

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Química – Araraquara

REGINA MASSAKO TAKEUCHI

*Desenvolvimento de Eletrodos de Pasta de
Carbono Modificada com 2-Aminotiazol Sílica Gel
para a Determinação de Metais em Etanol
Combustível*

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

Orientador: Prof. Dr. Nelson Ramos Stradiotto

Araraquara

2007

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha *família*, a razão da minha vida.

Aos meus pais, Hideto e Teluko, pelo amor incondicional, incentivo e preocupação com minha formação. Por todos os valores e ensinamentos transmitidos (e aqueles que ainda virão), ensinamentos estes, que continuamente tento semear naqueles que encontro em meu caminho.

Às minhas queridas irmãs, Rosana, Renata e Roberta, exemplos de determinação, dedicação e verdadeira amizade, pelo amor sem limites e todo incentivo. Por me deixarem fazer parte de suas vidas mesmo quando centenas de quilômetros nos distanciam.

Ao meu namorado e companheiro muito amado, André por todo incentivo e dedicação durante toda nossa jornada científica. Por todo amor e paciência. Por me ensinar a trilhar *nosso* caminho com responsabilidade, seriedade e carinho.

Por ser parte da minha *família*!

Agradecimentos:

- A DEUS, pois sem Ele nada é possível.
- Ao Prof. Nelson Ramos Stradiotto, pela oportunidade oferecida, pela orientação e amizade. Por todas suas contribuições em minha formação acadêmica e pessoal. Enfim, por me conceder o privilégio de conviver com o senhor nestes últimos anos.
- Ao Prof. Pedro Magalhães Padilha, por ter gentilmente fornecido a SiAt, sem a qual não seria possível o desenvolvimento deste trabalho. Agradeço também por toda a disponibilidade e amabilidade com a qual me recebeu em seu laboratório.
- À Prof^ª. Maria Valnice, pelo agradável convívio, tanto nas discussões quanto nos momentos de descontração.
- À Prof^ª. Hideko, por significar para mim um exemplo de caráter e respeito ao próximo, valores estes, que contribuíram significativamente para minha formação pessoal.
- À Prof^ª. Maria José Medeiros, pela orientação e amizade. Pelo acolhimento caloroso por parte de sua família em toda minha estada em Portugal.
- À Prof^ª. Isabel e ao Prof. Pier Parpot, por me fazerem sentir pertinho do Brasil quando estava em Portugal, e pelo convite de sociedade em uma confeitaria (fiquei me sentindo a doceira por lá!).
- Aos professores Mercedes de Moraes, José Anchieta Gomes Neto, Julien Françoise Coleta Boodts, Cláudio Tedesco, Maurício Constantino. Vocês exercem o papel de MESTRES em toda a plenitude da palavra, transmitindo não apenas conhecimentos técnicos, mas também uma parte de vocês próprios. Característica esta que norteia minha caminhada no âmbito acadêmico. Espero algum dia, ter a oportunidade de fazer por meus alunos o que vocês fizeram por mim. A todos vocês meus sinceros agradecimentos.
- À grande amiga Dani, por toda ajuda e incentivo, principalmente, nesta última fase do doutorado; pelas caminhadas, receitinha do pão de queijo (que me rendeu muitos elogios!), cervejinhas, palavras amigas nas mais diferentes situações e por me ensinar que “passar a real” pode fazer a diferença! Valeu por tudo, principalmente, pela amizade!
- Ao amigo Márcio, pelas discussões, sugestões e momentos de descontração. Por mostrar que a vida levada na esportiva é melhor vivida! IHUUUUUU!!! (dá para imaginar a carinha dele?).

- Ao amigo Jefferson, por fazer minha amiga muito feliz e pelos agradáveis “happy hours” após “um dia daqueles” de trabalho.
- Ao amigo Murilo, pelas discussões e conversas nas mais diversas áreas do saber. Mais um que me ensinou: “passar a real” pode fazer a diferença (e que diferença! Hehe).
- Ao meu cunhado e amigo Carlos, pelo carinho e zelo por nossa família.
- Ao amigo Magno, pelo agradável convívio, animação em nossas confraternizações e por sempre arrumar um tempinho, em meio a sua interminável correria, para conversar com os amigos.
- Aos amigos do grupo de eletroanalítica, que tentaram “fazer a diferença” construindo, a cada dia, um 2º LAR mais agradável.
- Aos amigos do grupo de eletroanalítica, os quais ainda NÃO tentaram “fazer a diferença”, mas que creio que o farão em breve.
- Às amigas da Universidade do Minho, Cristina, Ana e Millene, por tornarem minha passagem por Portugal uma experiência maravilhosa e inesquecível.
- Ao IQ-UNESP-Araraquara e a todos os seus funcionários por proporcionarem um agradável ambiente de trabalho.
- À FAPESP (proc. 03/09334-7), pela bolsa concedida.
- À CAPES, pela concessão da bolsa PDEE (proc. 1087-06-1 BEX), a qual permitiu o desenvolvimento de meu estágio na Universidade do Minho – Braga – Portugal.
- A todos que, direta ou indiretamente, tenham contribuído para o desenvolvimento deste trabalho.

Epígrafe

"É preciso que eu suporte duas ou três larvas se quiser conhecer as borboletas."

Saint-Exupéry

"O conselho é muito mal recebido pelos que dele mais necessitam, os ignorantes."

Leonardo da Vinci

"Não fiz o melhor, mas fiz tudo para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas não sou o que era antes."

Martin Luther King

"O valor das coisas não está no tempo que elas duram, mas na intensidade com que elas acontecem. Por isso existem momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis."

Fernando Pessoa

Resumo

Neste trabalho foram desenvolvidos métodos eletroanalíticos para a determinação de íons metálicos em etanol combustível, empregando-se eletrodos de pasta de carbono modificada com uma sílica organofuncionalizada com grupos 2-aminotiazol (CPE-SiAt). Foi realizado um estudo comparativo entre dois aglutinantes: Nujol[®] e parafina; sendo observado que este último foi mais apropriado para aplicações em amostras comerciais de etanol combustível. Além da utilização dos CPE-SiAt, empregou-se também um microeletrodo de ouro para a determinação de íons metálicos em etanol combustível. Os CPE-SiAt foram empregados com êxito no desenvolvimento de um método eletroanalítico para a determinação de cobre baseada em sua redissolução anódica. Após a otimização de todos os parâmetros, a curva analítica apresentou um intervalo linear de $7,5 \times 10^{-8}$ a $2,5 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, com limite de detecção (LD) = $3,1 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹. O método desenvolvido foi aplicado para a determinação de cobre em duas amostras comerciais de etanol combustível, sendo os resultados obtidos concordantes com os obtidos por FAAS. Os CPE-SiAt não permitiram o desenvolvimento de um método eletroanalítico para níquel, por meio da redissolução anódica deste metal, devido ao elevado sobrepotencial necessário para reduzir os íons Ni²⁺ ao estado metálico. A adição de DMG à célula eletroquímica permitiu o desenvolvimento de um método eletroanalítico para Ni²⁺, sendo o sinal analítico referente à redução do complexo [Ni(DMG)₂]. Após a otimização dos parâmetros experimentais, a curva analítica apresentou um intervalo linear de $7,5 \times 10^{-9}$ a $1,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, com LD = $2,0 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹. O método proposto foi aplicado para a determinação de níquel em quatro amostras comerciais de etanol combustível, sendo os resultados obtidos concordantes aos obtidos com a técnica de GFAAS. Os CPE-SiAt não permitiram o desenvolvimento de métodos eletroanalíticos para ferro, nem por meio da redissolução anódica deste metal nem pelo uso de agentes complexantes, mesmo após intensivos estudos de otimização de parâmetros. Os microeletrodos de Au permitiram o desenvolvimento de um método eletroanalítico apenas para o cobre, sendo a curva analítica obtida, linear no intervalo de $5,0 \times 10^{-8}$ a $1,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, com LD = $2,2 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹. O método proposto foi aplicado para a determinação de cobre em amostras comerciais de etanol combustível e os resultados obtidos foram comparados com os obtidos por FAAS, sendo observada concordância entre ambos os métodos somente após a acidificação de algumas das amostras previamente à análise pelo método proposto. Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que os CPE-SiAt podem ser empregados com êxito para a quantificação de alguns íons metálicos em amostras comerciais de etanol combustível. A elevada estabilidade em meio etanólico apresentada pelos CPE-SiAt preparados com parafina permitiu a realização da etapa de pré-concentração diretamente na amostra comercial, o que significa um avanço em relação a outros métodos eletroanalíticos propostos na literatura para a determinação de íons metálicos em etanol combustível.

Palavras chave: Eletroanalítica, Etanol combustível, Íons metálicos, Sílica organofuncionalizada.

Abstract

In this work, electroanalytical methods for metal ions determination in ethanol fuel were developed by using carbon paste electrodes modified with 2-aminothiazole organofunctionalized silica (CPE-SiAt). A comparative study between two binder agents (Nujol[®] and paraffin) was carried out. The obtained results have shown that paraffin was the most appropriated for applications in commercial ethanol fuel samples. This work also describes the use of a gold microelectrode to develop electroanalytical methods for metal ions determination in ethanol fuel. CPE-SiAt were successfully employed to develop an electroanalytical methodology for copper determination based on its anodic stripping. After optimizing all parameters involved on this method, it was obtained a linear range from 7.5×10^{-8} to 2.5×10^{-6} mol L⁻¹ with a detection limit (DL) of 3.1×10^{-8} mol L⁻¹. The developed method was applied to copper determination in two commercial ethanol fuel samples. The obtained results were in good agreement with those obtained by FAAS. It was verified that CPE-SiAt could not be used to develop an electroanalytical method for nickel determination using anodic stripping voltammetry. This fact can be attributed to the high overpotential required to reduce Ni²⁺ ions to metallic form. DMG was added to the electrochemical cell in order to obtain the [Ni(DMG)₂] complex whose electrochemical reduction has provided the analytical sign used to develop an electroanalytical method for nickel determination. After optimizing all experimental parameters, it was obtained a linear range from 7.5×10^{-9} to 1.0×10^{-6} mol L⁻¹ with DL of 2.0×10^{-9} mol L⁻¹. The proposed method was applied to nickel determination in four commercial ethanol fuel samples. The obtained results were in good agreement with those obtained by GFAAS. The CPE-SiAt have not allowed the development of electroanalytical methods for iron determination using neither anodic stripping voltammetry nor complexing agents. Gold microelectrodes have allowed the development of an electroanalytical method only for copper determination. It was obtained a linear range from 5.0×10^{-8} to 1.0×10^{-6} mol L⁻¹ with DL = 2.2×10^{-8} mol L⁻¹. This method was applied for copper determination in commercial ethanol fuel samples and the obtained results were compared with those obtained by FAAS. It was necessary to acidify some of the samples previously analyzing them by the proposed method, in order to obtain concordance between the results obtained by the proposed method and by FAAS. The results obtained in this work have shown that CPE-SiAt can be successfully employed to determination of some metal ions in commercial ethanol fuel samples. The high stability of paraffin-CPE-SiAt in ethanolic solutions allowed to preconcentrate metal ions directly from the commercial ethanol fuel samples without any sample pretreatment or dilution steps. This feature represents a great advance in relation to other electroanalytical methods proposed in the literature for metallic ions determination in ethanol fuel.

Keywords: Electroanalytical, Ethanol fuel, Metal ions, Organofunctionalized silica.

Lista de esquemas

Esquema 1 - Procedimento de funcionalização da sílica gel com 2-aminotiazol [32].	48
Esquema 2 - Procedimento de determinação de cobre utilizando CPE-SiAt.	50
Esquema 3 - Procedimento de determinação de níquel utilizando CPE-SiAt.	51

Lista de figuras

- Figura 1 - Voltamogramas cíclicos registrados em NaNO_3 $0,07 \text{ mol L}^{-1}$ + HNO_3 $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ e $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. (····) CPE, (- - -) CPE-Si e (—) CPE-SiAt, preparados com Nujol[®]. Inserido: voltamograma cíclico registrado com CPE.55
- Figura 2 - Voltamogramas cíclicos registrados com os eletrodos contendo 30 % (m/m) de Nujol[®] e diferentes proporções de SiAt em NaNO_3 $0,07 \text{ mol L}^{-1}$ + HNO_3 $0,03 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$56
- Figura 3 - Voltamogramas cíclicos registrados em NaNO_3 $0,07 \text{ mol L}^{-1}$ + HNO_3 $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $7,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} , para o (- - -) CPE e (—) CPE-SiAt(10 %); $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$57
- Figura 4 - Voltamogramas de varredura linear registrados em NaNO_3 $0,07 \text{ mol L}^{-1}$ + HNO_3 $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ para os eletrodos em diferentes composições, com $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Pré-concentração realizada em uma solução aquosa contendo $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} , $t_{pc} = 5 \text{ min}$, $E_{red} = -0,4 \text{ V}$, $t_{red} = 2 \text{ min}$. (—) CPE-SiAt(20 %); (- - -) CPE-SiAt(10 %); (····) CPE-SiAt(5 %) e (---) CPE-Si(5 %).58
- Figura 5 - Variação de i_p para 16 experimentos realizados. Correntes obtidas de voltamogramas de varredura linear, em eletrólito de suporte e $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, após pré-concentração em solução $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} em etanol, $t_{pc} = 9 \text{ min}$ e redução eletroquímica: $E_{red} = -0,3 \text{ V}$ e $t_{red} = 30 \text{ s}$59
- Figura 6 - Voltamogramas cíclicos registrados em NaNO_3 $0,07 \text{ mol L}^{-1}$ + HNO_3 $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ utilizando os CPE-SiAt(10 %) preparados com parafina (—) e com Nujol[®] (- - -). $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Inserido: ampliação do voltamograma cíclico obtido para o CPE-SiAt preparado com parafina.61
- Figura 7 - Voltamogramas de varredura linear registrados em NaNO_3 $0,07 \text{ mol L}^{-1}$ + HNO_3 $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ com os eletrodos em diferentes composições, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, obtidos após as etapas de pré-concentração e redução eletroquímica de Cu^{2+} . Pré-concentração: solução $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} , $t_{pc} = 5 \text{ min}$, em E_{ca} . Redução: $E_{red} = -0,3 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{sat}$, $t_{red} = 50 \text{ s}$, em eletrólito de suporte.62
- Figura 8 - Voltamogramas de varredura linear registrados em NaNO_3 $0,07 \text{ mol L}^{-1}$ + HNO_3 $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ com os eletrodos contendo diferentes proporções de modificadores. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Voltamogramas obtidos após: pré-concentração em solução $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} em etanol PA, $t_{pc} = 14 \text{ min}$; redução em eletrólito de suporte, aplicando-se $-0,3 \text{ V}$ por 60 s63
- Figura 9 - Variação de i_p em função do t_{pc} em etanol PA contendo $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} . $t_{red} = 60 \text{ s}$, $E_{red} = -0,3 \text{ V}$. Correntes obtidas a partir de voltamogramas de varredura linear registrados em NaNO_3 $0,07 \text{ mol L}^{-1}$ + HNO_3 $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ com $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$64
- Figura 10 - Variação de i_p em função do t_{red} de Cu^{2+} adsorvido sobre o CPE-SiAt(20 %). $E_{red} = -0,3 \text{ V}$. Pré-concentração em etanol PA contendo $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} , durante 14 min . Correntes obtidas a partir de voltamogramas de varredura linear registrados em NaNO_3 $0,07 \text{ mol L}^{-1}$ + HNO_3 $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ com $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$65
- Figura 11 - Variação de i_p em função do E_{red} , aplicado durante 50 s . Correntes de pico obtidas a partir de voltamogramas de varredura linear registrados em NaNO_3 $0,07 \text{ mol L}^{-1}$ + HNO_3 $0,03 \text{ mol L}^{-1}$, com $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, após as etapas de pré-concentração e redução

- eletroquímica de Cu^{2+} adsorvidos sobre a SiAt. $t_{pc} = 14$ min em etanol PA contendo $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} ; $t_{red} = 50$ s.....66
- Figura 12 - (A) Voltamogramas de varredura linear registrados em NaNO_3 $0,07 \text{ mol L}^{-1}$ + HNO_3 $0,03 \text{ mol L}^{-1}$, para o CPE-SiAt(20 %) após as etapas de pré-concentração e redução eletroquímica de Cu^{2+} . (B) Variação de i_p com v , valor médio para 3 medidas. Pré-concentração: etanol PA contendo $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} , $t_{pc} = 14$ min, em E_{ca} . Redução: $E_{red} = -0,4 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{sat}$, $t_{red} = 50$ s em eletrólito de suporte.67
- Figura 13 - Curva analítica para íons cobre em etanol, construída utilizando o CPE-SiAt(20 %); $t_{pc} = 14$ min, $t_{red} = 50$ s em $E_{red} = -0,4 \text{ V}$; valores de i_p obtidos a partir de voltamogramas de varredura linear registrados em NaNO_3 $0,07 \text{ mol L}^{-1}$ + HNO_3 $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ com $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$68
- Figura 14 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em HNO_3 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ após diferentes ciclos de condicionamento. Cada ciclo de condicionamento corresponde à exposição do eletrodo por 5 min em uma solução contendo Cu^{2+} $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em etanol PA, seguida pela redução dos íons Cu^{2+} e subsequente redissolução. Condições: $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $t_p = 5,0 \text{ ms}$ e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. $E_{red} = -0,5 \text{ V}$ durante 60 s.....70
- Figura 15 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em HNO_3 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. (—) Após 15 min de pré-concentração em solução de Cu^{2+} $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em etanol PA, seguida por redução ($-0,5 \text{ V}$ durante 60 s). (---) Após nova etapa de redução ($-0,5 \text{ V}$ durante 30 s) sem prévia pré-concentração de íons Cu^{2+} . (....) Após etapas de pré-concentração, redução e redissolução nas mesmas condições anteriores, seguido de regeneração eletroquímica ($+0,3 \text{ V}$ durante 30 s) em HNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ Condições: $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $t_p = 5,0 \text{ ms}$ e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$71
- Figura 16 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em HNO_3 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes t_{pc} . Pré-concentração realizada em uma solução contendo Cu^{2+} $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ em etanol PA. Condições: $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $t_p = 5,0 \text{ ms}$ e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. $E_{red} = -0,4 \text{ V}$ $t_{red} = 50$ s. Inserido, voltamogramas de pulso diferencial obtidos para $t_{pc} = 1$ e 3 min.74
- Figura 17 - Variação de i_p em função do t_{pc} , valores de i_p obtidos a partir dos voltamogramas apresentados na Figura 16.74
- Figura 18 - Variação de i_p em função de t_{red} . Valores de i_p obtidos a partir de voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em HNO_3 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. Pré-concentração em solução de $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} em etanol PA com $t_{pc} = 20$ min e $E_{red} = -0,4 \text{ V}$. Condições voltamétricas: $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $t_p = 5,0 \text{ ms}$ e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$75
- Figura 19 - Variação de i_p em função de E_{red} . Valores de i_p obtidos a partir de voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em HNO_3 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. Pré-concentração em solução de $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} em etanol PA com $t_{pc} = 20$ min e $t_{red} = 120$ s. Condições voltamétricas: $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $t_p = 5,0 \text{ ms}$ e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$76
- Figura 20 - Variação de i_p e $W_{1/2}$ em função de ΔE com $t_p = 5,0 \text{ ms}$ e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. Valores de i_p obtidos a partir de voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em HNO_3 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. Pré-concentração em solução de $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} em etanol PA com $t_{pc} = 20$ min, $E_{red} = -0,3 \text{ V}$ e $t_{red} = 120$ s.....77
- Figura 21 - Variação de i_p e $W_{1/2}$ em função de t_p com $\Delta E = 50 \text{ mV}$ e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. Valores de i_p obtidos a partir de voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %)

- em HNO_3 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. Pré-concentração em solução de $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} em etanol PA com $t_{pc} = 20 \text{ min}$, $E_{red} = -0,3 \text{ V}$ e $t_{red} = 120 \text{ s}$78
- Figura 22 - Variação de i_p e $W_{1/2}$ em função de v , com $\Delta E = 50 \text{ mV}$ e $t_p = 5,0 \text{ ms}$. Valores de i_p obtidos a partir de voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em HNO_3 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. Pré-concentração em solução de $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} em etanol PA com $t_{pc} = 20 \text{ min}$, $E_{red} = -0,3 \text{ V}$ e $t_{red} = 120 \text{ s}$79
- Figura 23 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em HNO_3 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, após pré-concentração em diferentes concentrações de Cu^{2+} em etanol PA. $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $t_p = 5,0 \text{ ms}$ e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. $t_{pc} = 20 \text{ min}$, $E_{red} = -0,3 \text{ V}$ e $t_{red} = 120 \text{ s}$. Regeneração eletroquímica entre as medidas com $E_{ap} = +0,3 \text{ V}$ durante 30 s80
- Figura 24 - Curva analítica obtida para os íons cobre em etanol PA. Valores de i_p obtidos a partir dos voltamogramas apresentados na Figura 23.....80
- Figura 25 - Variação do sinal relativo obtido em uma solução $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} em função da concentração de interferente. Sinais relativos obtidos a partir de voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em HNO_3 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. Pré-concentração em solução de $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} em etanol PA contendo a espécie interferente. $t_{pc} = 20 \text{ min}$, $E_{red} = -0,3 \text{ V}$ e $t_{red} = 120 \text{ s}$. Condições voltamétricas: $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $t_p = 5,0 \text{ ms}$ e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$82
- Figura 26 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em HNO_3 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ após pré-concentração em uma solução contendo $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} e diferentes concentrações de níquel em etanol PA. $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $t_p = 5,0 \text{ ms}$ e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. $t_{pc} = 20 \text{ min}$, $E_{red} = -0,3 \text{ V}$ e $t_{red} = 120 \text{ s}$83
- Figura 27 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em HNO_3 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ após pré-concentração em etanol PA contendo $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} e esta mesma concentração de cada interferente (—). Após exposição por 20 min em etanol PA (⋯). $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $t_p = 5,0 \text{ ms}$ e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. $t_{pc} = 20 \text{ min}$, $E_{red} = -0,85 \text{ V}$ e $t_{red} = 120 \text{ s}$84
- Figura 28 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em HNO_3 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ após pré-concentração em diferentes concentrações de Cu^{2+} contendo $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de cada interferente em etanol PA. $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $t_p = 5,0 \text{ ms}$ e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. $t_{pc} = 20 \text{ min}$, $E_{red} = -0,85 \text{ V}$ e $t_{red} = 120 \text{ s}$85
- Figura 29 - Curva analítica obtida para os íons cobre em etanol PA na presença de $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de cada íon interferente. Valores de i_p obtidos a partir dos voltamogramas apresentados na Figura 28.....85
- Figura 30 - Curva de adição de padrão obtida para a determinação de Cu^{2+} em etanol PA contendo $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} e com a mesma concentração de cada íon interferente. Condições: $t_{pc} = 20 \text{ min}$, $E_{red} = -0,85 \text{ V}$ e $t_{red} = 120 \text{ s}$. Valores de i_p obtidos de voltamogramas de pulso diferencial registrados com $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $t_p = 5,0 \text{ ms}$ e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. Adições de $10 \mu\text{L}$ de uma solução $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} em etanol PA a 10 mL da solução de pré-concentração.....86
- Figura 31 - Voltamograma de pulso diferencial registrado com o CPE-SiAt(20 %) em HNO_3 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ após exposição do eletrodo a uma amostra comercial de álcool combustível. $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $t_p = 5,0 \text{ ms}$ e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. $t_{pc} = 20 \text{ min}$, $E_{red} = -0,85 \text{ V}$ e $t_{red} = 120 \text{ s}$87

