para este produto é elevada e faz parte de uma estratégia de desenvolvimento do setor energético iniciada na década de 1970. Hoje, o bioetanol tem papel de destaque na matriz energética brasileira e reduz o consumo de gasolina a metade do que seria consumido na sua ausência. Desta forma fica evidente a importância deste produto assim como a importância de se fazer o controle de qualidade do mesmo. Entre os possíveis contaminantes que podem inconvenientemente estar presentes no etanol combustível estão espécies iônicas de ferro e cobre. A presença dos íons destes metais neste combustível pode trazer problemas ao funcionamento do motor veicular e por isso a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP – regulamenta o limite máximo permitido destas espécies no etanol combustível, assim como o método de análise para sua determinação. Desta forma o desenvolvimento de novos métodos para a análise destes contaminantes pode diminuir o custo das análises, aumentar a detectabilidade, levar ao desenvolvimento de dispositivos portáteis, entre outros. Para isso, neste trabalho é apresentado o desenvolvimento de dois eletrodos, um modificado com nanotubos de carbono e Nafion<sup>®</sup>, e outro modificado com nanotubos de carbono, Nafion<sup>®</sup> e 1,10-fenantrolina. O eletrodo modificado com nanotubos de carbono e Nafion<sup>®</sup> apresentou grande aumento na resposta eletroquímica. Este eletrodo foi preparado com a modificação de um eletrodo de carbono vítreo com suspensões de nanotubos de carbono e Nafion<sup>®</sup>. A modificação mostrou-se estável ao longo de 200 ciclos de voltametria cíclica e foi de fácil realização. Com este eletrodo foi desenvolvido um método analítico utilizado a técnica voltametria de redissolução. O meio utilizado nas medidas foi uma mistura hidroetanólica contendo 30% v/v de etanol, 32 mmol L<sup>-1</sup> de KNO<sub>3</sub> e 6,8 mmol L<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub>. A voltametria de redissolução nas modalidades varredura linear, pulso diferencial e onda quadrada foram testadas sendo a varredura linear a mais adequada para as análises. Com a voltametria de redissolução na modalidade varredura linear foi alcançado um limite de detecção de 5,1 x 10<sup>-8</sup> mol L<sup>-1</sup> para o Cu<sup>2+</sup> e de 7,1 x 10<sup>-7</sup> mol L<sup>-1</sup> para o Fe<sup>3+</sup> e região linear de 1,0 – 50 x 10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup> e 1,0 – 9,0 x 10<sup>-7</sup> mol L<sup>-1</sup> respectivamente. A sensibilidade amperométrica foi de 2,0 x 10<sup>6</sup> μA mol<sup>-1</sup> L para Fe<sup>3+</sup> e de 2,8 x 10<sup>7</sup> μA mol<sup>-1</sup> L para o Cu<sup>2+</sup>. O estudo de recuperação mostrou que o método possui boa exatidão, com recuperação de 97,6 ± 7,7 % e 93,5 ± 5,6% respectivamente para Fe<sup>3+</sup> e Cu<sup>2+</sup> e boa repetibilidade com CV de 7,9% e 6,0% respectivamente. Os resultados obtidos mostraram que o eletrodo desenvolvido, assim como o método, apresentou características promissoras para a sua aplicação na análise de ferro e cobre em etanol combustível.

**Palavras-chave:** Determinação simultânea. Eletrodo modificado. Nanotubos de carbono.

Etanol. Ferro. Cobre.



## ABSTRACT

Brazil occupies a prominent position in the production of biofuels, the second largest producer of bioethanol, ethanol produced from biomass. The local demand for this product is high and is part of a development strategy for the energy sector began in the 1970s. Today, bioethanol has a prominent role in the Brazilian energy matrix and reduces gasoline consumption to a half part of what would be consumed in its absence. Thus, it is evident the importance of this product as well as the importance of the quality control. Among the possible contaminants which can be present in the ethanol fuel are iron and copper ionic species. The presence of these metal ions in fuel can cause problems for operation of motor vehicle and so the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels – ANP – regulates the maximum allowed these species in fuel ethanol, as well as the method of analysis for its determination. Thus, the development of new methods for the analysis of these contaminants can decrease the cost of the analysis, increase detectability and lead to the development of portable devices, among others. To this end, this work presents the development of two electrodes, one modified with carbon nanotubes and Nafion<sup>®</sup>, and other modified with carbon nanotubes, Nafion<sup>®</sup> and 1,10-phenanthroline. The electrode modified with carbon nanotubes and Nafion<sup>®</sup> showed a great increase in the electrochemical response. This electrode was prepared by modifying a glassy carbon electrode with suspensions of carbon nanotubes and Nafion<sup>®</sup>. The modification was stable over 200 cycles of cyclic voltammetry. This electrode allowed the development of analytical method used to stripping voltammetry technique. The medium used in the measurements were hydroethanol mixture containing 30% v/v ethanol, 32 mmol L<sup>-1</sup> KNO<sub>3</sub> and 6.8 mmol L<sup>-1</sup> of HNO<sub>3</sub>. The stripping voltammetry was applied with linear sweep, differential pulse and square wave and linear scan was more appropriate for analyzes. With Linear sweep stripping voltammetry was achieved a detection of limit 7.1 x 10<sup>-7</sup> mol L<sup>-1</sup> for Fe<sup>3+</sup> and 5.1 x 10<sup>-8</sup> mol L<sup>-1</sup> for Cu<sup>2+</sup> and the linear range of 1.0 to 50 x 10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup> and 1.0 to 9.0 x 10<sup>-7</sup> mol L<sup>-1</sup> respectively. The amperometric sensitivity was 2.0 x 10<sup>6</sup> μA mol<sup>-1</sup> L for Fe<sup>3+</sup> and 2.8 x 10<sup>7</sup> μA mol<sup>-1</sup> L for Cu<sup>2+</sup>. The recovery study showed that the method has good accuracy, with recovery of 97.6% ± 7.7 and 93.5 ± 5.6% respectively for Fe<sup>3+</sup> and Cu<sup>2+</sup> and good repeatability with CV of 7.9% and 6.0% respectively. The results showed that the electrode designed, like the method, presented promising characteristics for its application in the analysis of iron and copper in ethanol fuel.

**Keywords:** Simultaneous determination. Modified electrode. Carbon nanotubes. Ethanol. Iron. Copper.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Representação da estrutura do grafeno e dos nanotubos de carbono de paredes simples e múltiplas. Imagem tirada de Dumitresco, 2009 <sup>13</sup> .	32
Figura 2.	Representação das etapas envolvidas na voltametria de redissolução com varredura anódica. Adaptado de Bard e Faulkner <sup>9</sup> .	37
Figura 3.	Sinal de excitação empregado na voltametria de varredura linear.	39
Figura 4.	Programa de potencial utilizado em voltametria de pulso diferencial. Figura meramente representativa, não levando em consideração proporcionalidades entre os parâmetros destacados.	40
Figura 5.	Sinal de excitação empregado na voltametria de onda quadrada. Figura meramente representativa, não levando em consideração proporcionalidades entre os parâmetros destacados.	41
Figura 6.	Comportamento eletroquímico das espécies $\text{Fe}^{3+}$ e $\text{Cu}^{2+}$ , em concentração respectivamente de $6,9 \times 10^{-5}$ e $1,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , com o eletrodo de carbono vítreo sem modificação, modificado com Nafion <sup>®</sup> e com NTC/Nafion <sup>®</sup> em meio hidroetanólico 70% v/v etanol. Voltamogramas obtidos com $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ .	51
Figura 7.	Efeito da concentração de NTC na suspensão utilizada para preparar o eletrodo. Em A: $I_{pa}$ vs concentração de NTC, $n=2$ . Em B: voltamogramas obtidos com eletrodos preparados com suspensões com 5,7 e 2,6 $\text{mg mL}^{-1}$ de NTC.	53
Figura 8.	Influência da variação do volume de suspensão usado para preparar o eletrodo. Em A: $I_{pa}$ vs volume adicionado, ( $n=2$ ). Em B: Voltamogramas obtidos com eletrodos preparados com 6 e 10 $\mu\text{L}$ de suspensão.	53
Figura 9.	Influência da variação da concentração de Nafion <sup>®</sup> na suspensão utilizada para preparar o eletrodo. Em a $I_{pa}$ vs concentração de Nafion <sup>®</sup> , $n=2$ . Em B: Voltamogramas obtidos com eletrodos preparados com suspensão contendo 0,5 e 0,9% de Nafion <sup>®</sup> .	54
Figura 10.	Microscopia eletrônica de varredura obtida de uma placa de carbono vítreo de 1 cm x 1 cm modificada com uma suspensão de NTC/Nafion <sup>®</sup> . Ampliação de 25 vezes.	55
Figura 11	Microscopia eletrônica de varredura obtida de uma placa de carbono vítreo de 1 cm x 1 cm modificada com uma suspensão de NTC/Nafion <sup>®</sup> . Ampliação de 20000 vezes em A e 50000 vezes em B.	56
Figura 12.	A - Comportamento da corrente de pico anódica com a variação a concentração de $\text{HNO}_3$ no meio reacional, $n=2$ . B – Voltamograma obtidos com 2,2 (linha preta) e 15 (linha vermelha) $\text{mmol L}^{-1}$ de $\text{HNO}_3$ .	57
Figura 13.	Em A: Comportamento da $i_{pa}$ vs concentração de etanol. Meio contendo $6,9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Fe}^{3+}$ e $1,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Cu}^{2+}$ , $n=2$ . Em B: comportamento eletroquímico das espécies $\text{Fe}^{3+}$ e $\text{Cu}^{2+}$ em meio contendo 20 e 80% de etanol.	58

- Figura 14. Comportamento da  $i_{pa}$  vs concentração de etanol no meio reacional, considerando o efeito de diluição,  $n=2$ . 59
- Figura 15. Comportamento da  $i_{pa}$  ao longo de 200 ciclos de voltametria cíclica em meio contendo  $6,9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $1,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$ .  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ , intervalo de potencial de  $-0,5$  a  $0,9 \text{ V}$ . 60
- Figura 16. A – Voltamogramas obtidos nas velocidades de varredura 20, 40, 60, 80 e  $100 \text{ mV s}^{-1}$  em meio hidroetanólico com 30% v/v etanol contendo  $33 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{KNO}_3$ ,  $6,8 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{HNO}_3$ ,  $6,9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $1,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$ . B – Comportamento da  $i_{pa}$  vs  $v^{1/2}$ . Para Fe:  $I_p = -35,9 + 13,5 v^{1/2}$ , para Cu:  $I_p = -24 + 22,7 v^{1/2}$ . 61
- Figura 17. Efeito da concentração de 1,10-fenantrolina na resposta eletroquímica do eletrodo NTC/Nafion<sup>®</sup>/Fen. Meio contendo  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^+$  e de  $\text{Fe}^{2+}$ . Em A:  $I_{pa}$  vs concentração de fenantrolina,  $n=2$ . Em B: voltamogramas obtidos com eletrodos preparados com 7,5%; 3,0% e sem fenantrolina. 62
- Figura 18. Comportamento eletroquímico da espécie  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  em concentrações de  $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  com os eletrodos NTC/Nafion<sup>®</sup> e NTC/Nafion<sup>®</sup>/Fen. 63
- Figura 19. Em A:  $i_{pc}$  vs  $t_{ac}$  obtido por voltametria linear com  $v=90 \text{ mV s}^{-1}$  cujos voltamogramas podem ser vistos em B.  $C_{\text{Fe}} = C_{\text{Cu}} = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$ . 64
- Figura 20. A - Efeito do  $t_{ac}$  no  $I_{pa}$  com  $E_{ac}$  de  $-500 \text{ mV}$ . B - Efeito do  $E_{ac}$  no  $i_{pa}$  com  $t_{ac}$  de  $4,5 \text{ min}$ . Estudos realizados com LSSV com  $v = 90 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $2,6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $2,1 \times 10^{-5}$  de  $\text{Fe}^{3+}$ . 65
- Figura 21. Efeito na velocidade de varredura no sinal eletroquímico para as espécies  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . Em A: voltamogramas obtidos de  $10$  a  $150 \text{ mV s}^{-1}$ , em B:  $i_{pa}$  vs  $v^{1/2}$ . Em C:  $W^{1/2}$  vs  $v$ . 66
- Figura 22. Efeito da amplitude no sinal eletroquímico para as espécies  $\text{Cu}^{2+}$  na concentração de  $2,6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  na concentração de  $2,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . 68
- Figura 23. Efeito do tempo de pulso no sinal eletroquímico para as espécies  $\text{Cu}^{2+}$  na concentração de  $2,6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  na concentração de  $2,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . 68
- Figura 24. Efeito da velocidade de varredura no sinal eletroquímico para as espécies  $\text{Cu}^{2+}$  na concentração de  $2,6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  na concentração de  $2,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . 69
- Figura 25. Efeito da frequência no sinal eletroquímico para as espécies  $\text{Cu}^{2+}$  na concentração de  $2,6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  na concentração de  $2,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . 70
- Figura 26. Efeito da amplitude no sinal eletroquímico para as espécies  $\text{Cu}^{2+}$  na concentração de  $2,6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  na concentração de  $2,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . 71

- Figura 27. Efeito do incremento de potencial no sinal eletroquímico para as espécies  $\text{Cu}^{2+}$  na concentração de  $2,6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  na concentração de  $2,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . 71
- Figura 28. Efeito da concentração de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  na resposta eletroquímica. Em A: voltamogramas obtidos com LSSV,  $E_{ac} = -0,50 \text{ V mV}$ ,  $t_{ac} = 4,5 \text{ min}$  e  $v = 90 \text{ mV s}^{-1}$ . Em B:  $I_{pa}$  vs  $[\text{Fe}^{3+}]$  com  $I_{pa} = -0,4 + 2,0 \times 10^6 [\text{Fe}^{3+}]$ . Em C:  $I_{pa}$  vs  $[\text{Cu}^{2+}]$  com  $I_{pa} = -0,5 + 2,8 \times 10^7 [\text{Cu}^{2+}]$ ,  $n=4$ . 73
- Figura 29. Efeito da concentração de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  na resposta eletroquímica. Em A: voltamogramas originais obtidos com DPSV,  $E_{ac} = -0,50 \text{ V mV}$ ,  $t_{ac} = 4,5 \text{ min}$ ,  $\Delta E_p = 70 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = 4 \text{ mV}$ ,  $t_p = 160 \text{ ms}$ . Em B: voltamogramas obtidos com a subtração do branco dos voltamogramas originais. Em C:  $\delta i$  vs  $[\text{Fe}^{3+}]$  com,  $\delta i = 0,4 + 2,2 \times 10^6 [\text{Fe}^{3+}]$ . Em D:  $\delta i$  vs  $[\text{Cu}^{2+}]$  com  $\delta i = 0,05 + 3,8 \times 10^7 [\text{Cu}^{2+}]$ .  $n=4$ . 74
- Figura 30. Efeito da concentração de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  na resposta eletroquímica. Em A: voltamogramas originais obtidos com SWSV,  $E_{ac} = -0,5 \text{ V}$ ,  $t_{ac} = 4,5 \text{ min}$ ,  $\Delta E_s = 4 \text{ mV}$ ,  $E_{sw} = 70 \text{ mV}$ . Em B: voltamogramas obtidos com a subtração do branco dos voltamogramas originais. Em C:  $\Delta i_p$  vs  $[\text{Fe}^{3+}]$  com,  $\Delta i_p = 0,3 + 2,4 \times 10^6 [\text{Fe}^{3+}]$ . Em D:  $\Delta i_p$  vs  $[\text{Cu}^{2+}]$  com  $\Delta i_p = 0,11 + 6,3 \times 10^7 [\text{Cu}^{2+}]$ .  $n=3$ . 75
- Figura 31. Efeito da adição de  $\text{Cl}^-$  no meio reacional com concentrações estudadas de  $6,6 \times 10^{-7}$ ,  $6,6 \times 10^{-6}$  e  $6,6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . 77
- Figura 32. Estudo de recuperação realizado em amostra sintética. Em A: voltamogramas obtidos com a amostra enriquecida e com as três adições de padrão. Em B:  $I_{pa}$  vs  $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{padrão}}$  com  $I_{pa} = 35,8 + 1,8 \times 10^6 [\text{Fe}^{3+}]_{\text{padrão}}$ . Em C:  $I_{pa}$  vs  $[\text{Cu}^{2+}]$  com  $I_p = 3,8 + 1,5 \times 10^7 [\text{Cu}^{2+}]_{\text{padrão}}$ .  $n = 4$ . 78
- Figura 33. Estudo de recuperação realizado com etanol coletado em usina produtora de etanol. Em A: voltamogramas obtidos com a amostra enriquecida e com as três adições de padrão na amostra. Em B:  $I_{pa}$  vs  $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{padrão}}$  com  $I_p = 20,7 + 9,1 \times 10^5 [\text{Fe}^{3+}]_{\text{padrão}}$ . Em C:  $I_{pa}$  vs  $[\text{Cu}^{2+}]$  com  $I_p = 4,0 + 1,5 \times 10^7 [\text{Cu}^{2+}]_{\text{padrão}}$ ,  $n=3$ . 79
- Figura 34. Estudo de recuperação realizado em amostra de etanol combustível coletado em um posto de combustível de Araraquara. Em A: voltamogramas obtidos com a amostra enriquecida e com as três adições de padrão. Em B:  $I_{pa}$  vs  $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{padrão}}$  com  $I_{pa} = 30,9 + 1,4 \times 10^6 [\text{Fe}^{3+}]_{\text{padrão}}$ ,  $n = 4$ . 80

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais especificações impostas pela Resolução ANP nº 7 de 09.02.2011 e métodos oficiais que devem ser empregados por meio da respectiva norma técnica.	29
Tabela 2. Alguns tipos de voltametria de redissolução e suas nomenclaturas mais difundidas.	38
Tabela 3. Reagentes utilizados neste trabalho.	44
Tabela 4. Parâmetros estudados para preparação do eletrodo e escolha do meio reacional.	46
Tabela 5. Parâmetros instrumentais otimizados nas técnicas LSSV, DPSV e SWSV.	48
Tabela 6. Concentração dos íons $\text{Fe}^{3+}$ e $\text{Cu}^{2+}$ nas diferentes misturas etanol/água.	58
Tabela 7. Comparação do desempenho alcançado com as técnicas LSSV, DPSV, SWSV.	76

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normalização técnica.

AdSV – Voltametria adsorptiva (do inglês “*Adsorptive stripping voltammetry*”).

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

ASTM – *American Society for Testing and Materials*.

ASV – Voltametria de redissolução anódica (do inglês “*Anodic Stripping Voltammetry*”).

CSV - Voltametria de redissolução catódica (do inglês “*Cathodic Stripping Voltammetry*”).

DPSV – Voltametria de redissolução na modalidade pulso diferencial (do inglês “*Differential Pulse Stripping Voltammetry*”).

DPV – Voltametria do pulso diferencial (do inglês “*Differential Pulse Voltammetry*”).

EN – *European Standards*.

EQM – Eletrodo quimicamente modificado.

LD – Limite de detecção.

LQ – Limite de quantificação.

LSSV – Voltametria de redissolução na modalidade varredura linear (do inglês “*Linear Sweep Stripping Voltammetry*”).

LSV – Voltametria de varredura linear (do inglês “*Linear Voltammetry*”).

SV – Voltametria de redissolução (do inglês “*Stripping voltammetry*”).

SWSV – Voltametria de redissolução na modalidade onda quadrada (do inglês “*Square Wave Stripping Voltammetry*”).

SWV – Voltametria de onda quadrada (do inglês “*Square Wave Voltammetry*”).

USA – Estados Unidos da América (do inglês “*Unit State of American*”).

## LISTA DE SÍMBOLOS

$E_{ac}$  – Potencial de acúmulo em voltametria de redissolução.

$E_{sw}$  – Amplitude da onda no sinal de excitação de onda quadrada.

$f$  - Frequência de oscilação no sinal de excitação de onda quadrada.

$i_p$  – Corrente de pico.

$i_{pa}$  – Corrente de pico anódica.

$i_{pc}$  – Corrente de pico catódica.

$m_d$  – Massa eletrodepositada em um determinado tempo.

$t_{ac}$  – Tempo de acúmulo em voltametria de redissolução.

$t_p$  – Duração do pulso no sinal de excitação de onda quadrada.

$t_r$  – Tempo de repouso em voltametria de redissolução.

$W_{1/2}$  – Largura do pico a meia altura.

$\alpha$  – Sinal matemático de proporcionalidade.

$\Delta E$  – Diferença entre potencial de pico catódico e anódico em voltametria cíclica.

$\Delta E_p$  – Amplitude do pulso no sinal de excitação pulso diferencial.

$\Delta E_s$  – Incremento de potencial nos sinais de excitação das técnicas voltamétricas.

$\Delta i$  – Corrente total, sinal eletroquímico obtido em voltametria de onda quadrada.

$\delta i$  – Diferencial de corrente, sinal eletroquímico obtido em voltametria de pulso diferencial.

$\Delta i_p$  – Pico de corrente obtido em voltametria de onda quadrada.

$\delta i_p$  – Pico do diferencial de corrente obtido em voltametria de pulso diferencial.

$\Delta \psi_p$  - Fator adimensional denominado corrente total normalizada em voltametria de onda quadrada.

$(\tau - \tau')$  – Duração do pulso no sinal de excitação de pulso diferencial.

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>27</b>
<b>1.1</b>	<b>Controle de qualidade do etanol combustível</b>	<b>28</b>
<b>1.2</b>	<b>Eletrodos quimicamente modificados (EQM)</b>	<b>30</b>
<b>1.3</b>	<b>Eletrodos modificados com nanotubos de carbono</b>	<b>31</b>
<b>1.4</b>	<b>Métodos para determinação de Ferro e Cobre em etanol</b>	<b>33</b>
<b>1.5</b>	<b>Fundamentação das estratégias adotadas neste trabalho</b>	<b>35</b>
1.5.1	Fundamentos teóricos da voltametria de redissolução	35
1.5.2	Sinais de excitação empregados na voltametria de redissolução	38
<b>1.6</b>	<b>Desenvolvimento do método proposto</b>	<b>41</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVO</b>	<b>43</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>44</b>
<b>3.1</b>	<b>Equipamentos</b>	<b>44</b>
<b>3.2</b>	<b>Reagentes e soluções</b>	<b>44</b>
<b>3.3</b>	<b>Preparação do eletrodo de carbono vítreo modificado com Nafion<sup>®</sup>.</b>	<b>45</b>
<b>3.4</b>	<b>Preparação do eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono e Nafion<sup>®</sup> e otimização do meio reacional.</b>	<b>45</b>
<b>3.5</b>	<b>Caracterização por imagem</b>	<b>46</b>
<b>3.6</b>	<b>Avaliação da estabilidade do eletrodo NTC/Nafion<sup>®</sup> e da dependência da corrente de pico com a velocidade de varredura</b>	<b>46</b>
<b>3.7</b>	<b>Preparação do eletrodo modificado com NTC/Nafion<sup>®</sup>/Fenantrolina e comparação com o eletrodo NTC/Nafion<sup>®</sup></b>	<b>46</b>
<b>3.8</b>	<b>Estudos de voltametria de redissolução</b>	<b>47</b>
3.8.1	Pré-concentração espontânea	47
3.8.2	Pré-concentração com potencial controlado	48
3.8.3	Otimizações dos parâmetros instrumentais das técnicas LSSV, DPSV e SWSV	48



<b>3.9</b>	<b>Desenvolvimento e validação do método analítico</b>	<b>48</b>
3.9.1	Estudo de interferentes	49
3.9.2	Estudo de recuperação em padrão e na amostra	49
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>51</b>
<b>4.1</b>	<b>Otimização da preparação do eletrodo NTC/Nafion®</b>	<b>52</b>
<b>4.2</b>	<b>Caracterização por imagem</b>	<b>55</b>
<b>4.3</b>	<b>Otimização do meio reacional</b>	<b>56</b>
4.3.1	Efeito da concentração de HNO <sub>3</sub>	56
4.3.2	Efeito da concentração de etanol no meio	57
<b>4.4</b>	<b>Estudo de estabilidade do eletrodo NTC/Nafion®</b>	<b>59</b>
<b>4.5</b>	<b>Estudo de velocidade de varredura</b>	<b>60</b>
<b>4.6</b>	<b>Preparação do eletrodo modificado com NTC/Nafion®/Fenantrolina</b>	<b>61</b>
<b>4.7</b>	<b>Comparação entre os eletrodos desenvolvidos</b>	<b>62</b>
<b>4.8</b>	<b>Estudos com voltametria de redissolução</b>	<b>63</b>
4.8.1	Pré-concentração com potencial controlado	64
4.8.2	Voltametria de redissolução anódica na modalidade varredura linear	66
4.8.3	Voltametria de redissolução anódica na modalidade pulso diferencial	67
4.8.4	Voltametria de redissolução anódica na modalidade onda quadrada	69
<b>4.9</b>	<b>Desenvolvimento e validação do método analítico</b>	<b>71</b>
4.9.1	Voltametria de redissolução com varredura linear	72
4.9.2	Voltametria de redissolução com pulso diferencial	73
4.9.3	Voltametria de redissolução com onda quadrada	74
4.9.4	Comparação do desempenho alcançado entre as técnicas LSSV, DPSV e SWSV	75
4.9.5	Estudo de interferentes	76
4.9.6	Estudo de recuperação em amostra sintética e em amostra real	77
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>80</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>82</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O Brasil é o maior produtor de cana de açúcar do mundo. Esta produção é utilizada principalmente na indústria sucroalcooleira, dando ao Brasil uma posição de destaque na produção de bioetanol, que é um importante biocombustível, e açúcar. No cenário mundial, o Brasil é o segundo maior produtor de bioetanol e o maior produtor de açúcar. A demanda interna para estes produtos é elevada e no que diz respeito ao bioetanol faz parte de uma estratégia de desenvolvimento do setor energético, a qual tem grandes perspectivas também no mercado externo e grande relação com o desenvolvimento sustentável. O Brasil e os Estados Unidos da América (EUA) são os maiores produtores deste biocombustível, o qual pode substituir, ao menos em parte, a demanda por combustíveis derivados de reservas fósseis como a gasolina<sup>1</sup>.