- Figura 32 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em HNO_3 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ após exposição do eletrodo a amostra comercial de álcool combustível (amostra 1) (---) e após sucessivas adições de padrão (—). Adições de $10 \mu\text{L}$ de uma solução $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} a 10 mL da solução de pré-concentração. $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $t_p = 5,0 \text{ ms}$ e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. $t_{pc} = 20 \text{ min}$, $E_{\text{red}} = -0,3 \text{ V}$ e $t_{\text{red}} = 120 \text{ s}$88
- Figura 33 - Curva de adição de padrão obtida para a determinação de Cu^{2+} na amostra comercial de álcool combustível (amostra 1). Valores de i_p obtidos a partir dos voltamogramas apresentados na Figura 32.89
- Figura 34 - Voltamogramas cíclicos registrados em etanol/ LiClO_4 $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ utilizando como eletrodo de trabalho um microeletrodo de Au com $\phi = 25 \mu\text{m}$; $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. (---) Ausência de Cu^{2+} . (—) Presença de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ de Cu^{2+}92
- Figura 35 - Voltamogramas de varredura linear registrados em etanol/ LiClO_4 $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ contendo $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} utilizando diferentes E_{dep} ; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Eletrodo de trabalho: microeletrodo de Au com $\phi = 25 \mu\text{m}$; $t_{\text{dep}} = 600 \text{ s}$93
- Figura 36 - Influência do E_{dep} sobre os valores de i_p . Valores de i_p obtidos a partir dos voltamogramas apresentados na Figura 35.93
- Figura 37 - Variação de i_p em função do t_{dep} . Valores de i_p obtidos a partir de voltamogramas de varredura linear registrados em etanol/ LiClO_4 $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ contendo $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} ; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Eletrodo de trabalho: microeletrodo de Au com $\phi = 25 \mu\text{m}$; $E_{\text{dep}} = -0,8 \text{ V vs. Pt}$94
- Figura 38 - Voltamogramas de varredura linear registrados em etanol/ LiClO_4 $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ contendo $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} em diferentes velocidades de varredura. Eletrodo de trabalho: microeletrodo de Au com $\phi = 25 \mu\text{m}$; $E_{\text{dep}} = -0,8 \text{ V vs. Pt}$, $t_{\text{dep}} = 900 \text{ s}$95
- Figura 39 - Voltamogramas de varredura linear registrados em etanol/ LiClO_4 $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes concentrações de Cu^{2+} , $v = 150 \text{ mV s}^{-1}$. Eletrodo de trabalho: microeletrodo de Au com $\phi = 25 \mu\text{m}$; $E_{\text{dep}} = -0,8 \text{ V vs. Pt}$, $t_{\text{dep}} = 900 \text{ s}$96
- Figura 40 - Voltamogramas de varredura linear registrados em etanol/ LiClO_4 $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes concentrações de Cu^{2+} , $v = 150 \text{ mV s}^{-1}$. Eletrodo de trabalho: microeletrodo de Au com $\phi = 25 \mu\text{m}$. $E_{\text{dep}} = -0,8 \text{ V vs. Pt}$; $t_{\text{dep}} = 300 \text{ s}$97
- Figura 41 - Curva analítica obtida para o cobre, valores de i_p obtidos a partir dos voltamogramas de varredura linear apresentados na Figura 40.97
- Figura 42 - Voltamogramas de varredura linear registrados em uma amostra comercial de álcool combustível (amostra 1), $v = 150 \text{ mV s}^{-1}$. Eletrodo de trabalho: microeletrodo de Au com $\phi = 25 \mu\text{m}$; $E_{\text{dep}} = -0,8 \text{ V vs. Pt}$ e $t_{\text{dep}} = 300 \text{ s}$. (---) Amostra sem adição de padrão. (—) Sucessivas adições de $20 \mu\text{L}$ de uma solução $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} em etanol PA a 10 mL da amostra.98
- Figura 43 - Curva de adição de padrão obtida para a determinação de Cu^{2+} em uma amostra comercial de álcool combustível. Valores de i_p obtidos a partir dos voltamogramas apresentados na Figura 42.99
- Figura 44 - Voltamograma de varredura linear registrado na amostra comercial de álcool combustível (amostra 2), $v = 150 \text{ mV s}^{-1}$. Eletrodo de trabalho: microeletrodo de Au com $\phi = 25 \mu\text{m}$; $E_{\text{dep}} = -0,8 \text{ V vs. Pt}$, $t_{\text{dep}} = 300 \text{ s}$100

- Figura 45 - Voltamogramas de varredura linear registrados na amostra comercial 2 contendo (—) 0,0; (---) $1,0 \times 10^{-4}$; ($\cdot \cdot$) $5,0 \times 10^{-4}$; (----) 1×10^{-3} ; (\cdots) 1×10^{-2} mol L⁻¹ de H₂SO₄, $v = 150$ mV s⁻¹. Eletrodo de trabalho: microeletrodo de Au com $\phi = 25$ μ m. $E_{\text{dep}} = -0,8$ V vs. Pt, $t_{\text{dep}} = 300$ s.101
- Figura 46 - Voltamogramas de varredura linear registrados na amostra 2 contendo 1,0 mmol L⁻¹ de H₂SO₄, $v = 150$ mV s⁻¹. Eletrodo de trabalho: microeletrodo de Au com $\phi = 25$ μ m. $E_{\text{dep}} = -0,8$ V vs. Pt, $t_{\text{dep}} = 300$ s. (----) Amostra sem adição de padrão. (—) Sucessivas adiçoes de 10 μ L de uma solução $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de Cu²⁺ em etanol PA a 5 mL da amostra.....102
- Figura 47 - Curva de adição de padrão obtida para a determinação de Cu²⁺ em uma amostra comercial de álcool combustível (amostra 2) contendo 1,0 mmol L⁻¹ de H₂SO₄. Valores de i_p obtidos a partir dos voltamogramas apresentados na Figura 46.102
- Figura 48 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em NH₄Cl 0,1 mol L⁻¹ após imersão do CPE-SiAt(20 %) por 5 min em etanol PA (---); em ES + DMG 2,5 mmol L⁻¹ após imersão do CPE-SiAt(20 %) por 5 min em etanol PA (\cdots) e após imersão em etanol PA contendo 25 μ mol L⁻¹ de Ni²⁺ (—). Parâmetros voltamétricos: $\Delta E = 50$ mV, $t_p = 5,0$ ms e $v = 20$ mV s⁻¹.107
- Figura 49 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados em NH₄Cl 0,1 mol L⁻¹ + DMG 2,5 mmol L⁻¹ após imersão do eletrodo por 5 min em etanol PA contendo 25 μ mol L⁻¹ de Ni²⁺. (\cdots) CPE. (---) CPE-Si(20 %). (—) CPE-SiAt(20 %). Parâmetros voltamétricos: $\Delta E = 50$ mV, $t_p = 5,0$ ms e $v = 20$ mV s⁻¹.108
- Figura 50 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados em NH₄Cl 0,1 mol L⁻¹ + DMG 2,5 mmol L⁻¹ após imersão do CPE-SiAt(20 %) por 5 min em etanol PA contendo 25 μ mol L⁻¹ de Ni²⁺. (—) 1o ciclo. (---) 2o ciclo. (\cdots) 3o ciclo. (---) Após etapa de redução eletroquímica a -0,95 V vs. Ag/AgCl_{sat} por 60 s. Parâmetros voltamétricos: $\Delta E = 50$ mV, $t_p = 5,0$ ms e $v = 20$ mV s⁻¹.109
- Figura 51 - Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para os CPE-SiAt contendo diferentes proporçoes de modificador, registrados em NH₄Cl 0,1 mol L⁻¹ + DMG 2,5 mmol L⁻¹ após imersão do eletrodo por 5 min em etanol PA contendo 25 μ mol L⁻¹ de Ni²⁺. Parâmetros voltamétricos: $\Delta E = 50$ mV, $t_p = 5,0$ ms e $v = 20$ mV s⁻¹.111
- Figura 52 - Variação de i_p em função da composição da pasta de carbono. Valores de i_p obtidos a partir dos voltamogramas apresentados na Figura 51.111
- Figura 53 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em NH₄Cl 0,1 mol L⁻¹ contendo diferentes concentraçoes de DMG. Pr-concentração realizada em uma solução de Ni²⁺ 25 μ mol L⁻¹ em etanol PA. Parâmetros voltamétricos: $\Delta E = 50$ mV, $t_p = 5,0$ ms e $v = 20$ mV s⁻¹.112
- Figura 54 - Variação de i_p em função da concentração de DMG, valores de i_p obtidos a partir dos voltamogramas apresentados na Figura 53.113
- Figura 55 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em NH₄Cl 0,1 mol L⁻¹ + DMG 2,5 mmol L⁻¹ após diferentes tempos de equilíbrio. Pr-concentração realizada em uma solução de Ni²⁺ 25 μ mol L⁻¹ em etanol PA por 5 min. Parâmetros voltamétricos: $\Delta E = 50$ mV, $t_p = 5,0$ ms e $v = 20$ mV s⁻¹.114

- Figura 56 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em NH_4Cl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + DMG $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ após a aplicação de diferentes valores de potencial de acúmulo por 60 s. Pré-concentração realizada em uma solução de Ni^{2+} $25 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ em etanol PA por 5 min. Parâmetros voltamétricos: $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $t_p = 5,0 \text{ ms}$ e $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$115
- Figura 57 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em NH_4Cl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + DMG $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ com diferentes tempos de pré-concentração. Pré-concentração realizada em uma solução de Ni^{2+} $1,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ em etanol PA. Parâmetros voltamétricos: $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $t_p = 5,0 \text{ ms}$ e $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$116
- Figura 58 - Variação de i_p em função do t_{pc} , valores de i_p obtidos a partir dos voltamogramas apresentados na Figura 57.116
- Figura 59 - Variação de i_p e $W_{1/2}$ em função de ΔE , com $t_p = 5,0 \text{ ms}$ e $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. Valores de i_p obtidos a partir de voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em NH_4Cl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + DMG $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ após 5 min de pré-concentração em uma solução de Ni^{2+} $1,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ em etanol PA.117
- Figura 60 - Variação de i_p e $W_{1/2}$ em função de t_p , com $\Delta E = 75 \text{ mV}$ e $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. Valores de i_p obtidos a partir de voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em NH_4Cl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + DMG $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ após 5 min de pré-concentração em uma solução de Ni^{2+} $1,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ em etanol PA.118
- Figura 61 - Variação de i_p e $W_{1/2}$ em função de v , com $\Delta E = 75 \text{ mV}$ e $t_p = 5,0 \text{ ms}$. Valores de i_p obtidos a partir de voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em NH_4Cl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + DMG $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ após 5 min de pré-concentração em uma solução de Ni^{2+} $1,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ em etanol PA.119
- Figura 62 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em NH_4Cl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + DMG $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ ajustado em diferentes valores de pH. Pré-concentração realizada em uma solução de Ni^{2+} $1,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ em etanol PA com $t_{pc} = 5 \text{ min}$. Parâmetros voltamétricos: $\Delta E = 75 \text{ mV}$, $t_p = 5,0 \text{ ms}$ e $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$120
- Figura 63 - Variação de i_p e E_p em função do pH. Valores de i_p e E_p obtidos a partir dos voltamogramas apresentados na Figura 62.120
- Figura 64 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em NH_4Cl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 9,0 + DMG $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ após 5 min de pré-concentração em diferentes concentrações de Ni^{2+} em etanol PA. Parâmetros voltamétricos: $\Delta E = 75 \text{ mV}$, $t_p = 5,0 \text{ ms}$ e $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$121
- Figura 65 - Curva analítica obtida para Ni^{2+} em etanol PA. Valores de i_p obtidos a partir dos voltamogramas apresentados na Figura 64.122
- Figura 66 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em NH_4Cl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 9,0 + DMG $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ após 5 min de pré-concentração em amostra comercial de álcool combustível. (····) Amostra comercial de álcool combustível enriquecida com $1,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de Ni^{2+} . (—) Sucessivas adições de $0,5 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de Ni^{2+} . $\Delta E = 75 \text{ mV}$, $t_p = 5,0 \text{ ms}$ e $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$123
- Figura 67 - Curva de recuperação de níquel em uma amostra comercial de álcool combustível enriquecida com $1,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de níquel.124

- Figura 68 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em NH_4Cl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 9,0 + DMG $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ com diferentes tempos de pré-concentração. Pré-concentração realizada em uma solução de Ni^{2+} $5,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ em etanol PA. Parâmetros voltamétricos: $\Delta E = 75 \text{ mV}$, $t_p = 5,0 \text{ ms}$ e $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$125
- Figura 69 - Variação de i_p em função do t_{pc} , valores de i_p obtidos a partir dos voltamogramas apresentados na Figura 68.125
- Figura 70 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em NH_4Cl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 9,0 + DMG $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ após 20 min de pré-concentração em diferentes concentrações de Ni^{2+} em etanol PA. Concentração de Ni^{2+} entre $0,1$ e $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ em (A) e entre $0,1$ e $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em (B). Parâmetros voltamétricos: $\Delta E = 75 \text{ mV}$, $t_p = 5,0 \text{ ms}$ e $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$126
- Figura 71 - Curva analítica obtida para Ni^{2+} em etanol PA utilizando 20 min de t_{pc} . Valores de i_p obtidos a partir dos voltamogramas apresentados na Figura 70.127
- Figura 72 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados com CPE-SiAt(20 %) em NH_4Cl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 9,0 + DMG $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ após exposição do eletrodo a uma amostra comercial de álcool combustível (····) e sucessivas adições de padrão (—). Adições de $25 \mu\text{L}$ de uma solução $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Ni^{2+} a 10 mL da amostra. $\Delta E = 75 \text{ mV}$, $t_p = 5,0 \text{ ms}$ e $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. $t_{pc} = 20 \text{ min}$128
- Figura 73 - Curva de adição de padrão obtida para a determinação de Ni^{2+} em uma amostra comercial de álcool combustível. Valores de i_p obtidos a partir dos voltamogramas apresentados na Figura 72.129
- Figura 74 - Voltamogramas cíclicos registrados em etanol/ LiClO_4 $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ utilizando como eletrodo de trabalho um microeletrodo de Au com $\phi = 25 \mu\text{m}$; $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. (—) Ausência de Ni^{2+} . (----) Presença de $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de Ni^{2+}131
- Figura 75 - Voltamograma de varredura linear registrado em etanol/ LiClO_4 $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ contendo $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ de Ni^{2+} , utilizando como eletrodo de trabalho um microeletrodo de Au com $\phi = 25 \mu\text{m}$; $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. $E_{\text{dep}} = -1,6 \text{ V vs. Pt}$, $t_{\text{dep}} = 600 \text{ s}$132
- Figura 76 - Voltamogramas cíclicos registrados com o CPE-SiAt(20 %) em NaNO_3 $0,07 \text{ mol L}^{-1}$ + HNO_3 $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ em (—) ausência e (----) presença de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{3+} . $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$134
- Figura 77 - Variação do sinal relativo obtido após pré-concentração em uma solução $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} em etanol PA em função da concentração de Fe^{3+} . Sinais relativos obtidos a partir de voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em HNO_3 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. Condições experimentais: $t_{pc} = 20 \text{ min}$, $E_{\text{red}} = -0,3 \text{ V}$ e $t_{\text{red}} = 120 \text{ s}$. Condições voltamétricas: $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $t_p = 5,0 \text{ ms}$ e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$135
- Figura 78 - Voltamogramas cíclicos registrados com o CPE-SiAt(20 %) em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 50 mV s^{-1} . (—) Ausência de oxalato e Fe^{3+} . (---) Presença de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de ácido oxálico. (····) Presença de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de ácido oxálico + $0,25 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{3+} . Inserido: ampliação da região entre $-1,1$ e $0,3 \text{ V}$137
- Figura 79 - Voltamogramas cíclicos registrados com o CPE-SiAt(20 %) em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de ácido oxálico, contendo diferentes concentrações de Fe^{3+} . $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. (—) $0,0$; (---) $0,25$; (····) $0,50$; (— —) $0,75$; (· · ·) $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{3+} . Inserido: ampliação da região entre -1 e $0,7 \text{ V}$138

- Figura 80 - Curva analítica para o ferro construída a partir dos voltamogramas cíclicos apresentados na Figura 79.....138
- Figura 81 - Voltamogramas de varredura linear registrados com o CPE-SiAt(20 %) em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1} + 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de ácido oxálico, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. (—) Ausência de Fe^{3+} após 30 s em +0,3 V; (----) Presença de $0,25 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{3+} após 30 s em +0,3 V.....140
- Figura 82 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1} + 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de ácido oxálico pH = 4,5 (ajustado com HCl $2,0 \text{ mol L}^{-1}$). (—) Ausência de Fe^{3+} após 120 s em +0,3 V; (----) Presença de $0,25 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{3+} após 120 s em +0,3 V. Condições voltamétricas: $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $t_p = 10 \text{ ms}$ e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$141
- Figura 83 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1} + 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de ácido oxálico pH = 4,5 (ajustado com HCl $2,0 \text{ mol L}^{-1}$) após 10 min de pré-concentração em etanol PA contendo diferentes concentrações de Fe^{3+} . (—) $0,1$; (····) $1,0$; (----) $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Fe^{3+} . Etapa de oxidação eletroquímica realizada em +0,3 V por 120 s. Condições voltamétricas: $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $t_p = 10 \text{ ms}$ e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$142
- Figura 84 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em tampão acetato pH = 4,5 contendo $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fen após etapa de redução em 0,0 V durante 30 s. (—) Após 10 min de imersão em etanol PA. (---) Após 10 min de imersão em etanol PA contendo $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Fe^{3+} . Condições voltamétricas: $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $t_p = 5 \text{ ms}$ e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$143
- Figura 85 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em tampão acetato pH = 4,5 contendo $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fen após etapa de redução em 0,0 V durante 30 s. Voltamogramas registrados após 10 min de pré-concentração em etanol PA contendo diferentes concentrações de Fe^{3+} . (—) $1,0$; (---) 10 e (····) $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Fe^{3+} . Condições voltamétricas: $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $t_p = 5 \text{ ms}$ e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$144
- Figura 86 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em tampão acetato pH = 4,5 contendo $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fen e $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Etapa de pré-concentração realizada por 5 min em etanol PA contendo diferentes concentrações de Fe^{3+} . Etapa de redução eletroquímica realizada em -0,5 V durante 60 s. (—) $0,0$; (---) $3,0$; (· · ·) $10,0$; (----) 100 ; (····) $500 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Fe^{3+} . Condições voltamétricas: $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $t_p = 5 \text{ ms}$ e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. Inserido: ampliação da região entre +0,6 e +1,4 V.145
- Figura 87 - Voltamogramas cíclicos registrados em etanol/ LiClO_4 $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ utilizando como eletrodo de trabalho um microeletrodo de Au com $\phi = 25 \mu\text{m}$; $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. (—) Ausência de Fe^{3+} . (----) Presença de $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{3+}146
- Figura 88 - Voltamograma de varredura linear registrado em etanol/ LiClO_4 $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ contendo $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{3+} , utilizando como eletrodo de trabalho um microeletrodo de Au com $\phi = 25 \mu\text{m}$; $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. $E_{\text{dep}} = -1,7 \text{ V vs. Pt}$, $t_{\text{dep}} = 600 \text{ s}$147

Lista de tabelas

Tabela 1 - Parâmetros que influenciam na determinação de cobre em soluções aquosas.....	59
Tabela 2 - Resumo das etapas envolvidas no procedimento analítico proposto.	72
Tabela 3 - Determinação de cobre em amostras de álcool combustível pelo método proposto e por FAAS.	90
Tabela 4 - Determinação de cobre em amostras comerciais de álcool combustível pelo método proposto e por FAAS.	99
Tabela 5 - Determinação de cobre em amostras comerciais de etanol combustível pelo método proposto e por FAAS.	104
Tabela 6 - Determinação de níquel em amostras comerciais de álcool combustível pelo método proposto e por GFAAS.	129

Lista de abreviaturas e siglas

AAS	Espectrofotometria de Absorção Atômica
ANP	Agência Nacional do Petróleo
GC	Cromatografia Gasosa
GC-MS	Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas
DMG	Dimetilglioxima
ECD	Módulo Amplificador de Baixa Corrente
SCE	Eletrodo de Calomelano Saturado
EDTA	Ácido Etilenodiaminotetraacético
CPE	Eletrodo de Pasta de Carbono
CPE-Si	Eletrodo de Pasta de Carbono Modificada com Sílica
CPE-SiAt	Eletrodo de Pasta de Carbono Modificada com 2-Aminotiazol Sílica Gel
CMEs	Eletrodos Quimicamente Modificados
ES	Eletrólito de Suporte
FAAS	Espectrofotometria de Absorção Atômica com Atomização por Chama
Fen	1,10-Fenantrolina
GFAAS	Espectrofotometria de Absorção Atômica com Atomização por Forno de Grafite
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
LD	Limite de Detecção
MBTH	3-Metil-2-benzotiazolona Hidrazona
PA	Pureza Analítica
PVBA	Poli(p-vinilbenzoilacetona)
PVC	Poli(cloreto de Vinila)
SA	Sensibilidade Amperométrica
SiAt	2-Aminotiazol Sílica Gel
UV	Ultravioleta
UV-vis	Ultravioleta Visível

Lista de símbolos

C_i	Concentração da espécie i
ΔE	Amplitude de Pulso
E_{ap}	Potencial Aplicado
E_{ca}	Potencial de Circuito Aberto
E_{dep}	Potencial de Deposição
E_p	Potencial de Pico
E_{red}	Potencial de Redução
$F_{x/y}$	Fator Estatístico relacionado à precisão, com x graus de liberdade no numerador e y no denominador (Valor Calculado)
$F_{x/y \text{ crítico}}$	Fator Estatístico relacionado à precisão (Valor de F-crítico Tabelado)
ϕ	Diâmetro
i_p	Corrente de Pico
n	Número de Repetições
v	Velocidade de Varredura
P	Nível de Significância ou Probabilidade
sd	Desvio Padrão da Média
t	Fator estatístico relacionado à exatidão (Valor Calculado)
$t_{crítico}$	Fator estatístico relacionado à exatidão (Valor de t-crítico Tabelado)
t_{dep}	Tempo de Deposição
t_p	Tempo de Pulso
t_{pc}	Tempo de Pré-concentração
t_{red}	Tempo de Redução
$W_{1/2}$	Largura do Pico a Meia Altura