Inicialmente, no Brasil, o interesse pelo desenvolvimento da tecnologia para a implantação do álcool como biocombustível veio, devido à necessidade de diminuir a dependência de importação de produtos derivados do petróleo, com o lançamento do Programa Nacional do Álcool, Proálcool, em 1975. Graças a esta iniciativa política, ao apoio de empresas de distribuição de combustíveis, da Petrobrás e ao setor sucroalcooleiro, hoje o bioetanol produzido da cana de açúcar no Brasil já substitui metade da demanda de gasolina que seria consumida em sua ausência. Internacionalmente, várias regiões como EUA, Comunidade Européia, Tailândia, Austrália e bacia do Caribe já fazem uso do etanol anidro como aditivo na gasolina, tornando-se assim grandes mercados para o etanol brasileiro<sup>1</sup>.

Além dos fatores já citados, o sucesso alcançado pela utilização do bioetanol como combustível se deve também a um controle de qualidade que garante o bom funcionamento do motor dos automóveis e baixos níveis de emissão de poluentes após sua combustão. No Brasil a agência responsável pelo estabelecimento dos parâmetros de qualidade dos combustíveis é a ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – utilizando para isso as normas da ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. Nos EUA estas normas são desenvolvidas pela ASTM - American Society for Testing and Materials - e na comunidade européia pela EN – European Norms. Além disso, no meio acadêmico, tem-se verificado um intenso crescimento na publicação de trabalhos divulgando novos métodos analíticos para aferição da qualidade do bioetanol desde de 1998, consequência da importância deste produto no cenário nacional e internacional<sup>2,3</sup>.

### 1.1 Controle de qualidade do etanol combustível

Para garantir a qualidade do etanol comercializado no Brasil a ANP estabelece por meio do regulamento técnico ANP N° 3/2011, presente na resolução ANP n° 7, de 09/02/2011, as especificações físico-químicas que o etanol combustível anidro e hidratado devem atender para que possam ser comercializados, além do método que deve ser utilizado para aferi-las. Entre os métodos oficiais estabelecidos para o controle da qualidade do etanol, a cromatografia gasosa é utilizada para análise de metanol e teor mínimo de etanol. A cromatografia iônica é utilizada na análise de cloreto e sulfato. Já para a análise de metais, a fotometria de chama é utilizada para a análise de sódio e a espectrometria de absorção atômica com chama para cobre e ferro. A acidez total é analisada por titulação potenciométrica e o pH por potenciometria direta<sup>4</sup>, como pode ser visto na Tabela 1.

Em outros países como EUA e na Europa há normas oficiais que regulamentam a análise de contaminantes como álcoois superiores e enxofre, as quais não existem no Brasil. Este fato dificulta a livre circulação deste produto nestas três grandes regiões. Desta forma, o controle de qualidade do combustível se torna um empecilho à exportação e importação. Visando diminuir as divergências entre as normas oficiais para o controle de qualidade do etanol nestas três regiões em questão, os respectivos governos vêm trabalhando desde 2007 para melhorar a compatibilidade entre os parâmetros de qualidade deste produto assim como a forma de aferi-los<sup>5</sup>.

O interesse no desenvolvimento de novos métodos para o controle de qualidade do etanol está justificado pela intensa demanda por um produto que cumpra exigências de interesse da indústria automobilística, da economia global e do meio ambiente. Visando atender esta demanda, muito esforço tem sido feito por diversos pesquisadores por meio da elaboração de novos métodos de análise que permitam a determinação de um número cada vez maior de espécies com limites de detecção cada vez menores<sup>3</sup>.

Entre os métodos oficiais adotados pela ANP para análise de etanol apenas as análises de pH, condutância, cloreto e sulfato são realizadas utilizando métodos eletroquímicos<sup>4</sup>. No entanto, na literatura são encontrados vários métodos analíticos alternativos baseados na eletroquímica para determinação de contaminantes no etanol. Entre os motivos que incentivam o interesse pelo desenvolvimento de métodos eletroanalíticos para análise de etanol estão algumas características como baixo limite de detecção, possibilidade de miniaturização, custo relativamente menor que outras técnicas, facilidade para fazer medidas

em fluxo, possibilidade de obtenção de seletividade frente uma gama de analitos por meio da modificação de eletrodos, entre outras<sup>6</sup>.

**Tabela 1. Principais especificações impostas pela Resolução ANP nº 7 de 09.02.2011 e métodos oficiais que devem ser empregados por meio da respectiva norma técnica.**

Contaminante ou característica	Unidade	Limite		Técnica empregada	Norma técnica
		EAC	EHC		
Goma lavada	mg/100mL	5	5	Evaporação a jato	ASTM - D381
Massa específica a 20 °C	kg/m <sup>3</sup>	791,5 máx.	807,6 a 811,0	Densímetro de vidro e densimetria eletrônica	NBR-5992 NBR-15639 ASTM-D4052
Teor de água, máximo	% volume	0,4	4,9	Titulação de Karl Fischer (Coulometria)	<u>NBR – 15531</u> <u>NBR – 15888</u> ASTM - E203
pH	-	-	6,0 a 8,0	Potenciometria	NBR-10891
Acidez total	mg/ml	30	30	Potenciometria	NBR–9866
Condutividade	µS/m	350	350	Condutometria	NBR–10547
Cobre	mg/kg	0,07	-	AAS	NBR–11331
Ferro	mg/kg	5	5	AAS	NBR–11331
Sódio	mg/kg	2	2	Fotometria de chama	NBR–10422
Teor de etanol, mínimo	% volume	98	94,5	Cromatografia gasosa	ASTM-5501
Cloreto	mg/kg	1	1	Cromatografia iônica com detecção eletroquímica	NBR –10894 ASTM–D7328 ASTM–D7319
Metanol	% volume	1	1	Cromatografia gasosa	NBR- Cromatografia
Hidrocarbonetos	% volume	3	3	Cromatografia gasosa	NBR- 13993
Sulfato	mg/kg	4	4	Cromatografia iônica; volumetria	NBR–10894 ASTM- D7328 ASTM- D7319

Entre os contaminantes possíveis de serem encontrados no etanol os íons de ferro e cobre ocupam um lugar de destaque. A determinação destas espécies no etanol combustível deve ser realizada utilizando a técnica espectrometria de absorção atômica, conforme a norma técnica NBR 11331. Os limites máximo permitido destes metais é de 5 e 0,07 mg/kg respectivamente para o Fe e Cu<sup>4</sup>. A importância desta análise está no fato de que a presença

dos íons destes metais catalisa a polimerização de hidrocarbonetos presentes em misturas etanol-gasolina formando um polímero cuja sedimentação compromete o funcionamento do motor veicular<sup>7</sup>.

As etapas que envolvem a formação destes sedimentos, denominados goma, sendo R um radical alquil, podem ser vistas nas equações que seguem<sup>8</sup>:

Iniciação: Formação de R<sup>•</sup> (etapa catalisada por metais de transição)

Propagação: R<sup>•</sup> + O<sub>2</sub> → RO<sub>2</sub><sup>•</sup>

RO<sub>2</sub><sup>•</sup> + RH → RO<sub>2</sub>H + R<sup>•</sup>

Terminação: RO<sub>2</sub><sup>•</sup> + RO<sub>2</sub><sup>•</sup> → Sedimentos (goma)

desta forma fica evidente a necessidade de controlar a quantidade destas espécies em misturas etanol-gasolina.

As espécies de ferro e cobre são eletroativas e podem ser determinadas por técnicas voltamétricas, sendo que a aplicação das técnicas voltamétricas geralmente possui um menor custo que as técnicas espectrométricas. Além disso, a possibilidade de desenvolver dispositivos portáteis, no caso das técnicas voltamétricas, é uma característica que pode proporcionar grande praticidade à análise química. A estas técnicas também está associada outra característica como baixo limite de detecção, podendo chegar a 10<sup>-10</sup> mol L<sup>-1</sup>.<sup>9</sup> Com isso, neste trabalho propõe-se a construção de um sensor eletroquímico capaz de determinar simultaneamente estes dois metais nesta matriz.

Nas últimas décadas, os avanços alcançados pelas técnicas eletroanalíticas estão relacionados com o desenvolvimento de sensores e biossensores (por meio da modificação química de eletrodos) associados à chegada de novos materiais nanoestruturados. Ao modificar quimicamente a superfície de um eletrodo é possível aumentar a detectibilidade e a seletividade o que possibilita a determinação de espécies em matrizes mais complexas<sup>10</sup>.

## 1.2 Eletrodos quimicamente modificados (EQM)

Eletrodos quimicamente modificados são eletrodos que contém em sua composição espécies quimicamente ativas convenientemente imobilizadas. Esta imobilização é feita visando controlar as propriedades físico-químicas da interface eletrodo-matriz. Desta forma é possível alterar a reatividade e a seletividade do eletrodo, impedir que espécies interferentes tenham acesso ao eletrodo, e consequentemente possibilita a construção de sensores e biossensores com alto interesse nas áreas de alimentos, médicas, química, industrial.

As estratégias para imobilização da camada quimicamente ativa variam de acordo com o eletrodo base e com as características do sensor que se deseja. Geralmente é utilizado como eletrodo base ouro, platina, carbono vítreo, mercúrio na forma de filme, fibras de carbono, pasta de carbono, nanotubos de carbono, etc. Para a imobilização, a estratégia utilizada geralmente é adsorção, ligação covalente, filmes poliméricos, materiais compósitos, entre outros. Cada uma das estratégias citadas possui características que justificam os respectivos usos.

A utilização de adsorção física para a modificação de eletrodos é de fácil execução e permite a modificação de uma grande quantidade de eletrodos base. No entanto este tipo de eletrodo geralmente tem uma pequena faixa de linearidade da resposta eletroquímica, devido ao fato de ocorrer a formação de uma monocamada, fato que também ocorre com a utilização de ligação covalente para modificação da superfície de eletrodos. No entanto esta última estratégia permite obter eletrodos com melhor estabilidade, pois não tem problemas de lixiviação do modificador, problema que pode acontecer com eletrodos modificados utilizando a adsorção física. Já a modificação feita por filmes poliméricos aumenta a faixa de resposta do eletrodo e pode proteger o eletrodo de contaminantes. A modificação feita utilizando materiais compósitos permite a funcionalização do interior eletródico obtendo um modificador com novas propriedades quando comparadas com os materiais misturados para obter o compósito<sup>11</sup>.

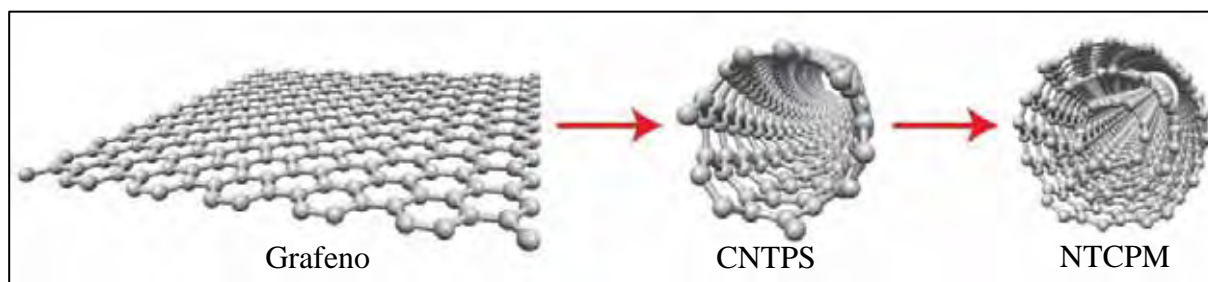
### **1.3 Eletrodos modificados com nanotubos de carbono**

Novos materiais nanoestruturados como os nanotubos de carbono – NTC – têm trazido avanços no desenvolvimento de EQM. Os NTC foram descobertos em 1991<sup>12</sup> e possuem propriedades físicas e químicas, como elevada área superficial, condutividade elétrica, estabilidade química e baixa capacitância, as quais incentivam seu uso para o desenvolvimento de eletrodos. Devido a estas propriedades e a possibilidade de modificação de sua superfície, este material tem trazido avanços aos métodos eletroanalíticos com sua utilização para a construção de sensores.

Os NTC são alótropos do carbono formados por uma folha de carbono  $sp^2$ , como grafeno, enrolada formando tubos de diâmetros de 0,7 a 30 nm e comprimentos de alguns micrômetros até algumas dezenas de micrômetros. Estes tubos podem ser de paredes simples (NTCPS) ou de paredes múltiplas (NTCPM), como representados na Figura 1<sup>13</sup>. A obtenção dos NTC pode ser realizada utilizando diferentes métodos, no entanto, o método deposição de vapor químico, CVD – do inglês *Chemical-Vapor Deposition*, tem sido o mais empregado.

O método CVD utiliza a passagem de vapor de hidrocarbonetos em um forno contendo um catalisador metálico em temperatura suficiente para a decomposição do hidrocarboneto e posterior crescimento dos NTC. Em seguida os NTC são tratados com ácidos minerais como HCl, HNO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para eliminar os catalisadores metálico e com aquecimento para eliminar prováveis materiais de carbono amorfo formados durante o processo<sup>10</sup>.

**Figura 1. Representação da estrutura do grafeno e dos nanotubos de carbono de paredes simples e múltiplas. Imagem tirada de Dumitresco, 2009<sup>13</sup>.**



Na literatura é possível encontrar diversos trabalhos relatando a construção e aplicação de sensores eletroquímicos baseados em eletrodos quimicamente modificados com nanotubos de carbono, como podem ser vistos nos artigos de revisão de Merkoçi e colaboradores<sup>10</sup> e de Agüi e colaboradores<sup>14</sup>.

As aplicações destes sensores, quanto ao tipo de técnica, vão desde aos métodos eletroanalíticos tradicionais à aplicação como detectores eletroquímicos em técnicas como cromatografia líquida de alto desempenho e eletroforese capilar. E quanto ao tipo de analito, vão desde a determinação de espécies inorgânicas a orgânicas. Estes trabalhos têm alcançado limites de detecção muito baixos e bom desempenho analítico, como pode ser visto nos trabalhos comentados abaixo, os quais envolvem a determinação de espécies inorgânicas em diferentes matrizes.

Deng e colaboradores<sup>15</sup> desenvolveram um eletrodo de pasta de carbono modificado com nanotubos de carbono para a determinação de Cu<sup>2+</sup> em amostras biológicas por voltametria adsortiva de na presença de alizarina vermelha. A faixa linear de resposta do eletrodo foi de  $2,0 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$  a  $4,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  em amostra tamponada com tampão de acetato com pH 4,2, sendo alcançado um limite de detecção de  $8,0 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$  com 4 min de pré-concentração. A aplicação do eletrodo em amostras de soro, plasma, chá, cabelo, água mineral e de torneira apresentou resultados de recuperação na faixa de 96-103%, o que mostrou a elevada exatidão do método.

Morton e colaboradores<sup>16</sup> desenvolveram um método para determinação de  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  por voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial usando eletrodo de NTC modificados com cisteína. Com este método foram alcançados os limites de detecção de 1 e 15 ppb para  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  respectivamente, utilizado um tempo de acúmulo de 30 min. Em amostras de água de lago foram obtidas recuperações na faixa de 94,5 – 96,2%, o que mostrou adequada exatidão do método.

Ly e colaboradores<sup>17</sup> desenvolveram um sensor baseado em NTC modificados com fluoreto para a determinação de  $\text{Cu}^{2+}$  por meio de voltametria de redissolução adsortiva. O sensor desenvolvido apresentou tempo de vida superior a um mês e um limite de detecção de  $6 \text{ ng L}^{-1}$  com um tempo de acúmulo de 200 s. O sensor foi testado em amostras como água mineral, sangue humano e no trato vascular de rato (in vivo).

Mohadesi e colaboradores<sup>18</sup> desenvolveram um eletrodo de NTC modificados com 1-(2-pyridylazo)-2-naftol para a determinação de  $\text{Pb}^{2+}$  por voltametria de redissolução anódica com modalidade de pulso diferencial. Neste trabalho os autores conseguiram um limite de detecção de  $0,1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  e faixa linear de 0,8 a  $220,4 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ . O eletrodo foi aplicado em amostras de águas naturais e padrões de ligas, com recuperação na faixa de 97,2 – 102,6%.

Hwang e colaboradores<sup>19</sup> desenvolveram um eletrodo de NTC modificados com bismuto para a determinação simultânea de chumbo, cádmio e zinco por voltametria de redissolução anódica. Neste trabalho os autores compararam o desempenho de diferentes formas de carbono (vítreo, carbono ativado, grafite, NTC) para a construção do eletrodo e obtiveram os melhores resultados para o eletrodo com NTC. Os limites de detecção alcançados com este eletrodo em  $\mu\text{g L}^{-1}$  foram de 1,3 para o chumbo, 0,7 para o cádmio e 12 para o zinco.

Como pode ser visto nos trabalhos comentados, com a utilização de eletrodos de NTC modificados é possível alcançar baixos limites de detecção mesmo em amostra cuja matriz é complexa, e para alcançar isso a escolha da modificação correta é muito importante. E como foi descrito no trabalho de Hwang e colaboradores, o desempenho dos eletrodos de NTC, quando comparado com outros eletrodos de carbono, pode ser superior.

#### **1.4 Métodos para determinação de Ferro e Cobre em etanol**

Na literatura científica é possível encontrar trabalhos de revisão sobre química analítica de etanol combustível que mostram a importância desta área. Acessando estes trabalhos é possível verificar que muitos destes propõem métodos para a determinação de ferro e cobre em etanol combustível. A maioria destes métodos utiliza técnicas espectroscópicas como espectrometria de absorção e emissão atômica, espectroscopia de



massas com plasma indutivamente acoplado, espectrofotometria e também técnicas eletroquímicas como potenciometria e voltametria de redissolução<sup>2,3,7,20</sup>. Para mostrar algumas características alcançadas pelos métodos voltamétricos na determinação de ferro e cobre em etanol combustível no texto que segue pode ser visto um breve resumo de alguns trabalhos.

Oliveira e colaboradores<sup>21</sup> determinaram zinco, cobre, chumbo e cádmio em etanol dissolvido em água utilizando voltametria de redissolução anódica com eletrodo de carbono vítreo com filme de mercúrio. Este foi um dos primeiros trabalhos a apresentar a determinação simultânea destes metais utilizando método eletroanalítico. O método desenvolvido apresentou detectibilidade de 10-100 vezes menor que a espectroscopia de absorção atômica com chama.

Mattos e colaboradores<sup>22</sup> desenvolveram um método utilizando voltametria adsortiva com onda quadrada com eletrodo de pasta de carbono modificada com 1,10-fenantrolina/Nafion para determinação de ferro em álcool combustível. O limite de detecção alcançado foi de  $2,4 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> com tempo de pré-concentração de 5 min. As análises realizadas em amostras de etanol combustível tiveram resultado semelhantes aos obtidos por espectrometria de absorção atômica.

Takeuchi e colaboradores<sup>23</sup> desenvolveram um método para determinar cobre em amostras de etanol combustível comercializado utilizando a técnica voltametria de redissolução anódica com eletrodo de pasta de carbono com parafina, modificado com sílica organofuncionalizada contendo 2-aminotiazol. Neste trabalho os autores obtiveram um limite de detecção de  $2,0 \times 10^{-9}$  mol L<sup>-1</sup> com uma linearidade na faixa de  $7,5 \times 10^{-9}$  a  $1,0 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>.

Por meio da análise dos três trabalhos comentados anteriormente é possível verificar que os métodos eletroanalíticos são capazes de alcançar limites de detecção muito baixos, na ordem de até nmol L<sup>-1</sup>. Além disso, a possibilidade de determinação simultânea e a propriedade de seletividade proporcionada pela utilização de eletrodo modificado, são pontos importantes. Fazendo uma revisão na literatura é possível notar que não há trabalho envolvendo a determinação simultânea via eletroanalítica de espécies de Fe e Cu em etanol combustível. Com isso, o presente trabalho supri uma carência na literatura com a possibilidade de desenvolver mais uma ferramenta analítica que poderá contribuir com o controle de qualidade do etanol combustível.

## 1.5 Fundamentação das estratégias adotadas neste trabalho

A capacidade de troca iônica do polímero Nafion<sup>®</sup> já foi muito explorada para o desenvolvimento de eletrodos aplicados a métodos eletroanalíticos para determinação de espécies de interesse ambiental e farmacêutico<sup>24</sup>. Mais recentemente, eletrodos preparados com a modificação por NTC/Nafion<sup>®</sup> também tem sido utilizados para esta finalidade<sup>25-28</sup>. Outra propriedade muito importante deste polímero é a capacidade de favorecer a formação suspensões de NTC<sup>29</sup>, facilitando assim a modificação de eletrodos com este material nanoestruturado.

Baseando-se nestas propriedades, neste trabalho foi desenvolvido um eletrodo modificado com NTC/Nafion<sup>®</sup>, o qual foi avaliado por voltametria cíclica e por voltametria de redissolução. A voltametria de redissolução é uma variação das técnicas voltamétricas que se difere das demais por envolver uma etapa, antes da determinação voltamétrica, que confere um aumento na concentração do analito na superfície do eletrodo, a qual é denominada etapa de pré-concentração. Assim, é possível determinar concentrações de soluções muito diluídas, em alguns casos da ordem de  $10^{-10}$  mol L<sup>-1</sup>, as quais não seriam possíveis de serem determinadas utilizando as técnicas voltamétricas simples<sup>9</sup>.

Além da modificação do eletrodo de carbono vítreo com NTC/Nafion<sup>®</sup>, a modificação com NTC/Nafion<sup>®</sup>/fenantrolina também foi estudada. A 1,10-fenantrolina é um ligante bidentado capaz de complexar com elevada estabilidade as espécies Fe<sup>2+</sup> e Cu<sup>+</sup><sup>19</sup>. Desta forma, esta modificação pode reter os analitos na superfície do eletrodo e contribuir com aumento da resposta eletroquímica. A formação destes complexos é favorecida em pH 4,5, e com a utilização de um agente redutor, como o cloridrato de hidroxilamina, para deixar as espécies de ferro e cobre no estado de oxidação apropriado para a formação do complexo. A estratégia adotada neste trabalho para estudar esta modificação foi baseada no trabalho de Mattos e colaboradores<sup>19</sup>.

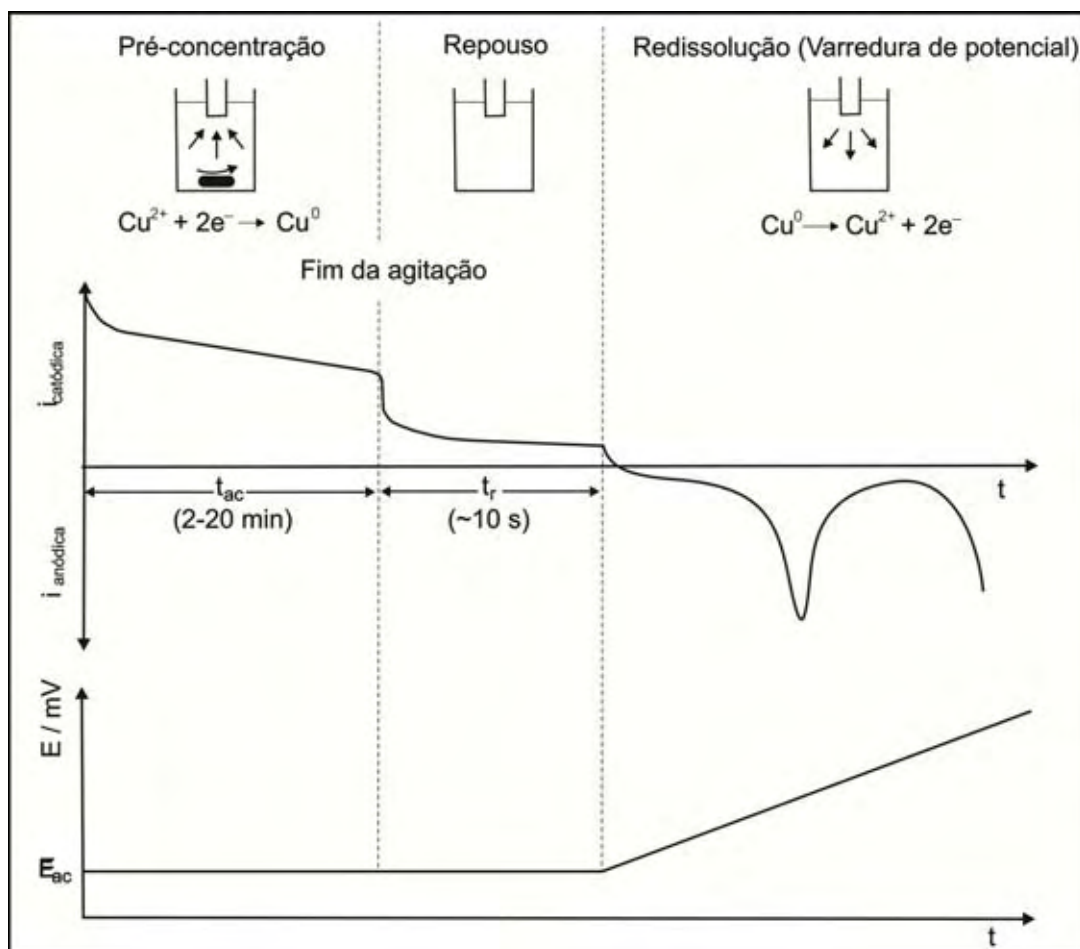
### 1.5.1 Fundamentos teóricos da voltametria de redissolução

Na etapa de pré-concentração o analito pode se incorporar na superfície do eletrodo por meio de diversos fenômenos, podendo ser por eletrodeposição, adsorção, complexação, troca iônica, entre outros. Além disso, na etapa de determinação podem ser usadas diferentes formas de varredura de potencial, como por exemplo, varredura linear, pulso diferencial e onda quadrada. Desta forma é possível encontrar na literatura diferentes modalidades da voltametria de redissolução<sup>9,30</sup>.

A forma original da voltametria de redissolução pode ser dividida em duas etapas. A primeira é a etapa de pré-concentração. Esta etapa é executada com a aplicação de um potencial constante, denominado potencial de acúmulo ( $E_{ac}$ ) no eletrodo de trabalho, durante um determinado tempo, denominado tempo de acúmulo ( $t_{ac}$ ), sob agitação constante. A segunda etapa consiste na redissolução, que é realizada aplicando uma varredura de potencial no eletrodo de trabalho, a qual abrange o potencial suficiente para promover a reação eletroquímica inversa que ocorre na primeira etapa. A redissolução é realizada após a eliminação da convecção, fato que acontece poucos segundos após o fim da agitação, em um tempo denominado tempo de repouso ( $t_r$ ). As etapas descritas anteriormente podem ser melhor visualizadas na Figura 2.

Em sistemas onde o transporte de massa seja reproduzível, a capacidade quantitativa desta técnica se fundamenta em duas propriedades. Primeira: a quantidade de analito depositada ( $m_d$ ) depende do tempo de acúmulo e da concentração do analito na solução ( $C$ ), sendo o  $t_{ac}$  constante em uma análise, então  $m_d \propto C$ . Segunda: a intensidade da corrente de pico ( $i_p$ ) obtida na etapa de redissolução depende da quantidade de analito depositada, ou seja,  $i_p \propto C$ . Sendo assim, com bom controle na agitação da solução é possível estabelecer uma relação linear entre  $i_p$  e  $C$ , a qual pode ser utilizada para análises quantitativas. Raciocínio semelhante pode ser utilizado quando a etapa de pré-concentração é realizada envolvendo outro fenômeno, como por exemplo, adsorção, com as devidas considerações é claro<sup>9</sup>.

Figura 2. Representação das etapas envolvidas na voltametria de redissolução com varredura anódica. Adaptado de Bard e Faulkner<sup>9</sup>.



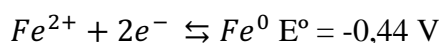
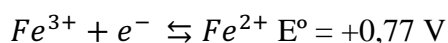
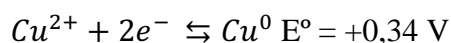
Devido a inúmeras formas em que a voltametria de redissolução pode ser empregada, com pré-concentração por deposição catódica ou anódica, por adsorção, por troca iônica, complexação, entre outras, a nomenclatura pode variar para indicar como foi feita a redissolução ou a pré-concentração. Os nomes mais comuns encontrados na literatura para as variantes desta técnica estão reunidos na Tabela 2. No entanto, para simplificar a terminologia é sugerida na literatura a utilização apenas do termo voltametria de redissolução para indicar que a técnica utilizada se baseia em uma etapa de pré-concentração, independente da forma com que ela é conseguida, e uma etapa de redissolução, sem se preocupar se é catódica ou anódica. É comum também adicionar o nome do tipo de sinal de excitação utilizado na varredura de potencial, na etapa de redissolução, por exemplo, voltametria de redissolução na modalidade varredura linear (LSSV – do inglês “*Linear Sweep Stripping Voltammetry*”).<sup>30</sup>

**Tabela 2. Alguns tipos de voltametria de redissolução e suas nomenclaturas mais difundidas.**

<b>Pré-concentração</b>	<b>Redissolução</b>	<b>Nomenclatura</b>
Indiferente	Catódica ou anódica	Voltametria de redissolução (SV – do inglês “ <i>Stripping Voltammetry</i> ”)
Deposição catódica	Varredura de potencial anódica	Voltametria de redissolução anódica (ASV – do inglês “ <i>Anodic Stripping voltammetry</i> ”)
Deposição anódica	Varredura de potencial catódica	Voltametria de redissolução catódica (CSV – do inglês “ <i>Cathodic Stripping Voltammetry</i> ”)
Adsorção	Varredura de potencial catódica ou anódica	Voltametria de redissolução adsortiva (AdSV – do inglês “ <i>Adsorptive Stripping Voltammetry</i> ”)

A aplicação da voltametria de redissolução envolve uma faixa muito grande de espécies. Podendo ser orgânicas e inorgânicas, sendo estas catiônicas e aniônicas, além ser capaz de detectar concentrações muito baixas, o que torna esta técnica versátil em sua aplicação sendo utilizada, muitas vezes, para análises de traços.

Como os analitos em foco deste trabalho são  $Fe^{3+}$  e  $Cu^{2+}$ , os quais são espécies eletroativas e com distintos potenciais padrões de redução:



a determinação simultânea por voltametria pode ser realizada. No entanto, a aplicação da SV com deposição é dificultada pela seguinte propriedade: a eletrodeposição de  $Fe^{3+}$  só é viável em potenciais muito negativos. Desta forma a pré-concentração desta espécie deve ser feita por outro processo ao invés da eletrodeposição, fato que pode facilmente ser contornado com a utilização dos eletrodos desenvolvidos neste trabalho.

### 1.5.2 Sinais de excitação empregados na voltametria de redissolução

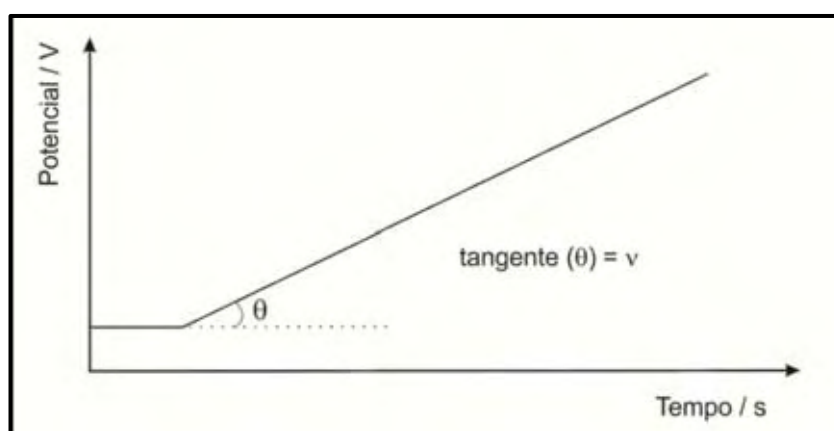
A resposta eletroquímica obtida devido à varredura de potencial em um eletrodo de trabalho depende, entre outras coisas, da forma como é realizada esta varredura, ou seja, do sinal de excitação. Os sinais de excitação mais comuns empregados em voltametria de redissolução são: varredura linear, pulso diferencial e onda quadrada. Para melhor

compreensão dos fenômenos envolvidos em uma medida voltamétrica, segue uma breve descrição dos sinais de excitação mais comumente empregados nas técnicas voltamétricas.

### 1.5.2.1 Varredura linear

A varredura linear é uma das formas de varredura de potencial mais conhecidas e a mais antiga. Na verdade, a mudança de potencial se dá com pequenos degraus de potencial com magnitude de aproximadamente 2 mV. Devido a baixa magnitude destes degraus, a variação de potencial pode ser representada por uma reta, cuja inclinação fornece a velocidade de varredura, como representado na Figura 3.

**Figura 3. Sinal de excitação empregado na voltametria de varredura linear.**



Durante a varredura de potencial é registrada a intensidade de corrente gerada em função do potencial aplicado e com isso é possível verificar o comportamento eletroquímico de uma espécie frente ao eletrodo utilizado. Em potenciais distantes do potencial formal da espécie em estudo, a corrente medida é chamada de corrente residual. Já próximo do potencial formal é verificado o surgimento de uma corrente elétrica oriunda de uma reação eletroquímica que ocorre na superfície do eletrodo, a esta corrente dá-se o nome de corrente faradaica.

A intensidade da corrente faradaica em ampère ( $I_p$ ), a qual é geralmente verificada na forma transiente (ou seja, um pico), para um sistema reversível com eletrodos tradicionais como carbono vítreo, platina, ouro, entre outros, é dada pela equação de Randles-Sevcik, apresentada abaixo:

$$I_p = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A D_0^{1/2} C_0^* v^{1/2}$$

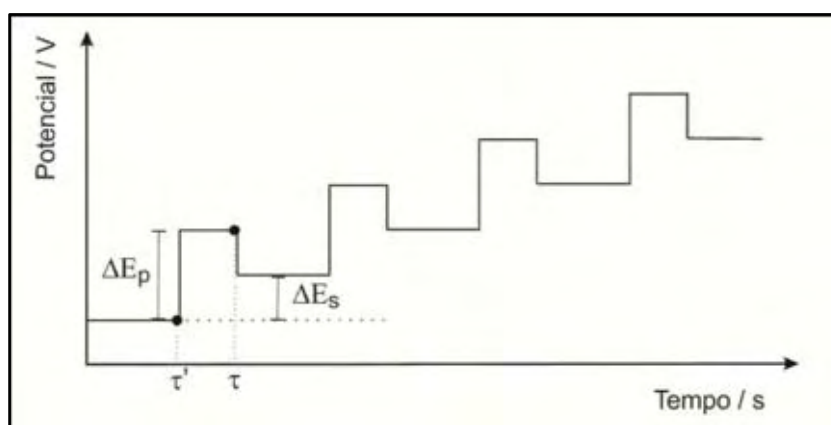
sendo  $n$  é o número de elétrons envolvidos da reação,  $A$  é a área do eletrodo em  $\text{cm}^2$ ,  $D_0$  é o coeficiente de difusão da espécie reagente em  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ,  $C_0^*$  é a concentração da espécie reagente na superfície do eletrodo em  $\text{mol cm}^{-3}$  e  $v$  é a velocidade de varredura em  $\text{V s}^{-1}$ .<sup>9</sup> Esta equação

mostra que a intensidade da corrente medida depende de vários fatores, como área do eletrodo, coeficiente de difusão, velocidade de varredura e o mais importante, da concentração da espécie eletroativa na superfície do eletrodo, propriedade que fundamenta a aplicação das técnicas voltamétricas na análise quantitativa.

### 1.5.2.2 Pulso diferencial

O programa de potencial utilizado em voltametria de pulso diferencial consiste em sucessivos pulsos de amplitude  $\Delta E_p$  com o potencial de base sendo aumentado por um incremento de potencial  $\Delta E_s$ . Além disso, cada ponto do voltamograma é composto pela subtração das correntes medidas nos tempos  $\tau$  e  $\tau'$ , como representado na Figura 4.

**Figura 4. Programa de potencial utilizado em voltametria de pulso diferencial. Figura meramente representativa, não levando em consideração proporcionalidades entre os parâmetros destacados.**



Para pequenos valores de  $\Delta E_p$ , até 100 mV, a subtração  $i(\tau) - i(\tau') = \delta i$  consegue eliminar boa parte da componente capacitiva do sinal eletroquímico ( $\delta i$ ), fato que não é conseguido com a varredura linear. Com este processo é então possível alcançar limites de detecção bem menores que os obtidos, como por exemplo, com a varredura linear. O sinal eletroquímico obtido também é transiente, cuja intensidade máxima ( $\delta i_p$ ), também depende vários fatores, com destaque para a duração do pulso ( $\tau - \tau'$ ) com valores em torno de 50 ms e  $\Delta E_p$ , como pode ser visto na equação abaixo:

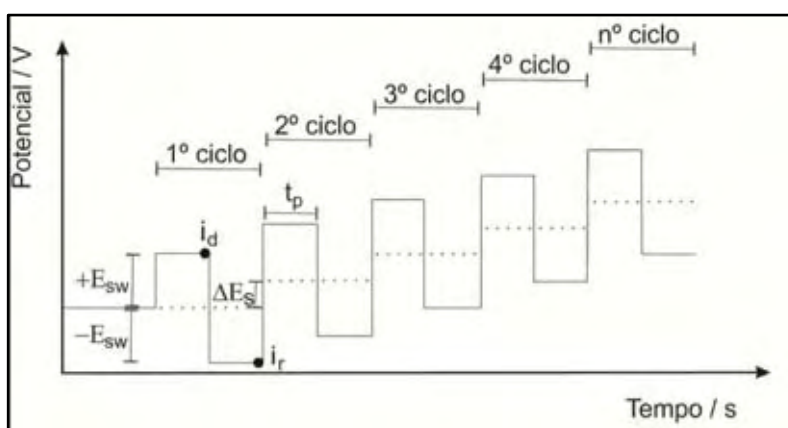
$$\delta i_p = \frac{nFAD_0^{1/2}C_0^*}{\pi^{1/2}(\tau - \tau')^{1/2}} \cdot \left( \frac{1 - \sigma}{1 + \sigma} \right); \quad \text{onde } \sigma = e^{\left( \frac{nF\Delta E_p}{RT} \right)}$$

sendo  $F$  a constante de Faraday,  $R$  a constante dos gases em  $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ , e  $T$  a temperatura em  $\text{K}^\circ$ . Assim como na LSV, a dependência de  $\delta i_p$  com  $C_0^*$  fundamenta a aplicação da DPV na análise quantitativa.

### 1.5.2.3 Onda quadrada

O programa de potencial utilizado em voltametria de onda quadrada consiste na aplicação de ondas simétricas com amplitude  $E_{sw}$  e duração  $t_p$  sendo que o sinal eletroquímico registrado corresponde a soma do módulo das correntes medidas no final do pulso dado por  $+E_{sw}$ , corrente direta ( $i_d$ ), e no final do pulso dado por  $-E_{sw}$ , corrente reversa ( $i_r$ ). A aplicação consecutiva de  $+E_{sw}$  e  $-E_{sw}$  forma 1 ciclo e corresponde a um ponto no voltamograma e a frequência de oscilação da onda ( $f$ ) é dada por  $f = 1/2t_p$ . Os detalhes do sinal de excitação empregado na voltametria de onda quadrada podem ser vistos na Figura 5.

**Figura 5. Sinal de excitação empregado na voltametria de onda quadrada. Figura meramente representativa, não levando em consideração proporcionalidades entre os parâmetros destacados.**



Esta técnica reúne todas as vantagens da DPV para a aplicação analítica, como a vantagem de poder apresentar maior sensibilidade para sistemas reversíveis e, na maioria dos casos, maior velocidade de varredura. A corrente de pico total ( $\Delta i_p$ ) obtida para um sistema reversível depende dos parâmetros da onda quadrada de acordo com a equação abaixo:

$$\Delta i_p = \frac{nFAD_0^{1/2}C_0^*}{\pi^{1/2}t_p^{1/2}} \cdot \Delta \psi_p$$

sendo  $t_p$  a duração do pulso e  $\Delta \psi_p$ , um fator adimensional denominado corrente total normalizada, o qual depende de  $E_{sw}$  e  $\Delta E_s$ . Assim como nas outras técnicas citadas anteriormente a dependência de  $\Delta i_p$  com  $C_0^*$  fundamenta a aplicação da técnica em análise quantitativa.

## 1.6 Desenvolvimento do método proposto

O desenvolvimento de um método voltamétrico consiste em otimizar as condições de análise como meio reacional e parâmetros instrumentais e em seguida realizar a validação. A



etapa de validação consiste em demonstrar por meio de evidências que o método atende aos requisitos estabelecidos para o fim ao qual é proposto<sup>31</sup>. O requisito analítico que este método deve atender é ser capaz de determinar simultaneamente ferro e cobre em etanol combustível nas concentrações de, respectivamente,  $7,0 \times 10^{-5}$  e  $8,7 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>. Como a análise foi realizada em meio composto por 30% v/v de etanol, estas concentrações na célula eletroquímica correspondem  $2,1 \times 10^{-5}$  e  $2,6 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> respectivamente para ferro e cobre. Estas concentrações são os valores limites estabelecidos, para estas espécies neste combustível, pela ANP.

A etapa de validação consiste em determinar as características de desempenho do método, tais como:

1. Especificidade e Seletividade
2. Região linear
3. Sensibilidade
4. Limite de detecção
5. Limite de quantificação
6. Exatidão e tendência
7. Precisão
8. Robustez
9. Incerteza de medição

Para que assim, tenha-se argumentos suficientes que garanta a coerência do método para o fim proposto. É possível encontrar na literatura técnica guias de instituições como INMETRO<sup>32</sup> e ANVISA<sup>33</sup> que auxiliam no processo de validação de métodos analíticos.

## 2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é desenvolver um sensor eletroquímico modificado com materiais como nanotubos de carbono, Nafion<sup>®</sup> e ligantes capazes de complexar íons de ferro e cobre para a determinação simultânea de ferro e cobre em etanol combustível. Desta forma pretende-se reunir neste sensor a capacidade de pré-concentração proporcionada pelos modificadores e elevada área superficial e ótima condutividade, características provenientes dos NTC. Este trabalho tem como objetivo também, desenvolver um método voltamétrico para a determinação simultânea das espécies citadas em etanol combustível empregando o eletrodo desenvolvido com a técnica voltametria de redissolução.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção estão listados os equipamentos e reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho e detalhados os procedimentos realizados para preparação dos eletrodos, realização das medidas eletroquímicas e desenvolvimento do método analítico.

#### 3.1 Equipamentos

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato PGSTAT30 AUTOLAB controlado pelo programa GPES 4.9 utilizando célula convencional de três eletrodos. O eletrodo de referência utilizado foi o de Ag/AgCl em KCl 3M da Metrom. Como eletrodo auxiliar foi utilizado um eletrodo de fio de platina. O eletrodo de trabalho foi preparado com a modificação de um eletrodo de carbono vítreo de diâmetro de 4mm. As medidas de pH foram realizadas com o pHmetro do fabricante Thermo Orion modelo 3 star. As imagens de microscopia foram realizadas com um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo do modelo JSM-7500F do fabricante JEOL

#### 3.2 Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas utilizando água deionizada e/ou etanol absoluto. Na Tabela 3 segue a lista dos reagentes utilizados.

**Tabela 3. Reagentes utilizados neste trabalho.**

Reagente	Marca	Pureza
Padrão de Fe para absorção atômica	Fluka	1000 mg L <sup>-1</sup>
Padrão de Cu para ICP	Fluka	1001 mg L <sup>-1</sup>
HNO <sub>3</sub> 65% P.A. ISO	Merck	65%
Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (diâmetro médio 10 nm e comprimento 1-2µm)	Dropsens	≥95%
Etanol Absoluto P.A.	Merck	99,9%
Solução de Nafion <sup>®</sup> 117	Sigma-Aldrich	5%
Ácido acético glacial	J.T. Baker	99,9%
Acetato de sódio anidro P.A.	Synth	98%
Cloridrato de hidroxilamina	Sigma-Aldrich	99%
1,10-fenantrolina	Sigma-Aldrich	99%

### 3.3 Preparação do eletrodo de carbono vítreo modificado com Nafion<sup>®</sup>.

Foi preparado um eletrodo de carbono vítreo modificado apenas com Nafion<sup>®</sup>. Esta modificação foi feita preparando uma solução etanólica contendo 0,7% Nafion<sup>®</sup>. Em seguida 10 µL desta solução foram utilizados para recobrir a superfície do carbono vítreo e após secagem por 30 min sob fluxo de ar quente (~60 °C) formou-se o eletrodo modificado com Nafion<sup>®</sup>.

### 3.4 Preparação do eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono e Nafion<sup>®</sup> e otimização do meio reacional.

Inicialmente foi preparada uma suspensão de NTC e Nafion<sup>®</sup> com composição de 5,7 mg mL<sup>-1</sup> de NTC e 0,7% de Nafion<sup>®</sup> para realizar a modificação da superfície do eletrodo de carbono vítreo. A preparação da suspensão foi feita por meio da adaptação do trabalho de Wang e colaboradores<sup>29</sup>. Esta suspensão foi preparada com a adição de 10 mg de NTC, 1,5 mL de etanol absoluto Merck e de 250 µL de Nafion<sup>®</sup> 117. Esta mistura foi deixada em banho de ultrassom por 30 min para levar a formação da suspensão de NTC/Nafion<sup>®</sup>, a qual foi utilizada para iniciar a modificação no eletrodo.

A modificação foi realizada recobrindo a superfície de um eletrodo de carbono vítreo de diâmetro de 4 mm com adição de 10 µL de suspensão. Após a adição da suspensão no eletrodo o mesmo foi deixado por 30 min sob fluxo de ar provindo de uma pistola de ar quente levando a formação do eletrodo denominado de NTC/Nafion<sup>®</sup>. Durante a secagem, a temperatura na superfície do eletrodo era de ~60°C. Após isso o eletrodo NTC/Nafion<sup>®</sup> foi deixado em descanso por 10 min para retornar a temperatura ambiente e logo em seguida o mesmo foi utilizado para verificar o comportamento eletroquímico dos íons Fe<sup>3+</sup> e Cu<sup>2+</sup> em 25 mL de meio contendo solução hidroalcoólica com 70% de etanol (17,5 mL) e o restante de solução aquosa de KNO<sub>3</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> acidificada com HNO<sub>3</sub> 18 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> contendo 6,9 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> de Fe<sup>3+</sup> e 1,4 x 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> de Cu<sup>2+</sup>. O comportamento eletroquímico foi avaliado por voltametria cíclica após prévia agitação de 2 min com agitador magnético.

Foi feito o estudo de otimização para preparação do eletrodo e escolha do meio reacional. Os parâmetros estudados, assim como o intervalo, estão reunidos na Tabela 4.

**Tabela 4. Parâmetros estudados para preparação do eletrodo e escolha do meio reacional.**

Concentração de NTC na suspensão (mg mL <sup>-1</sup> )	1,0; 2,6; 4,1; 5,7
Volume de suspensão no carbono vítreo (μL)	6; 8; 10; 12
Concentração de Nafion <sup>®</sup> na suspensão (%)	0,5; 0,7; 0,9; 1,1
Concentração de HNO <sub>3</sub> no meio reacional (mmol L <sup>-1</sup> )	2,2; 6,8; 10,9; 15
Proporção etanol:água no meio reacional (%v/v)	20, 30, 40, 50, 60, 70

Após este estudo, todos os eletrodos utilizados posteriormente foram preparados com a adição de 10 μL de uma suspensão contendo 2,6 mg mL<sup>-1</sup> de NTC e 0,9% de Nafion<sup>®</sup>. A composição do meio reacional utilizada nos estudos seguintes foi uma solução aquosa contendo 30% v/v de etanol, 32 mmol L<sup>-1</sup> de KNO<sub>3</sub> e 6,8 mmol L<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub>.

### 3.5 Caracterização por imagem

Para verificar a distribuição da modificação na superfície do eletrodo de carbono vítreo foram feitas imagens de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução, FEG-SEM – do inglês “*Field Emission Gun Scanning Electron Microscope*”. Para isso foi adicionado 10 μL de suspensão de NTC em uma placa de carbono vítreo 1cm x 1cm e posteriormente a mesma foi deixada sob fluxo de ar quente, ~60°C, por 30 min. Esta placa foi então utilizada para realizar imagens de FEG-SEM.

### 3.6 Avaliação da estabilidade do eletrodo NTC/Nafion<sup>®</sup> e da dependência da corrente de pico com a velocidade de varredura

Após estabelecida a metodologia de modificação do eletrodo, foram realizados estudos de velocidade de varredura no intervalo de 20 a 100 mV s<sup>-1</sup> para avaliar o fenômeno que limita a corrente de pico obtida. A estabilidade do eletrodo também foi avaliada por voltametria cíclica por meio da realização de 200 ciclos sucessivos em meio contendo os dois metais juntos no intervalo de 0,9 a -0,5 V com  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ , com  $6,9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de Fe<sup>3+</sup> e  $1,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de Cu<sup>2+</sup>. Os resultados foram avaliados analisando a curva  $I_{pa}$  vs  $n^\circ$  do ciclo. As medidas foram realizadas em meio aquoso contendo 30% v/v de etanol, 32 mmol L<sup>-1</sup> de KNO<sub>3</sub>, 6,8 mmol L<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub>.

### 3.7 Preparação do eletrodo modificado com NTC/Nafion<sup>®</sup>/Fenantrolina e comparação com o eletrodo NTC/Nafion<sup>®</sup>

Inicialmente foram preparadas suspensões contendo 2,6 mg mL<sup>-1</sup> de NTC, 0,9% de Nafion<sup>®</sup> e 1,10-fenantrolina nas concentrações de 1, 3, 5, 7,5, 10 e 15% (m/m em relação aos

NTC). Esta suspensão foi preparada com a adição de 10 mg de NTC, 675  $\mu\text{L}$  de Nafion<sup>®</sup> 117, volume de uma solução etanólica 0,1 mol L<sup>-1</sup> de 1,10-fenantrolina suficiente para alcançar as concentrações citadas e etanol absoluto Merck até atingir 3,8 mL. Esta mistura foi deixada em banho de ultrassom por 30 min para levar a formação da suspensão de NTC/Nafion<sup>®</sup>/Fen, a qual foi utilizada para modificar o eletrodo, cujo processo já foi descrito na seção 3.3.

As medidas eletroquímicas com este eletrodo foram realizadas em duas etapas. Primeira: o eletrodo foi imerso em uma solução hidroetanólica contendo 30% v/v de etanol, 1,7 x 10<sup>-1</sup> mol L<sup>-1</sup> de hidroxilamina, 0,32 mol L<sup>-1</sup> de tampão acetato pH 4,5, Fe<sup>3+</sup> e Cu<sup>2+</sup> nas concentrações de 1,0 x 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> e deixado em agitação por 2 min. Segunda: o eletrodo foi retirado da solução anterior, enxaguado com o tampão acetato e foi transferido para a célula eletroquímica contendo apenas tampão acetato em concentração de 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

Com as suspensões contendo diferentes concentrações de 1,10-fenantrolina foram preparados vários eletrodos e foi verificada qual composição proporcionou maior sinal eletroquímico para os analitos. A resposta eletroquímica obtida com o eletrodo modificado com a suspensão contendo 7,5% de 1,10-fenantrolina foi comparada com a resposta eletroquímica obtida como o eletrodo NTC/Nafion<sup>®</sup> a fim verificar qual modificação promove maior sinal eletroquímico.

### 3.8 Estudos de voltametria de redissolução

A fim de avaliar processo a ser utilizado na pré-concentração dos analitos, foram realizados estudos de pré-concentração espontânea e de pré-concentração com potencial controlado com o eletrodo NTC/Nafion<sup>®</sup>. As medidas foram realizadas em meio aquoso contendo 30% v/v de etanol, 32 mmol L<sup>-1</sup> de KNO<sub>3</sub>, 6,8 mmol L<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub> e seguem detalhados a seguir.