Sumário

Resumo	vi
Abstract	vii
Lista de esquemas	viii
Lista de figuras	ix
Lista de tabelas	xbii
Lista de abreviaturas e siglas	xbiii
Lista de símbolos	xix
Sumário	xx
1 - Introdução	22
1.1 - Programa Nacional do Álcool - ProÁlcool	23
1.2 - O etanol como combustível	24
1.3 - Contaminantes do etanol combustível	25
1.4 - Métodos analíticos para a determinação de metais pesados em álcool combustível	28
1.5 - Determinação eletroanalítica de metais em matrizes alcoólicas	33
1.6 - Utilização de eletrodos quimicamente modificados para a determinação de metais	38
1.7 - CMEs baseados em sílicas para a determinação de metais	40
2 - Objetivos	44
3 - Procedimento Experimental	46
3.1 - Eletrodos de pasta de carbono modificada com 2-aminotiazol sílica gel (CPE-SiAt)	47
3.1.a - Reagentes	47
3.1.b - Preparo dos CPE-SiAt	47
3.1.c - Experimentos Eletroquímicos	49
3.1.d - Determinação de cobre	49
3.1.e - Determinação de níquel	50
3.1.f - Experimentos Eletroquímicos realizados com ferro	51
3.2 - Microeletrodo de ouro	52
3.2.a - Determinação de cobre com um microeletrodo de ouro	52
3.3 - Análises empregando a técnica de FAAS	53
3.4 - Amostras de etanol combustível	53
4 - Resultados e Discussão	54
4.1 - Eletrodos de pasta de carbono preparados com Nujol [®]	55
4.1.a - Caracterização Eletroquímica dos Eletrodos	55

4.2 - Eletrodos de pasta de carbono preparados com parafina	60
4.2.a - Caracterização Eletroquímica dos Eletrodos.....	60
4.3 - Determinação de cobre em etanol combustível utilizando o CPE-SiAt(20 %).....	63
4.3.a - Voltametria de varredura linear.....	63
4.3.a.1- Otimização das condições experimentais de análise	63
4.3.a.2 - Estudo da velocidade de varredura	66
4.3.a.3 - Curva analítica em etanol.....	68
4.3.b - Voltametria de pulso diferencial	69
4.3.b.1 - Otimização das condições experimentais de análise	73
4.3.b.2 - Otimização dos parâmetros operacionais da técnica de voltametria de pulso diferencial.....	76
4.3.b.3 - Curva analítica.....	79
4.3.b.4 - Estudo de interferentes.....	81
4.3.b.5 - Aplicação do método em amostras reais	87
4.4 - Determinação de cobre em etanol combustível utilizando microeletrodo de ouro	90
4.5 - Determinação de níquel em etanol combustível utilizando CPE-SiAt	105
4.5.a - Otimização das condições experimentais de análise.....	110
4.5.b - Avaliação do desempenho analítico do método proposto.....	121
4.5.c - Aplicação do método a amostras reais	127
4.6 - Determinação de níquel em etanol combustível utilizando microeletrodo de ouro.....	130
4.7 - Determinação de ferro em etanol utilizando CPE-SiAt	133
4.7.a - Estudos utilizando oxalato como agente complexante.....	136
4.7.b - Estudos utilizando Fen como agente complexante	142
4.8 - Determinação de ferro em etanol utilizando microeletrodo de ouro.....	146
5 - Conclusões.....	149
8 - Referências	153

1 - Introdução

1.1 - Programa Nacional do Álcool - ProÁlcool

A produção de etanol e sua utilização como combustível tem proporcionado grandes benefícios à sociedade brasileira, principalmente sob os aspectos tecnológico, social e ambiental. Tais benefícios foram adquiridos, inicialmente, devido à implantação do Programa Nacional do Álcool (ProÁlcool) em novembro de 1975. O ProÁlcool foi proposto como uma solução original brasileira para enfrentar a primeira grande crise do petróleo, ocorrida em 1973. As conseqüências desta crise foram bastante sérias para o Brasil, que naquela época importava praticamente 80 % do petróleo consumido. Em um único ano, de 1973 a 74, as despesas com a importação de combustível saltaram de US\$ 600 milhões para mais de US\$ 2 bilhões [1].

O objetivo do ProÁlcool era substituir o petróleo importado por fontes energéticas nacionais o mais rapidamente possível. O álcool combustível obtido da cana-de-açúcar era a alternativa mais viável. Para aumentar a produção de álcool, o governo brasileiro iniciou uma gigantesca operação de financiamento, utilizando a estrutura já existente para a produção de açúcar e anexando destilarias para a produção de etanol [2]. Uma vez disponível, a primeira utilização do álcool foi como aditivo da gasolina na forma de álcool anidro. Até que no início da década de 80 surgiram os primeiros motores que utilizavam unicamente o álcool hidratado como combustível [1]. O elevado preço dos derivados de petróleo foi o grande estímulo para o crescimento acentuado da produção de álcool e veículos movidos a álcool, de modo que, em 1984, 94,4 % dos veículos de passeio produzidos no Brasil eram movidos a álcool combustível hidratado.

Devido à necessidade da produção de etanol em grande escala, para suprir a crescente demanda durante a década de 80, o Brasil conquistou uma tecnologia única no mundo para a produção de etanol [3]. A área de cultivo de cana-de-açúcar aumentou de maneira vertiginosa, proporcionando inúmeras oportunidades de emprego, o que afetou de maneira positiva a economia nacional.

O cenário positivo em relação ao álcool começou a mudar no final da década de 80 devido a uma combinação de inúmeros fatores, tais como: rápido aumento da frota movida a álcool e estagnação da produção de álcool, baixo preço do álcool para os produtores e alto preço do açúcar, baixo preço do etanol importado, aumento da produção nacional de petróleo e incertezas políticas quanto ao ProÁlcool [2]. Assim, este conjunto de fatores negativos ao etanol combustível culminou no encerramento do ProÁlcool em 1991 [2].

A partir de 1995, o governo brasileiro considera a retomada do ProÁlcool, entretanto, poucas medidas concretas foram tomadas, sendo que em 1996 apenas 0,8 % dos veículos de passeio produzidos no Brasil eram movidos a álcool.

Nos últimos anos, tem sido observado, novamente, um crescente interesse pelo etanol combustível, principalmente, devido às questões ambientais. O menor impacto ambiental quando comparado à utilização de combustíveis fósseis [4], o surgimento de automóveis bicomcombustível, e o interesse internacional por novas fontes energéticas menos poluentes têm trazido um novo impulso à produção do etanol combustível brasileiro.

1.2 - O etanol como combustível

O etanol combustível brasileiro é produzido a partir da fermentação da cana-de-açúcar, sendo produzidos dois tipos deste combustível: o álcool anidro e o hidratado. O primeiro é utilizado como um aditivo da gasolina com o objetivo de aumentar sua octanagem, sendo adicionado, no máximo, 25 % (v/v) de álcool anidro à gasolina. Esta medida promoveu a completa substituição do tetraetila de chumbo [1], o qual era misturado à gasolina com o objetivo de aumentar sua octanagem. Desta maneira, a emissão de compostos de chumbo pelos veículos brasileiros movidos à gasolina tornou-se próxima a zero, uma vez que o etanol pode conter traços de chumbo. O álcool hidratado é utilizado diretamente como combustível em motores movidos a álcool ou misturado à gasolina, em diferentes proporções, em automóveis bicomcombustível. Os níveis de emissão de CO e hidrocarbonetos dos motores que utilizam o álcool como combustível são significativamente inferiores aos níveis apresentados pelos motores movidos exclusivamente à gasolina [2]. Recentemente, a mistura etanol-diesel tem sido reavaliada para a utilização em motores movidos a diesel [5]. A introdução do etanol ao diesel teria um impacto significativo na redução de emissão de poluentes, contribuindo, assim, para o chamado desenvolvimento sustentável, principalmente em países em desenvolvimento onde as vias rodoviárias são a principal forma de transporte de produtos.

Além das vantagens em termos ambientais, a produção do etanol combustível teve um forte impacto social no Brasil, sendo que na safra 96/97 a indústria sucroalcooleira empregava diretamente cerca de 1 milhão de pessoas, das quais 400 mil somente em São Paulo [1], estado responsável por 65 % da produção nacional de álcool. Economicamente, a atividade canavieira também desempenha um papel crucial, sendo o faturamento da safra 96/97 da indústria sucroalcooleira paulista estimado em 5 bilhões de dólares [1]. Apesar da desaceleração, com o fim do ProÁlcool, a produção de álcool continuou a crescer nas últimas

décadas, sendo que, em 2005, a produção total de etanol (anidro + hidratado) foi de aproximadamente 16 bilhões de litros.

Além de reduzir os níveis de emissão de poluentes, a produção do etanol combustível é um processo que absorve grandes quantidades de CO₂. Estima-se que as grandes áreas de cultivo de cana-de-açúcar absorvem o equivalente a um quinto da emissão total de carbono resultante da queima de combustíveis fósseis no Brasil, ou seja, uma redução de 39 milhões de toneladas de CO₂ por ano [1]. Atualmente, a queima do bagaço de cana para co-geração de calor e eletricidade é uma prática promissora [4] e que tornou 95 % das usinas paulistas auto-suficientes em eletricidade [1].

Neste contexto, o etanol apresenta-se como um combustível limpo, renovável, estritamente nacional e que pode contribuir de maneira significativa para a autonomia energética do Brasil. Além disso, nos últimos anos, as características atrativas do etanol combustível produzido no Brasil têm despertado o interesse de diversos países, como Alemanha, Estados Unidos da América e Japão. Desta forma o etanol combustível brasileiro poderá, em um futuro próximo, desempenhar um importante papel dentro da política energética mundial.

No entanto, para que o etanol combustível brasileiro seja introduzido com êxito no mercado internacional, é de extrema importância um maior rigor na regulamentação quanto aos constituintes e possíveis impurezas, orgânicas ou inorgânicas, presentes neste combustível. Além disso, tais impurezas, mesmo em baixas concentrações, podem influenciar negativamente o desempenho do motor [6,7], intensificar as propriedades corrosivas do etanol [8] ou aumentar os níveis de emissão de poluentes. Assim, é de extrema importância a identificação e quantificação destas impurezas, as quais podem ser incorporadas ao etanol durante as etapas de produção e/ou armazenamento do mesmo.

1.3 - Contaminantes do etanol combustível

Dentre as impurezas orgânicas encontradas no etanol combustível, os compostos mais voláteis que o etanol são as impurezas quantitativamente mais significativas, uma vez que o etanol é obtido por destilação [9,10]. Assim, os principais contaminantes orgânicos do etanol são: metanol, acetaldeído, acetato de etila, cetonas e aldeídos superiores.

Bruning e Malm [9] identificaram e quantificaram os principais contaminantes orgânicos do etanol anidro e hidratado por meio da técnica de Cromatografia Gasosa (GC). Foram analisadas amostras de álcool obtidas de diferentes destilarias, e verificou-se que,

independentemente da origem do álcool, seus principais contaminantes foram sempre o propionato de etila e o acetal. Neste trabalho, foi detectada apenas uma pequena quantidade de acetaldeído, reconhecidamente um dos principais contaminantes do etanol, e grande quantidade de acetal. Segundo os autores, a produção do acetal por meio da reação entre o etanol e o acetaldeído ocorre durante o armazenamento deste combustível, sendo esta reação responsável pela baixa concentração de acetaldeído encontrada. Assim, este trabalho demonstrou que o etanol e seus contaminantes constituem uma mistura de componentes químicos muito reativos entre si e, portanto, suas proporções tendem a sofrer alterações no decorrer da estocagem.

Uma alta concentração de acetaldeído em etanol combustível hidratado também foi relatada por Saczk *et al.* [11,12]. Os autores propuseram a determinação de acetaldeído utilizando a técnica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC), com detector Ultravioleta Visível (UV-vis) [11] e com detector eletroquímico [12]. Ambos os métodos são baseados na derivatização do acetaldeído por meio de sua reação com 2,4-dinitrofenilhidrazina, cujo produto pode ser detectado tanto espectrofotometricamente quanto eletroquimicamente. Os métodos propostos pelos autores [11,12] foram aplicados para a quantificação de acetaldeído em amostras comerciais de álcool combustível. Os teores de acetaldeído encontrados nestas amostras variaram entre 61,5 e 195 mg L⁻¹.

Vilar *et al.* [10] utilizaram a técnica de GC acoplada à Espectrometria de Massas (GC-MS) para a caracterização dos constituintes orgânicos do etanol combustível anidro. As amostras foram percoladas por uma coluna preparativa contendo sílica gel ativada e, posteriormente, as frações foram analisadas por GC-MS, sendo detectados como maiores contaminantes oxigenados dessa matriz os aldeídos, cetonas e álcoois.

Métodos analíticos alternativos, apresentando maior simplicidade operacional e menor custo instrumental em relação à técnica de HPLC, têm sido também relatados na literatura. Estes métodos empregam o mesmo princípio da derivatização de aldeídos alifáticos por meio da reação química com 2,4-dinitrofenilhidrazina, utilizando a detecção eletroquímica [13,14] ou espectrofotométrica [15] do produto de derivatização.

Rodgher *et al.* [14] utilizaram um eletrodo de gota pendente de mercúrio, para a determinação de aldeídos totais em amostras de álcool hidratado, empregando a técnica de voltametria de onda quadrada. A detecção foi realizada por meio do monitoramento do pico voltamétrico relativo à redução das correspondentes hidrazonas formadas após a reação dos aldeídos analisados com hidrazina. Os experimentos voltamétricos foram conduzidos em meio de tampão acetato pH = 5,0 contendo hidrazina. O tempo de reação entre os aldeídos e a

hidrazina foi submetido a estudos de otimização, sendo encontrado que o tempo de 8 min foi o mais apropriado para o desenvolvimento do método analítico. O método foi empregado para a quantificação de aldeídos totais em cinco amostras comerciais de etanol combustível, sendo o teor de aldeídos expresso como a concentração de acetaldeído. Estudos de adição e recuperação forneceram porcentagens de recuperação entre 95 e 101 %, indicando que o método analítico desenvolvido pode ser empregado com êxito para a determinação de aldeídos em amostras comerciais de etanol combustível. Os teores de aldeídos totais encontrados nas amostras comerciais variaram entre 2 e 8 mmol L⁻¹, indicando que aldeídos são uns dos contaminantes orgânicos majoritários do etanol combustível.

Oliveira *et al.* [15] propuseram um método analítico para a determinação de aldeídos totais em álcool combustível empregando um sistema de análise seqüencial com detecção espectrofotométrica. A detecção foi baseada na formação de um composto azul, produto da reação de aldeídos alifáticos com 3-metil-2-benzotiazolona hidrazona (MBTH) em presença de Fe³⁺. Com o objetivo de maximizar a velocidade da reação entre os aldeídos e o MBTH, a bobina reacional foi inserida em um forno de microondas doméstico. Após a otimização dos parâmetros operacionais envolvidos no método desenvolvido, foi obtido um intervalo linear com a concentração de acetaldeído entre 0,3 e 6 mg L⁻¹, com limite de detecção (LD) igual a 60 µg L⁻¹, sendo obtida uma frequência analítica de 10 determinações por hora. O método analítico desenvolvido foi empregado para a quantificação de aldeídos totais em amostras de etanol combustível, sendo os resultados obtidos comparados aos obtidos com a técnica de HPCL utilizando 2,4-dinitrofenilhidrazina como agente derivatizante. Os autores observaram que ambos os métodos forneceram resultados concordantes entre si, sendo que os teores de aldeídos presentes nas diferentes amostras se encontraram no intervalo entre 90 e 1290 mg L⁻¹.

Como contaminantes inorgânicos do álcool combustível destacam-se ânions, tais como: sulfato e cloreto; e íons metálicos, tais como: potássio, sódio, ferro, níquel e cobre; sendo os 3 últimos, geralmente, provenientes de processos corrosivos sofridos pelas colunas de destilação e reservatórios das destilarias. Dentre os contaminantes inorgânicos presentes no álcool combustível, os íons metálicos merecem atenção particular e representam um grande desafio analítico. A determinação de íons metálicos em etanol combustível é dificultada devido à suas baixas concentrações em amostras comerciais e a falta de amostras certificadas. Entretanto, mesmo em baixas concentrações, os íons metálicos desempenham um importante papel na manutenção dos motores automotivos, pois a presença destes íons pode acelerar a corrosão dos componentes metálicos do motor ou promover a formação de gomas e

sedimentos em motores que utilizam a mistura etanol-gasolina [6], o que diminui consideravelmente seu tempo de vida útil [6,8]. Além disso, os metais pesados podem envenenar catalisadores em processos industriais que utilizam o álcool como matéria prima, como por exemplo, na produção de eteno [9]. Assim, o conhecimento detalhado dos metais pesados presentes no álcool combustível é importante, pois pode fornecer informações sobre os melhores materiais a serem utilizados nos recipientes de armazenamento e transporte do etanol, uma vez que a corrosão do material de tais recipientes constitui a principal forma de contaminação do álcool por metais.

1.4 - Métodos analíticos para a determinação de metais pesados em álcool combustível

Com relação aos possíveis íons metálicos presentes no etanol combustível, a Agência Nacional do Petróleo (ANP) regulamenta apenas as concentrações máximas permitidas de cobre, ferro e sódio [16]. O método analítico preconizado por esta agência para a determinação do teor de cobre e ferro no álcool combustível é baseado na técnica de espectrofotometria de absorção atômica (AAS), enquanto para o sódio, o método analítico regulamentado, baseia-se na técnica de fotometria de chama. Para o álcool hidratado, as concentrações máximas de ferro e sódio permitidas pela ANP são de 5 e 2 mg L⁻¹, respectivamente. No álcool anidro, a concentração de cobre deve ser inferior a 0,07 mg L⁻¹. As normas técnicas adotadas para a quantificação dos metais pesados em etanol combustível envolvem procedimentos que demandam elevado tempo de análise e mão-de-obra especializada. Desta forma, diversos métodos alternativos têm sido propostos na literatura.

Teixeira *et al.* [17] realizaram a determinação espectrofotométrica simultânea de cobre e ferro em álcool combustível utilizando reagentes derivados da ferroína: 1,10-fenantrolina (Fen), 2,4,6-tri(2-piridil)-1,3,5-triazina e 2,2'-bipiridina. Apenas para a 2,4,6-tri(2-piridil)-1,3,5-triazina não foi possível a determinação simultânea dos analitos. Dentre os reagentes estudados, os autores verificaram que a Fen foi o que permitiu a obtenção dos menores valores de LD, os quais foram de 7 e 8 µg L⁻¹ para ferro e cobre, respectivamente. O método desenvolvido utilizando Fen foi empregado para a quantificação de ferro e cobre em amostras comerciais de etanol combustível. Os teores de ferro e cobre encontrados nas amostras comerciais pelo método proposto variaram entre 0,05 e 0,30 mg L⁻¹ e entre 0,05 e 0,20 mg L⁻¹, respectivamente, sendo estes teores concordantes com os obtidos por AAS com atomização por chama (FAAS). Apesar da instrumentação empregada neste método ser extremamente simples e de baixo custo, o método proposto exige um drástico pré-tratamento

da amostra, o qual inclui a evaporação até a secura e dissolução do resíduo com HCl concentrado.

A técnica mais amplamente utilizada para a determinação de metais em álcool combustível é a técnica de AAS, sendo encontrados na literatura trabalhos utilizando diferentes estratégias analíticas para a viabilização de tais determinações [18], dentre as quais pode-se citar: a utilização de forno de grafite com grande variedade de modificadores químicos, a inclusão de etapas de pré-concentração do analito, entre outros.

Na determinação de contaminantes inorgânicos realizada por Bruning e Malm [9] utilizando a técnica de AAS, foi constatado que os principais metais pesados presentes no etanol combustível são: cobre, ferro e níquel. Neste trabalho, as amostras foram levadas à secura e posteriormente ressuspensas com uma solução diluída de HNO₃, sendo as amostras originais concentradas em 10 vezes. De maneira geral, verificou-se um maior teor de cobre nas amostras provenientes de destilarias que empregam reservatórios e colunas de destilação feitas deste metal. Entretanto, verificou-se também a presença de cobre em amostras oriundas de destilarias com instalações em aço inoxidável. Tal resultado indica que, provavelmente, a contaminação do álcool pelo cobre não ocorra exclusivamente em virtude do processo de corrosão das partes metálicas da destilaria. Segundo os autores, é possível que o cobre seja introduzido como microcomponente da biomassa ou mesmo por meio da utilização de defensivos agrícolas que contenham este metal.

Oliveira *et al.* [19] utilizaram a técnica de AAS com atomização por forno de grafite (GFAAS), empregando como modificadores Pd e Mg, para a determinação simultânea de Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em álcool combustível hidratado. Para a determinação destes metais, foi realizada a diluição de 10 µL da amostra com 10 µL de HNO₃ 0,14 mol L⁻¹. O método proposto mostrou-se adequado, sendo mais sensível para o cobre, cujo LD obtido foi de 0,22 µg L⁻¹ e menos sensível para o arsênio, com LD de 2,5 µg L⁻¹; para ferro e níquel, os limites foram de 1,6 e 1,1 µg L⁻¹, respectivamente. A determinação destes metais em amostras comerciais foi realizada pelo método proposto e por GFAAS com a determinação individual de cada metal, sendo verificada grande concordância entre os resultados obtidos pelos dois métodos.

A técnica de GFAAS foi utilizada por Saint’Pierre *et al.* [20] para a determinação direta de arsênio, cobre, ferro, chumbo, antimônio e estanho em álcool combustível. Foram estudados diferentes modificadores químicos e permanentes, sendo verificada a existência de um modificador mais adequado para cada analito: para As, Sb e Sn foi utilizado Ru; para Pb,

fosfato e para Cu e Fe não foi necessária a utilização de modificador. Foram realizadas análises em amostras comerciais de álcool combustível enriquecidas com os metais estudados, sendo determinados apenas Cu e Fe e verificado que os demais metais não estavam presentes em concentrações detectáveis pelo método proposto.

Em outros trabalhos, Saint’Pierre *et al.* [21,22] utilizaram a técnica de espectrometria de massas, com plasma indutivamente acoplado, para determinação de metais em álcool. Os métodos propostos empregaram o forno de grafite para a vaporização da amostra, a qual foi introduzida no plasma por arraste com argônio. Segundo os autores, o forno de grafite é utilizado para separar o analito da matriz antes da determinação, o que minimiza qualquer efeito de matriz e dispensa etapas de diluição da amostra. A determinação de Ag, As, Cd, Cu, Co, Fe, Mn, Ni, Pb, Sn e Tl [22] foi realizada em amostras enriquecidas de três tipos de álcool combustível: comum, aditivado e anidro. Os analitos foram divididos em dois grupos: menos voláteis, que corresponde ao Co, Cu, Fe, Ni e Mn, e mais voláteis, onde estão contidos a Ag, As, Cd, Sn e Tl. Para a determinação dos metais menos voláteis não foi utilizado qualquer modificador químico e os valores obtidos pelo método proposto, para Fe e Cu, mostraram-se concordantes aos obtidos por GFAAS. A determinação dos metais mais voláteis foi realizada na ausência e presença de Pd como modificador, sendo imprescindível a presença de modificador para a determinação de As, Cd, Pb e Tl.

Silva *et al.* [23] propuseram um método analítico para a determinação de ferro em álcool combustível hidratado utilizando o método de padrão interno, sendo empregado níquel como padrão interno. Um sistema automatizado foi utilizado para preparar as soluções contendo a amostra e o padrão interno e para conduzir estas soluções até o espectrofotômetro de absorção atômica com atomização por chama. Os teores de ferro determinados pelo método proposto se encontraram no intervalo entre 0,10 e 0,65 mg L⁻¹, os quais foram concordantes com os obtidos pelo método oficial.

Durante as décadas de 80 e 90, foram desenvolvidas diversas propostas envolvendo etapas de pré-concentração de íons metálicos para sua posterior quantificação por AAS [24 - 30]. Padilha *et al.* [24] determinaram Cu, Fe, Ni e Zn em álcool combustível empregando a técnica de FAAS, após pré-concentração destes íons metálicos em carboximetilcelulose. Segundo os autores, o método proposto também pode ser aplicado na determinação de cádmio, cobalto e chumbo nesta matriz. Os autores verificaram que a carboximetilcelulose apresenta elevada resistência mecânica, sendo eficiente para a pré-concentração de íons metálicos mesmo após dois meses de uso. Neste trabalho, verificou-se que as demais impurezas presentes no álcool não interferiram no processo de pré-

concentração. Os resultados obtidos neste trabalho mostraram uma recuperação acima de 98 % para todos os íons metálicos analisados. O método proposto foi aplicado em amostras de álcool combustível de diferentes usinas, sendo obtidos teores de Cu(II), Fe(II), Ni(II) e Zn(II) próximos aos relatados na literatura [19,20,24].

Dentre os materiais empregados para pré-concentração de íons metálicos, destacam-se aqueles baseados em sílicas organofuncionalizadas com grupos contendo átomos de S, N ou O, os quais são capazes de pré-concentrar eficientemente íons metálicos por complexação [31]. As sílicas organofuncionalizadas têm sido amplamente utilizadas para a pré-concentração de íons metálicos em etanol [25 - 30,32], isto porque a sílica reúne algumas propriedades que a torna bastante atrativa, tais como: elevada resistência mecânica, baixa solubilidade em meio aquoso e alcoólico, elevada área superficial. Além disso, a superfície da sílica pode ser facilmente modificada com uma infinidade de compostos químicos, o que a torna um material bastante versátil e permite o desenvolvimento de sistemas para a pré-concentração e posterior quantificação de inúmeras espécies químicas. A modificação da superfície da sílica ocorre por meio da formação de uma ligação química entre o modificador e a sílica, portanto, elevada estabilidade química e mecânica são características inerentes aos sistemas constituídos por sílicas modificadas.

Gomes *et al.* [25] descreveram a utilização de sílica gel modificada com 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol para a pré-concentração de Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(III), Ni(II), Pb(II) e Zn(II) em meio alcoólico e posterior quantificação por FAAS. A capacidade de adsorção da sílica modificada para os cátions estudados foi: Cd = 0,11, Co = 0,10, Cu e Fe = 0,20, Ni = 0,16, Pb = 0,08 e Zn = 0,12 mmol g⁻¹. Foram realizados experimentos em fluxo sendo observado uma recuperação de 100 % dos cátions adsorvidos na coluna (2 g de sílica modificada) utilizando-se 5 mL de HCl 2,0 mol L⁻¹ como eluente. O conteúdo destes metais em amostras comerciais de etanol combustível foi avaliado pelo método proposto e pelo método convencional, o qual emprega evaporação da amostra e dissolução do sólido resultante. Foi observada grande concordância entre os resultados obtidos por ambos os métodos, não sendo encontrada quantidade detectável de Cd(II), Pb(II) e Co(II) nas amostras analisadas.

Estudos empregando sílica com diferentes modificadores, tais como: 3(1-imidazolil)propil [26], 2,5-dimercapto-1,3,4-tiazol [27] e benzimidazol [28], são encontrados na literatura. Nestes trabalhos, em uma mistura contendo Cd(II), Cu(II), Fe(II), Ni(II) e Zn(II), foi observado uma recuperação de 100 % do íon metálico apenas para o Ni. A quantificação destes metais foi realizada em etanol combustível sendo observada grande

concordância com os valores obtidos pelo método oficial. Amostras comerciais foram analisadas pelos métodos propostos, sendo verificada a presença de Fe(III), Ni(II), Zn(II) e Cu(II) em todas as amostras, sendo o Cu(II) o metal de transição majoritário.

Prado e Airoidi [29] sintetizaram uma sílica modificada com o herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético para pré-concentrar e quantificar traços de Cu(II), Ni(II), Zn(II) e Cd(II) em amostras de água e etanol. Em soluções etanólicas, a capacidade de adsorção da sílica funcionalizada foi de Cu = 0,75, Ni = 0,52, Zn = 0,47 e Cd = 0,38 mmol g⁻¹. Observou-se uma recuperação dos cátions metálicos de, no mínimo, 98,8 % (para o Ni) utilizando-se como eluente 5,0 mL de HCl 0,5 mol L⁻¹ para uma coluna contendo 0,2 g da sílica modificada. Segundo os autores, esta coluna pode ser reutilizada (23 vezes, sucessivamente) sem qualquer dano à fase sólida, uma vez que os cátions metálicos são facilmente removidos deste suporte.

A adsorção e pré-concentração de íons metálicos sobre sílica gel modificada com grupos iminosalicil foi estudada por Kubota *et al.* [30]. A capacidade de adsorção máxima obtida para cada metal foi: Fe(III) = 1,16, Co(II) = 0,68, Ni(II) = 0,27, Cu(II) = 1,12, Zn(II) = 1,07 e Cd(II) = 1,10 mmol g⁻¹. Foi observada uma recuperação próxima de 100 % para todos os íons metálicos. Como eluente foi utilizada uma solução de ácido cítrico em etanol.

A 2-aminotiazol sílica gel (SiAt) tem sido utilizada para a determinação de Cu(II), Ni(II) e Zn(II) em álcool combustível [32]. Neste trabalho, 50 mL de amostras sintéticas de etanol combustível foram percolados em coluna contendo 500 mg de SiAt, eluídas com 5 mL de HCl 1,0 mol L⁻¹ e posteriormente analisadas por FAAS. O método desenvolvido apresentou um intervalo linear entre 20 e 200 µg L⁻¹ para Cu²⁺ e Ni²⁺ e entre 10 e 100 µg L⁻¹ para Zn²⁺, sendo obtidos LD de 1,7, 2,3 e 0,34 µg L⁻¹ para Cu²⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺, respectivamente. Amostras de álcool combustível, obtidas de diferentes refinarias, foram analisadas utilizando o método proposto e os resultados foram comparados aos obtidos pela técnica de GFAAS, sendo observada grande concordância entre os mesmos. Roldan [33] realizou determinações de cobre, ferro, zinco e níquel em amostras de álcool combustível, querosene e gasolina utilizando a SiAt para a pré-concentração destes metais e posterior análise por FAAS. Os resultados foram comparados aos obtidos por GFAAS, sendo observada grande concordância entre os resultados obtidos por ambas as técnicas.

Conforme os trabalhos citados anteriormente, observa-se que a AAS é a técnica mais utilizada para a determinação de íons metálicos em etanol, sendo que o emprego de etapas de pré-concentração a torna plenamente compatível com as baixas concentrações dos metais no álcool combustível. As sílicas organofuncionalizadas têm apresentado grande potencial para a

realização de pré-concentração de íons metálicos. Apesar da elevada sensibilidade da técnica de AAS, o seu elevado custo instrumental é uma limitação a ser considerada para a implementação em análises de rotina. Além disso, o preparo de colunas com agentes concentrantes é um processo demorado, difícil e muitas vezes de custo elevado. Outra limitação é que a pré-concentração implica um aumento no gasto de reagentes para a eluição dos metais.

Diante destas limitações da AAS, a utilização de métodos eletroanalíticos para a determinação de metais pesados em álcool combustível é uma alternativa que merece atenção particular. As técnicas eletroanalíticas utilizam uma instrumentação mais simples e de menor custo; além disso, nos métodos eletroanalíticos a etapa de pré-concentração é realizada diretamente na superfície do eletrodo, sendo este um processo rápido, simples e que conduz a sensibilidade equivalente à obtida por AAS. Neste contexto, a utilização de técnicas eletroanalíticas para a análise de metais em álcool combustível permite o desenvolvimento de métodos analíticos mais rápidos, de menor custo e, dependendo do material eletródico empregado, de alta seletividade.

1.5 - Determinação eletroanalítica de metais em matrizes alcoólicas

Métodos eletroanalíticos têm sido aplicados com êxito para a determinação de metais em meio alcoólico, principalmente em bebidas alcoólicas destiladas [34 - 39], vinhos [40 - 45] e cerveja [46].

Geralmente, a determinação de metais em bebidas com maior teor alcoólico e obtidas por destilação é mais facilmente realizada, isto porque estas bebidas apresentam menor quantidade de concomitantes orgânicos do que as bebidas obtidas por fermentação. Assim, de modo geral, a determinação eletroanalítica de íons metálicos em bebidas destiladas pode ser realizada sem a necessidade de pré-tratamentos drásticos das amostras. Barbeira *et al.* [34] utilizaram a técnica de voltametria de redissolução anódica e um eletrodo de gota pendente de mercúrio para a determinação de cobre, zinco e chumbo em diferentes amostras de bebidas alcoólicas destiladas produzidas a partir da cana-de-açúcar. Várias técnicas de redissolução anódica foram estudadas neste trabalho, sendo observada melhor resposta para a técnica de voltametria de varredura linear. Devido à presença de espécies iônicas em concentrações relativamente altas nestas amostras, as medidas voltamétricas puderam ser realizadas diretamente sem a necessidade de adição de um eletrólito de suporte (ES), além de não ser necessária qualquer etapa de pré-tratamento da amostra. Os resultados obtidos pelo método

proposto pelos autores foram comparados aos obtidos por FAAS, sendo observado menor erro relativo para as medidas de redissolução. A técnica de voltametria de redissolução anódica mostrou-se mais sensível, sendo observados limites de detecção entre 10 e 100 vezes menores que os obtidos por AAS, dependendo do metal analisado. Em outros trabalhos, Barbeira e Stradiotto desenvolveram um método semelhante para determinação destes íons metálicos em whisky [35] e em rum [36]. Novamente, para as duas matrizes, não foi necessária adição de eletrólito de suporte ou pré-tratamento da amostra; o potencial de eletrodeposição utilizado foi de $-1,3 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{\text{sat}}$; no entanto, o tempo de eletrodeposição e a técnica voltamétrica utilizada foram diferentes para cada matriz: 120 s e pulso diferencial para o whisky e 600 s e voltametria de varredura linear para a determinação destes metais em rum.

Küchler e Silva [37] desenvolveram um eletrodo íon-seletivo para cobre empregando uma membrana de sulfeto de cobre construída pelos próprios autores. O eletrodo desenvolvido foi empregado como eletrodo indicador em titulações potenciométricas de cobre com ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA), visando o desenvolvimento de um método analítico para a quantificação de cobre em amostras de cachaças. Sob as condições otimizadas, a curva analítica apresentou um intervalo linear com a concentração de cobre entre $1,0 \times 10^{-6}$ e $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, com LD igual a $4,7 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. Vinte e uma amostras de cachaças vendidas em supermercados foram analisadas quanto à concentração de cobre pelo método proposto. Os resultados obtidos foram concordantes com os obtidos por FAAS, demonstrando que o método proposto apresenta uma exatidão adequada para a determinação de cobre em amostras comerciais de cachaça.

A utilização de eletrodos de ouro, preparados a partir de “compact disk” (CD) regravável comercial, para a determinação de cobre em cachaça foi proposta por Richther *et al.* [38]. Para as amostras contendo maior teor de cobre, 100 μL da amostra foram diluídos com 9,90 mL de HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. A eletrodeposição do cobre foi realizada por 60 s em $+0,1 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{\text{sat}}$. A detecção do cobre foi realizada por redissolução potenciométrica aplicando-se $0,5 \mu\text{A}$. O teor de cobre determinado em diferentes amostras de cachaça pelo método proposto mostrou-se concordante ao obtido por FAAS, sendo os valores encontrados entre 1 e 3 mg L^{-1} . Para uma das amostras, foi verificada uma concentração de $34,9 \mu\text{g L}^{-1}$ de cobre, porém, devido a menor concentração de cobre nesta amostra, foi necessária a utilização de um volume maior de amostra: 5 mL para 5 mL de eletrólito de suporte, HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Baldo e Daniele [39] realizaram a determinação de cobre em “Grappa”, bebida destilada produzida com a casca de uvas cultivadas em território italiano. Os autores utilizaram um

microeletrodo de platina, sobre o qual o cobre é eletrodepositado aplicando-se $-0,4 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{\text{sat}}$ por 130 s. A redissolução do metal eletrodepositado foi realizada com a técnica de voltametria de varredura linear a 50 mV s^{-1} , sendo a determinação realizada diretamente na amostra. A adição de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HClO_4 permitiu, segundo os autores, a determinação de cobre total em amostras de “Grappa”, uma vez que, se acredita que parte do íon metálico encontra-se complexado com o material orgânico presente nesta matriz. Segundo os autores, a adição do ácido à amostra promove eficientemente a conversão do cobre de sua forma complexada para sua forma livre, permitindo, portanto, a determinação do cobre total. Os teores de cobre determinados pelo método proposto, após acidificação das amostras, foram concordantes com os obtidos pela técnica de FAAS.

Para a determinação de metais em vinhos, a maioria dos pesquisadores utiliza etapas de pré-tratamento da amostra baseadas na irradiação UV em presença de um agente oxidante, mineralização ou acidificação. Estes procedimentos têm por objetivo eliminar compostos orgânicos que podem vir a bloquear a superfície eletródica ou podem complexar os íons metálicos, dificultando a redução ou oxidação eletroquímica destes analitos. Baldo *et al.* [44] verificaram que é necessário um pré-tratamento das amostras de vinho para a determinação de cobre e chumbo total. Foram utilizados 3 diferentes pré-tratamentos da amostra: i) acidificação com HCl concentrado até pH 1,5 e repouso por 24 h; ii) adição de 20 mL de H_2O_2 30 % a 50 mL de amostra e irradiação de UV por 2 h; iii) acidificação com HCl concentrado até pH 1,5 e irradiação de UV por 4-5 h. As determinações foram realizadas utilizando-se um microeletrodo de platina recoberto com filme de mercúrio e a técnica de voltametria de varredura linear, a 50 mV s^{-1} . Os parâmetros de eletrodeposição, tempo e potencial, para as amostras tratadas pelos procedimentos i) e iii) foram dependentes do metal e do tipo de vinho a ser analisado. Diferentemente, para as amostras tratadas pelo método ii), a eletrodeposição foi realizada aplicando-se -1 V vs. Ag/AgCl por 5 min, independentemente do metal e do vinho a ser analisado. Como técnica comparativa foi utilizada a AAS, sendo a amostra preparada de acordo com o “*Recueil des Méthodes Internationales d’Analyse des Vins et des Mouts*” [apud 44]. Os autores verificaram que apenas a acidificação da amostra ou acidificação seguida de irradiação por UV não são suficientes para viabilizar a determinação de cobre e chumbo total, porém é observada melhora com relação à determinação em amostras sem qualquer pré-tratamento. Os resultados obtidos com as amostras pré-tratadas pelo método ii) mostraram-se concordantes aos obtidos pelo método oficial, sendo encontrados teores de cobre entre 100 e $900 \mu\text{g L}^{-1}$ e de chumbo entre 30 e $130 \mu\text{g L}^{-1}$.

Herzog e Arrigan [44] realizaram a modificação de um eletrodo de ouro com uma monocamada de 2-mercaptoetano sulfonato para minimizar a interferência de compostos orgânicos na determinação de cobre em vinho branco. A amostra foi diluída com H_2SO_4 1 mol L^{-1} na própria célula eletroquímica, na proporção de 1:9 (v/v). A eletrodeposição foi realizada aplicando-se um potencial de $0 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{\text{sat}}$ por 120 s e o sinal analítico obtido pela técnica de varredura linear a 5 mV s^{-1} . A concentração de cobre em amostras de vinho branco determinada pelo método proposto foi de 1,8 a $3,6 \mu\text{mol L}^{-1}$, valores concordantes aos relatados na literatura [40,41].

Visando minimizar a interferência de compostos orgânicos na determinação de cobre em cerveja, Agra-Gutiérrez *et al.* [46] propuseram a utilização de ultra-som (20 kHz) acoplado à célula eletroquímica. Segundo os autores, o ultra-som aumenta o transporte de massa e limpa a superfície eletródica. Além disso, o método proposto por estes autores, utiliza um eletrodo de carbono vítreo sob o qual é depositado um filme de mercúrio recoberto com Nafion[®], o qual repele compostos orgânicos com carga negativa e melhora a resistência mecânica do filme de mercúrio em presença do ultra-som. A determinação foi realizada em 162 mL de cerveja diluídos com 88 mL de HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, aplicando-se $-1,5 \text{ V vs. Eletrodo de Calomelano Saturado (SCE)}$ por 240 s e posteriormente, registrando-se o voltamograma de onda quadrada. Cerca de $200 \mu\text{g L}^{-1}$ de cobre foi determinado empregando-se tanto o método proposto e como o método comparativo, AAS com atomização eletrotérmica, demonstrando a aplicabilidade do método.

Conforme os trabalhos citados anteriormente, verifica-se que as técnicas eletroanalíticas podem ser aplicadas com sucesso para a determinação de íons metálicos em amostras com elevado teor alcoólico. Apesar deste relativo sucesso, existem poucos trabalhos na literatura envolvendo a determinação eletroanalítica de metais pesados em etanol combustível.

Oliveira *et al.* [47] realizaram a determinação eletroanalítica de zinco em amostras de álcool combustível comercial, utilizando a técnica de voltametria de redissolução anódica com varredura linear. Neste trabalho, foi utilizado um eletrodo de carbono vítreo recoberto por um filme de mercúrio, o qual foi eletrodepositado sobre a superfície do eletrodo em condições de potencial controlado. A quantificação de Zn foi realizada por meio da imersão do eletrodo modificado em 20 mL de eletrólito de suporte contendo 1 % da amostra e aplicando-se um potencial de $-1,12 \text{ V vs. SCE}$ durante 5 min. Posteriormente, foi realizada a varredura de potencial no sentido anódico. Foi observada uma dependência linear da corrente de pico (i_p) com a concentração de zinco no intervalo entre $5,0 \times 10^{-7}$ e $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, com um LD de $2,6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. O método proposto foi aplicado para a quantificação de zinco

em uma amostra comercial de álcool combustível, sendo encontrada uma concentração de íons zinco igual a $(5,7 \pm 0,19) \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. O método proposto dispensou etapas de pré-tratamento da amostra, sendo esta simplesmente submetida a uma diluição (200 μL de amostra em 20 mL de eletrólito de suporte) para a viabilização das análises.

Em outro trabalho, Oliveira *et al.* [48], utilizando o mesmo tipo de eletrodo, desenvolveram um método eletroanalítico para a determinação simultânea de zinco, cobre, chumbo e cádmio em etanol combustível. Estes autores utilizaram a técnica de voltametria de redissolução anódica em diferentes modalidades: voltametria de varredura linear, de pulso diferencial e de onda quadrada. Foi realizada a otimização da composição do eletrólito de suporte, sendo observado que a mistura etanol:água (20:80 v/v) contendo $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de LiCl, pH = 2,9, foi a que se mostrou mais apropriada. Para a determinação, 3 mL da amostra foram diluídos em 12 mL de eletrólito de suporte, sendo a etapa de eletrodeposição realizada a -1,4 V *vs.* SCE por 10 min. Dentre as técnicas utilizadas, segundo os autores, a voltametria de pulso diferencial foi a que se mostrou mais adequada para a análise de metais em amostras comerciais de álcool combustível, apresentando baixos limites de detecção para todos os metais ($2,0, 1,7, 1,4$ e $2,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ para o Zn, Cu, Pb e Cd, respectivamente). Os resultados obtidos com a técnica de voltametria de pulso diferencial foram comparados àqueles obtidos pela técnica de AAS, sendo obtidos valores concordantes. Foi observado que a técnica de voltametria de pulso diferencial apresentou valores de LD entre 10 e 100 vezes menores que os limites obtidos por FAAS, dependendo do metal analisado.

Munoz e Angnes [49] desenvolveram um método analítico para a determinação simultânea de cobre e chumbo em álcool combustível. A determinação destes íons metálicos foi realizada sob um eletrodo de ouro diretamente em uma solução hidro-alcoólica, contendo HCl 50 mmol L^{-1} como eletrólito de suporte e 75 % (v/v) de etanol combustível. A técnica de voltametria de redissolução anódica com onda quadrada foi utilizada para a determinação de cobre e chumbo, sendo a etapa de eletrodeposição realizada submetendo-se o eletrodo a -0,35 V *vs.* Ag/AgCl_{sat}, por um período de 15 min. O método proposto apresentou SA de $2,5 \times 10^2 \mu\text{A } \mu\text{g}^{-1} \text{ L}$ ($r = 0,998$) e LD de 120 ng L^{-1} para íons cobre e $3,0 \times 10^2 \mu\text{A } \mu\text{g}^{-1} \text{ L}$ ($r = 0,998$) e 235 ng L^{-1} para chumbo. O método proposto foi aplicado em amostras sintéticas enriquecidas com ambos os íons metálicos sendo observada uma recuperação de 106 e 102 % para cobre e chumbo, respectivamente.

Tartarotti *et al.* [50], empregaram um eletrodo de pasta de carbono (CPE) modificada com dimetilglioxima (DMG) para a determinação de níquel em amostras comerciais de etanol combustível. O método proposto por estes autores é baseado na complexação do analito com a

DMG imobilizada na pasta de carbono, sendo o sinal analítico referente à redução do complexo $[\text{Ni}(\text{DMG})_2]$. Os autores realizaram a etapa de pré-concentração do níquel por meio da imersão do eletrodo modificado com DMG em uma solução hidro-alcoólica contendo 10 % (v/v) da amostra por 25 min. Posteriormente, o eletrodo foi transferido para uma célula eletroquímica e o sinal analítico foi registrado pela técnica de voltametria de pulso diferencial. Após cada medida, a superfície do eletrodo foi regenerada por meio da imersão do mesmo em HCl 1 mol L^{-1} por 5 min. Após a otimização dos parâmetros operacionais do método, os autores obtiveram uma resposta linear de i_p com a concentração de níquel, no intervalo entre $5,0 \times 10^{-9}$ e $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, com LD de $2,7 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$. Foi observada grande concordância entre os valores obtidos pelo método proposto e por GFAAS, demonstrando que o método é apropriado para a determinação de níquel em amostras comerciais de etanol combustível. Os teores de níquel encontrados pelos autores nestas amostras variaram entre 1 e $7 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$.