#### 3.8.1 Pré-concentração espontânea

Inicialmente foi avaliada a capacidade de pre-concentração espontânea do eletrodo para as espécies Fe<sup>3+</sup> e Cu<sup>2+</sup>. Este estudo foi realizado construindo uma curva  $i_{pc}$  vs  $t_{ac}$  obtido por LSSV com  $v = 90 \text{ mV s}^{-1}$  e  $C_{Fe} = C_{Cu} = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$  e com agitação magnética entre as medidas. A partir da inclinação inicial desta curva foi avaliada qual das espécies possui maior afinidade pelo eletrodo.

Em seguida foi verificado o sinal eletroquímico alcançado com os íons Fe<sup>3+</sup> e Cu<sup>2+</sup> nas respectivas concentrações de 2,1 x 10<sup>-5</sup> e 2,7 x 10<sup>-7</sup> mol L<sup>-1</sup> presentes concomitantes no meio

reacional utilizando a pré-concentração espontânea. Novamente o resultado foi avaliado com uma curva de  $i_{pc}$  vs  $t_{ac}$ .

### 3.8.2 Pré-concentração com potencial controlado

O efeito do potencial de acúmulo e do tempo de acúmulo no sinal eletroquímico também foi avaliado por LSSV em meio contendo  $2,1 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> de Fe<sup>3+</sup> e  $2,6 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> de Cu<sup>2+</sup>. O potencial de acúmulo foi avaliado de -200 a -500 mV. Após estabelecido o melhor valor de potencial foi estudado também o tempo de acúmulo de 0 a 40 min utilizando  $E_{ac} = -500$  mV. Os resultados foram avaliados por meio de curvas de  $E_{ac}$  vs  $i_{pa}$  e  $t_{ac}$  vs  $i_{pa}$ .

### 3.8.3 Otimizações dos parâmetros instrumentais das técnicas LSSV, DPSV e SWSV

Após estabelecidos os valores de  $E_{ac}$  e  $t_{ac}$  para a aplicação da técnica SV, foram otimizados os parâmetros instrumentais dos sinais de excitação da etapa de redissolução, sendo que foi avaliada a voltametria de varredura linear, pulso diferencial e onda quadrada. Este estudo foi realizado em meio contendo  $2,1 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> de Fe<sup>3+</sup> e  $2,6 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> de Cu<sup>2+</sup>. Os parâmetros estudados de cada uma das técnicas estão reunidos na Tabela 5.

**Tabela 5. Parâmetros instrumentais otimizados nas técnicas LSSV, DPSV e SWSV.**

<b>Técnica</b>	<b>Parâmetros estudados</b>	<b>Valores dos parâmetros estudados</b>
<b>LSSV</b>	$v$ (mV s <sup>-1</sup> )	10, 30, 50, 70, <b>90</b> , 110, 130, 150
<b>DPSV</b>	$\Delta E_p$ (mV)	10, 30, 50, <b>70</b> , 90, 110
	$t_p$ (ms)	40, 60, 80, 100, 120, <b>140</b> , 160
	$v$ (mV s <sup>-1</sup> )	5, 10, <b>15</b> , 20
<b>SWSV</b>	$E_{sw}$ (mV)	10, 30, 50, <b>70</b> , 90
	$f$ (Hz)	<b>8</b> , 12, 16, 20, 30
	$\Delta E_s$ (mV)	0,5; 2, <b>4</b> , 6

Os valores em negrito contidos na Tabela 5 foram utilizados nos estudos posteriores quando utilizada cada uma destas técnicas.

### 3.9 Desenvolvimento e validação do método analítico

A resposta do eletrodo, em função das concentrações das espécies Fe<sup>3+</sup> e Cu<sup>2+</sup>, foi estudada em quatro replicatas em meio contendo as duas espécies simultaneamente utilizando as técnicas LSSV, DPSV e SWSV. O intervalo de concentração estudado foi de  $3,0 \times 10^{-8}$  a

$1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  para o  $\text{Cu}^{2+}$  e  $1,0 \times 10^{-6}$  a  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  para o  $\text{Fe}^{3+}$  utilizando a LSSV com quatro replicatas, com as técnicas DPSV e SWSV foram estudadas as regiões de  $1,3 \times 10^{-8}$  a  $2,6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  para o  $\text{Cu}^{2+}$  e de  $1,0 \times 10^{-6}$  a  $2,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  para o  $\text{Fe}^{3+}$ . Os resultados foram interpretados por meio da regressão linear das curvas  $i_{pa}$  vs concentração para cada espécie.

A partir da regressão linear também foram obtidos e/ou avaliados alguns parâmetros como região linear, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ). As equações utilizadas para a estimativa de LD e LQ foram:

$$LD = \frac{3sd}{s}$$

$$LQ = \frac{10sd}{s}$$

nas quais  $sd$  é o desvio padrão da curva e  $s$  é a inclinação da curva  $i_{pa}$  vs concentração.

### 3.9.1 Estudo de interferentes

Devido a capacidade do  $\text{Cl}^-$  em formar espécies como  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{CuCl}_2$  com os analitos, foi estudado o efeito da presença desta espécie na corrente de pico para  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ . Este estudo foi realizado utilizando a técnica LSSV com  $t_{ac} = 4,5 \text{ min}$ ,  $E_{ac} = -0,50 \text{ V mV}$  e  $v = 90 \text{ mV s}^{-1}$ . Em uma célula eletroquímica contendo  $2,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $2,6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$  foram feitas sucessivas adições de solução contendo KCl até atingir as concentrações de  $6,6 \times 10^{-7}$ ,  $6,6 \times 10^{-6}$  e  $6,6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Cl}^-$ . Em cada uma destas concentrações foram registrados voltamogramas e os resultados foram avaliados comparando os voltamogramas obtidos sem adição de KCl com os obtidos em meio com diferentes concentrações de  $\text{Cl}^-$ .

### 3.9.2 Estudo de recuperação em padrão e na amostra

Para verificar a exatidão e repetibilidade do método foi realizado estudo de recuperação. Este estudo foi realizado preparando uma solução padrão contendo 30% v/v de etanol,  $32 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{KNO}_3$  e  $6,8 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{HNO}_3$ ,  $2,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $2,6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$  e posteriormente submetendo-a a análise por adição de padrão com três adições de  $50 \mu\text{L}$  de solução padrão dos estoques dos metais em concentração de  $5,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $6,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$ . Este mesmo procedimento foi realizado utilizando amostra de etanol combustível coletado em posto de combustíveis da cidade de Araraquara e em uma usina produtora de etanol. Para este estudo foram utilizadas amostras com quantidades do analito indetectáveis pelo método desenvolvido, seguido do



enriquecimento da mesma com os analitos. Os resultados foram avaliados utilizando a equação abaixo:

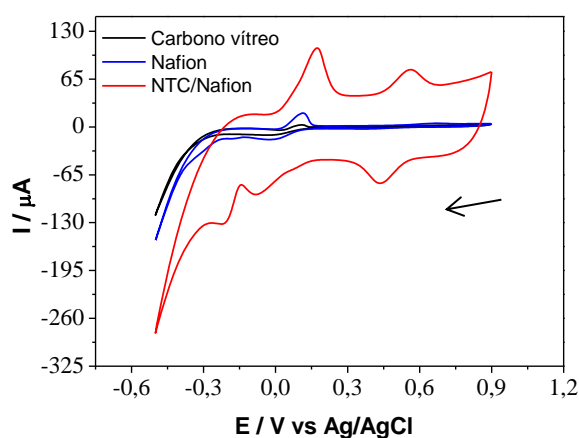
$$Rec(\%) = \frac{C_{encontrada}}{C_{conhecida}} \cdot 100\% \quad \text{Equação}$$

$C_a$  foi o valor da concentração encontrado após análise voltamétrica e  $C_{conhecida}$  é o valor da concentração dos metais contidos na solução analisada.

#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

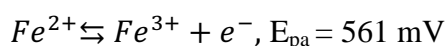
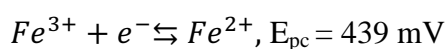
Inicialmente foi verificado o comportamento eletroquímico por voltametria cíclica das espécies  $Fe^{3+}$  e  $Cu^{2+}$  utilizando o eletrodo NTC/Nafion<sup>®</sup> preparado com uma suspensão contendo  $5,7 \text{ mg mL}^{-1}$  de NTC e 0,7% de Nafion<sup>®</sup>. Para verificar o efeito da modificação do eletrodo, foi também verificado o comportamento eletroquímico destas espécies no mesmo meio com um eletrodo de carbono vítreo sem modificação e outro modificado somente com Nafion<sup>®</sup>. O meio utilizado foi uma solução hidroetanólica 70% v/v etanol com  $32 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $KNO_3$  e  $HNO_3$   $5,8 \text{ mmol L}^{-1}$ . O resultado obtido pode ser visto na Figura 6.

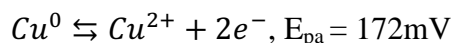
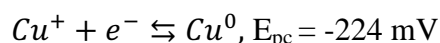
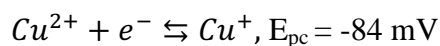
**Figura 6. Comportamento eletroquímico das espécies  $Fe^{3+}$  e  $Cu^{2+}$ , em concentração respectivamente de  $6,9 \times 10^{-5}$  e  $1,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , com o eletrodo de carbono vítreo sem modificação, modificado com Nafion<sup>®</sup> e com NTC/Nafion<sup>®</sup> em meio hidroetanólico 70%v/v etanol. Voltamogramas obtidos com  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ .**



Como pode ser visto, ainda nesta figura, o eletrodo NTC/Nafion<sup>®</sup> apresenta elevada corrente residual característica para este tipo de modificação, devido a elevada área superficial. No entanto, este eletrodo promove um considerável aumento na corrente de pico das espécies eletroativas, quando comparado aos demais. Além disso, com o eletrodo de carbono vítreo não foi verificada eletroatividade para a espécie de  $Fe^{3+}$ , sendo observada apenas para o  $Cu^{2+}$ , apesar dos picos apresentarem baixa resolução dificultando o cálculo das correntes de pico. Já com o eletrodo de Nafion<sup>®</sup> foi acusada uma eletroatividade de ambas as espécies, porém com correntes de pico muito inferior às obtidas com o eletrodo NTC/Nafion<sup>®</sup>.

Os processos eletroquímicos que ocorrem na superfície do eletrodo NTC/Nafion<sup>®</sup> no respectivo potencial de pico ( $E_p$ ) estão reunidos nas equações que seguem:





Com este eletrodo foi observado um  $i_{\text{pc}}$  de 34  $\mu\text{A}$  e um  $i_{\text{pa}}$  de 27  $\mu\text{A}$  para as espécies de ferro, sendo então a razão  $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}}$  igual a 0,79 e um  $\Delta E_{\text{p}}$  de 122mV mostrando assim um processo que se distancia da reversibilidade. Já para as espécies de cobre foi obtido um  $i_{\text{pa}}$  de 77  $\mu\text{A}$  e não foi possível medir as correntes de pico catódico, pois como pode ser visto na Figura 6 a redução da espécie  $\text{Cu}^{2+}$  se deu via duas etapas com distância entre os potenciais de pico de 140 mV, o que dificulta a separação dessas etapas. Além disso, a segunda redução ocorre muito próxima da descarga de  $\text{H}^{+}$ , observado a partir do segundo pico de redução.

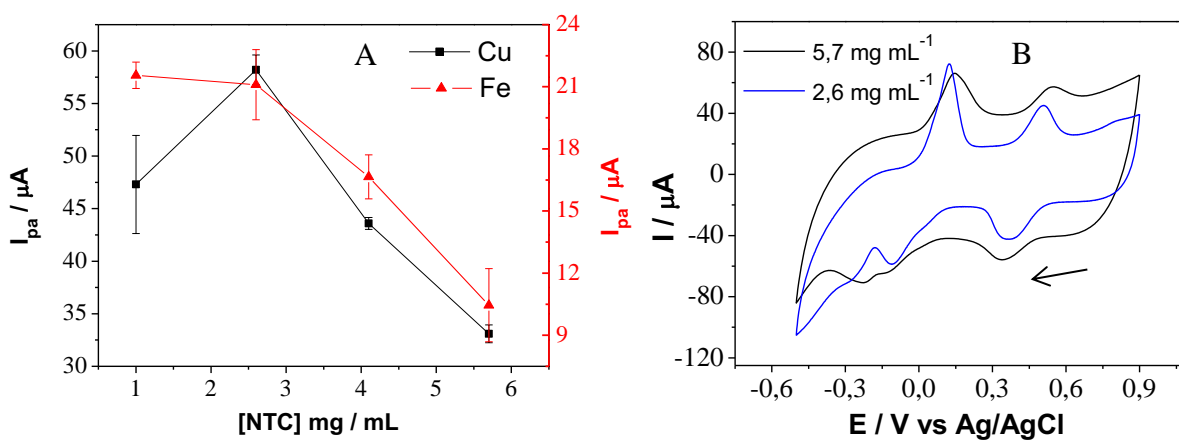
Com o eletrodo de Nafion<sup>®</sup> foi obtido  $i_{\text{pa}}$  de 3,9  $\mu\text{A}$  para os íons de ferro e de 20  $\mu\text{A}$  para os íons de cobre, enquanto que com o eletrodo de NTC/Nafion<sup>®</sup> foram obtidos valores de  $i_{\text{pa}}$  de 27 e 77  $\mu\text{A}$  respectivamente, verificando assim um aumento de  $i_{\text{pa}}$  para o ferro de 7 vezes e para o cobre de 4 vezes, justificando se assim o emprego desta modificação.

#### 4.1 Otimização da preparação do eletrodo NTC/Nafion<sup>®</sup>

Visando aumentar o sinal de corrente obtido com o eletrodo, alguns parâmetros foram estudados para alcançar o melhor desempenho. Todos os parâmetros foram estudados com voltametria cíclica na faixa de potencial de -0,5 a 0,9V e velocidade de varredura 50  $\text{mV s}^{-1}$ . A composição do meio utilizado foi uma solução hidroalcoólica com 70% etanol, 33  $\text{mmol L}^{-1}$  de  $\text{KNO}_3$  e 5,8  $\text{mmol L}^{-1}$  de  $\text{HNO}_3$ . A concentração de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  utilizada foi respectivamente de  $6,9 \times 10^{-5}$  e  $1,4 \times 10^{-4}$   $\text{mol L}^{-1}$ .

O primeiro parâmetro estudado foi o efeito da concentração de NTC na suspensão. A composição inicial da suspensão que foi utilizada para iniciar os estudos foi 5,7  $\text{mg mL}^{-1}$  de NTC e 0,35% de Nafion<sup>®</sup>. Com a diluição desta suspensão em etanol com 0,35% de Nafion<sup>®</sup> foram preparadas suspensões com 1,0; 2,6 e 4,1  $\text{mg mL}^{-1}$ . Os resultados obtidos com os eletrodos preparados com estas suspensões podem ser vistos na Figura 7 – A e B.

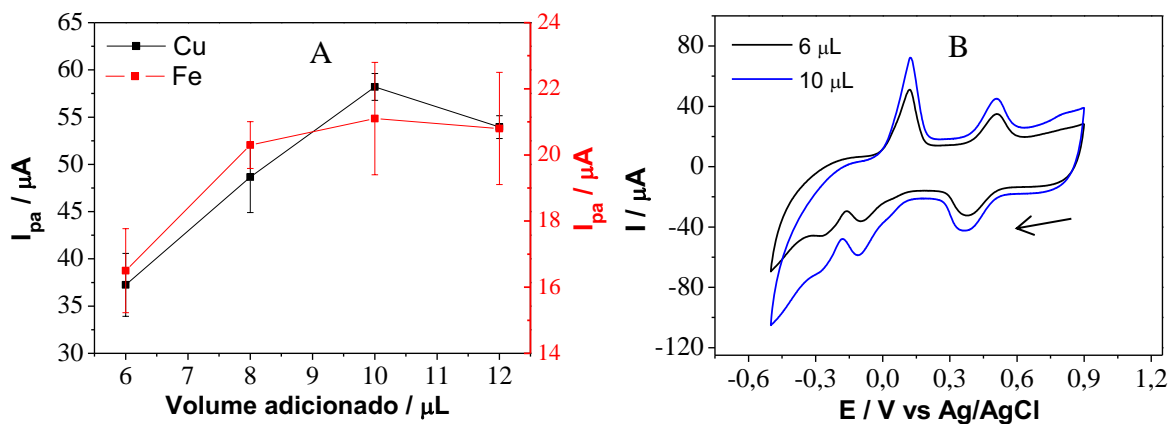
**Figura 7. Efeito da concentração de NTC na suspensão utilizada para preparar o eletrodo. Em A:  $I_{pa}$  vs concentração de NTC,  $n=2$ . Em B: voltamogramas obtidos com eletrodos preparados com suspensões com 5,7 e 2,6  $\text{mg mL}^{-1}$  de NTC.**



Como pode ser visto na Figura 7 - A, suspensões contendo menor concentração de NTC alcançaram maiores correntes de pico. A suspensão contendo 2,6  $\text{mg mL}^{-1}$  alcançou maior corrente de pico para o  $\text{Cu}^{2+}$  e de 2,6 e 1,0  $\text{mg mL}^{-1}$  para o  $\text{Fe}^{3+}$ . Este resultado provavelmente está relacionado com a diminuição da corrente residual, como pode ser visto na Figura 7 - B, que apresenta este tipo de eletrodo devido à incorporação dos NTC na superfície do carbono vítreo. Com a estes resultados, a suspensão contendo 2,6  $\text{mg mL}^{-1}$  de NTC foi escolhida para dar sequência aos estudos.

Logo em seguida foi verificado o efeito da quantidade de suspensão adicionada na superfície do carbono vítreo. Os volumes estudados foram 6, 8, 10 e 12  $\mu\text{L}$ . Os resultados obtidos podem ser vistos na Figura 8 - A e B.

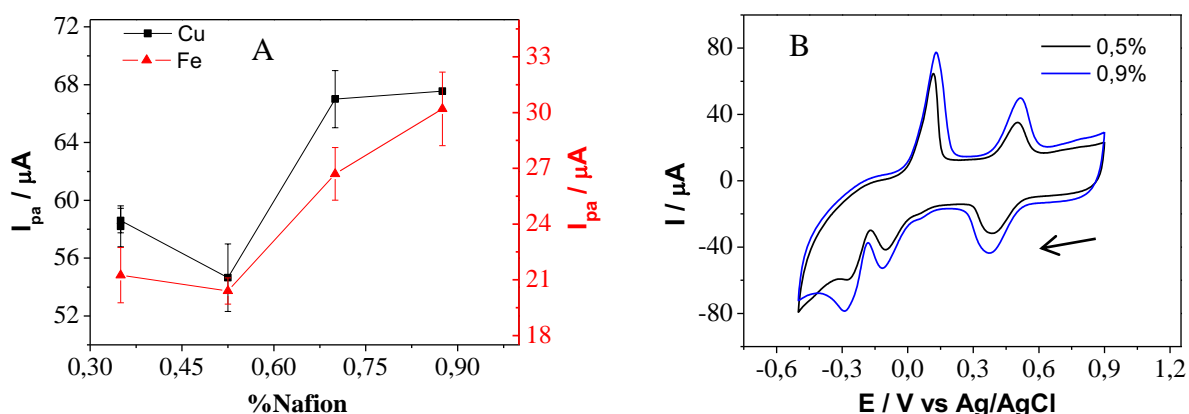
**Figura 8. Influência da variação do volume de suspensão usado para preparar o eletrodo. Em A:  $I_{pa}$  vs volume adicionado, ( $n=2$ ). Em B: Voltamogramas obtidos com eletrodos preparados com 6 e 10  $\mu\text{L}$  de suspensão.**



Como pode ser visto na Figura 8 – A, o volume que proporcionou maior pico de corrente foi 10  $\mu\text{L}$ . Este resultado mostra que o aumento do volume adicionado inicialmente traz melhora no sinal de corrente, no entanto, a partir de 10  $\mu\text{L}$  este efeito não é mais observado. Analisando a Figura 8 – B, é possível verificar o aumento na corrente de pico no voltamograma obtido com eletrodo preparado com 10  $\mu\text{L}$  de suspensão, em relação ao obtido com eletrodo preparado com 6  $\mu\text{L}$  de suspensão. Sendo assim, o volume de 10  $\mu\text{L}$  foi escolhido para dar sequência aos estudos.

Depois de estabelecida a concentração de NTC na suspensão e o volume adicionado na superfície do carbono vítreo, foi estudada a concentração de Nafion<sup>®</sup>. Para isso, foram preparados eletrodos com suspensões contendo diferentes concentrações deste polímero. Os resultados obtidos podem ser vistos na Figura 9 – A e B.

**Figura 9. Influência da variação da concentração de Nafion<sup>®</sup> na suspensão utilizada para preparar o eletrodo. Em a  $I_{pa}$  vs concentração de Nafion<sup>®</sup>, n=2. Em B: Voltamogramas obtidos com eletrodos preparados com suspensão contendo 0,5 e 0,9% de Nafion<sup>®</sup>.**



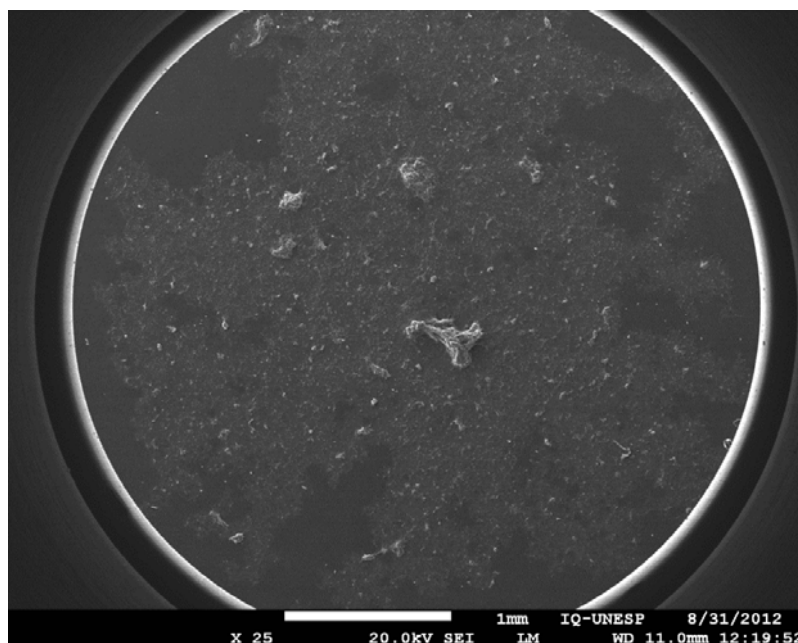
Como pode ser visto na Figura 9 – A, o maior sinal de corrente para o  $\text{Cu}^{2+}$  foi obtido para as concentrações de 0,7 e 0,9 % de Nafion<sup>®</sup> na suspensão. Nestas concentrações a corrente de pico para o  $\text{Fe}^{3+}$  ainda apresentava crescimento. No entanto, para concentrações de Nafion<sup>®</sup> maior que 1,0% foi observada uma diminuição na aderência do filme NTC/Nafion<sup>®</sup> na superfície do carbono vítreo. Por isso o estudo se limitou a concentração de 0,9%, a qual foi escolhida para preparação do eletrodo. O aumento da corrente de pico verificado comparando os voltamogramas obtidos com eletrodos preparados com suspensões contendo 0,5 e 0,9% de Nafion<sup>®</sup> pode ser visto na Figura 8 – B.

Após realizar estes estudos, foi obtido o melhor volume e composição da suspensão para o preparo do eletrodo sendo 10  $\mu\text{L}$  de suspensão contendo 2,6  $\text{mg mL}^{-1}$  de NTC e 0,9% de Nafion<sup>®</sup>. Sendo assim, os eletrodos utilizados nos próximos estudos foram preparados utilizando estes parâmetros.

## 4.2 Caracterização por imagem

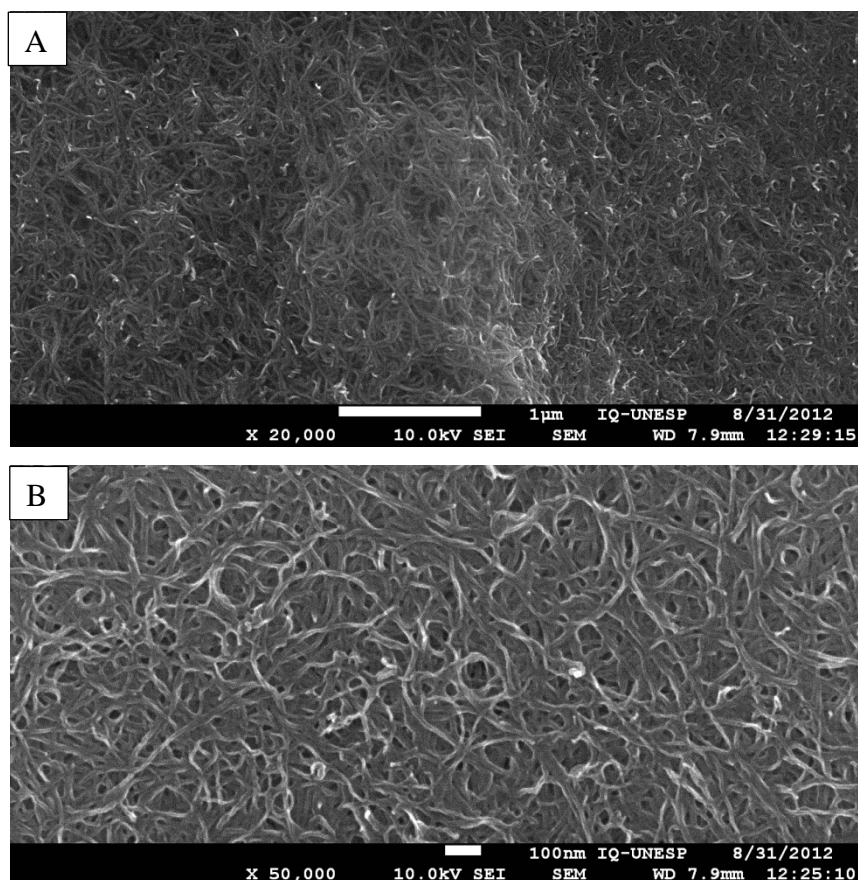
Para verificar a morfologia da modificação empregada no eletrodo foram feitas imagens do eletrodo modificado utilizando a técnica FEG-SEM. Com as imagens obtidas foi possível verificar a distribuição da suspensão no carbono vítreo, como pode ser visto Figura 10. Nesta figura é possível verificar que a distribuição da modificação não ocorre de forma homogênea por toda superfície do carbono vítreo. Este fato pode trazer o inconveniente da dificuldade de repetibilidade da área ativa do eletrodo, o que poderá explicar alguns resultados que serão apresentados mais adiante.