1.6 - Utilização de eletrodos quimicamente modificados para a determinação de metais

Conforme demonstram alguns dos trabalhos citados na seção anterior, a utilização de eletrodos cuja superfície é quimicamente modificada pode tornar as técnicas eletroanalíticas ainda mais sensíveis e/ou seletivas. A imobilização de espécies químicas sobre a superfície do eletrodo visa modular sua reatividade, de modo a estabelecer interações específicas com o analito de interesse. Assim, os Eletrodos Quimicamente Modificados (CMEs) são uma poderosa ferramenta para o desenvolvimento de sensores para aplicação em diversas áreas [51,52].

Um CME consiste basicamente de duas partes: o condutor elétrico e o modificador. O condutor elétrico desempenha um papel importante na construção de um CME: além de propriedades eletroquímicas apropriadas, deve apresentar elevada resistência mecânica e, principalmente, ser compatível ao processo de imobilização e ao tipo de modificador selecionado. Dentre os materiais mais utilizados como condutor elétrico para a obtenção de CMEs pode-se destacar: carbono vítreo, platina e ouro. Como modificador, existe uma grande variedade de materiais, sendo os mais comuns: filmes poliméricos, complexos inorgânicos, membranas de troca iônica ou de permeabilidade seletiva, zeólitas e até mesmo moléculas biológicas, tais como: enzimas, DNA, etc.. Tão diversificados quanto a natureza do modificador são os métodos de imobilização destes sobre a superfície do eletrodo. As principais técnicas de imobilização do modificador químico são: adsorção irreversível direta,

ligação covalente a sítios específicos da superfície do eletrodo, recobrimento com filmes gerados eletroquimicamente ou ainda preparação de eletrodos à base de pasta de carbono [51]. Esta grande variedade de modificadores e métodos de imobilização torna os CMEs dispositivos bastante versáteis, podendo ser utilizados no desenvolvimento de sensores para a determinação de diversos analitos de interesse.

Os CMEs têm se mostrado muito eficazes para a determinação de metais pesados, principalmente quando estes estão presentes em níveis de traços, situação na qual a pré-concentração é uma etapa fundamental para viabilizar a análise. Na literatura existe grande número de trabalhos que utilizam CMEs para a determinação analítica de cobre, ferro e níquel, os quais são os principais contaminantes metálicos do álcool combustível. Dentre os modificadores químicos utilizados para a determinação eletroanalítica de cobre encontrados na literatura, pode-se citar: zeólitas [53,54], cisteína [55-58] e ácido N-fenilcinamohidroxâmico [59]. Para a determinação eletroanalítica de ferro são utilizados modificadores tais como: Fen [60], Nafion[®] [61], ftalato de dibutila em membrana de poli(cloreto de vinila) (PVC) [62], poli(p-vinilbenzoilacetona) (PVBA) [63] e quitosana [64]. Encontra-se, na literatura, um menor número de trabalhos envolvendo a determinação eletroanalítica de níquel, sendo encontrados trabalhos que utilizam eletrodos modificados com DMG [50,65-67] além de eletrodos íon-seletivo contendo ionóforos orgânicos [68]. Os métodos propostos nestes trabalhos apresentaram elevada repetitividade e limites de detecção bastante próximos aos obtidos com a técnica de AAS. No entanto, tais trabalhos realizam as determinações apenas em meio aquoso, ou misto, contendo no máximo 20 % (v/v) de etanol [50].

Dentre os diferentes tipos de eletrodos utilizados em eletroanálise, os CPE ocupam um lugar de destaque. O sucesso destes eletrodos deve-se ao fato de que a sua modificação química é extremamente simples, uma vez que não são necessárias interações específicas entre o modificador e o material do eletrodo. Assim, a modificação química dos CPE é conseguida simplesmente adicionando-se o modificador na mistura pó de carbono-aglutinante. Desta maneira, os CPE têm sido amplamente utilizados, tanto na análise de compostos orgânicos quanto na de inorgânicos [69].

Apesar do sucesso dos CPE, sua utilização em meios totalmente não aquosos é limitada devido à dissolução do agente aglutinante promovida por solventes orgânicos. O agente aglutinante é também responsável pela limitada resistência mecânica de pastas de carbono convencionais, o que dificulta seu uso em condições hidrodinâmicas. Várias estratégias têm sido apresentadas na literatura para melhorar as propriedades químicas e mecânicas dos CPE.

Estas estratégias são baseadas na substituição do óleo mineral, o qual é o agente aglutinante de pastas de carbono convencionais, por outras espécies químicas capazes de produzir compósitos mais rígidos. Assim, a literatura tem apresentado vários agentes aglutinantes alternativos, dentre os quais pode-se destacar: resina epóxi [70,71], silicone [72], Teflon[®] [73], poliuretana [74] e parafina sólida [75,76]. Os CPE preparados com parafina sólida como agente aglutinante foram introduzidos por Petit e Kauffmann [75], os quais empregaram estes eletrodos em condições de fluxo e para o preparo de biossensores [76]. Segundo estes pesquisadores, além de conferir maior resistência mecânica ao eletrodo, este aglutinante apresenta um baixo custo e pode ser facilmente manipulado, permitindo o preparo do eletrodo de forma rápida e simples.

1.7 - CMEs baseados em sílicas para a determinação de metais

As propriedades químicas extremamente vantajosas apresentadas pelas sílicas, tais como: sua elevada área superficial e, conseqüentemente, alta capacidade de adsorção, elevada estabilidade química, insolubilidade em praticamente todos os solventes e possibilidade de funcionalização como uma extensa gama de grupos funcionais, tornam os materiais baseados em sílica excelentes agentes modificadores para a construção de CMEs [77,78]. Vários trabalhos têm demonstrado as potencialidades analíticas de CMEs com diferentes tipos de sílicas organofuncionalizadas para a determinação de metais em diversas matrizes [79 - 85], sendo este tema revisado na literatura por Walcarius [77,78].

Walcarius e Bessière [81] desenvolveram um CPE modificada com sílica para a determinação de íons cobre. Inicialmente, foi realizada a pré-concentração de íons cobre em meio amoniacal ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) em potencial de circuito aberto (E_{ca}) por 10 min; o eletrodo foi lavado, transferido para uma solução de HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e submetido a um potencial de $-0,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ por 30 s. Posteriormente, a determinação foi realizada por meio da técnica de voltametria de redissolução de onda quadrada, de $-0,5$ a $+0,7 \text{ V}$. Foi obtida uma relação linear entre i_p de redissolução com a concentração de íons cobre no intervalo de $5,0 \times 10^{-9}$ a $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ com um LD de $2,0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$. A regeneração da superfície do eletrodo foi realizada em HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ por meio da ciclização continua do potencial entre $+0,7$ e $-0,5 \text{ V}$.

Estudo semelhante foi realizado por Walcarius *et al.* [82] utilizando como modificador da pasta de carbono um aluminossilicato mesoporoso (MCM-41). Para a determinação de íons cobre ou mercúrio foi realizada uma etapa de pré-concentração de 5 min em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de

NH₃. Posteriormente, foi realizada eletrólise por 1 min, aplicando-se um potencial de -0,5 V vs. SCE, em HNO₃ 0,2 mol L⁻¹. A determinação dos íons metálicos foi realizada pela técnica de voltametria de redissolução de onda quadrada, de -0,5 a +0,7 V vs. SCE. Foi obtido um LD de 3,0 e 5,0 x 10⁻⁸ mol L⁻¹ para Cu(II) e Hg(II), respectivamente. Os autores verificaram que o método proposto pode ser aplicado a uma solução de cobre ou mercúrio, em concentração de 1 x 10⁻⁶ mol L⁻¹, mesmo em presença de cátions alcalinos em concentração 1000 vezes maior que a dos metais de interesse. Foi observado que os íons Ni²⁺, Co²⁺, Zn²⁺ ou Cd²⁺ interferem mais significativamente nas análises; entretanto, os autores constataram que o método proposto é aplicável a uma solução de cobre ou de mercúrio, em concentração de 1,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹, mesmo quando estes cátions estão presentes em concentrações 10 vezes maiores que a dos metais de interesse.

A utilização de um CPE modificada com sílica funcionalizada para a determinação de íons cobre foi reportada por Walcarius *et al.* [79]. Neste estudo, os autores realizaram a comparação de 3 tipos de sílica funcionalizada: sílica gel e sílica pura mesoporosa (MCM-41), ambas enxertadas com grupos aminopropila, e híbrido orgânico-inorgânico resultante da condensação de tetraetoxissilano e aminopropila-trietoxissilano. O método proposto se baseia na complexação de íons cobre com grupos amina que se encontram ancorados na superfície da sílica. Primeiramente, foi realizada uma etapa de pré-concentração dos íons cobre em meio de uma solução de ácido acético e nitrato de sódio (pH 5,5) sob condição de E_{ca} por 5 min. Em seguida, o eletrodo foi submetido à eletrólise em eletrólito de suporte (ácido acético e nitrato de sódio) por 2 min aplicando-se -0,4 V vs. SCE. Finalmente, a determinação de cobre foi realizada por voltametria de varredura linear com redissolução anódica. Foi observada maior sensibilidade para a detecção de íons cobre utilizando-se o eletrodo modificado com a sílica mesoporosa aminatada. Os autores atribuíram esta maior sensibilidade ao maior número de sítios complexantes acessíveis presentes neste material.

Aleixo *et al.* [83] empregaram um CPE modificada com sílica funcionalizada com grupos 3-(2-tiobenzimidazolil)propil para a quantificação Hg(II) em meio aquoso. O pH da solução analisada foi ajustado com adição de HNO₃ até pH 3. A pré-concentração foi realizada por imersão do eletrodo nesta solução de Hg(II) em condição de E_{ca} por 5 min. O eletrodo foi transferido para uma solução de KNO₃ 0,01 mol L⁻¹ sendo realizada a determinação de Hg(II) por voltametria de pulso diferencial no intervalo de -0,2 a +0,6 V vs. Ag/AgCl. Uma relação linear entre i_p e a concentração de Hg(II) foi encontrada no intervalo de 0,08 e 0,6 mg L⁻¹ com LD de 13 µg L⁻¹.

Yantasee *et al.* [84] utilizaram um CPE modificada com sílica mesoporosa funcionalizada com ácido carbamioilfosfônico para a determinação simultânea de cádmio, cobre e chumbo. O eletrodo foi preparado por meio da mistura de 20 % de sílica modificada com 80 % (m/m) de pasta de carbono. A determinação destes íons foi realizada em meio aquoso, sendo necessária uma etapa de pré-concentração dos íons em E_{ca} , seguida da eletrólise dos íons pré-concentrados e posterior análise por redissolução anódica utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada. Os autores observaram que a resposta do eletrodo sofria influência do pH do meio de pré-concentração, sendo observadas melhores respostas no intervalo de pH entre 4,5 e 6. A eletrólise foi realizada em HNO_3 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, aplicando-se $-0,1 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{\text{sat}}$ por 60 s. Para um período de pré-concentração de 2 min, foi obtida uma relação linear de i_p com a concentração no intervalo de 10 a 200 ppb, com SA de 0,200, 0,246 e $0,303 \mu\text{A ppb}^{-1}$ para o Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} , respectivamente, e um LD de 10 ppb. Aumentando-se o tempo de pré-concentração (t_{pc}) para 20 min foi alcançado um LD de 0,5 ppb. Para regenerar a superfície foi aplicado potencial de $+0,4 \text{ V}$ em HNO_3 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ sob agitação.

Em outro trabalho, Yantasee *et al.* [86] utilizaram este mesmo tipo de sílica com monocamada de ácido fosfônico acetamida, como modificador de um eletrodo impresso de carbono comercial, para a determinação de chumbo em meio aquoso. A modificação do eletrodo de trabalho foi realizada por meio da impressão, com tinta de carbono contendo 10 % em massa de sílica modificada, sobre a área delimitada como eletrodo de trabalho. A determinação de chumbo foi realizada em 2 etapas: primeiramente, o eletrodo foi imerso em 15 mL de amostra por 5 min; posteriormente, o eletrodo foi lavado e a superfície contendo os 3 eletrodos foi coberta com 50 μL de HCl $0,3 \text{ mol L}^{-1}$; após a eletrodeposição em -1 V vs. Ag/AgCl por 120 s, foi registrado o voltamograma de pulso diferencial. Nestas condições experimentais, foi obtida uma resposta linear de i_p com a concentração de Pb^{2+} no intervalo de 2,5 a 100 ppb, com sensibilidade de $0,0336 \mu\text{A ppb}^{-1}$ e LD de 0,91 ppb. Segundo os autores, o eletrodo pode ser utilizado por até 10 vezes sem degradação do modificador, assim como pode ser utilizado na determinação simultânea de Cu, Pb e Cd.

Jurevičiūtė e Malinauskas [85] utilizaram um CPE modificada com 2-mercaptobenzotiazol absorvido sob sílica para a determinação de íons cobre em meio aquoso. A determinação foi realizada em três etapas: pré-concentração, com imersão do eletrodo na solução analítica, por 10 min em E_{ca} ; eletrólise em HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, realizada aplicando-se $-0,4 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ por 50 s; varredura linear de potencial no intervalo de $-0,4$ a

1,0 V vs. Ag/AgCl, que proporcionou o sinal analítico devido à redissolução dos íons cobre. O método proposto apresentou uma resposta linear de i_p com a concentração de íons cobre entre 10^{-6} e 10^{-7} mol L⁻¹.

2 - Objetivos

Diante da importância do etanol combustível e da necessidade de implementação de uma regulamentação mais rigorosa que atenda as especificações do mercado internacional, este trabalho teve por objetivo o desenvolvimento de métodos eletroanalíticos para a determinação de cobre, ferro e níquel em etanol combustível. Considerando as propriedades vantajosas dos CPE e dos materiais adsorventes baseados em sílicas, procurou-se, neste trabalho, combinar estas características, de modo a se obter um eletrodo eficiente para a determinação eletroanalítica de íons metálicos em etanol combustível. Outra estratégia adotada para o desenvolvimento de métodos eletroanalíticos para a determinação de metais em etanol combustível foi o emprego de um microeletrodo de ouro, o qual permitiria que as etapas de pré-concentração e detecção fossem realizadas diretamente na amostra comercial, simplificando substancialmente os métodos analíticos desenvolvidos.

3 - Procedimento Experimental

3.1 - Eletrodos de pasta de carbono modificada com 2-aminotiazol sílica gel (CPE-SiAt)

3.1.a - Reagentes

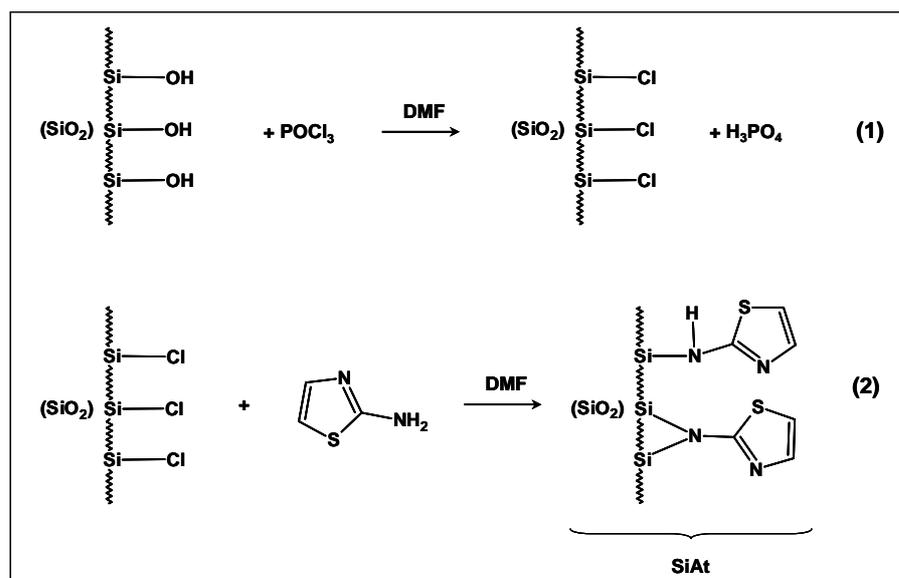
Todas as soluções aquosas empregadas neste trabalho foram preparadas com água destilada e posteriormente purificada por um sistema Milli-Q. Nos experimentos eletroquímicos, foram utilizadas soluções estoque recém-preparadas dos íons metálicos. Para o preparo destas soluções estoque foram utilizados os cloretos de cobre (Mallinckrodt), de ferro (Merck) e de níquel (Sigma), sendo a dissolução realizada em água deionizada ou etanol de Pureza Analítica (PA) (Merck). Nitrato de sódio (Mallinckrodt), ácido nítrico (Mallinckrodt), ácido clorídrico (Merck), cloreto de potássio (Synth), cloreto de amônio (Merck), ácido acético (Merck) e acetato de sódio (Riedel-de Haen) foram utilizados para o preparo das diferentes soluções empregadas como eletrólito de suporte (ES). Quando necessário, hidróxido de sódio (Merck) e ácido clorídrico foram empregados para ajustar o pH das soluções dos eletrólitos de suporte nos valores desejados.

Para os estudos de interferentes, foram preparadas soluções estoques dos cloretos de zinco e de cádmio e nitrato de chumbo grau analítico solubilizados em etanol PA.

Nas determinações realizadas por AAS foram utilizadas soluções padrão certificadas de cobre (Fluka) e níquel (Fluka) para espectrometria atômica.

3.1.b - Preparo dos CPE-SiAt

A SiAt, utilizada neste projeto, foi gentilmente cedida pelo grupo do professor Dr. Pedro de Magalhães Padilha, do Instituto de Biociências da Universidade Estadual Paulista de Botucatu, e utilizada sem qualquer tratamento prévio. A sílica utilizada foi a sílica gel 60 PA (Merck), com tamanhos de partículas de 35 – 70 mesh, diâmetro (ϕ) médio de poros de 60 Å e área superficial específica de 486 – 520 m² g⁻¹. A síntese da sílica funcionalizada com 2-aminotiazol (SiAt) foi realizada segundo o procedimento descrito na literatura [32,87]. Inicialmente, a sílica gel foi ativada por aquecimento, em estufa, a 150 °C. Posteriormente, foi realizada a cloração da sílica gel por meio da reação com POCl₃ (Merck). Finalmente, a etapa de funcionalização foi realizada por meio da mistura da sílica clorada com uma solução de 2-aminotiazol (Aldrich) em N,N-dimetilformamida (Merck). O Esquema 1 ilustra o procedimento de funcionalização da sílica gel.



Esquema 1 - Procedimento de funcionalização da sílica gel com 2-aminotiazol [32].

Para o preparo dos eletrodos de trabalho foram utilizados dois tipos de aglutinantes para dar consistência à pasta modificada: óleo mineral (Nujol[®], Aldrich) e parafina histológica (Synth).

Os eletrodos contendo Nujol[®] como aglutinante foram preparados com diferentes proporções de modificador. Estes eletrodos foram preparados fixando-se a porcentagem de Nujol[®] em 30 % (m/m) e variando-se as proporções entre o pó de carbono (Aldrich) e o modificador. O pó de carbono e a SiAt foram homogeneizadas em um almofariz empregando-se um pistilo e, posteriormente, foi adicionado Nujol[®], gota a gota, sendo a mistura final homogeneizada durante 10 min. A pasta obtida por este procedimento foi então introduzida em um tubo de vidro, com $\phi_{\text{interno}} = 3,4$ mm, e compactada por um êmbolo de cobre responsável pelo contato elétrico. Quando necessária a renovação da superfície, a pasta foi removida do tubo de vidro, pressionando-se o êmbolo, sendo o excesso de pasta retirado e a superfície polida sobre papel impermeável até a obtenção de uma superfície lisa e uniforme. Para efeito de comparação, foram preparados CPE não modificados e modificados com sílica não funcionalizada (CPE-Si). Estes eletrodos foram preparados segundo o mesmo procedimento descrito anteriormente, porém a SiAt foi substituída por pó de carbono ou por sílica, de modo a serem obtidos, respectivamente os CPE e os CPE-Si.

Para o preparo dos eletrodos contendo parafina como aglutinante, fixou-se a porcentagem de parafina em 40 % (m/m) e as proporções entre o pó de carbono e o modificador foram variadas. O pó de carbono e a SiAt foram homogeneizadas em um almofariz utilizando-se um pistilo. Após a homogeneização, esta mistura foi adicionada

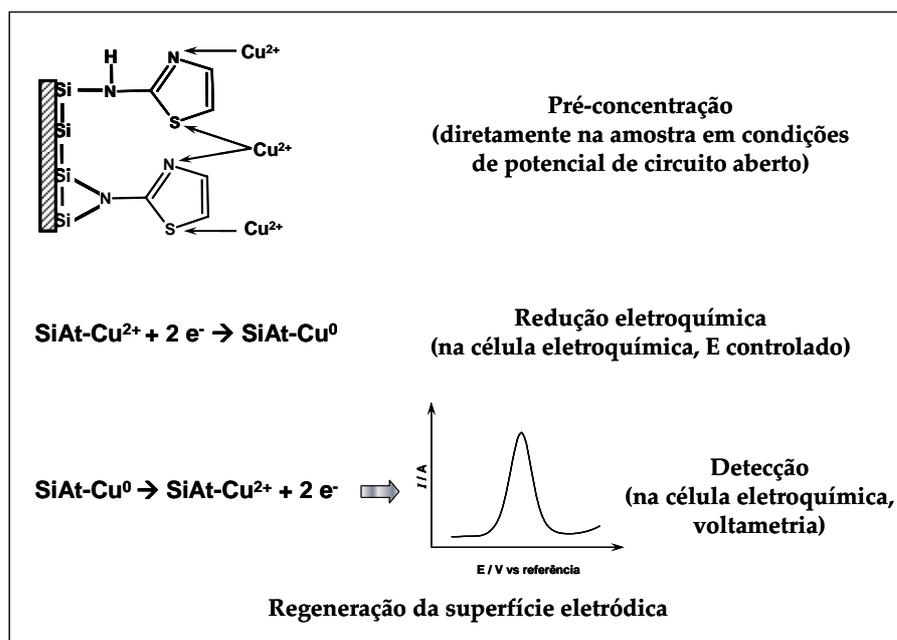
lentamente à parafina previamente fundida em banho aquecido (65 – 75 °C). A mistura completa (pó de carbono, SiAt e parafina) foi então homogeneizada, ainda em banho aquecido, por mais 10 min. Posteriormente, a pasta obtida foi introduzida em um molde plástico cilíndrico, com $\phi_{\text{interno}} = 4,8$ mm, e o contato elétrico realizado com um fio de cobre. Após a secagem dos eletrodos, estes foram retirados dos moldes plásticos e imersos em parafina fundida, garantindo, desta maneira, que a parede lateral do corpo cilíndrico do eletrodo permanecesse eletricamente isolada, ou seja, que apenas a área de interesse (círculo com $\phi = 4,8$ mm) ficasse exposta durante as medidas eletroquímicas. Para efeito de comparação, foram preparados CPE e CPE-Si empregando-se a parafina como aglutinante. Estes eletrodos foram preparados segundo o mesmo procedimento descrito anteriormente, porém a SiAt foi substituída por pó de carbono ou por sílica, de modo a serem obtidos, respectivamente os CPE e os CPE-Si.

3.1.c - Experimentos Eletroquímicos

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT30 acoplado a um microcomputador e gerenciado pelo software GPES 4.9. Foi utilizada uma célula eletroquímica convencional de 3 eletrodos, com capacidade de 20 mL. O eletrodo de referência empregado foi um eletrodo de Ag/AgCl/KCl_{saturado}, o qual será simplifiadamente representado por Ag/AgCl_{sat} e como eletrodo auxiliar utilizou-se um fio de platina enrolado em espiral. Como eletrodo de trabalho foram utilizados os CPE-SiAt.

3.1.d - Determinação de cobre

O método eletroanalítico desenvolvido para o cobre consiste em 4 etapas: pré-concentração, redução eletroquímica, redissolução anódica e renovação da superfície eletródica. O Esquema 2 ilustra a determinação de cobre por meio do método analítico proposto.



Esquema 2 - Procedimento de determinação de cobre utilizando CPE-SiAt.

A etapa de pré-concentração foi realizada pela imersão do eletrodo de trabalho em soluções aquosas, em etanol PA contendo Cu^{2+} ou na amostra comercial de etanol combustível, por um determinado intervalo de tempo. A pré-concentração foi realizada em E_{ca} e sob agitação constante.

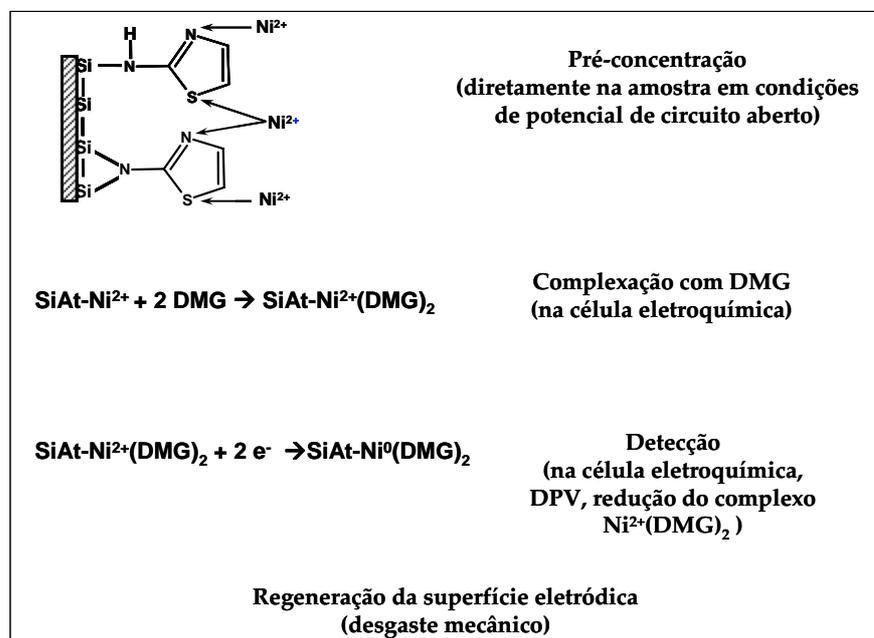
Após a etapa de pré-concentração, o eletrodo foi lavado com água deionizada e transferido para uma célula eletroquímica. Durante a etapa de redução eletroquímica, foi aplicado um potencial fixo por um determinado intervalo de tempo. Posteriormente, foi realizada a detecção voltamétrica do cobre por meio do monitoramento de seu pico de redissolução anódica.

Antes de cada medida eletroquímica, a superfície dos eletrodos foi renovada mecanicamente utilizando-se duas lixas d'água de granulações diferentes: a primeira mais grossa (100), para remover a superfície exposta e a outra mais fina (400), para obtenção de uma superfície mais homogênea e lisa. Alternativamente, foi empregada também a regeneração eletroquímica da superfície eletródica, submetendo o eletrodo a um potencial positivo em meio ácido por um determinado intervalo de tempo.

3.1.e - Determinação de níquel

A determinação de níquel em etanol foi realizada em 4 etapas: pré-concentração em etanol PA ou em amostra comercial; transferência do eletrodo para a célula eletroquímica

contendo DMG (J. T. Baker); registro do voltamograma de pulso diferencial e renovação mecânica da superfície, como apresentado no Esquema 3.



Esquema 3 - Procedimento de determinação de níquel utilizando CPE-SiAt.

A etapa de pré-concentração foi realizada por meio da imersão do eletrodo de trabalho em 10 mL de uma solução de Ni^{2+} em etanol PA ou em 10 mL de amostras comerciais de álcool combustível, por um determinado intervalo de tempo. A pré-concentração foi realizada em E_{ca} e sob agitação constante.

Após a etapa de pré-concentração, o eletrodo foi lavado com água deionizada e transferido para uma célula eletroquímica contendo 10 mL de uma solução de NH_4Cl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e DMG, na qual foram registrados os voltamogramas de pulso diferencial. Após estas três etapas, a superfície eletródica foi regenerada por meio de sua renovação mecânica com polimento em papel comum do tipo A4 e papel impermeável.

3.1.f - Experimentos Eletroquímicos realizados com ferro

O procedimento, visando a determinação de ferro em etanol, foi baseado na pré-concentração do Fe^{3+} em etanol PA, seguida pela transferência do eletrodo para uma célula eletroquímica contendo um agente complexante. Após estas etapas, realizou-se a varredura de potencial, sendo registrado o sinal analítico referente à oxidação ou redução do complexo formado com o ferro.

Foram utilizados dois complexantes para o ferro: oxalato (ácido oxálico, Synth) e 1,10-fenantrolina (Fen - Vetec). Nos experimentos realizados com o oxalato, KCl (Synth) foi utilizado como eletrólito de suporte; nos experimentos realizados com a Fen, foi utilizado tampão acetato como eletrólito de suporte e ferrocianeto de potássio (Carlo Erba) foi empregado como mediador para a redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} .

3.2 - Microeletrodo de ouro

Nos experimentos envolvendo o emprego de um microeletrodo de ouro para a determinação dos íons metálicos, foi utilizado LiClO_4 (Mallinckrodt) $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito de suporte.

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em etanol PA ou em amostras comerciais de álcool combustível utilizando um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT12 ou PGSTAT30, ambos com módulo amplificador de baixa corrente (ECD), acoplados a um microcomputador e gerenciados pelo software GPES 4.9. Nestes experimentos, foi utilizada uma célula eletroquímica convencional de 3 eletrodos, com capacidade de 10 mL. Como eletrodo de trabalho foi empregado um microeletrodo de ouro (Metrohm) com $\phi = 25 \text{ }\mu\text{m}$. Um fio de Pt em espiral foi utilizado simultaneamente como eletrodo auxiliar e pseudo-referência. Durante todos os experimentos eletroquímicos, a célula eletroquímica foi mantida dentro de uma gaiola de Faraday, visando diminuir o nível de ruído elétrico. Previamente aos experimentos, a solução contida na célula eletroquímica foi desaerada passando-se um fluxo de nitrogênio por 15 min.

3.2.a - Determinação de cobre com um microeletrodo de ouro

O procedimento proposto para a determinação de cobre utilizando o microeletrodo de ouro envolve três etapas: 1) eletrodeposição em etanol PA ou diretamente na amostra comercial, a potencial controlado e por tempo definido; 2) redissolução anódica por voltametria de varredura linear e 3) regeneração da superfície eletródica por polimento com alumina $0,3 \text{ }\mu\text{m}$. A etapa de eletrodeposição foi realizada sob agitação magnética constante. A determinação de cobre nas amostras de álcoois comerciais foi realizada pelo método de adição de padrão.

3.3 - Análises empregando a técnica de FAAS

As técnicas de FAAS e GFAAS foram utilizadas como métodos comparativos aos métodos desenvolvidos para a determinação de cobre e níquel, respectivamente. Nestes experimentos, foi empregado um espectrofotômetro Perkin-Elmer, modelo Analyst 100, equipado com lâmpadas de cátodo oco de cobre e níquel produzidas pela Perkin-Elmer. As determinações foram realizadas segundo procedimento recomendado pelo fabricante, utilizando o método de adição de padrão.

Para as análises, as amostras comerciais de etanol combustível foram concentradas em 10 vezes, sendo 100 mL da amostra pirolisada e posteriormente ressuspensa com 10 mL de uma solução aquosa acidificada com 1 % (v/v) de HNO₃.

3.4 - Amostras de etanol combustível

As amostras comerciais de etanol combustível foram obtidas de diferentes postos de combustível da cidade de Araraquara e devidamente estocadas, sem qualquer tratamento prévio, em frascos de polipropileno.

4 - Resultados e Discussão

4.1 - Eletrodos de pasta de carbono preparados com Nujol[®]

4.1.a - Caracterização Eletroquímica dos Eletrodos

A primeira etapa deste trabalho consistiu no estudo do comportamento ciclo-voltamétrico dos CPE-SiAt(10 %), o qual foi comparado ao comportamento exibido por um CPE e CPE-Si(10 %). A Figura 1 apresenta os voltamogramas cíclicos registrados com cada um destes eletrodos em meio de NaNO_3 $0,07 \text{ mol L}^{-1}$ + HNO_3 $0,03 \text{ mol L}^{-1}$.

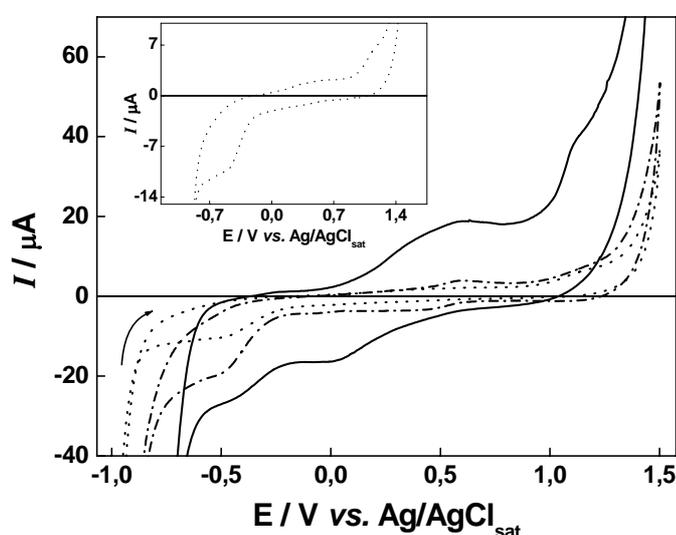


Figura 1 - Voltamogramas cíclicos registrados em NaNO_3 $0,07 \text{ mol L}^{-1}$ + HNO_3 $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ e $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. (····) CPE, (---) CPE-Si e (—) CPE-SiAt, preparados com Nujol[®]. Inserido: voltamograma cíclico registrado com CPE.

A Figura 1, mostra que o CPE apresenta alguns processos faradáicos, provavelmente associados a transições redox de grupos funcionais presentes no pó de carbono. Os CPE-Si e CPE-SiAt não apresentam processos faradáicos além daqueles observados para o eletrodo sem modificação (CPE). Este comportamento mostra que o grupo 2-aminotiazol não apresenta qualquer transição redox no intervalo de potenciais utilizado. Pode-se observar também que a introdução da sílica funcionalizada aumenta a corrente residual em relação às obtidas para o CPE e CPE-Si.

Para verificar a influência da composição dos CPE-SiAt sobre o comportamento ciclo-voltamétrico dos mesmos, foram construídos CPE-SiAt contendo diferentes proporções de modificador, sendo mantida constante a proporção de Nujol[®] em 30 % (m/m). Os voltamogramas cíclicos registrados com os eletrodos contendo diferentes proporções de modificador são apresentados na Figura 2.

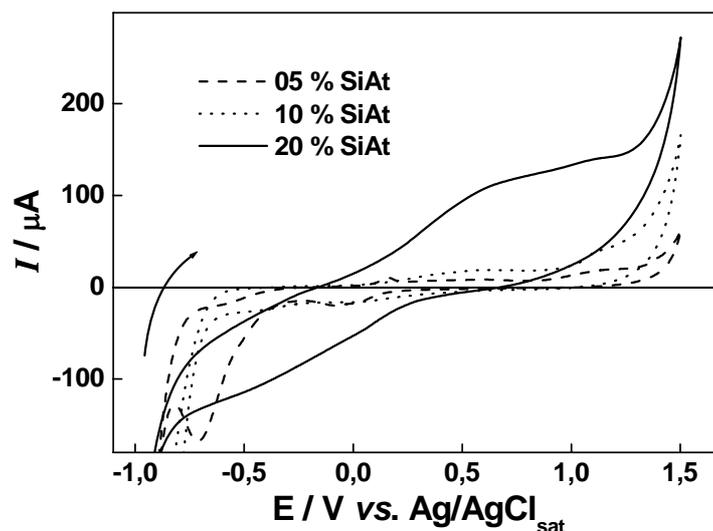


Figura 2 - Voltamogramas cíclicos registrados com os eletrodos contendo 30 % (m/m) de Nujol[®] e diferentes proporções de SiAt em NaNO_3 $0,07 \text{ mol L}^{-1}$ + HNO_3 $0,03 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

A Figura 2 mostra um aumento gradativo da resistência do eletrodo à medida que se aumenta a quantidade de modificador na composição dos eletrodos. Este comportamento se deve a uma diminuição na quantidade de pó de carbono, responsável pela condutividade elétrica do eletrodo, à medida que este é substituído pelo modificador, o qual é um isolante elétrico. Desta maneira, o CPE-SiAt contendo 10 % de modificador foi utilizado nos experimentos seguintes, nos quais o cobre foi empregado como metal modelo por ser um dos analitos de interesse e por apresentar grande número de trabalhos na literatura.

Para estabelecer os potenciais redox do cobre, foram registrados voltamogramas cíclicos em solução contendo $7,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} . Foram registrados voltamogramas cíclicos para o CPE e para CPE-SiAt (Figura 3). Foi observada a presença de um pico anódico e dois picos catódicos, tanto para o CPE não modificado quanto para o modificado com SiAt.

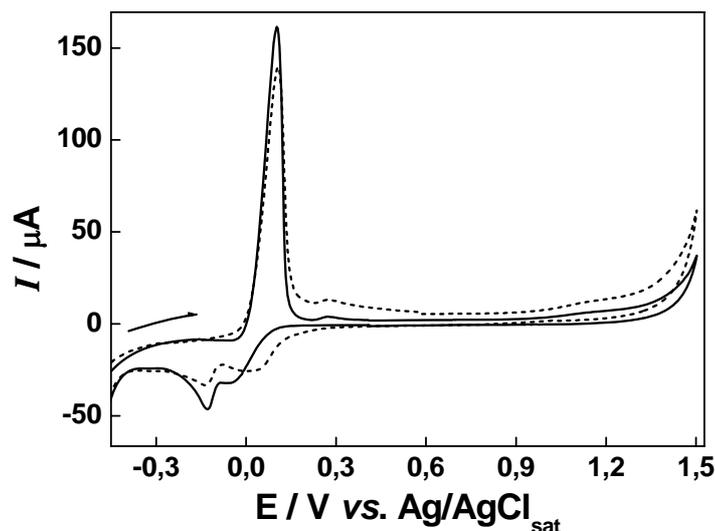


Figura 3 - Voltamogramas cíclicos registrados em NaNO_3 $0,07 \text{ mol L}^{-1}$ + HNO_3 $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $7,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} , para o (---) CPE e (—) CPE-SiAt(10 %); $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Os voltamogramas cíclicos, apresentados na Figura 3, registrados em presença de Cu^{2+} apresentaram um pico anódico em $+0,1 \text{ V}$ e dois picos catódicos, um em $0,0 \text{ V}$ e outro em $-0,15 \text{ V}$, os quais estão associados à redução de Cu^{2+} a Cu^+ e Cu^+ a Cu^0 [88], respectivamente. O pico anódico em $+0,1 \text{ V}$ pode ser atribuído à oxidação do cobre previamente reduzido na superfície do eletrodo durante a varredura catódica.

Visando a utilização dos CPE-SiAt para a determinação de cobre por voltametria de redissolução anódica, foram registrados voltamogramas de varredura linear após uma etapa de pré-concentração em uma solução contendo Cu^{2+} . Após a etapa de pré-concentração, o eletrodo foi transferido para uma célula eletroquímica contendo apenas eletrólito de suporte e submetido a uma etapa de redução eletroquímica dos íons cobre pré-concentrados. Diante dos voltamogramas cíclicos apresentados na Figura 3, o potencial inicialmente adotado para a etapa de redução dos íons cobre foi de $-0,4 \text{ V}$, potencial mais negativo que o necessário para a redução de íons cobre em solução, garantindo, desta forma, que todo cobre pré-concentrado na SiAt fosse convertido para a forma metálica para posterior análise.

A etapa de pré-concentração foi realizada em uma solução aquosa contendo $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} , em E_{ca} por um t_{pc} de 5 min e sob agitação constante. A etapa de redução eletroquímica foi realizada aplicando-se um potencial de redução (E_{red}) de $-0,4 \text{ V}$ por um tempo de redução (t_{red}) de 2 min. Os voltamogramas de redissolução anódica obtidos para as diferentes composições do eletrodo, são apresentados na Figura 4. Após cada ciclo de análise (pré-concentração, redução e redissolução anódica) a superfície do eletrodo foi renovada e a nova superfície polida com papel impermeável.

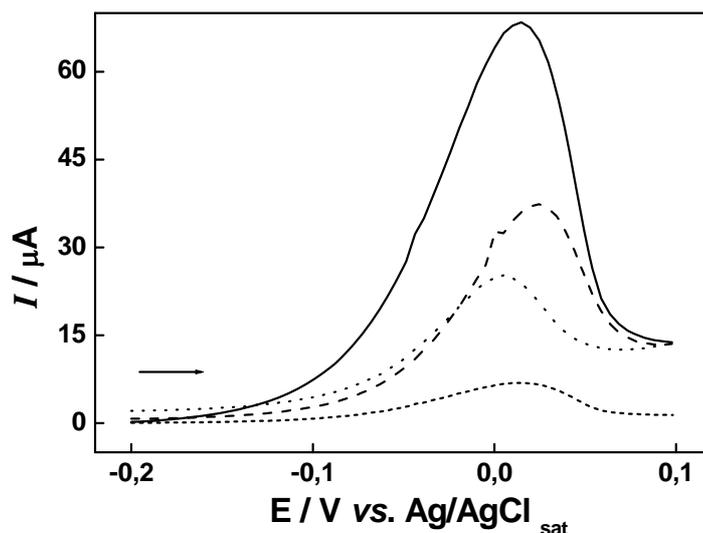


Figura 4 - Voltamogramas de varredura linear registrados em NaNO_3 $0,07 \text{ mol L}^{-1}$ + HNO_3 $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ para os eletrodos em diferentes composições, com $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Pré-concentração realizada em uma solução aquosa contendo $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} , $t_{\text{pc}} = 5 \text{ min}$, $E_{\text{red}} = -0,4 \text{ V}$, $t_{\text{red}} = 2 \text{ min}$. (—) CPE-SiAt(20 %); (---) CPE-SiAt(10 %); (····) CPE-SiAt(5 %) e (-·-·) CPE-Si(5 %).

A Figura 4 mostra que o CPE-Si apresenta a capacidade de pré-concentrar os íons Cu^{2+} de soluções aquosas, entretanto o pico de redissolução obtido com este eletrodo apresenta baixa intensidade. Os picos de redissolução anódica obtidos com os CPE-SiAt em todas as composições estudadas foram mais intensos do que o obtido com o CPE-Si, indicando que os CPE-SiAt apresentam maior capacidade de pré-concentrar os íons Cu^{2+} do que os CPE-Si. A Figura 4 mostra também que o aumento da proporção de SiAt na pasta de carbono aumenta a capacidade do eletrodo de pré-concentrar os íons cobre. Apesar da Figura 2 mostrar que o eletrodo contendo 20 % de SiAt (CPE-SiAt(20 %)) apresenta um caráter mais resistivo em relação às outras composições, esta composição foi a que apresentou o maior valor de i_p , sendo que sua maior resistividade não prejudicou significativamente o perfil do pico voltamétrico relativo a redissolução anódica do cobre. Desta maneira, nas condições experimentais adotadas, o CPE-SiAt(20 %) foi o mais apropriado para as aplicações analíticas, sendo empregado nos experimentos seguintes. Verificou-se que eletrodos contendo mais do que 20 % de SiAt forneceram menores valores de i_p e altos valores de corrente residual, indicando que a resistência elétrica destas composições é muito elevada e impossibilita a utilização destes eletrodos para fins analíticos.

Todos os parâmetros que influenciam na resposta do eletrodo, como: composição do eletrodo, t_{pc} , t_{red} , E_{red} e velocidade de varredura (v), foram otimizados para a determinação de cobre em solução aquosa. Os parâmetros estudados e os valores otimizados estão sumarizados na Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros que influenciam na determinação de cobre em soluções aquosas.

	Intervalo estudado	Valor otimizado
Composição do eletrodo / % de modificador	5 a 30	20
t_{pc} / min	2 a 15	9
E_{red} / V vs. Ag/AgCl _{sat}	-0,5 a 0	-0,3
t_{red} / s	30 a 180	30
v / mV s ⁻¹	20 a 500	100

Com os parâmetros otimizados foi construída uma curva analítica, sendo observada resposta linear de i_p com a concentração de cobre em solução aquosa no intervalo entre 5 e 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$, segundo a equação $i_p (\mu\text{A}) = -3,4 + 2,5 C_{\text{Cu}^{2+}} (\mu\text{mol L}^{-1})$ com coeficiente de correlação linear de 0,9989. Foi obtida uma SA de 2,5 A L mol⁻¹ e LD de 0,66 $\mu\text{mol L}^{-1}$, sendo este último calculado pela equação: $LD = 3sd/SA$, onde sd equivale ao desvio padrão da média do sinal de oito medidas do branco no potencial de pico (E_p) da oxidação do cobre.

No entanto, quando este método foi aplicado para a determinação de cobre em etanol, não foi possível a obtenção de resultados repetíveis. A Figura 5 mostra os valores de i_p obtidos para 16 experimentos realizados nas condições de análise apresentadas na Tabela 1, utilizando o CPE-SiAt(20 %) na pré-concentração de íons cobre em etanol.