**Figura 10. Microscopia eletrônica de varredura obtida de uma placa de carbono vítreo de 1 cm x 1 cm modificada com uma suspensão de NTC/Nafion<sup>®</sup>. Ampliação de 25 vezes.**



Na Figura 11 - A pode-se ver que a modificação apresenta uma forma muito semelhante a uma esponja de aço. Esta característica favorece a obtenção de elevada área superficial, o que é bastante adequado neste trabalho, pois a capacidade de troca iônica e deposição eletroquímica serão favorecidas pela elevada área superficial. Na Figura 11-B, é possível ver com maior detalhe os nanotubos de carbono, os quais se apresentam na forma de um emaranhado semelhante a um macarrão instantâneo.

**Figura 11. Microscopia eletrônica de varredura obtida de uma placa de carbono vítreo de 1 cm x 1 cm modificada com uma suspensão de NTC/Nafion<sup>®</sup>. Ampliação de 20000 vezes em A e 50000 vezes em B.**



### 4.3 Otimização do meio reacional

Para a realização dos experimentos dois fatores muito importantes foram estudados, a concentração de  $\text{HNO}_3$  e a porcentagem de etanol no meio reacional. Os resultados obtidos estão apresentados a seguir.

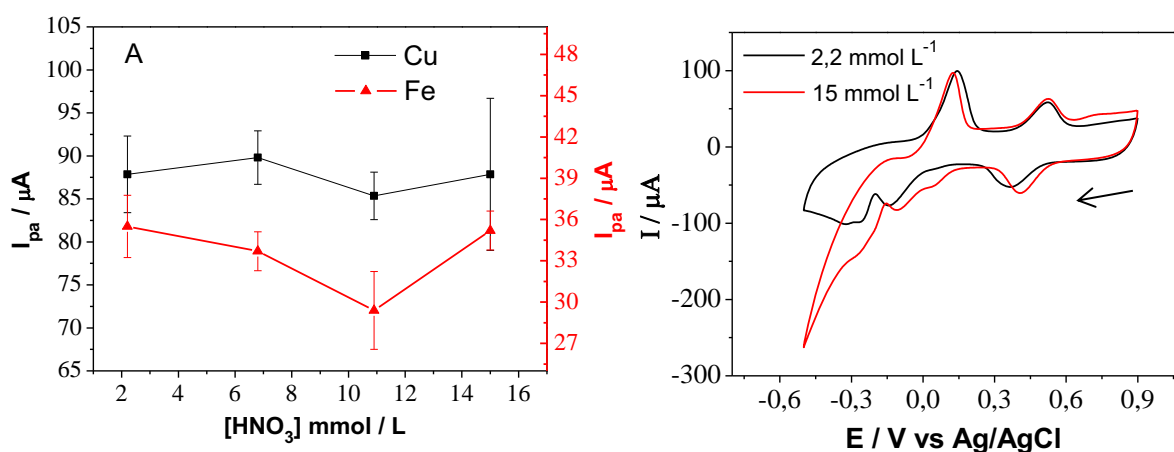
#### 4.3.1 Efeito da concentração de $\text{HNO}_3$

A composição do meio reacional utilizada na subseção 4.1 foi uma solução hidroalcoólica com 70% etanol,  $33 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{KNO}_3$ ,  $5,8 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{HNO}_3$ ,  $6,9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $1,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$ . Esta composição foi mantida constante para realizar os estudos desta subseção, sendo variado apenas o componente em estudo.

Buscando evitar hidrólise das espécies  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  e favorecer a permanência delas na forma livre, as medidas eletroquímicas foram realizadas em meio de contendo  $\text{HNO}_3$ . O efeito da concentração deste ácido no meio foi estudado de  $2,2$  a  $15 \text{ mmol L}^{-1}$ . Os resultados obtidos podem ser vistos na Figura 12-A. Os resultados encontrados neste estudo mostram que a concentração de  $\text{HNO}_3$  na faixa estudada praticamente não contribui para a magnitude dos

picos anódicos. Sendo assim, o critério utilizado para escolher a concentração do ácido foi a descarga de hidrogênio, a qual foi muito acentuada na concentração acima de  $10,9 \text{ mmol L}^{-1}$ , como pode ser vista na Figura 12-B, o que pode diminuir a resolução do processo eletródico do cobre. Baseado nesta característica, a concentração de  $6,8 \text{ mol L}^{-1}$  foi escolhida para dar sequência aos estudos.

**Figura 12. A - Comportamento da corrente de pico anódica com a variação a concentração de  $\text{HNO}_3$  no meio reacional,  $n=2$ . B – Voltamograma obtidos com  $2,2$  (linha preta) e  $15$  (linha vermelha)  $\text{mmol L}^{-1}$  de  $\text{HNO}_3$ .**



#### 4.3.2 Efeito da concentração de etanol no meio

Outro fator muito importante para a utilização do eletrodo em um meio hidroetanólico é a quantidade de etanol no meio, visto que um meio com grande quantidade de etanol pode levar à lixiviação do Nafion<sup>®</sup> e pouco etanol pode levar a uma solução com concentração muito baixa dos metais. Neste estudo dois pontos são muito relevantes, no que diz respeito ao sinal analítico. Primeiro, a diminuição da parte etanólica no meio diminui da concentração dos analitos, o que poderia acarretar em perda de sinal. Segundo, o aumento da parte aquosa proporciona aumento na condutividade do meio, o que poderia contribuir com um aumento no sinal analítico, portanto, os dois efeitos devem ser levados em consideração para escolher a melhor composição do meio reacional.

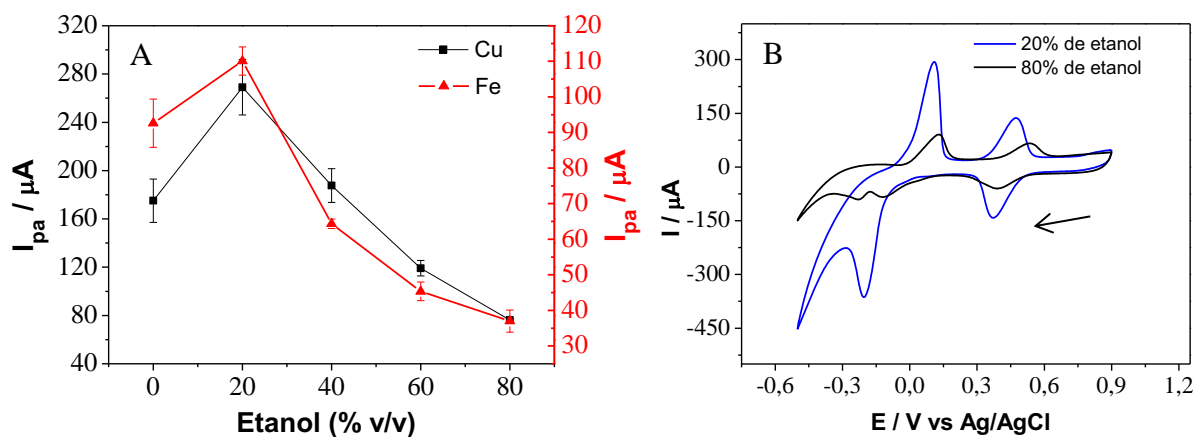
Para verificar o efeito da quantidade de etanol na corrente de pico foram feitas medidas de voltametria cíclica em meio contendo 0, 20, 40, 60 e 80% v/v de etanol. O comportamento de  $i_{pa}$  vs etanol% pode ser visto na Figura 13-A e o comportamento eletroquímico das espécies  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  em meio contendo 20 e 80% de etanol pode ser visto na Figura 13-B.

Como pode ser visto na Figura 13-A, o aumento da concentração de etanol de 20 a 80% traz grande diminuição na corrente de pico, fato provavelmente relacionado com a



diminuição da condutividade do meio. Ainda, na Figura 13-B, pode ser visto que além da corrente de pico maior, menor concentração de etanol proporciona um sinal com maior resolução.

**Figura 13.** Em A: Comportamento da  $i_{pa}$  vs concentração de etanol. Meio contendo  $6,9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $1,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $n=2$ . Em B: comportamento eletroquímico das espécies  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  em meio contendo 20 e 80% de etanol.

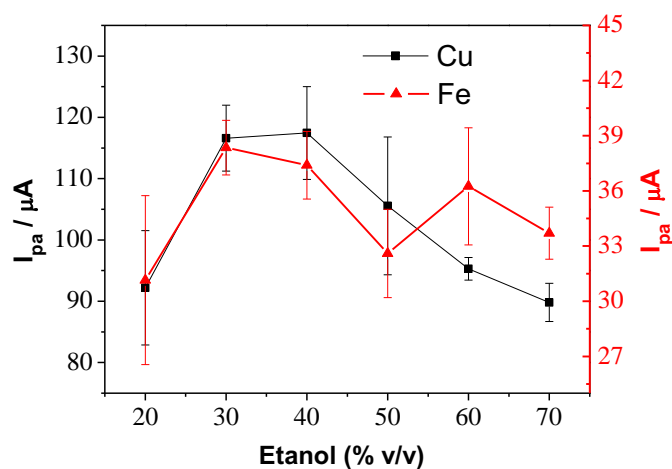


Apesar da menor concentração de etanol promover maior corrente de pico, juntamente com isso ocorre a diluição dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  provenientes do etanol. Desta forma, é necessário estudar este efeito. Para verificar o efeito da diluição foram estudadas diferentes misturas etanol/água com 20, 30, 40, 50, 60 e 70% v/v com a concentração dos íons especificados na Tabela 6. Os resultados obtidos podem ser vistos na Figura 14.

**Tabela 6.** Concentração dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  nas diferentes misturas etanol/água.

Etanol, % v/v	$\text{Fe}^{3+} / \text{mol L}^{-1}$	$\text{Cu}^{2+} / \text{mol L}^{-1}$
20	$2,0 \times 10^{-5}$	$3,9 \times 10^{-5}$
30	$3,0 \times 10^{-5}$	$5,9 \times 10^{-5}$
40	$3,9 \times 10^{-5}$	$7,8 \times 10^{-5}$
50	$4,9 \times 10^{-5}$	$9,8 \times 10^{-5}$
60	$5,9 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-4}$
70	$6,9 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-4}$

**Figura 14.** Comportamento da  $i_{pa}$  vs concentração de etanol no meio reacional, considerando o efeito de diluição,  $n=2$ .

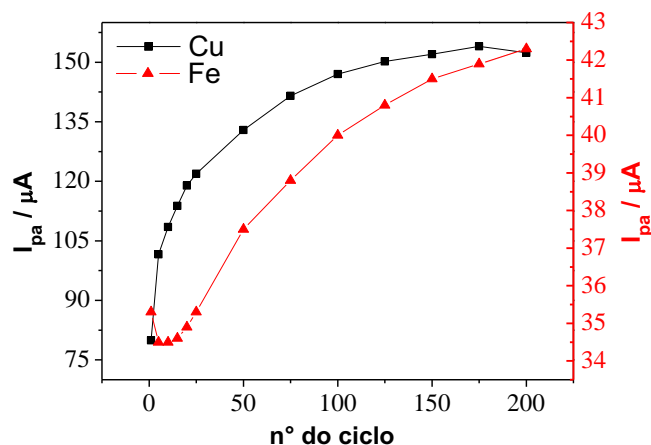


Como pode ser visto nesta figura, a diminuição da parte etanólica (concomitante à diminuição da concentração de  $Fe^{3+}$  e  $Cu^{2+}$  de modo proporcional a parte etanólica) resultou em um ganho de corrente de 14% para o  $Fe^{3+}$  e de 30% para o  $Cu^{2+}$ , quando a parte etanólica foi reduzida de 70% para 30%. Nesta região, como se pode ver no gráfico da Figura 14, o aumento da condutividade contribui mais para o aumento do pico de corrente do que a diminuição da concentração dos analitos para a diminuição do pico de corrente. Com isso, a magnitude da parte etanólica no meio escolhida foi de 30%.

#### 4.4 Estudo de estabilidade do eletrodo NTC/Nafion<sup>®</sup>

A fim de verificar a estabilidade da modificação do eletrodo durante a análise, este eletrodo foi submetido a 200 ciclos de voltametria cíclica com  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$  no intervalo de potencial de -0,5 a 0,9 V. A composição do meio utilizado foi uma solução hidroalcoólica com 30% etanol,  $33 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $KNO_3$ ,  $6,8 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $HNO_3$ ,  $6,9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de  $Fe^{3+}$  e  $1,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de  $Cu^{2+}$ . Este experimento foi realizado em sistemas contendo os dois metais concomitantes. Com este experimento esperava-se verificar uma diminuição da corrente de pico caso ocorresse degradação da modificação, ou um crescimento inicial e uma posterior estabilização da corrente de pico caso a modificação se mantivesse íntegra. O resultado deste experimento pode ser visto na Figura 15.

Figura 15. Comportamento da  $i_{pa}$  ao longo de 200 ciclos de voltametria cíclica em meio contendo  $6,9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $1,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$ .  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ , intervalo de potencial de  $-0,5$  a  $0,9 \text{ V}$ .



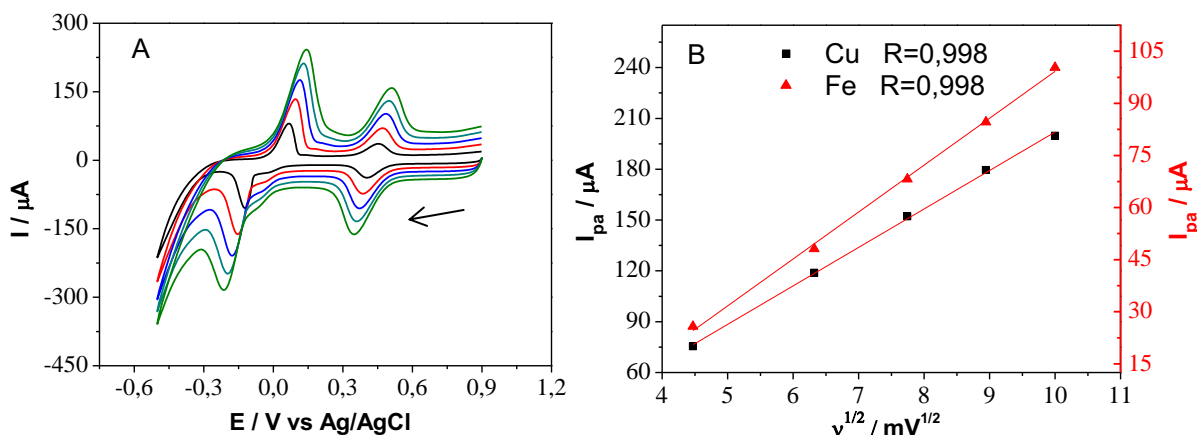
Como pode ser visto nesta figura, não foi observado diminuição da corrente de pico anódica para os metais estudados. E como esperado, foi observado um aumento inicial da corrente de pico, devido ao efeito de pré-concentração espontânea, e depois foi observada uma estabilização no valor da  $i_{pa}$ . Portanto, de acordo com este estudo a modificação mostrou-se estável o suficiente para realização dos estudos no laboratório.

#### 4.5 Estudo de velocidade de varredura

No mesmo sistema, após o estudo de estabilidade com meio reacional contendo os dois metais, no qual foi possível verificar  $i_{pa}$  para as espécies de Fe e Cu com valores estáveis a partir do 150º ciclo, foi realizado um estudo de velocidade de varredura. Neste estudo foram observadas duas características muito importantes para avaliar o processo eletrodico. Primeiro, as correntes de pico aumentaram com o aumento da velocidade de varredura. Segundo: os  $i_{pc}$  foram deslocados para valores mais negativos e os  $i_{pa}$  foram deslocados para valores mais positivos com o aumento da velocidade de varredura. Estas características podem ser vistas na Figura 16-A.

O comportamento de  $i_{pa}$  vs  $v^{1/2}$  para a oxidação das espécies de Fe e Cu pode ser visto na Figura 16-B. Uma relação linear entre estas duas grandezas indica que a corrente de pico é limitada pelo processo de difusão, como previsto pela equação de Randles Sevcik, já a relação não linear indica que outros fenômenos tomam parte do processo. Como pode ser visto na Figura 16-B, o comportamento da  $i_{pa}$  vs  $v^{1/2}$  para ambas as espécies mostrou uma relação linear no intervalo de 20 a 100  $\text{mV s}^{-1}$ , sugerindo que o processo é controlado por difusão nesta região. No entanto, a curva  $i_{pa}$  vs  $v^{1/2}$  não passa pela origem, o que sugere que além da difusão outros fenômenos estão participando do processo que limita a corrente de pico.

**Figura 16.** A – Voltamogramas obtidos nas velocidades de varredura 20, 40, 60, 80 e 100  $\text{mV s}^{-1}$  em meio hidroetanólico com 30% v/v etanol contendo 33  $\text{mmol L}^{-1}$  de  $\text{KNO}_3$ , 6,8  $\text{mmol L}^{-1}$  de  $\text{HNO}_3$ ,  $6,9 \times 10^{-5}$   $\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $1,4 \times 10^{-4}$   $\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$ . B – Comportamento da  $i_{pa}$  vs  $v^{1/2}$ . Para Fe:  $I_p = -35,9 + 13,5 v^{1/2}$ , para Cu:  $I_p = -24 + 22,7 v^{1/2}$ .



Assim, podemos concluir que se trata de um processo cuja a limitação da corrente de pico em baixas velocidades se dá devido ao processo de difusão, no entanto, com participação de outros processos.

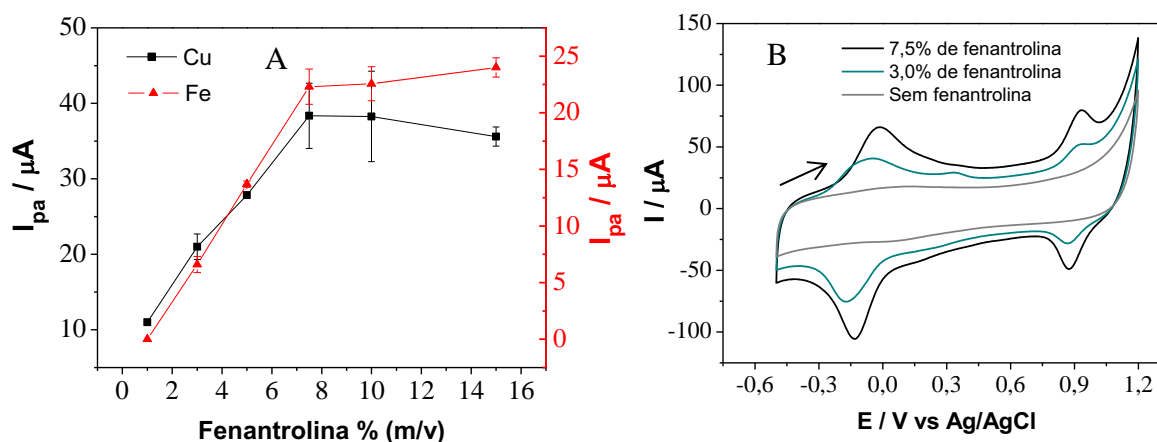
#### 4.6 Preparação do eletrodo modificado com NTC/Nafion<sup>®</sup>/Fenantrolina

Apesar da modificação realizada com NTC/Nafion<sup>®</sup> ter promovido grande aumento da corrente de pico, quando comparado ao eletrodo de carbono vítreo, outra modificação foi estudada, contendo NTC, Nafion<sup>®</sup> e 1,10-fenantrolina. Para estudar esta modificação foram consideradas algumas otimizações já realizadas com o eletrodo NTC/Nafion<sup>®</sup>, como proporção etanol:água, concentração de NTC e Nafion<sup>®</sup> na suspensão.

As medidas eletroquímicas foram realizadas em duas etapas pelo fato do cloridrato de hidroxilamina, utilizado para reduzir as espécies  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Cu}^+$ , apresentar eletroatividade na região do  $\text{Fe}^{2+}$ , ou melhor dizendo, do complexo de  $\text{Fe}^{2+}$  formado com a 1,10-fenantrolina. Este procedimento se faz necessário devido a maior estabilidade dos complexos formados com as espécies reduzidas. O eletrólito utilizado, solução tampão acetato com pH 4,5, proporciona o melhor pH para a formação do complexo, como já estudado no trabalho de Mattos e colaboradores<sup>19</sup>.

Para preparar o eletrodo modificado com NTC/Nafion<sup>®</sup>/Fen foi estudada a influência da concentração de 1,10-fenantrolina na suspensão utilizada para realizar a modificação. Este estudo permitiu escolher a concentração de 1,10-fenantrolina que proporciona maior resposta eletroquímica para os analitos. O comportamento do  $i_{pa}$  em função da concentração de fenantrolina na suspensão, assim como os voltamogramas obtidos com eletrodos preparados com suspensões contendo 3 e 7,5% podem ser vistos na Figura 17 – A e B.

**Figura 17. Efeito da concentração de 1,10-fenantrolina na resposta eletroquímica do eletrodo NTC/Nafion®/Fen. Meio contendo  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^+$  e de  $\text{Fe}^{2+}$ . Em A:  $I_{pa}$  vs concentração de fenantrolina,  $n=2$ . Em B: voltamogramas obtidos com eletrodos preparados com 7,5%; 3,0% e sem fenantrolina.**



Como pode ser visto na Figura 17 - A, a corrente de pico obtida depende da concentração de fenantrolina no intervalo de 1 a 7,5%, sendo que para valores maiores não foi observado aumento na corrente de pico. O papel da fenantrolina neste eletrodo pode ser visto na Figura 17 - B. Como pode ser visto nesta figura, foram observados dois pares redox nos voltamogramas obtidos com os eletrodos preparados com suspensões contendo 3,0% e 7,5% de fenantrolina, já no eletrodo preparado sem fenantrolina não foi observada resposta eletroquímica. O par redox observado no potencial próximo de 0,9 V corresponde à reação eletroquímica envolvendo o  $\text{Fe}^{2+}$ , já outro observado próximo de  $-0,1 \text{ V}$  corresponde ao  $\text{Cu}^+$ , sendo que a intensidade da corrente obtida foi maior com eletrodo preparado com 7,5% de fenantrolina. Desta forma, pode-se concluir que 7,5% (m/m em relação à massa de NTC) é a concentração mais adequada para realizar a modificação.

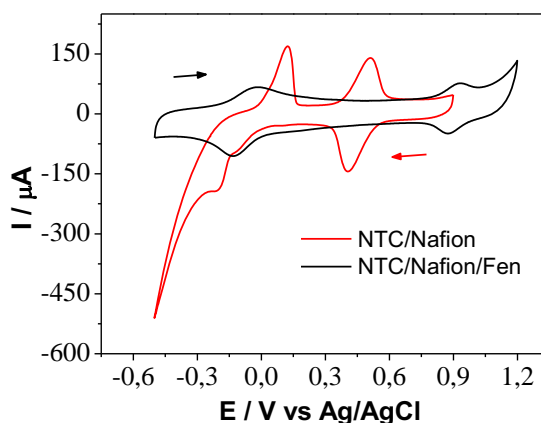
#### 4.7 Comparação entre os eletrodos desenvolvidos

Os dois eletrodos desenvolvidos até o momento apresentaram grande aumento na resposta eletroquímica, quando comparados com o eletrodo de carbono vítreo sem modificação, fato que mostra a relevância de estudar eletrodos quimicamente modificados. Para dar início aos estudos de desenvolvimento do método analítico, foi feita a comparação entre os eletrodos desenvolvidos para utilizar o que apresentar a maior resposta eletroquímica para  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  para este fim. Os voltamogramas obtidos por voltametria cíclica com  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$  em meio contendo  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  em concentrações iguais de  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  utilizando os eletrodos NTC/Nafion® e NTC/Nafion®/Fen podem ser vistos na Figura 18.

Como pode ser visto nesta figura, o eletrodo NTC/Nafion® apresentou correntes de pico anódica de  $153,2 \mu\text{A}$  para o  $\text{Cu}^{2+}$  e  $109,5 \mu\text{A}$  para o  $\text{Fe}^{3+}$ , já o eletrodo NTC/Nafion®/Fen

apresentou 54,4  $\mu\text{A}$  para o  $\text{Cu}^{2+}$  e 32,2  $\mu\text{A}$  para o  $\text{Fe}^{3+}$   $\mu\text{A}$ , o que significa que com o eletrodo contendo apenas NTC e Nafion<sup>®</sup> a resposta eletroquímica foi cerca de 3 vezes maior. Sendo assim, foi dada sequência aos estudos para desenvolvimento do método analítico utilizando o eletrodo NTC/Nafion<sup>®</sup>.

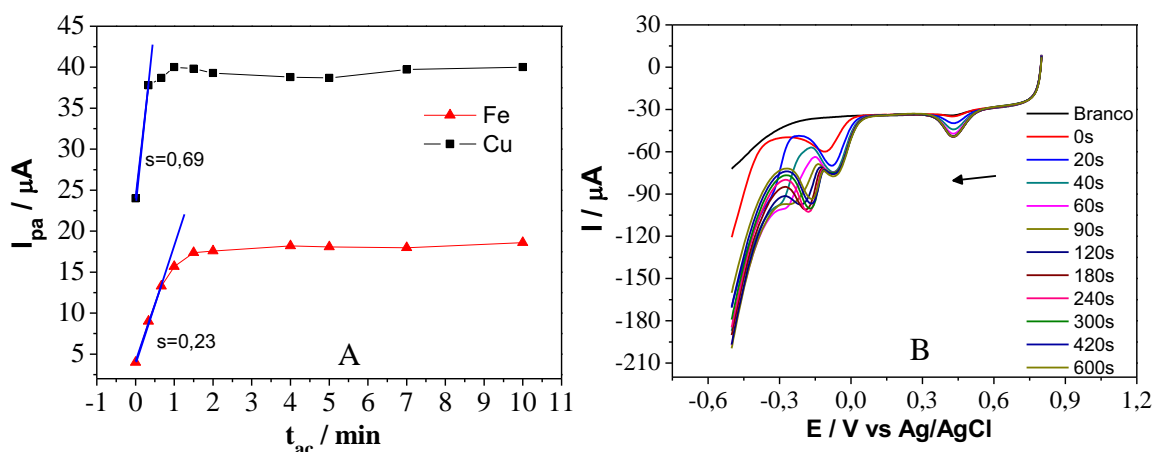
**Figura 18.** Comportamento eletroquímico da espécies  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  em concentrações de  $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  com os eletrodos NTC/Nafion<sup>®</sup> e NTC/Nafion<sup>®</sup>/Fen.



#### 4.8 Estudos com voltametria de redissolução

Após construção do eletrodo, otimização do meio reacional, estudo de estabilidade e comportamento eletroquímico, foi dado início aos estudos com a técnica voltametria de redissolução para verificar a resposta do eletrodo em função da concentração das espécies  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ . Em todos os estudos realizados nesta subseção foi utilizado meio reacional hidroetanólico contendo 30% v/v de etanol, 32  $\text{mmol L}^{-1}$  de  $\text{KNO}_3$  e 6,8  $\text{mmol L}^{-1}$  de  $\text{HNO}_3$ . Inicialmente foi estudada a pré-concentração baseada na capacidade de troca iônica da modificação. Com isso, foi verificado que as espécies  $\text{Cu}^{2+}$  apresentam maior velocidade de pré-concentração que as espécies  $\text{Fe}^{3+}$ , fato verificado pela inclinação (s) do início da curva apresentada na Figura 19 – A, cujos voltamogramas podem ser vistos em B.

Figura 19. Em A:  $i_{pc}$  vs  $t_{ac}$  obtido por voltametria linear com  $v=90 \text{ mV s}^{-1}$  cujos voltamogramas podem ser vistos em B.  $C_{Fe} = C_{Cu} = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$ .



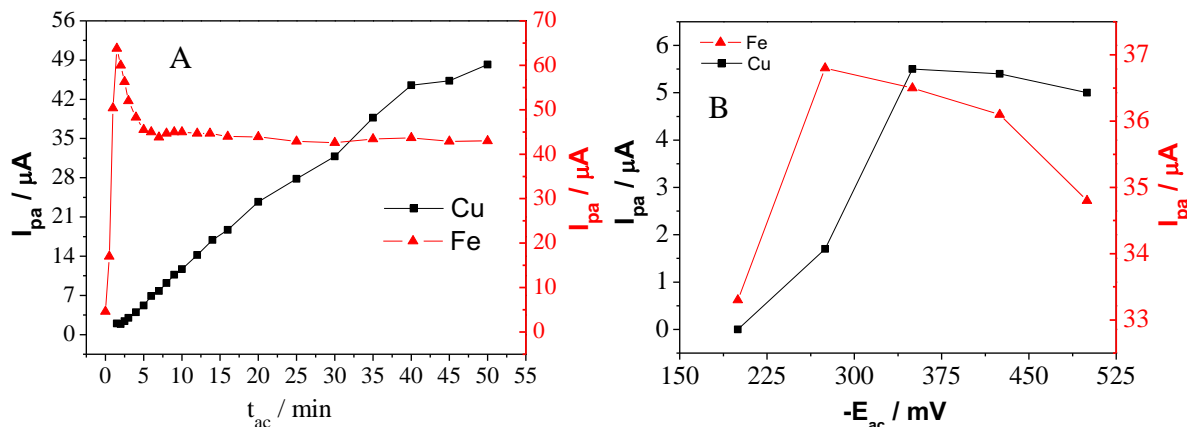
Para estabelecer o tempo de acúmulo adequado para as medidas foi verificada a influencia deste parâmetro em meio contendo  $2,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $2,6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$ , estas concentrações foram escolhidas por serem os limites estabelecidos para presença destas espécies no etanol combustível pela ANP. No entanto, nesta concentração não foi verificada corrente de pico para as espécies  $\text{Cu}^{2+}$  no intervalo de 40 min. Com isso, a pré-concentração espontânea não se mostrou adequada para a determinação de  $\text{Cu}^{2+}$  na concentração desejada.

No entanto, este empecilho pode ser facilmente resolvido, pois pelo fato do eletrodo utilizado neste trabalho ser composto por um filme de NTC e Nafion<sup>®</sup> é possível fazer uso tanto da troca iônica quanto da eletrodeposição para a pré-concentração dos metais. Sendo assim, a pré-concentração com deposição a potencial controlado foi estudada.

#### 4.8.1 Pré-concentração com potencial controlado

Durante a pré-concentração com potencial controlado dois processos eletroquímicos ocorrem no eletrodo: os íons  $\text{Cu}^{2+}$  se reduzem a  $\text{Cu}^0$  e simultaneamente também ocorre a redução dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ , os quais ficam retidos na modificação do eletrodo. Para a aplicação da técnica, inicialmente foi estudado o efeito do tempo de acúmulo ( $t_{ac}$ ) e do potencial de acúmulo ( $E_{ac}$ ). Esta otimização foi feita em meio composto por uma solução hidroalcoólica com 30% v/v etanol,  $32 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{KNO}_3$ ,  $6,8 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{HNO}_3$ ,  $2,6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $2,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$  sob agitação eletromagnética constante. O resultado obtido pode ser visto na Figura 20 – A e B.

**Figura 20.** A - Efeito do  $t_{ac}$  no  $I_{pa}$  com  $E_{ac}$  de -500 mV. B - Efeito do  $E_{ac}$  no  $i_{pa}$  com  $t_{ac}$  de 4,5 min. Estudos realizados com LSSV com  $v = 90 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $2,6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $2,1 \times 10^{-5}$  de  $\text{Fe}^{3+}$ .



Como pode ser visto na Figura 20-A, a pré-concentração máxima para os íons  $\text{Fe}^{3+}$  ocorre em aproximadamente 4,5 min, já para os íons de  $\text{Cu}^{2+}$  ocorre em min 40 min. Como em 4,5 min o sinal de corrente para as espécies de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  já são suficientemente intensos para a análise, este tempo de acúmulo foi escolhido para realizar os experimentos seguintes. Já na Figura 20-B é possível verificar que a partir do potencial de acúmulo de -350 mV não há mais ganho de corrente para o  $\text{Cu}^{2+}$ , e para o  $\text{Fe}^{3+}$  permanece praticamente constante no intervalo estudado. Desta forma, qualquer valor do intervalo estudado, sendo igual ou mais negativo -0,35V, poderia ser escolhido como adequado para aplicar na etapa de pré-concentração. Portanto, -0,50 mV foi escolhido como o potencial mais adequado para as medidas.

O aumento do  $i_{pa}$  com a diminuição do potencial é devido ao fato da cinética em um processo eletroquímico ser dependente do potencial aplicado no eletrodo. No entanto, após atingido um determinado valor de potencial, a limitação do processo é devida ao transporte de massa, e não mais por limitação cinética. Por isso, nesta figura vemos uma região de crescimento do  $i_{pa}$  até atingir um valor aproximadamente constante para as espécies  $\text{Cu}^{2+}$  e pouca variação no valor de  $i_{pa}$  para  $\text{Fe}^{3+}$ , já que este último tem  $E_{pc}$  de 0,45V, o que está muito acima do intervalo estudado.

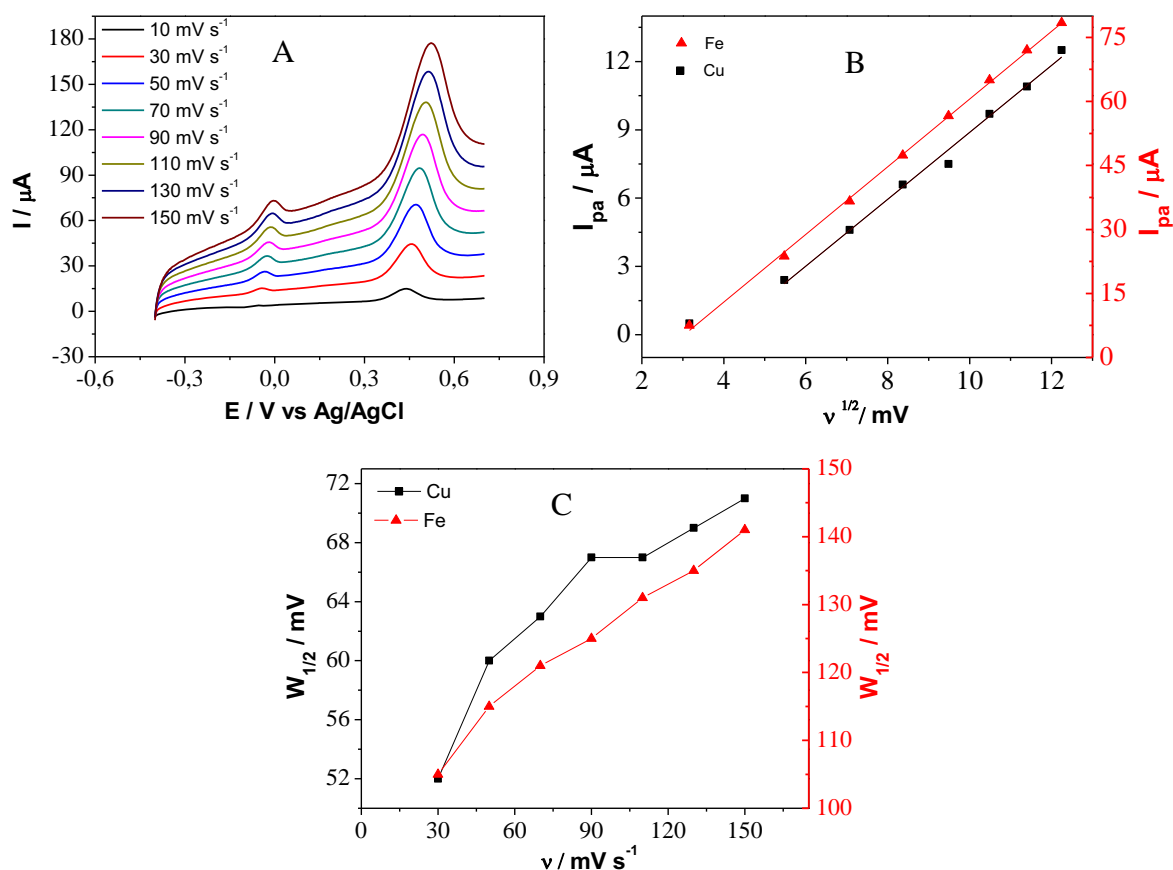
A etapa mais importante na voltametria de redissolução, como já dito anteriormente, é a etapa de pré-concentração do analito. É esta etapa que traz grande ganho nos limites de detecção, quando se compara às técnicas voltamétricas sem etapa de pré-concentração. No entanto, a etapa de redissolução também tem a sua importância, por isso, neste trabalho foram avaliadas redissoluções com sinal de excitação na forma de varredura linear, pulso diferencial e de onda quadrada, as quais são apresentadas a subseção seguinte.



#### 4.8.2 Voltametria de redissolução anódica na modalidade varredura linear

A segunda etapa da voltametria de redissolução pode ser tratada como uma técnica de voltametria simples. Desta forma, é muito importante estabelecer os parâmetros instrumentais mais adequados para realizar esta etapa. Na voltametria de varredura linear o parâmetro mais importante a ser estabelecido é a velocidade de varredura. Esta importância consiste no fato da corrente de pico ser dependente deste parâmetro, como já discutido anteriormente. O comportamento eletroquímico das espécies  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  em concentrações respectivamente de  $2,1 \times 10^{-5}$  e  $2,6 \times 10^{-7}$  mol  $\text{L}^{-1}$  em diferentes velocidades de varredura pode ser visto na Figura 21 – A, B e C.

**Figura 21. Efeito na velocidade de varredura no sinal eletroquímico para as espécies  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . Em A: voltamogramas obtidos de 10 a 150  $\text{mV s}^{-1}$ , em B:  $i_{\text{pa}} \text{ vs } v^{1/2}$ . Em C:  $W_{1/2} \text{ vs } v$ .**



Como pode ser visto na Figura 21 – A, a  $i_{\text{pa}}$  aumenta com o aumento da velocidade de varredura e de forma linear com  $v^{1/2}$  como pode ser visto nesta na Figura 21 – B. Este aumento é seguido de um deslocamento do  $E_{\text{pa}}$  de 0,44 V a 0,52 V para  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  e de -0,04 a 0 V para o par  $\text{Cu}^0/\text{Cu}^{2+}$ . Um aumento na largura do pico a meia altura ( $W_{1/2}$ ) também foi observado, como pode ser visto na Figura 21 – C. Como já foi discutido anteriormente, o aumento da velocidade de varredura leva ao aumento da corrente de pico, no entanto, ocorre também o

aumento da corrente capacitiva. Visando aproveitar o aumento na corrente faradaica sem prejuízos decorrentes da corrente capacitiva, o valor de  $90 \text{ mV s}^{-1}$  foi escolhido como valor adequado para aplicar a varredura linear na etapa de redissolução.

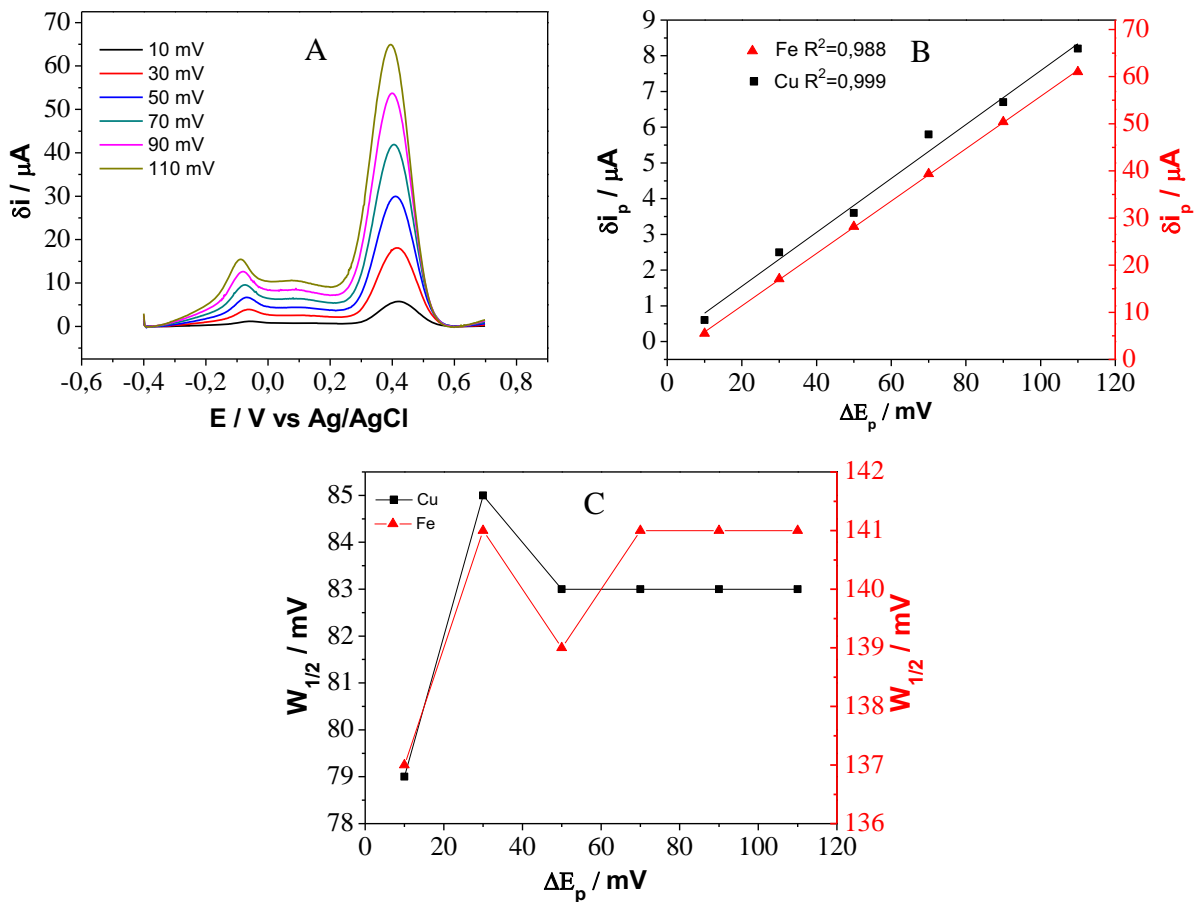
#### 4.8.3 Voltametria de redissolução anódica na modalidade pulso diferencial

A intensidade do sinal eletroquímico obtido aplicando DPV é influenciada por dois parâmetros do sinal de excitação, a amplitude do pulso ( $\Delta E_p$ ) e pelo tempo de pulso ( $\tau' - \tau$ ). Além disso, controlando o incremento de potencial ( $\Delta E_s$ ) é possível realizar medidas com tempo de varredura menor garantindo adequada resolução. Desta forma, o estudo destes parâmetros se faz necessário a fim de alcançar maior sinal eletroquímico e velocidade de varredura.

O primeiro parâmetro que foi estudado foi a amplitude do pulso ( $\Delta E_p$ ). Este parâmetro foi estudado com  $(\tau' - \tau) = 50 \text{ ms}$ ,  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$  e velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . Os voltamogramas obtidos para  $\Delta E_p = 10, 30, 50, 70, 90$  e  $110 \text{ mV}$ , assim como o comportamento de  $\delta i_p$  vs  $\Delta E_p$  e de  $W_{1/2}$  vs  $\Delta E_p$  podem ser vistos na Figura 22 respectivamente em A, B e C.

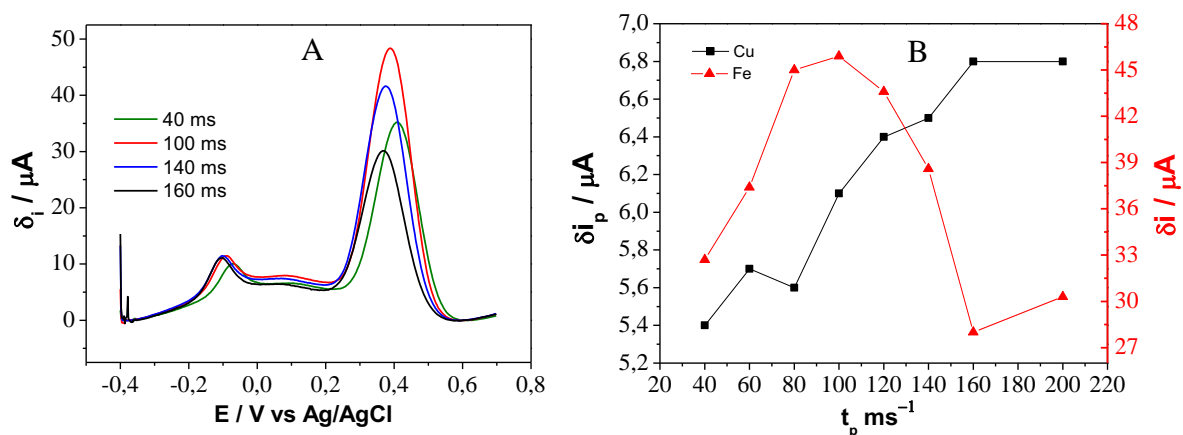
Como pode ser visto nesta figura, o aumento de  $\Delta E_p$  promove um discreto deslocamento de  $E_{pa}$  para valores mais negativos. Foi observado também um aumento em  $\delta i$  linear com  $\Delta E_p$ , fato já esperado, como discutido anteriormente. Além disso, foi possível verificar que a largura do pico a meia altura teve pouca influência de  $\Delta E_p$ , comportamento que favorece a determinação simultânea. Pode ser observado ainda, um aumento na corrente residual, provavelmente por causa da contribuição capacitiva, como pode ser observado no voltamograma da Figura 22. Desta forma, o valor de  $70 \text{ mV}$  foi escolhido para realizar as medidas, visando eliminar contribuições capacitivas para  $\delta i_p$ .

Figura 22. Efeito da amplitude no sinal eletroquímico para as espécies  $\text{Cu}^{2+}$  na concentração de  $2,6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  na concentração de  $2,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .



Outro parâmetro muito importante para DPV é o tempo de pulso ( $\tau^2 - \tau$ ). Este parâmetro foi estudado em 40, 60, 80, 100, 120, 140 e 200 ms. Os resultados obtidos podem ser vistos na Figura 23 – A e B.

Figura 23. Efeito do tempo de pulso no sinal eletroquímico para as espécies  $\text{Cu}^{2+}$  na concentração de  $2,6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  na concentração de  $2,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .

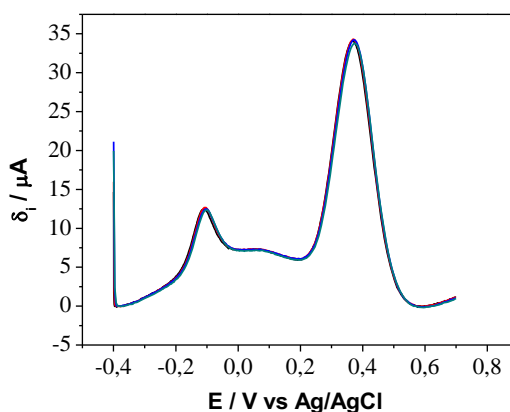


No intervalo estudado o  $\delta i_p$  apresentou comportamento diferente para os dois analitos em questão. Para as espécies de  $\text{Fe}^{3+}$   $\delta i_p$  atingiu um valor máximo em um tempo de pulso de

100 ms, e após isso  $\delta i_p$  voltou a diminuir até atingir um valor estável em 160 ms. Já para as espécies de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\delta i_p$  aumentou com o tempo de pulso atingindo um valor estável em 160 ms. Como no etanol combustível espera-se que a quantidade de  $\text{Cu}^{2+}$  encontrada seja muito menor que a de  $\text{Fe}^{3+}$  o valor de tempo de pulso de 160 ms é o mais adequado, pois neste valor tem-se o maior  $\delta i_p$  para  $\text{Cu}^{2+}$  e o menor para  $\text{Fe}^{3+}$ .

Outro parâmetro importante na DPV é a velocidade de varredura, a qual foi avaliada em 5, 10, 15 e 20  $\text{mV s}^{-1}$ . Este parâmetro não está diretamente relacionado com a intensidade de  $\delta i_p$ , no entanto, valores altos pode levar a perda de resolução no voltamograma e valores muito baixos a medidas muito lentas, por isso a importância de escolher o valor mais adequado. No intervalo estudado, não foi verificado perdas na resolução dos voltamogramas obtidos em diferentes velocidades de varredura, Figura 25, por isso o valor de 20  $\text{mV s}^{-1}$  foi escolhido para ser utilizado nas medidas posteriores.

**Figura 24. Efeito da velocidade de varredura no sinal eletroquímico para as espécies  $\text{Cu}^{2+}$  na concentração de  $2,6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  na concentração de  $2,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .**

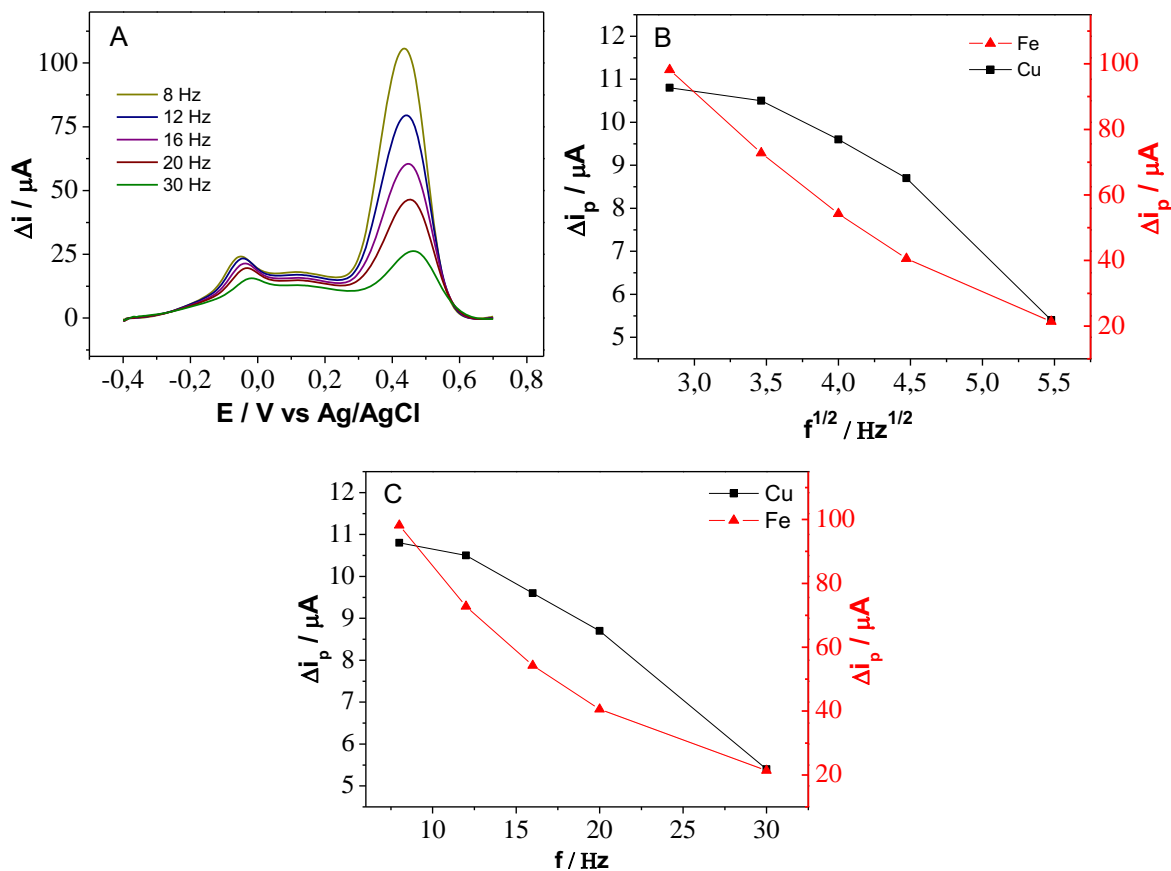


Após a otimização dos parâmetros da DPV, os valores de  $\Delta E_p = 70 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = 4 \text{ mV}$ ,  $(\tau' - \tau) = 160 \text{ ms}$  foram escolhidos para serem utilizados no desenvolvimento do método para a determinação de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ .