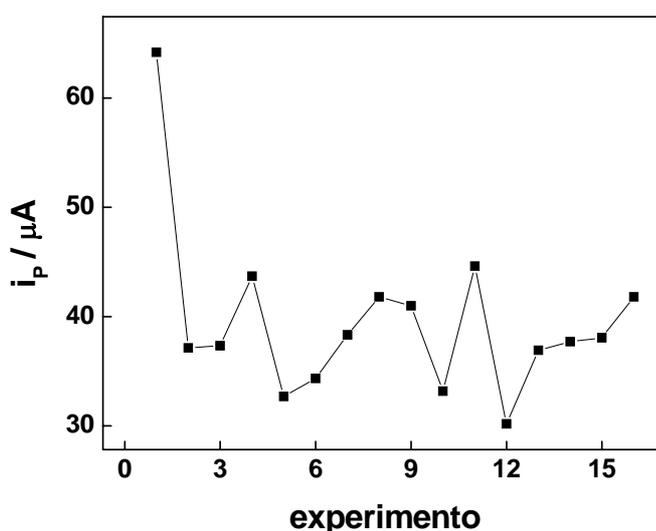


Figura 5 - Variação de i_p para 16 experimentos realizados. Correntes obtidas de voltamogramas de varredura linear, em eletrólito de suporte e $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, após pré-concentração em solução $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} em etanol, $t_{pc} = 9 \text{ min}$ e redução eletroquímica: $E_{red} = -0,3 \text{ V}$ e $t_{red} = 30 \text{ s}$.

A Figura 5 mostra uma grande dispersão dos valores de i_p obtidos, indicando uma baixa repetitividade nos resultados obtidos com o CPE-SiAt(20 %). O valor médio de i_p encontrado

nestes 16 experimentos foi de $(39,8 \pm 8,0) \mu\text{A}$, o que equivale a um desvio padrão relativo de 20 %, valor este inaceitável para aplicações analíticas. Durante a etapa de pré-concentração em etanol, foi observada expansão da pasta, algumas vezes, causando perda de material do eletrodo, outras aumentando a área do eletrodo exposta à solução de pré-concentração, fatos que são responsáveis pela grande dispersão dos valores de i_p apresentados na Figura 5. Este mesmo comportamento foi observado para os eletrodos contendo menores proporções do modificador. Desta maneira, os CPE-SiAt preparados com Nujol[®] como agente aglutinante não se mostraram adequados para a determinação de Cu^{2+} em etanol. A literatura tem mostrado que a substituição do Nujol[®] por agentes aglutinantes capazes de formar um composto mais rígido, tais como: parafina, resina epóxi, resina de silicone, etc. tem fornecido eletrodos com excelente estabilidade química e mecânica, mesmo quando utilizados em meio não aquoso [89]. Como tentativa para se contornar o problema associado à solubilidade do Nujol[®] em etanol, o que comprometeu seriamente a repetitividade dos resultados, foram preparados novos CPE-SiAt, utilizando parafina como agente aglutinante, visando a obtenção de eletrodos mais rígidos e compactos, conseqüentemente menos susceptíveis à dissolução pelo etanol.

4.2 - Eletrodos de pasta de carbono preparados com parafina

4.2.a - Caracterização Eletroquímica dos Eletrodos

O comportamento ciclo-voltamétrico dos CPE-SiAt preparados com parafina foi comparado com o comportamento exibido pelo CPE-SiAt preparado com Nujol[®]. A Figura 6 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos para ambos os eletrodos em NaNO_3 $0,07 \text{ mol L}^{-1}$ + HNO_3 $0,03 \text{ mol L}^{-1}$.

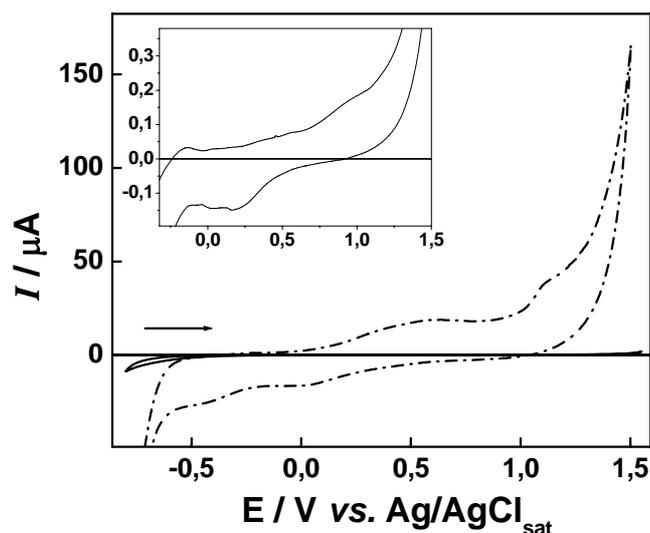


Figura 6 - Voltamogramas cíclicos registrados em NaNO_3 $0,07 \text{ mol L}^{-1}$ + HNO_3 $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ utilizando os CPE-SiAt(10 %) preparados com parafina (—) e com Nujol[®] (---). $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Inserido: ampliação do voltamograma cíclico obtido para o CPE-SiAt preparado com parafina.

Observa-se, na Figura 6, que o comportamento ciclo-voltamétrico do eletrodo preparado com parafina é semelhante ao obtido com os eletrodos preparados com Nujol[®]. Porém, a corrente residual apresentada pelo CPE-SiAt(10 %) preparado com parafina é acentuadamente menor do que a apresentada pelo eletrodo preparado com Nujol[®]. Este comportamento indica que a parafina é um aglutinante mais eficiente, originando um compósito mais rígido e compacto, conseqüentemente a fase condutora encontra-se compactada, apresentando uma menor corrente residual, sendo obtidos eletrodos com melhores propriedades mecânicas que os preparados com Nujol[®].

Para avaliar a resposta dos CPE-SiAt frente à pré-concentração de Cu^{2+} foi utilizada a técnica de voltametria de varredura linear em NaNO_3 $0,07 \text{ mol L}^{-1}$ + HNO_3 $0,03 \text{ mol L}^{-1}$, com $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. A pré-concentração foi realizada em uma solução aquosa de Cu^{2+} $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, em E_{ca} por 5 min e sob agitação constante. A redução eletroquímica dos íons adsorvidos sob a SiAt foi realizada aplicando-se $-0,3 \text{ V}$ por 50 s. Após cada ciclo de análise (pré-concentração, redução e redissolução anódica) a superfície do eletrodo foi renovada por meio do desgaste da mesma empregando-se uma lixa d'água 100 e a nova superfície polida com lixa d'água 400. Os voltamogramas de redissolução anódica, para as diferentes composições do eletrodo, são apresentados na Figura 7.

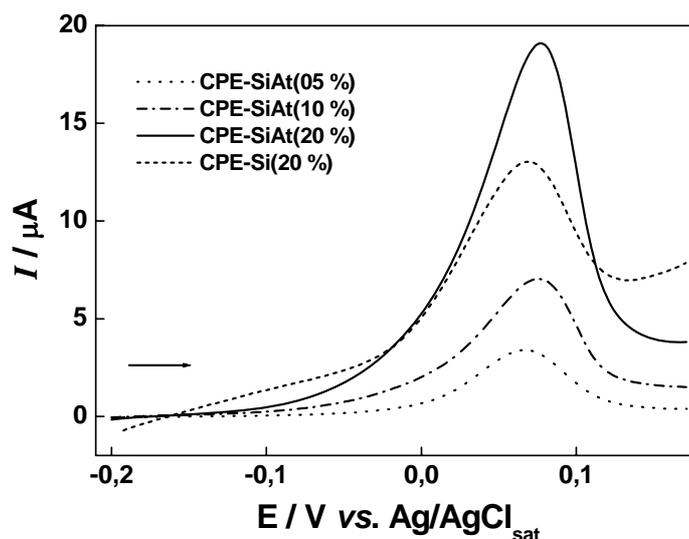


Figura 7 - Voltamogramas de varredura linear registrados em NaNO_3 $0,07 \text{ mol L}^{-1}$ + HNO_3 $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ com os eletrodos em diferentes composições, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, obtidos após as etapas de pré-concentração e redução eletroquímica de Cu^{2+} . Pré-concentração: solução $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} , $t_{pc} = 5 \text{ min}$, em E_{ca} . Redução: $E_{red} = -0,3 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{sat}$, $t_{red} = 50 \text{ s}$, em eletrólito de suporte.

Foi observado que a resposta dos eletrodos, ou seja, a i_p referente à oxidação do cobre, aumenta com a porcentagem de modificador presente no eletrodo, semelhante ao comportamento apresentado para os eletrodos preparados com Nujol[®]. Observa-se que o CPE-Si(20 %) também apresenta a capacidade de pré-concentrar Cu^{2+} em soluções aquosas, sendo esta capacidade da sílica observada também por outros autores [90]. Observa-se que o CPE-SiAt(20 %), apresenta uma maior capacidade de sorver Cu^{2+} que o CPE-Si(20 %), nas condições adotadas. Comportamento semelhante foi observado quando a pré-concentração foi realizada em solução $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} em etanol, conforme mostra a Figura 8.

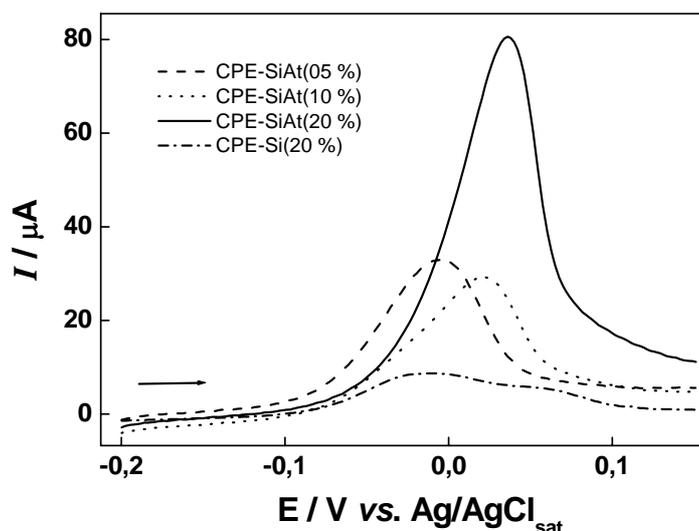


Figura 8 - Voltamogramas de varredura linear registrados em NaNO_3 $0,07 \text{ mol L}^{-1}$ + HNO_3 $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ com os eletrodos contendo diferentes proporções de modificadores. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Voltamogramas obtidos após: pré-concentração em solução $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} em etanol PA, $t_{pc} = 14 \text{ min}$; redução em eletrólito de suporte, aplicando-se $-0,3 \text{ V}$ por 60 s .

Novamente, foi observado um aumento de i_p de redissolução de cobre com o aumento da porcentagem de SiAt na composição do eletrodo. A repetitividade foi avaliada utilizando o CPE-SiAt(20 %); 15 determinações foram realizadas após a pré-concentração em uma solução $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} em etanol PA, sendo obtido um desvio padrão relativo de 6,4 %, indicando uma significativa melhora na repetitividade. Uma vez verificada a melhora na repetitividade dos resultados obtidos com o CPE-SiAt preparado com parafina, foi realizada a otimização dos parâmetros que influenciam na determinação de cobre em etanol.

4.3 - Determinação de cobre em etanol combustível utilizando o CPE-SiAt(20 %)

4.3.a - Voltametria de varredura linear

4.3.a.1- Otimização das condições experimentais de análise

A influência do t_{pc} sobre a resposta voltamétrica foi avaliada entre 4 e 25 min. As medidas foram realizadas em triplicata e os resultados obtidos são apresentados na Figura 9.

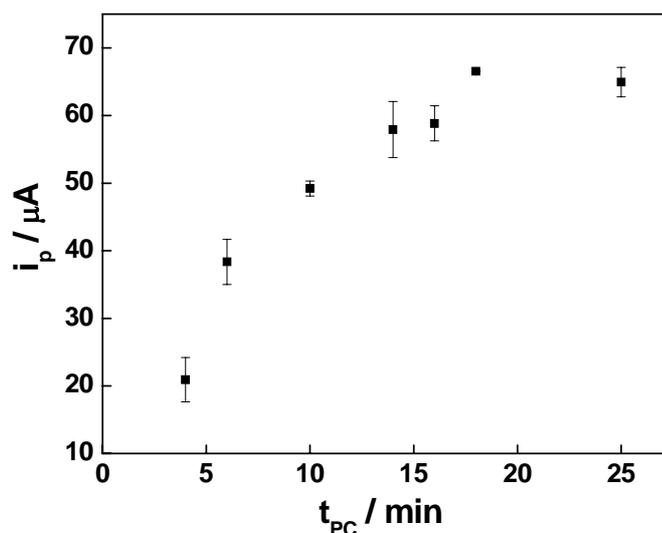


Figura 9 - Variação de i_p em função do t_{pc} em etanol PA contendo $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} . $t_{red} = 60 \text{ s}$, $E_{red} = -0,3\text{V}$. Correntes obtidas a partir de voltamogramas de varredura linear registrados em $\text{NaNO}_3 0,07 \text{ mol L}^{-1} + \text{HNO}_3 0,03 \text{ mol L}^{-1}$ com $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

A Figura 9 mostra que i_p aumenta com o aumento de t_{pc} , indicando uma intensificação da concentração de Cu^{2+} na superfície do eletrodo. Os valores de i_p aumentam rapidamente até 14 min e, então, permanecem praticamente constantes. Este comportamento indica que após 14 min é atingido um estado estacionário envolvendo os processos de formação-dissociação do complexo Cu-SiAt. Este é um comportamento típico observado para métodos de redissolução baseados em acumulação de complexos [59]. Desta maneira, o t_{pc} utilizado para os demais experimentos foi de 14 min.

Para avaliar qual a influência do período durante o qual é aplicado o E_{red} sobre i_p , foram utilizados períodos de tempo entre 10 e 70 s, durante os quais foi aplicado o potencial de -0,3 V. A Figura 10 apresenta a média dos resultados obtidos para cada medida de tempo.

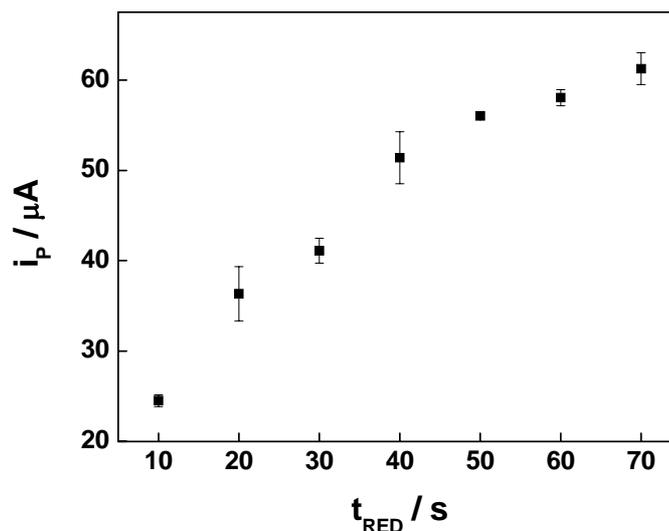


Figura 10 - Variação de i_p em função do t_{red} de Cu^{2+} adsorvido sobre o CPE-SiAt(20 %). $E_{red} = -0,3$ V. Pré-concentração em etanol PA contendo $1,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} de Cu^{2+} , durante 14 min. Correntes obtidas a partir de voltamogramas de varredura linear registrados em $NaNO_3$ $0,07$ mol L^{-1} + HNO_3 $0,03$ mol L^{-1} com $v = 100$ mV s^{-1} .

Observa-se, na Figura 10, uma relação linear entre a i_p e o t_{red} no intervalo de 10 a 50 s. Em períodos de tempo superiores a 50 s, não foi observado aumento significativo da i_p , indicando que a maior parte do cobre pré-concentrado na superfície do CPE-SiAt(20 %) se encontra reduzido quando o potencial é aplicado por pelo menos 50 s. Portanto, o período de tempo otimizado para as demais determinações de Cu^{2+} em etanol foi de 50 s.

O E_{red} aplicado sobre o CPE-SiAt(20 %) foi avaliado com relação à i_p obtido na redissolução anódica de cobre. Foram utilizados diferentes potenciais, durante 50 s, para a redução de Cu^{2+} adsorvido sobre a superfície do CPE-SiAt(20 %). A média dos resultados obtidos em triplicata, para cada potencial, é apresentada na Figura 11.

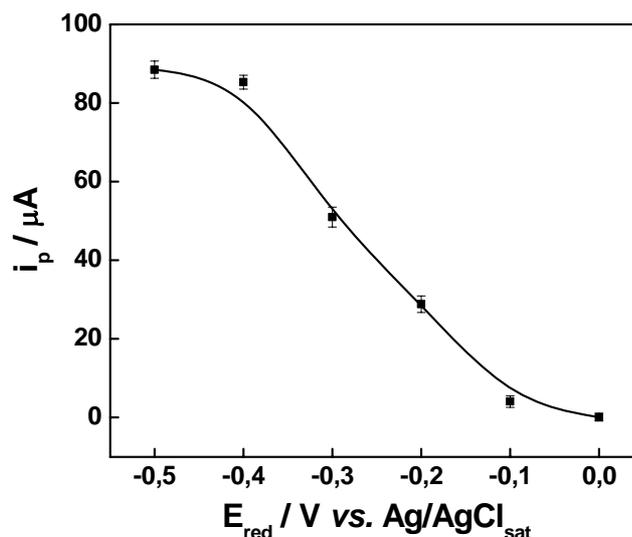


Figura 11- Variação de i_p em função do E_{red} , aplicado durante 50 s. Correntes de pico obtidas a partir de voltamogramas de varredura linear registrados em NaNO_3 $0,07 \text{ mol L}^{-1}$ + HNO_3 $0,03 \text{ mol L}^{-1}$, com $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, após as etapas de pré-concentração e redução eletroquímica de Cu^{2+} adsorvidos sobre a SiAt. $t_{\text{pc}} = 14 \text{ min}$ em etanol PA contendo $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} ; $t_{\text{red}} = 50 \text{ s}$.

Por meio da Figura 11, observa-se um aumento da i_p conforme o E_{red} se torna mais negativo. Para potenciais mais positivos que $-0,3 \text{ V}$, não foi observado uma redução eficaz de Cu^{2+} adsorvido sobre o CPE-SiAt(20 %). Sendo assim, o potencial de $-0,4 \text{ V}$ foi utilizado nos demais experimentos, pois para potenciais mais negativos que $-0,4 \text{ V}$ não foi observado aumento significativo da i_p , além disso, este potencial foi o menos negativo que proporcionou maior i_p , de forma que é o que proporciona maior seletividade e sensibilidade para o método analítico proposto.

4.3.a.2 - Estudo da velocidade de varredura

O estudo em função de v foi realizado no intervalo de 10 a 200 mV s^{-1} . Os voltamogramas de redissolução anódica de cobre foram registrados em eletrólito de suporte após as etapas de pré-concentração e redução eletroquímica de Cu^{2+} . Na Figura 12 são apresentados em (A) os voltamogramas de varredura linear e em (B) a variação de i_p em função de v .

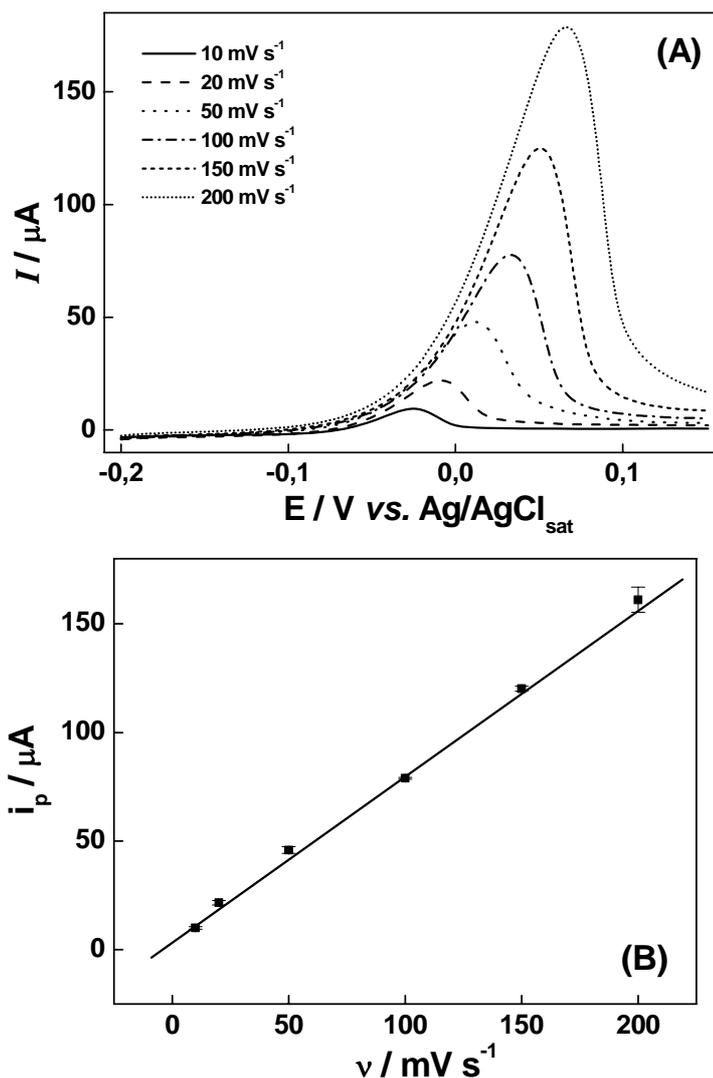


Figura 12 - (A) Voltamogramas de varredura linear registrados em NaNO_3 $0,07 \text{ mol L}^{-1}$ + HNO_3 $0,03 \text{ mol L}^{-1}$, para o CPE-SiAt(20 %) após as etapas de pré-concentração e redução eletroquímica de Cu^{2+} . (B) Variação de i_p com v , valor médio para 3 medidas. Pré-concentração: etanol PA contendo $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} , $t_{\text{pc}} = 14 \text{ min}$, em E_{ca} . Redução: $E_{\text{red}} = -0,4 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{\text{sat}}$, $t_{\text{red}} = 50 \text{ s}$ em eletrólito de suporte.

Por meio da Figura 12(B), pode-se observar uma relação linear entre i_p e v , segundo a equação $i_p (\mu\text{A}) = 0,76 v (\text{mV s}^{-1})$, com coeficiente de correlação linear de 0,998, indicando que o processo eletródico envolve espécies adsorvidas sobre o eletrodo. A velocidade de 100 mV s^{-1} foi adotada nos experimentos posteriores por conduzir a um maior valor de i_p com menor largura de pico a meia altura e menor distorção da linha de base dos voltamogramas, como pode ser observado na Figura 12(A).