#### 4.8.4 Voltametria de redissolução anódica na modalidade onda quadrada

Dois parâmetros muito importantes para a aplicação da SWV são a amplitude ( $E_{sw}$ ) e a frequência da onda ( $f$ ). Estes parâmetros influenciam diretamente a intensidade de  $\Delta i$  obtido em uma medida, por isso eles foram avaliados. Inicialmente, foi estudado o comportamento do  $\Delta i$  em função da frequência com  $E_{sw} = 50 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 4 \text{ mV}$ . Os voltamogramas obtidos nas frequências de 8, 12, 16, 20 e 30 Hz podem ser vistos na Figura 25 – A e o comportamento de  $\Delta i_p$  vs  $f^{1/2}$  e  $\Delta i_p$  vs  $f$  em B e C.

Figura 25. Efeito da frequência no sinal eletroquímico para as espécies  $\text{Cu}^{2+}$  na concentração de  $2,6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  na concentração de  $2,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .

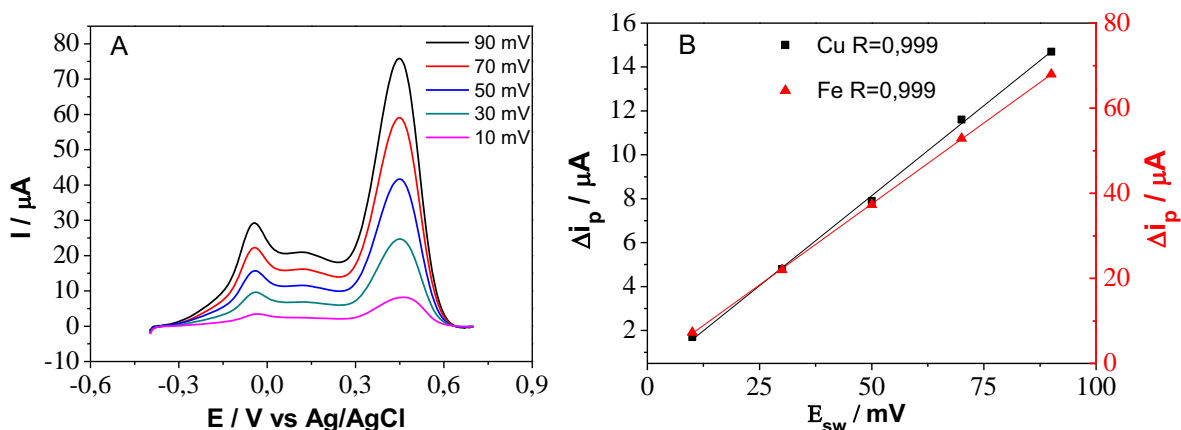


Como pode ser visto nesta figura,  $\Delta i_p$  diminui com  $f$ , fato contrário ao que acontece com um sistema reversível, no qual  $\Delta i$  vs  $f^{1/2}$  é linear e crescente, e irreversível, no qual  $\Delta i_p$  vs  $f$  é linear e crescente, considerando eletrodos planos e reações de transferência de carga simples<sup>34</sup>. Apesar disso, este comportamento já foi verificado para eletrodos modificados, como pode ser visto na literatura<sup>22</sup>. Além  $\Delta i_p$  diminuir com  $f$ , não foi observada relação linear com  $f$  e nem com  $f^{1/2}$ , fato já observado em frequências baixas,  $< 30\text{Hz}$ <sup>34</sup>.

No intervalo de 8 à 30 Hz,  $\Delta i_p$  diminuiu de 98,2 para 21,4  $\mu\text{A}$  para as espécies de ferro e de 10,8 para 5,4  $\mu\text{A}$  para as espécies de cobre. Visando alcançar o equilíbrio entre maior  $\Delta i_p$  e maior velocidade de varredura o valor de 16 Hz foi escolhido como mais adequado para realizar as medidas de SWSV, o que resulta em uma velocidade de varredura de  $64 \text{ mV s}^{-1}$ .

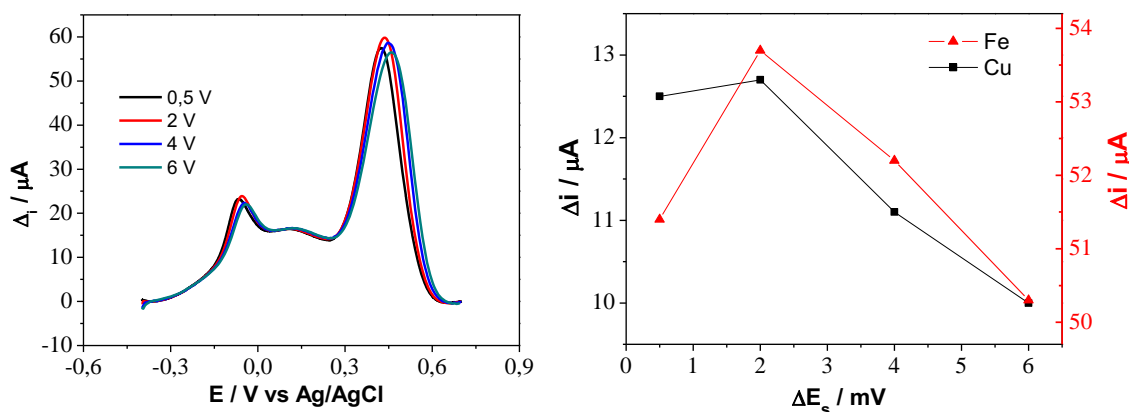
Após escolha da frequência, o comportamento de  $\Delta i_p$  vs  $E_{\text{sw}}$  foi estudado fixando  $f = 16 \text{ Hz}$  e  $\Delta E_s = 4 \text{ mV}$ . Os resultados obtidos podem ser vistos na Figura 26 – A e B. Como era esperado, o aumento de  $E_{\text{sw}}$  promoveu um aumento linear no  $\Delta i_p$ . Visando a obtenção de maiores valores de  $\Delta i_p$ , sem grande contribuição de corrente capacitiva, o valor da amplitude escolhido para utilizar na SWSV foi 70 mV.

**Figura 26.** Efeito da amplitude no sinal eletroquímico para as espécies  $\text{Cu}^{2+}$  na concentração de  $2,6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  na concentração de  $2,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .



Após escolha da frequência e da amplitude da onda, o incremento de potencial também foi estudado afim da escolha do melhor valor para este parâmetro. Os voltamogramas obtidos com diferentes incrementos e o comportamento de  $\Delta i_p$  vs  $\Delta E_s$  podem ser vistos na Figura 27. Como pode ser visto nesta figura, o valor  $\Delta E_s$  que proporciona maior sinal eletroquímico é 2 mV. No entanto, o valor escolhido visando uma maior velocidade de varredura foi de 4 mV, o que resulta em uma velocidade de varredura de  $64 \text{ mV s}^{-1}$ .

**Figura 27.** Efeito do incremento de potencial no sinal eletroquímico para as espécies  $\text{Cu}^{2+}$  na concentração de  $2,6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  na concentração de  $2,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .



Após a otimização dos parâmetros da SWSV, os valores de  $f = 16 \text{ Hz}$ ,  $E_{sw} = 70 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 4 \text{ mV}$  foram escolhidos para serem utilizados no desenvolvimento do método para a determinação de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ .

#### 4.9 Desenvolvimento e validação do método analítico

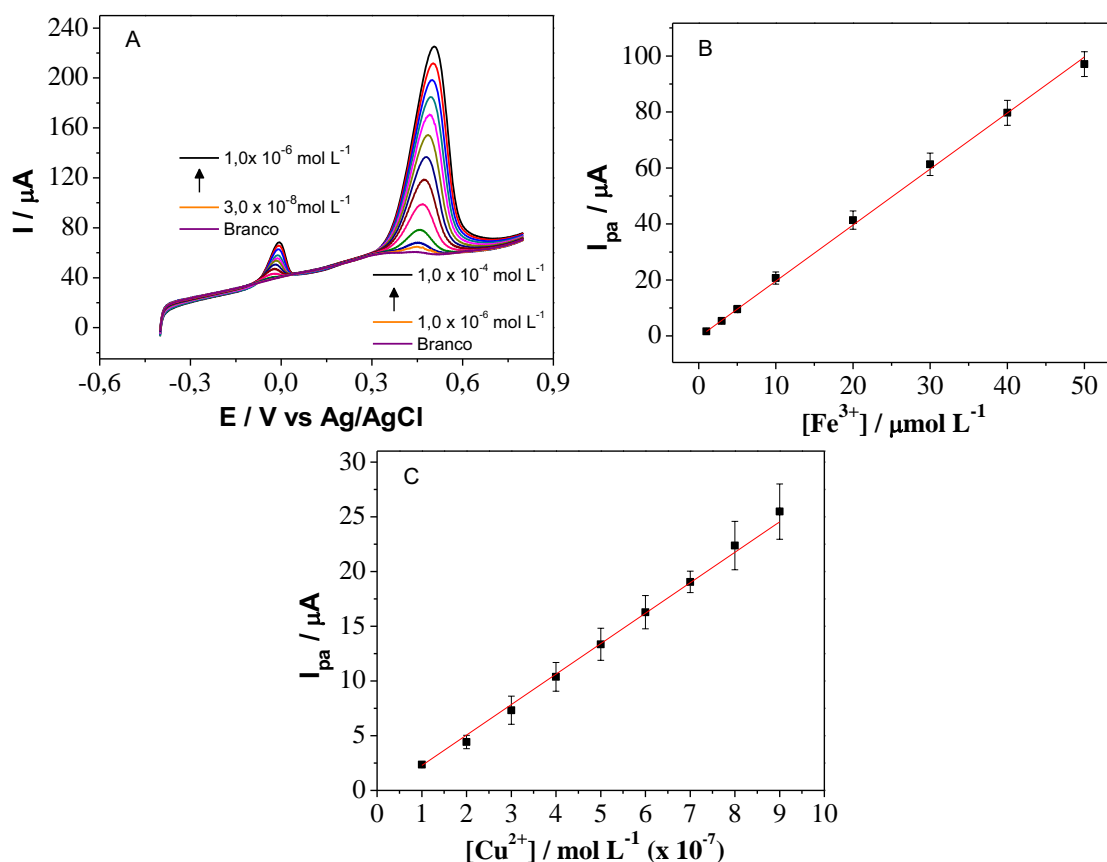
Após desenvolvimento do eletrodo modificado e estabelecimento dos parâmetros instrumentais da técnica voltametria de redissolução nas diferentes modalidades de varredura (LSV, DPV, SWV), foi verificada a resposta do eletrodo em função da concentração e

realizada a validação do método analítico para determinação simultânea de íons de ferro e cobre em etanol combustível. Este processo consistiu em determinar a região linear, os limites de detecção e quantificação e a sensibilidade utilizando a SV nas modalidades LSV, DPV e SWV. Posteriormente foi realizado estudo de interferentes e estudos de recuperação em amostra sintética e em amostra real. Os resultados obtidos seguem detalhados e discutidos a seguir.

#### **4.9.1 Voltametria de redissolução com varredura linear**

O sinal eletroquímico obtido utilizando a LSSV para estudo do efeito da concentração para as espécies  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  mostrou-se dependente da concentração dos analito como pode ser visto nos voltamogramas da Figura 28 – A. Esta dependência se mostrou linear no intervalo de  $1,0 - 50 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  com coeficiente de correlação de 0,999 para as espécies de  $\text{Fe}^{3+}$  e de  $1,0 - 9,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  com coeficiente de correlação de 0,997 para as espécies de  $\text{Cu}^{2+}$ , a curva analítica para as duas espécies podem ser vistas na Figura 28 – B e C. A sensibilidade amperométrica apresentada foi de  $2,0 \times 10^6$  e  $2,8 \times 10^7 \mu\text{A mol}^{-1} \text{ L}$  respectivamente para  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ .

**Figura 28. Efeito da concentração de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  na resposta eletroquímica. Em A: voltamogramas obtidos com LSSV,  $E_{ac} = -0,50 \text{ V mV}$ ,  $t_{ac} = 4,5 \text{ min}$  e  $v = 90 \text{ mV s}^{-1}$ . Em B:  $I_{pa}$  vs  $[\text{Fe}^{3+}]$  com  $I_{pa} = -0,4 + 2,0 \times 10^6 [\text{Fe}^{3+}]$ . Em C:  $I_{pa}$  vs  $[\text{Cu}^{2+}]$  com  $I_{pa} = -0,5 + 2,8 \times 10^7 [\text{Cu}^{2+}]$ ,  $n=4$ .**



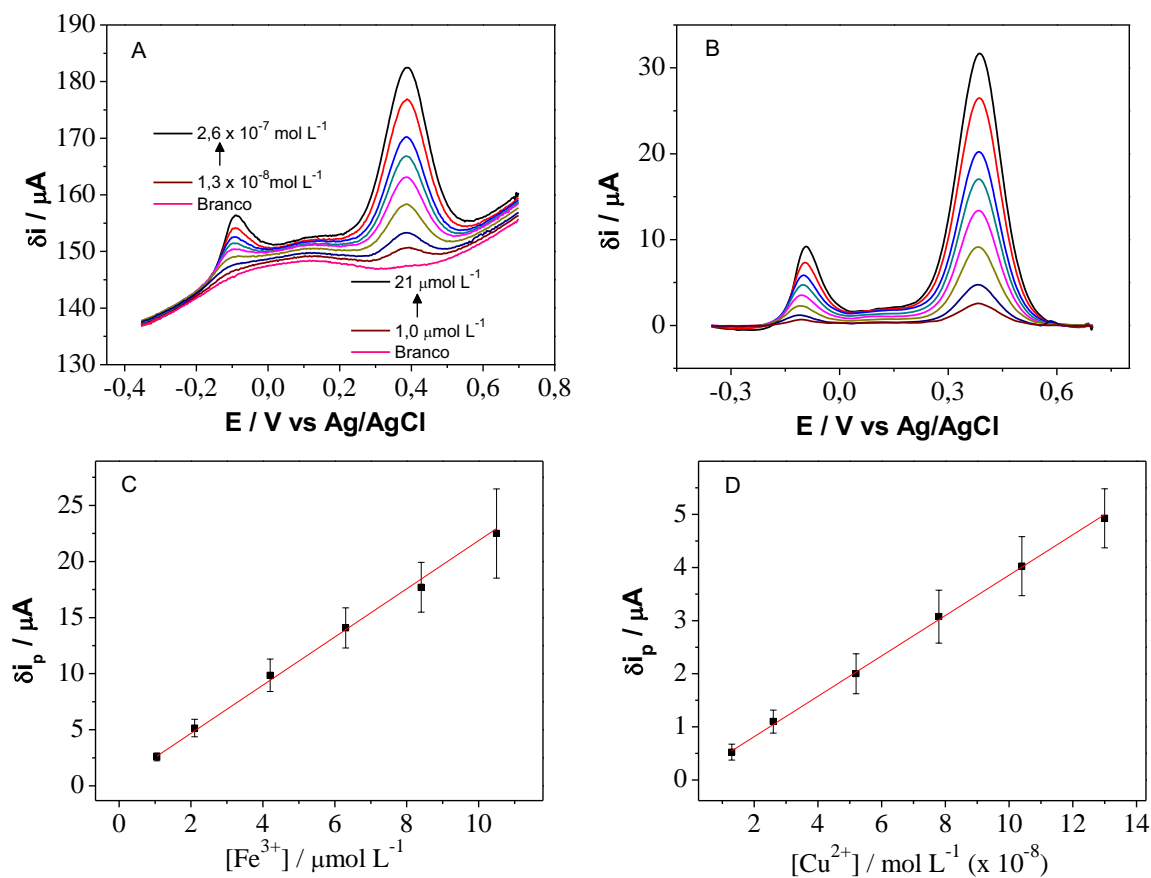
Como a concentração limite, regulamentada pela ANP, para estas espécies no etanol é de  $2,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  para o  $\text{Fe}^{3+}$  e  $2,6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  para o  $\text{Cu}^{2+}$  a região linear alcançada para cada uma das espécies abrange os respectivos limites. Com isso, foi verificado que a LSSV com  $t_{ac}$  de 4,5 min,  $E_{ac}$  de -0,5 V e  $v$  de  $90 \text{ mV s}^{-1}$  mostrou-se adequada para esta análise.

#### 4.9.2 Voltametria de redissolução com pulso diferencial

Como já esperado, o aumento da concentração dos analitos trouxe aumento no sinal eletroquímico. Com a DPSV foi possível obter resposta linear de  $\delta i_p$  vs Concentração no intervalo de  $1,0 - 10 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  com coeficiente de correlação de 0,996 para as espécies de  $\text{Fe}^{3+}$  e no intervalo de  $1,3 - 13 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  com coeficiente de correlação de 0,998 para as espécies de  $\text{Cu}^{2+}$ . A sensibilidade amperométrica alcançada foi de  $2,2 \times 10^6$  e  $3,8 \times 10^7 \mu\text{A mol}^{-1} \text{ L}$  respectivamente para  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ . Os voltamogramas obtidos no intervalo de concentração de  $1,0$  a  $21 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  para o  $\text{Fe}^{3+}$  e  $1,3$  a  $26 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  para o  $\text{Cu}^{2+}$  podem ser vistos na Figura 29 – A e B, assim como as curvas  $\delta i_p$  vs Concentração em C e D.



**Figura 29.** Efeito da concentração de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  na resposta eletroquímica. Em A: voltamogramas originais obtidos com DPSV,  $E_{ac} = -0,50$  V mV,  $t_{ac} = 4,5$  min,  $\Delta E_p = 70$  mV,  $\Delta E_s = 4$  mV,  $t_p = 160$  ms. Em B: voltamogramas obtidos com a subtração do branco dos voltamogramas originais. Em C:  $\delta i_p$  vs  $[\text{Fe}^{3+}]$  com,  $\delta i_p = 0,4 + 2,2 \times 10^6 [\text{Fe}^{3+}]$ . Em D:  $\delta i_p$  vs  $[\text{Cu}^{2+}]$  com  $\delta i_p = 0,05 + 3,8 \times 10^7 [\text{Cu}^{2+}]$ .  $n=4$ .



Como pode ser visto nesta figura, os voltamogramas originais apresentaram um “ombro” no intervalo de -0,3 a 0,3 V, o que dificultou a medida de  $\delta i_p$  para  $\text{Cu}^{2+}$ , fato que foi facilmente resolvido realizando a subtração do voltamograma do branco nos demais voltamogramas. Com isso, os valores de  $\delta i_p$  foram facilmente obtidos.

Com a DPSV foi possível obter limites de detecção inferiores aos obtidos por LSSV. No entanto, os limites regulamentados pela ANP para as espécies de ferro e cobre não estão compreendidos na região linear alcançada, fato que poderia ser superado com a diluição da amostra. Apesar disso, esta técnica mostrou desempenho analítico (LD, LQ, sensibilidade, linearidade) suficiente para determinação em questão.

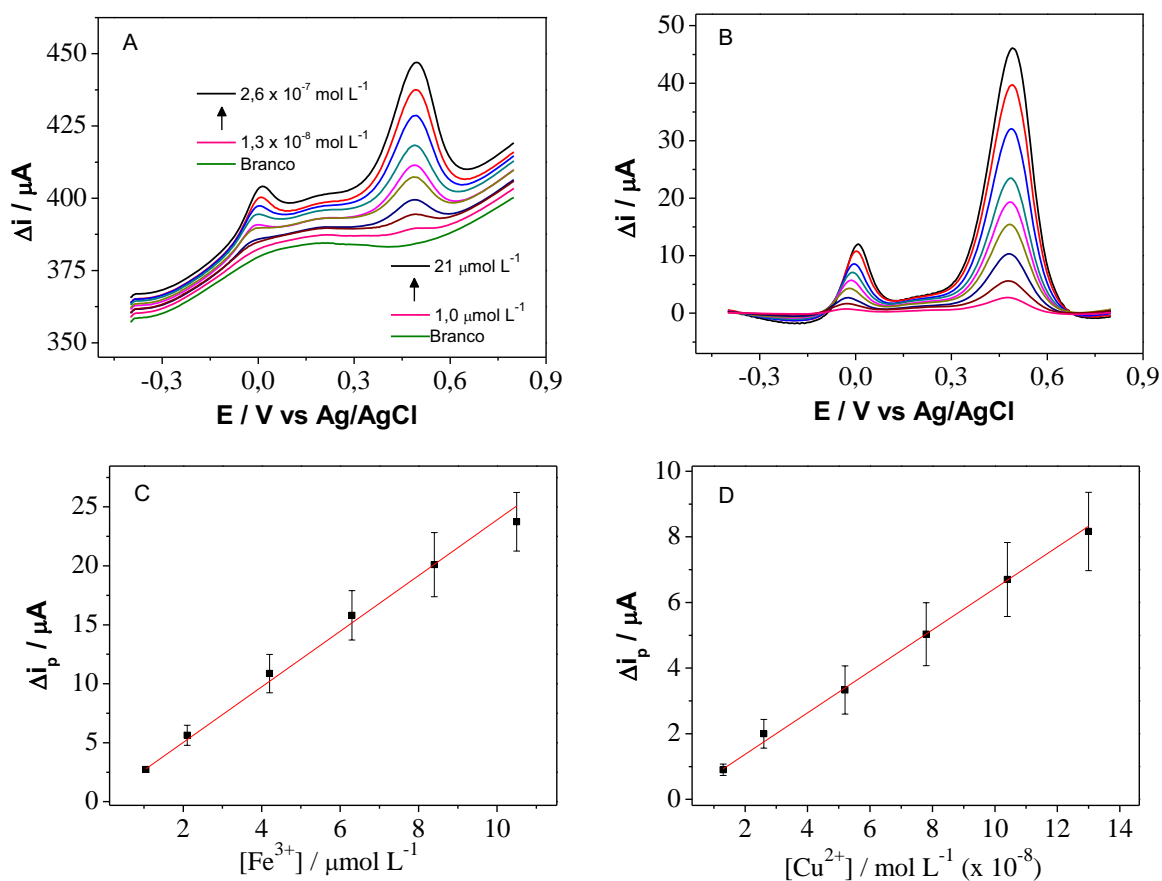
#### 4.9.3 Voltametria de redissolução com onda quadrada

Os resultados obtidos com a técnica SWSV, no estudo da resposta eletroquímica em função da concentração, foram muito similares aos obtidos com DPSV. Os voltamogramas obtidos no intervalo de concentração de 1,0 a  $21 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> para o  $\text{Fe}^{3+}$  e 1,3 a  $26 \times 10^{-8}$

mol L<sup>-1</sup> para o Cu<sup>2+</sup> podem ser vistos na Figura 30 – A e B, assim como as curvas  $\Delta i_p$  vs Concentração em C e D.

Assim como na DPSV, o artifício de subtração do voltamograma do branco nos demais voltamogramas facilitou o cálculo do  $\Delta i_p$ . Ambas as técnicas, DPSV e SWSV, alcançaram regiões lineares no mesmo intervalo para ambas as espécies em estudo. Os LD e LQ também foram muito próximos, sendo os LD de  $5,6 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> para o Fe<sup>3+</sup> e  $1,4 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup> para o Cu<sup>2+</sup>, e o LQ de  $1,9 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> para o Fe<sup>3+</sup> e  $4,8 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup> para o Cu. No entanto, a técnica SWSV alcançou maior sensibilidade amperométrica para o Cu<sup>2+</sup>, sendo  $2,4 \times 10^6$   $\mu\text{A mol}^{-1} \text{L}$  para o Fe<sup>3+</sup> e  $6,3 \times 10^7$   $\mu\text{A mol}^{-1} \text{L}$  para o Cu<sup>2+</sup>.

**Figura 30. Efeito da concentração de Fe<sup>3+</sup> e Cu<sup>2+</sup> na resposta eletroquímica. Em A: voltamogramas originais obtidos com SWSV,  $E_{ac} = -0,5 \text{ V}$ ,  $t_{ac} = 4,5 \text{ min}$ ,  $\Delta E_s = 4 \text{ mV}$ ,  $E_{sw} = 70 \text{ mV}$ . Em B: voltamogramas obtidos com a subtração do branco dos voltamogramas originais. Em C:  $\Delta i_p$  vs [Fe<sup>3+</sup>] com,  $\Delta i_p = 0,3 + 2,4 \times 10^6 [\text{Fe}^{3+}]$ . Em D:  $\Delta i_p$  vs [Cu<sup>2+</sup>] com  $\Delta i_p = 0,11 + 6,3 \times 10^7 [\text{Cu}^{2+}]$ .  $n=3$ .**



#### 4.9.4 Comparação do desempenho alcançado entre as técnicas LSSV, DPSV e SWSV

As três técnicas estudadas apresentaram regiões lineares que possibilitam a realização da análise em estudo. Empregando as modalidades de pulso como sinal de excitação foi possível obter LD e LQ menores e sensibilidades maiores que os obtidos com a varredura

linear, fato já esperado pelo fato destas técnicas terem a capacidade de eliminar parte de corrente capacitiva no sinal de corrente total medido. No entanto, a LSSV mostrou-se mais vantajosa por conter os limites estabelecidos pela ANP no intervalo linear para as duas espécies, além de ter sido realizada com uma velocidade de varredura de  $90 \text{ mV s}^{-1}$ , a qual é superior a  $64 \text{ mV s}^{-1}$ , utilizada na SWSV, e  $15 \text{ mV s}^{-1}$ , utilizada na DPSV. Um resumo contendo os desempenhos alcançados pelas três técnicas estudadas pode ser vista na Tabela 7.

**Tabela 7. Comparação do desempenho alcançado com as técnicas LSSV, DPSV, SWSV.**

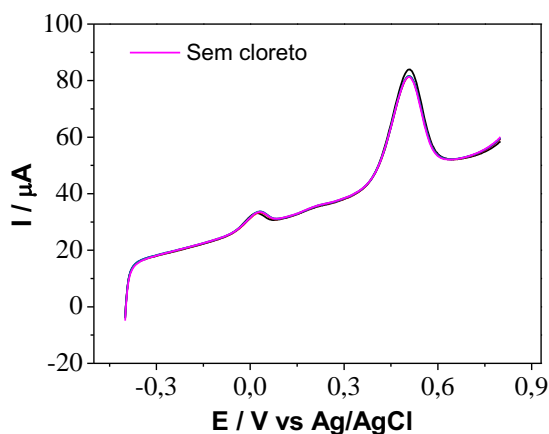
<b>Parâmetro</b>	<b>Técnica</b>	<b>Fe</b>	<b>Cu</b>
<b>LD</b>	LSSV	$7,1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$	$5,1 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$
	DPSV	$4,3 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$	$1,4 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$
	SWSV	$5,6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$	$1,4 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$
<b>LQ</b>	LSSV	$2,4 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	$1,7 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$
	DPSV	$1,4 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	$4,7 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$
	SWSV	$1,9 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	$4,8 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$
<b>Sensibilidade</b>	LSSV	$2,0 \times 10^6 \mu\text{A mol}^{-1} \text{L}$	$2,8 \times 10^7 \mu\text{A mol}^{-1} \text{L}$
	DPSV	$2,2 \times 10^6 \mu\text{A mol}^{-1} \text{L}$	$3,8 \times 10^7 \mu\text{A mol}^{-1} \text{L}$
	SWSV	$2,4 \times 10^6 \mu\text{A mol}^{-1} \text{L}$	$6,3 \times 10^7 \mu\text{A mol}^{-1} \text{L}$
<b>Região linear</b>	LSSV	$1,0 - 50 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	$1,0 - 9,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$
	DPSV	$1,0 - 10 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	$1,3 - 13 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$
	SWSV	$1,0 - 10 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	$1,3 - 13 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$
<b>R<sup>2</sup></b>	LSSV	0,999	0,997
	DPSV	0,996	0,998
	SWSV	0,994	0,994

#### 4.9.5 Estudo de interferentes

A possibilidade de formação de espécies como  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{CuCl}_2$  foi o que motivou o estudo do efeito do  $\text{Cl}^-$  no sinal eletroquímico obtido devido a eletroatividade das espécies  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ . Os voltamogramas obtidos por LSSV em meio contendo  $\text{Fe}^{3+}$  na concentração de  $2,1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{Cu}^{2+}$   $2,6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  para este estudo podem ser vistos na Figura 31. Como pode ser visto nesta figura a adição de  $6,6 \times 10^{-7}$ ,  $6,6 \times 10^{-6}$  e  $6,6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Cl}^-$  não influenciou negativamente nos resultados, sendo que a concentração de  $6,6 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  corresponde à concentração limite estabelecida pela ANP para esta espécie no etanol

combustível. Desta forma não foi identificado nenhum interferente na resposta eletroquímica do eletrodo.

**Figura 31.** Efeito da adição de Cl<sup>-</sup> no meio reacional com concentrações estudadas de  $6,6 \times 10^{-7}$ ,  $6,6 \times 10^{-6}$  e  $6,6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .

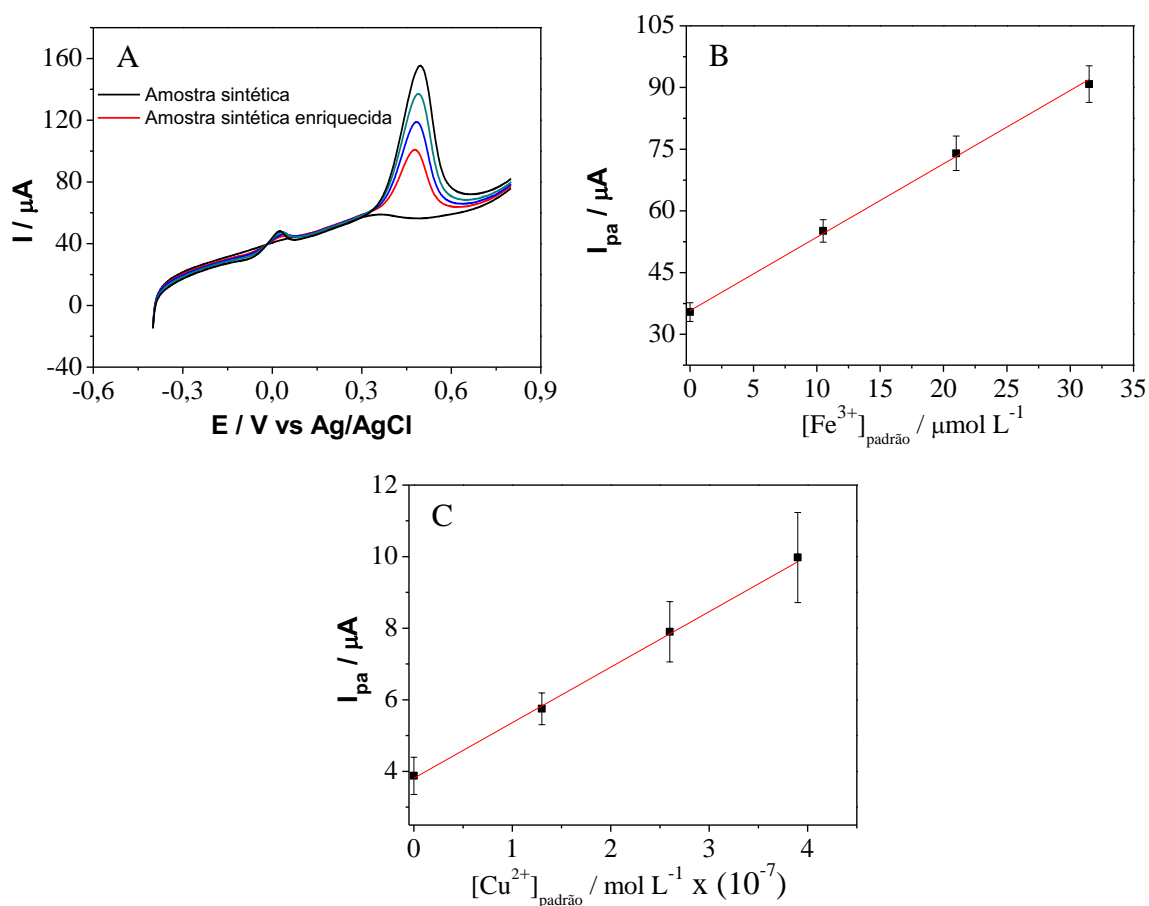


#### 4.9.6 Estudo de recuperação em amostra sintética e em amostra real

O estudo de recuperação permite avaliar a exatidão e repetibilidade do método em desenvolvimento, por isso este estudo foi realizado em três tipos de etanol: etanol absoluto Merck (amostra sintética), etanol fornecido por uma usina da cidade de Araraquara e etanol coletado em posto de combustíveis de Araraquara. As concentrações dos analitos na solução preparada para realizar o estudo de recuperação foram  $2,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $2,6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$ .

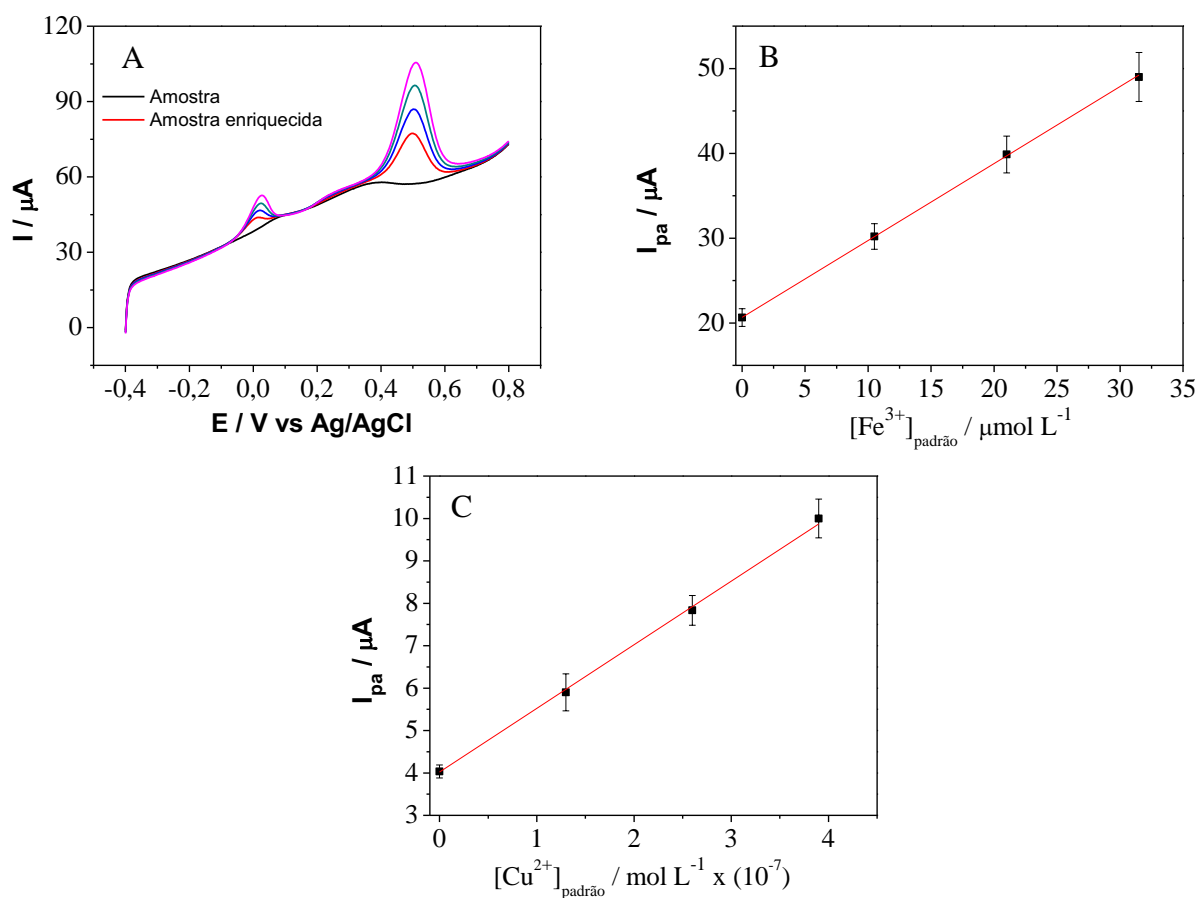
O valor recuperado, em porcentagem, para as espécies de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , em etanol absoluto Merck, foram respectivamente de  $97,6 \pm 7,7 \%$  e  $93,5 \pm 5,6\%$ , o que mostra boa exatidão do método. Avaliando a repetibilidade por meio do cálculo do coeficiente de variação, temos que  $\text{CV} = 7,9\%$  para o  $\text{Fe}^{3+}$  e  $6,0\%$  para o  $\text{Cu}^{2+}$ . Com isso é possível concluir que o método mostrou boa repetibilidade. A curva  $i_{\text{pa}}$  vs concentração de padrão adicionada, assim como os voltamogramas obtidos nas medidas, pode ser vista na Figura 32.

**Figura 32. Estudo de recuperação realizado em amostra sintética. Em A: voltamogramas obtidos com a amostra enriquecida e com as três adições de padrão. Em B:  $I_{pa}$  vs  $[Fe^{3+}]_{padrão}$  com  $I_{pa} = 35,8 + 1,8 \times 10^6 [Fe^{3+}]_{padrão}$ . Em C:  $I_{pa}$  vs  $[Cu^{2+}]$  com  $I_p = 3,8 + 1,5 \times 10^7 [Cu^{2+}]_{padrão}$ .  $n = 4$ .**



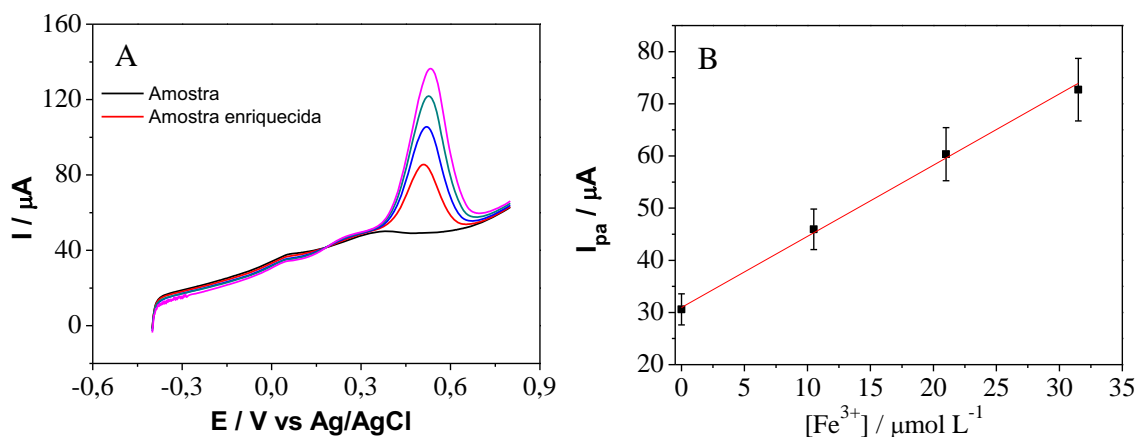
O estudo de recuperação realizado em amostra de etanol fornecido pela usina também mostrou o bom desempenho do método desenvolvido. Foi conseguida uma recuperação de  $109 \pm 3,5\%$  para o  $Fe^{3+}$  e  $101 \pm 11,3\%$  para o  $Cu^{2+}$ , o que mostrou boa exatidão e repetibilidade. As curvas de adição de padrão obtidas para este estudo, assim com os voltamogramas, podem ser vistas na Figura 33.

**Figura 33. Estudo de recuperação realizado com etanol coletado em usina produtora de etanol. Em A: voltamogramas obtidos com a amostra enriquecida e com as três adições de padrão na amostra. Em B:  $I_{pa}$  vs  $[Fe^{3+}]_{padrão}$  com  $I_p = 20,7 + 9,1 \times 10^5 [Fe^{3+}]_{padrão}$ . Em C:  $I_{pa}$  vs  $[Cu^{2+}]$  com  $I_p = 4,0 + 1,5 \times 10^7 [Cu^{2+}]_{padrão}$ ,  $n=3$ .**



Já com o estudo de recuperação realizado na amostra de etanol combustível coletado em um posto de combustíveis da cidade de Araraquara, não foram obtidos resultados satisfatórios. Neste meio reacional não foi possível verificar sinal eletroquímico para o  $Cu^{2+}$  na amostra enriquecida, desta forma, não foi possível realizar o estudo de recuperação da concentração adicionada. Apesar disso, a resposta eletroquímica para a espécie  $Fe^{3+}$  foi verificada normalmente e para esta foi obtida recuperação de  $107,6 \pm 7,8\%$ , mostrando assim boa exatidão e repetibilidade. A curva de adição de padrão obtida para este estudo, assim como os voltamogramas, pode ser vista na Figura 34.

**Figura 34. Estudo de recuperação realizado em amostra de etanol combustível coletado em um posto de combustível de Araraquara. Em A: voltamogramas obtidos com a amostra enriquecida e com as três adições de padrão. Em B:  $I_{pa}$  vs  $[Fe^{3+}]_{padrão}$  com  $I_{pa} = 30,9 + 1,4 \times 10^6 [Fe^{3+}]_{padrão}$ ,  $n = 4$ .**



## 5 CONCLUSÕES

A preparação do eletrodo quimicamente modificado, além de ser de fácil execução, trouxe grande ganho de corrente nas medidas voltamétricas realizadas em meio hidroetanólico para a determinação de  $Fe^{3+}$  e  $Cu^{2+}$ . O eletrodo mostrou-se estável ao longo de 200 ciclos de voltametria cíclica o que comprova estabilidade suficiente para os estudos realizados. A composição da suspensão que proporcionou sinal eletroquímico de maior intensidade e com aderência adequada foi a suspensão com  $2,6 \text{ mg mL}^{-1}$  de NTC e 0,9% de Nafion<sup>®</sup>.

Nos estudos com voltametria de redissolução foi possível verificar que retenção espontânea do  $Cu^{2+}$  pelo Nafion<sup>®</sup> é mais rápida que a do  $Fe^{3+}$ . Com a utilização do eletrodo desenvolvido foi possível realizar uma determinação simultânea utilizando dois processos de pré-concentração diferentes, deposição com potencial controlado para o  $Cu^{2+}$  e troca iônica para o  $Fe^{3+}$ . Este diferentes processos foram o ponto chave para realizar uma determinação simultânea de duas espécies em concentrações de cerca de 100 vezes de diferença.

O emprego da voltametria de redissolução mostrou-se adequado para a o fim proposto. Com o emprego das técnicas DPSV e SWSV foram alcançados menores limites de detecção, no entanto, a técnica LSSV mostrou-se mais adequada para a análise por estarem contidos na sua região linear os limites máximos permitidos pela ANP para ferro e cobre em etanol combustível. Além disso, com a técnica LSSV foi alcançada uma região linear maior que as apresentadas pelas técnicas DPSV e SWSV para as espécies de  $Fe^{3+}$ .

O método analítico desenvolvido apresentou região linear de uma ordem de grandeza. Além disso, apresentou boa exatidão, com recuperações no intervalo de 93,5 a 109%, e boa repetibilidade, com desvio padrão relativo inferior a 10,9%, no estudo de recuperação em amostra sintética e etanol fornecido por uma usina de Araraquara. Já na amostra coletada em

posto de combustíveis, foi obtida recuperação de  $107,6 \pm 7,8$  para  $\text{Fe}^{3+}$ , o que mostra boa exatidão e repetibilidade. No entanto, para o  $\text{Cu}^{2+}$  não foi verificada resposta eletroquímica na concentração do estudo de recuperação, fato ocasionado provavelmente devido a presença de alguma espécie capaz de estabilizar este íons. Desta forma, o método desenvolvido apresentou características que justificam a realização de mais estudos para que o mesmo se torne mais uma opção oficial para a análise de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  em etanol combustível.



## REFERÊNCIAS

- 1 BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL. **Bioetanol de cana-de-açúcar**: Energia para o desenvolvimento sustentável. Rio de Janeiro, 2008.
- 2 FENGA, P. G. et al. Novos métodos analíticos para avaliação da qualidade do bioetanol combustível. In: LEMOS, E. G. M. O.; STRADIOTTO, N. R. O. (Ed.). **Bioenergia**: desenvolvimento, pesquisa e inovação. São Paulo: Ed. UNESP, 2012. p. 945-978.
- 3 OLIVEIRA, M. F. D. et al. Analytical methods employed at quality control of fuel ethanol. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 10, p. 4852-4859, 2009.
- 4 AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução ANP nº 7, de 9 fev. 2011. Ficam estabelecidas, por meio da presente Resolução, as especificações do álcool etílico anidro combustível ou etanol anidro combustível e do álcool etílico hidratado combustível ou etanol hidratado combustível, contidas no Regulamento Técnico ANP nº 3/2011, parte integrante desta Resolução, e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializem o produto em todo o território nacional. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 10 fev. 2011. 2011. Disponível em:  
<[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2011/fevereiro/ranp\\_7\\_2011.xml?f=templates\\$fn=document-frame.htm\\$3.0](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2011/fevereiro/ranp_7_2011.xml?f=templates$fn=document-frame.htm$3.0)>. Acesso em: 28 mar. 2011.
- 5 INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. **White paper on internationally compatible biofuel standards**. 2007. Disponível em:  
<[www.inmetro.gov.br/painelsetorial/biocombustiveis/whitepaper.pdf](http://www.inmetro.gov.br/painelsetorial/biocombustiveis/whitepaper.pdf)>. Acesso em: 23 fev. 2011.
- 6 TROJANOWICZ, M. Recent developments in electrochemical flow detections: a review: Part I. Flow analysis and capillary electrophoresis. **Analytica Chimica Acta**, v. 653, n. 1, p. 36-58, 2009.
- 7 SANTOS, A. L. et al. Electrochemical methods in analysis of biofuels. In: IVANOV, O. (Ed.). **Applications and experiences of quality control**. Rijika: Intech, 2011.
- 8 HENEGHAN, S. P.; ZABARNICK, S. Oxidation of jet fuels and the formation of deposit. **Fuel**, v. 73, n. 1, p. 35-43, 1994.
- 9 BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods**: fundamentals and applications. New York: Wiley, 2000.
- 10 MERKOÇI, A. et al. New materials for electrochemical sensing VI: carbon nanotubes. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 24, n. 9, p. 826-838, 2005.
- 11 PEREIRA, A. C.; SANTOS, A. D. S.; KUBOTA, L. T. Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas. **Química Nova**, v. 25, p. 1012-1021, 2002.
- 12 IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56-58, 1991.

- 13 DUMITRESCU, I.; UNWIN, P. R.; MacPHERSON, J. V. Electrochemistry at carbon nanotubes: perspective and issues. **Chemical Communications**, n. 45, p. 6886-6901, 2009.
- 14 AGÜÍ, L.; YÁÑEZ-SEDEÑO, P.; PINGARRÓN, J. M. Role of carbon nanotubes in electroanalytical chemistry: a review. **Analytica Chimica Acta**, v. 622, n. 1/2, p. 11-47, 2008.
- 15 DENG, P. H. et al. Determination of trace copper by adsorptive voltammetry using a multiwalled carbon nanotube modified carbon paste electrode. **Electroanalysis**, v. 20, n. 11, p. 1215-1219, 2008.
- 16 MORTON, J. et al. Detection of trace heavy metal ions using carbon nanotube-modified electrodes. **Electroanalysis**, v. 21, n. 14, p. 1597-1603, 2009.
- 17 LY, S. Y. Diagnosis of copper ions in vascular tracts using a fluorine-doped carbon nanotube sensor. **Talanta**, v. 74, n. 5, p. 1635-1641, 2008.
- 18 MOHADESI, A.; MOTALLEBI, Z.; SALMANIPOUR, A. Multiwalled carbon nanotube modified with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol for stripping voltammetric determination of Pb(II). **Analyst**, v. 135, n. 7, p. 1686-1690, 2010.
- 19 HWANG, G. H. et al. Determination of trace metals by anodic stripping voltammetry using a bismuth-modified carbon nanotube electrode. **Talanta**, v. 76, n. 2, p. 301-308, 2008.
- 20 SANTOS, A. L. et al. Electrochemical determination of inorganic contaminants in automotive fuels. **Electroanalysis**, v. 24, n. 8, p. 1681-1691, 2012.
- 21 OLIVEIRA, M. F. D. et al. Simultaneous determination of zinc, copper, lead, and cadmium in fuel ethanol by anodic stripping voltammetry using a glassy carbon-mercury-film electrode. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 380, n. 1, p. 135-140, 2004.
- 22 MATTOS, C. D. et al. 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, n. 3, p. 338-345, 2008.
- 23 TAKEUCHI, R. M. et al. Copper determination in ethanol fuel by differential pulse anodic stripping voltammetry at a solid paraffin-based carbon paste electrode modified with 2-aminothiazole organofunctionalized silica. **Talanta**, v. 71, n. 2, p. 771-777, 2007.
- 24 UGO, P.; MORETTO, L. M. Ion-exchange voltammetry at polymer-coated electrodes: principles and analytical prospects. **Electroanalysis**, v. 7, n. 12, p. 1105-1113, 1995.
- 25 HUANG, W. S.; YANG, C. H.; ZHANG, S. H. Simultaneous determination of 2-nitrophenol and 4-nitrophenol based on the multi-wall carbon nanotubes nafion-modified electrode. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 375, n. 5, p. 703-707, 2003.
- 26 SUN, D.; SUN, Z. Electrochemical determination of Pb<sup>2+</sup> using a carbon nanotube/Nafion composite film-modified electrode. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 38, n. 9, p. 1223-1227, 2008.

27 TSAI, Y-C. et al. Electroanalytical thin film electrodes based on a Nafion(TM) - multi-walled carbon nanotube composite. **Electrochemistry Communications**, v. 6, n. 9, p. 917-922, 2004.

28 TSAI, Y-C.; CHEN, J-M.; MARKEN, F. Simple cast-deposited multi-walled carbon nanotube/Nafion™ thin film electrodes for electrochemical stripping analysis. **Microchimica Acta**, v. 150, n. 3, p. 269-276, 2005.

29 WANG, J.; MUSAMEH, M.; LIN, Y. Solubilization of carbon nanotubes by nafion toward the preparation of amperometric biosensors. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 9, p. 2408-2409, 2003.

30 FOGG, A. G.; WANG, J. Terminology and convention for electrochemical stripping analysis. **Pure and Applied Chemistry**, v. 71, n. 5, p. 891-897, 1999.

31 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO/IEC 17025**: requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração. Rio de Janeiro, 2005. 31 p.

32 INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. **Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos**. 2011. Disponível em <[http://www.inmetro.gov.br/sidoq/arquivos/Cgcre/DOQ/DOQ-Cgcre-8\\_04.pdf](http://www.inmetro.gov.br/sidoq/arquivos/Cgcre/DOQ/DOQ-Cgcre-8_04.pdf)>. Acesso em: 30 mar. 2011.

33 AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Guia para qualidade em química analítica**: uma assistência à acreditação. 2004. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/divulga/public/series/laboratorios.pdf>>. Acesso: 30 mar. 2011.

34 SOUZA, D. D.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos. **Química Nova**, v. 26, p. 81-89, 2003.