4.3.a.3 - Curva analítica em etanol

Após a otimização de todos os parâmetros, foi construída uma curva analítica para a determinação de Cu^{2+} em etanol, utilizando as seguintes condições:

- Pré-concentração: imersão do CPE-SiAt(20 %) em 10 mL de solução de Cu^{2+} em etanol, em E_{ca} , por 14 min e sob agitação constante.
- Redução eletroquímica: em NaNO_3 $0,07 \text{ mol L}^{-1}$ + HNO_3 $0,03 \text{ mol L}^{-1}$, aplicando-se potencial de $-0,4 \text{ V}$ durante 50 s.
- Redissolução anódica: voltametria de varredura linear, com $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, em NaNO_3 $0,07 \text{ mol L}^{-1}$ + HNO_3 $0,03 \text{ mol L}^{-1}$.

As medidas para a construção da curva analítica foram realizadas em triplicata e são apresentadas na Figura 13.

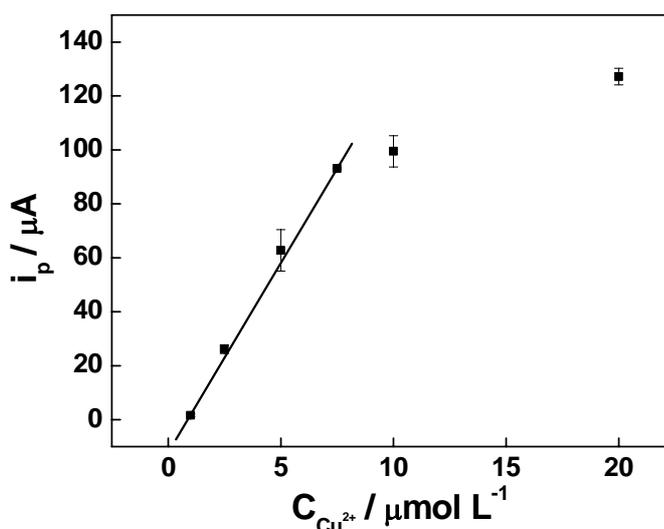


Figura 13 - Curva analítica para íons cobre em etanol, construída utilizando o CPE-SiAt(20 %); $t_{pc} = 14 \text{ min}$, $t_{red} = 50 \text{ s}$ em $E_{red} = -0,4 \text{ V}$; valores de i_p obtidos a partir de voltamogramas de varredura linear registrados em NaNO_3 $0,07 \text{ mol L}^{-1}$ + HNO_3 $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ com $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Verificou-se uma resposta linear de i_p e a concentração de cobre no intervalo de 1 a $7,5 \mu\text{mol L}^{-1}$, segundo a equação $i_p (\mu\text{A}) = -12,24 + 14,05 C_{\text{Cu}^{2+}} (\mu\text{mol L}^{-1})$ com coeficiente de correlação linear de 0,9999. Foi obtida uma SA de $14,0 \text{ A L mol}^{-1}$. O LD obtido foi de $0,18 \mu\text{mol L}^{-1}$. Estes resultados mostram um intervalo de linearidade bastante reduzido, além disso, o valor de LD encontra-se acima dos teores de Cu^{2+} relatados na literatura em amostras comerciais de álcool combustível [48,49], indicando que o método desenvolvido não é aplicável para amostras reais, nestas condições experimentais.

4.3.b - Voltametria de pulso diferencial

Com base nos resultados obtidos com a técnica de voltametria de varredura linear, alterações no método proposto foram realizadas, sendo a primeira modificação o emprego da técnica de voltametria de pulso diferencial, a qual é mais sensível, permitindo a obtenção de limites de detecção mais baixos. Entretanto, no decorrer destes experimentos verificou-se novamente grande dispersão nos resultados obtidos com eletrodos preparados em dias diferentes. Inicialmente, tentou-se alterar a relação entre o pó de carbono e a parafina, sendo observado que eletrodos contendo menos do que 20 % de aglutinante sofriam desagregação durante as medidas e eletrodos com maiores porcentagens mostraram-se muito resistivos. Assim, constatou-se que o problema com a repetitividade das medidas não poderia ser contornado alterando-se a composição da pasta e, portanto, o CPE-SiAt(20 %) preparado com parafina continuou a ser utilizado nos experimentos posteriores.

Problemas com a repetitividade podem estar relacionados à obtenção de eletrodos com diferente número de sítios disponíveis para complexação com os íons Cu^{2+} ou com a redução e/ou redissolução incompleta do cobre previamente pré-concentrado na superfície do eletrodo. Desta maneira, três novas alterações no método foram propostas visando facilitar a redução do cobre pré-concentrado e promover a ativação de sítios disponíveis para complexação com os íons Cu^{2+} . Visando aumentar a eficiência da etapa de redução do cobre pré-concentrado na superfície do eletrodo, as etapas de redução e redissolução foram realizadas em uma solução mais ácida (HNO_3 0,2 mol L^{-1}) do que a empregada anteriormente. Este procedimento foi adotado, pois tem sido observado na literatura que soluções ácidas são capazes de eluir o cobre complexado com 2-aminotiazol [32,33]. Assim, em soluções ácidas ocorre um enfraquecimento da ligação entre o cobre e o complexante, o que facilita a redução eletroquímica do íon metálico aumentando a eficiência deste processo. Com o objetivo de promover a ativação de um maior número de sítios disponíveis para complexação foi introduzida uma etapa de condicionamento do eletrodo. Esta etapa consiste em expor o eletrodo a uma solução contendo íons Cu^{2+} em alta concentração ($1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}), seguido pela redução e posterior redissolução anódica por voltametria de pulso diferencial, este procedimento foi repetido até a obtenção de sinais estáveis de corrente de redissolução. A etapa de condicionamento foi adotada para cada novo eletrodo construído (previamente a sua primeira utilização), a cada renovação da superfície e sempre que o eletrodo tenha permanecido estocado como, por exemplo, entre diferentes dias de trabalho. Alguns trabalhos têm mostrado que etapas de condicionamento aumentam o sinal de corrente e a repetitividade

dos resultados obtidos com CPE [60,83]. Provavelmente, este efeito está relacionado aos rearranjos superficiais causados pelos sucessivos ciclos de pré-concentração-redução-redissolução, este rearranjo promoveria, então, a ativação dos sítios superficiais disponíveis para complexação com o íon metálico. Uma última alteração proposta foi a regeneração eletroquímica da superfície por meio da aplicação de um potencial de +0,3 V vs. Ag/AgCl_{sat} em meio de HNO₃ 1,0 mol L⁻¹, este procedimento permite a obtenção de resultados mais repetíveis e diminui o tempo de análise, uma vez que as etapas de renovação de superfície e posterior condicionamento não são necessárias após a regeneração eletroquímica.

A Figura 14 apresenta os voltamogramas de pulso diferencial registrados após sucessivos ciclos de condicionamento, sendo cada ciclo correspondente à exposição do eletrodo por 5 min em uma solução contendo Cu²⁺ 1,0 x 10⁻³ mol L⁻¹ em etanol, seguida pela redução dos íons Cu²⁺ (E_{red} = -0,5 V durante 60 s) e subsequente redissolução anódica. Após a etapa de redissolução, a superfície do eletrodo foi regenerada eletroquimicamente aplicando-se +0,3 V durante 120 s em meio de HNO₃ 1,0 mol L⁻¹. A etapa de regeneração eletroquímica foi realizada em um meio significativamente mais ácido para favorecer a remoção do cobre oxidado da superfície do eletrodo.

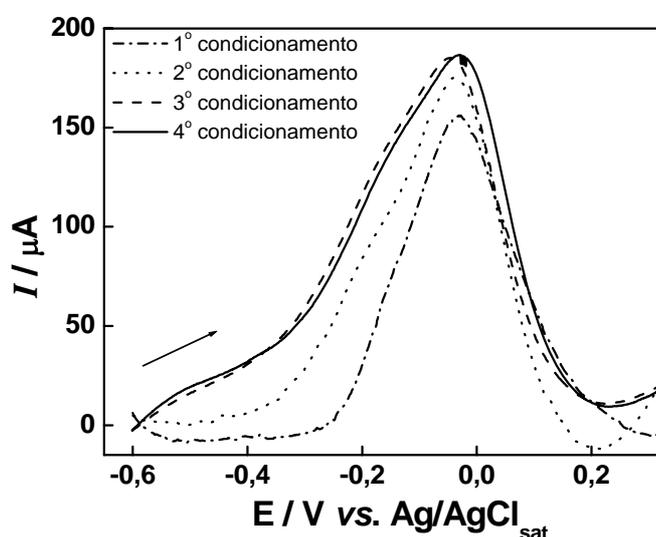


Figura 14 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em HNO₃ 0,2 mol L⁻¹ após diferentes ciclos de condicionamento. Cada ciclo de condicionamento corresponde à exposição do eletrodo por 5 min em uma solução contendo Cu²⁺ 1,0 x 10⁻³ mol L⁻¹ em etanol PA, seguida pela redução dos íons Cu²⁺ e subsequente redissolução. Condições: $\Delta E = 50$ mV, $t_p = 5,0$ ms e $v = 10$ mV s⁻¹. E_{red} = -0,5 V durante 60 s.

Conforme se observa pela Figura 14, verifica-se um aumento de i_p e um alargamento do pico com o número de ciclos de condicionamento, sendo observado que após o terceiro ciclo o perfil voltamétrico e os valores de i_p não sofrem variações. Este comportamento sugere que

um número maior de sítios de complexação torna-se ativo conforme o eletrodo é submetido a sucessivos ciclos de condicionamento. Com base nos voltamogramas apresentados na Figura 14, verifica-se que três ciclos de condicionamento são suficientes para promover a ativação dos sítios de complexação. O fato dos valores de i_p sofrerem variações com o número de ciclos de condicionamento pode ser responsável pela repetitividade inadequada obtida anteriormente. Assim, uma possível explicação para este problema seria a variação do número de sítios ativos entre medidas sucessivas, desta maneira, por meio de uma ativação prévia dos sítios de complexação este efeito deve ser minimizado.

Após a escolha do número de ciclos de condicionamento, foi avaliado o procedimento de regeneração eletroquímica. Estes estudos foram realizados utilizando-se uma concentração menor de Cu^{2+} ($1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em etanol PA) e t_{pc} de 15 min, seguido pela redução do cobre ($-0,5 \text{ V}$ durante 60s) e posterior redissolução anódica, sendo as duas últimas etapas realizadas em HNO_3 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. A Figura 15 apresenta os voltamogramas de pulso diferencial registrados após as etapas de pré-concentração e redução dos íons Cu^{2+} , após uma nova etapa de redução, sem a prévia pré-concentração de cobre e, após as etapas de pré-concentração, redução, redissolução, regeneração eletroquímica e nova redução.

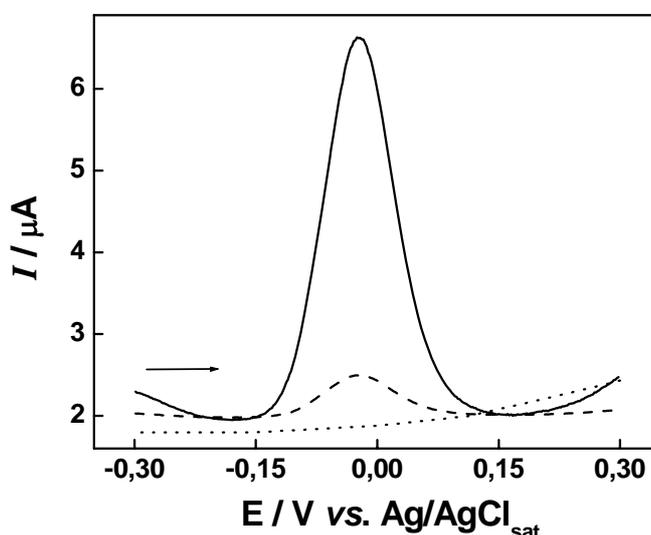


Figura 15 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em HNO_3 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. (—) Após 15 min de pré-concentração em solução de Cu^{2+} $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em etanol PA, seguida por redução ($-0,5 \text{ V}$ durante 60 s). (---) Após nova etapa de redução ($-0,5 \text{ V}$ durante 30 s) sem prévia pré-concentração de íons Cu^{2+} . (····) Após etapas de pré-concentração, redução e redissolução nas mesmas condições anteriores, seguido de regeneração eletroquímica ($+0,3 \text{ V}$ durante 30 s) em HNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ Condições: $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $t_p = 5,0 \text{ ms}$ e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

A Figura 15 mostra que, posteriormente a etapa de redissolução, se o eletrodo for submetido a uma nova etapa de redução (sem prévia pré-concentração de cobre), um novo

pico de redissolução de menor intensidade é observado. Este comportamento mostra que nem todo o cobre oxidado na etapa de redissolução anódica deixa a superfície do eletrodo, uma parte permanece complexado. Portanto, a etapa de regeneração eletroquímica é importante para promover a completa remoção do cobre da superfície do eletrodo, auxiliando, assim, na manutenção da repetitividade dos resultados. A Figura 15 mostra também a eficiência da etapa de regeneração eletroquímica. Quando o eletrodo é submetido a um ciclo completo de análise (pré-concentração, redução e redissolução), seguido da etapa de regeneração eletroquímica (+0,3 V durante 30s) e posteriormente submetido à etapa de redução (sem prévia pré-concentração) não é observado pico de redissolução anódica (curva (....)). Este resultado mostra que 30 s aplicando-se +0,3 V é suficiente para promover a completa remoção do cobre da superfície do eletrodo, portanto, estas condições foram adotadas para a etapa de regeneração eletroquímica.

A Tabela 2 sumariza as diferentes etapas do procedimento de análise, mostrando a frequência e o meio no qual cada etapa é realizada; para as etapas de condicionamento e regeneração eletroquímica também são apresentadas as condições experimentais adotadas.

Tabela 2 - Resumo das etapas envolvidas no procedimento analítico proposto.

Etapa	Meio reacional	Frequência de realização
Condicionamento	Solução de Cu^{2+} $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em etanol PA (três ciclos: exposição por 5 min seguida por redução, redissolução e regeneração eletroquímica)	- Quando um novo eletrodo é utilizado - Quando a superfície é renovada - Entre diferentes dias de trabalho
Pré-concentração	Etanol PA ou em amostra comercial de álcool combustível	A cada medida
Redução	Solução de HNO_3 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$	A cada medida
Redissolução	Solução de HNO_3 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$	A cada medida
Regeneração eletroquímica	Solução de HNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (+0,3 V durante 30 s)	A cada medida, quando uma mesma superfície é utilizada em diferentes medidas

Visando avaliar a repetitividade do procedimento sumarizado na Tabela 2, este foi aplicado em uma solução contendo $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} em etanol PA. As seguintes

condições experimentais foram adotadas: $t_{pc} = 15$ min, $E_{red} = -0,5$ V e $t_{red} = 30$ s, sendo as demais etapas realizadas conforme descrito na Tabela 2. Foram utilizadas três condições para avaliação da repetitividade: 5 medidas realizadas com o mesmo eletrodo e com a mesma superfície, 5 medidas realizadas com o mesmo eletrodo renovando a superfície a cada medida e 3 medidas utilizando diferentes eletrodos. Utilizando o mesmo eletrodo com a mesma superfície foi obtido um desvio padrão relativo de 3,7 %, quando o mesmo eletrodo é utilizado com renovação da superfície obteve-se um desvio padrão de 4,8 % e quando diferentes eletrodos são utilizados obteve-se um desvio padrão de 5,7 %. Desta maneira, verifica-se que o procedimento adotado apresenta uma repetitividade adequada mesmo quando diferentes eletrodos são utilizados. O desvio padrão relativo da média dos valores obtidos com as três condições foi de 8,0 %. Este valor é relativamente baixo e não compromete a determinação de cobre em uma amostra real se, por exemplo, o método de adição de padrão for empregado na determinação.

O procedimento apresentado na Tabela 2 difere significativamente do procedimento proposto para a determinação de cobre realizada com a técnica de voltametria de varredura linear, assim, foi necessária uma nova otimização das condições experimentais de cada etapa de análise (t_{pc} , E_{red} e t_{red}), bem como dos parâmetros operacionais da técnica de voltametria de pulso diferencial (ΔE , t_p e v). Em virtude de ter sido verificado que utilizando um mesmo eletrodo com a mesma superfície obtém-se uma melhor repetitividade, os estudos de otimização de parâmetros experimentais foram realizados utilizando um único eletrodo com a mesma superfície, ressaltando que esta foi submetida a uma etapa de regeneração eletroquímica a cada ciclo de medida.

4.3.b.1 - Otimização das condições experimentais de análise

A primeira etapa otimizada foi a de pré-concentração, para isto foi otimizado o t_{pc} em uma solução de Cu^{2+} $5,0 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ em etanol PA. Os demais parâmetros foram mantidos constantes: $E_{red} = -0,4$ V, $t_{red} = 50$ s. A Figura 16 apresenta os voltamogramas de pulso diferencial registrados em HNO₃ 0,2 mol L⁻¹ com diferentes tempos de pré-concentração.

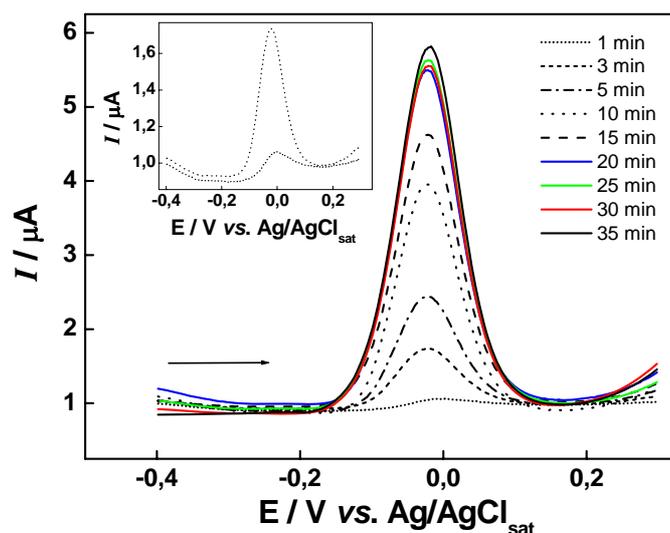


Figura 16 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em HNO_3 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes t_{pc} . Pré-concentração realizada em uma solução contendo Cu^{2+} $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ em etanol PA. Condições: $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $t_p = 5,0 \text{ ms}$ e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. $E_{\text{red}} = -0,4 \text{ V}$ $t_{\text{red}} = 50 \text{ s}$. Inserido, voltamogramas de pulso diferencial obtidos para $t_{pc} = 1$ e 3 min .

A partir dos valores de i_p obtidos dos voltamogramas apresentados na Figura 16 foi construído um gráfico de i_p vs. t_{pc} , o qual é apresentado na Figura 17.

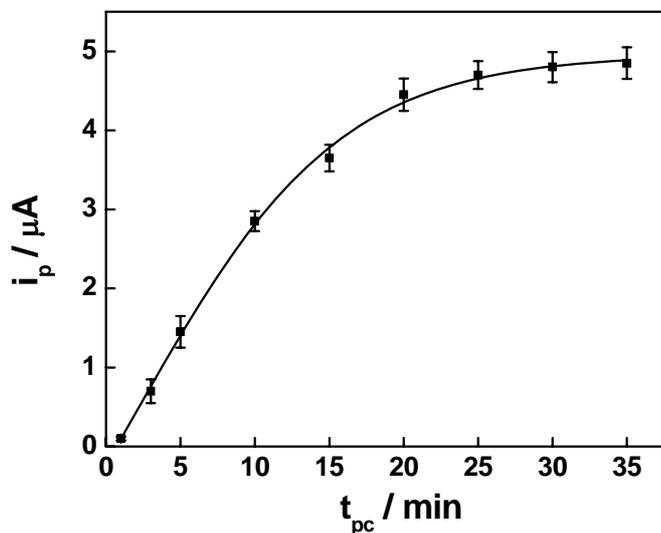


Figura 17 - Variação de i_p em função do t_{pc} , valores de i_p obtidos a partir dos voltamogramas apresentados na Figura 16.

Na Figura 17 verifica-se que os valores de i_p sofrem um aumento significativo até o tempo de 20 min de pré-concentração e a partir deste valor tendem a se estabilizar. Com base nestes resultados, o t_{pc} de 20 min foi adotado para os experimentos posteriores.

Após a otimização do t_{pc} foi realizada a otimização do t_{red} , para estes estudos adotou-se $t_{pc} = 20 \text{ min}$ e $E_{\text{red}} = -0,4 \text{ V}$. A Figura 18 apresenta a variação de i_p em função de t_{red} .

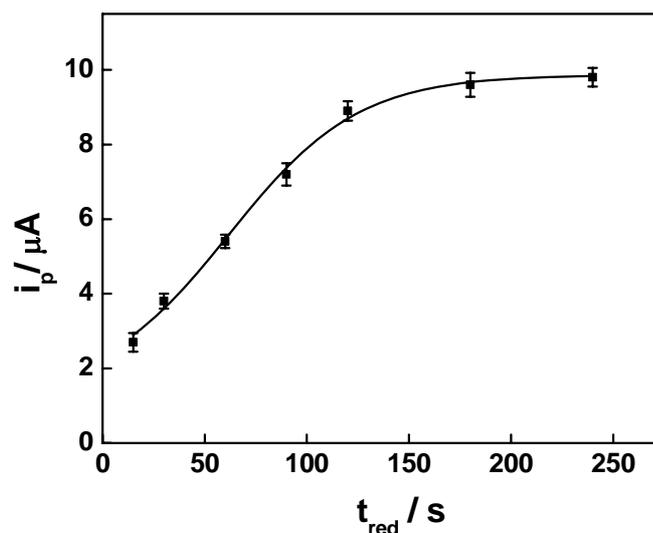


Figura 18 - Variação de i_p em função de t_{red} . Valores de i_p obtidos a partir de voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em HNO_3 0,2 mol L^{-1} . Pré-concentração em solução de $5,0 \times 10^{-7}$ mol L^{-1} de Cu^{2+} em etanol PA com $t_{pc} = 20$ min e $E_{red} = -0,4$ V. Condições voltamétricas: $\Delta E = 50$ mV, $t_p = 5,0$ ms e $v = 10$ mV s^{-1} .

Conforme se observa na Figura 18, verifica-se que o t_{red} de 120 s é o mais adequado, pois tempos maiores não proporcionam um aumento significativo nos valores de i_p . Desta maneira, o t_{red} de 120 s foi adotado para os experimentos posteriores.

O próximo parâmetro otimizado foi o E_{red} aplicado na etapa de redução do cobre previamente acumulado na superfície do eletrodo. Este estudo foi realizado para verificar qual valor de potencial é capaz de promover mais eficientemente a redução dos íons Cu^{2+} previamente adsorvidos na superfície do eletrodo. A Figura 19 apresenta a variação de i_p com o E_{red} aplicado sobre o eletrodo.

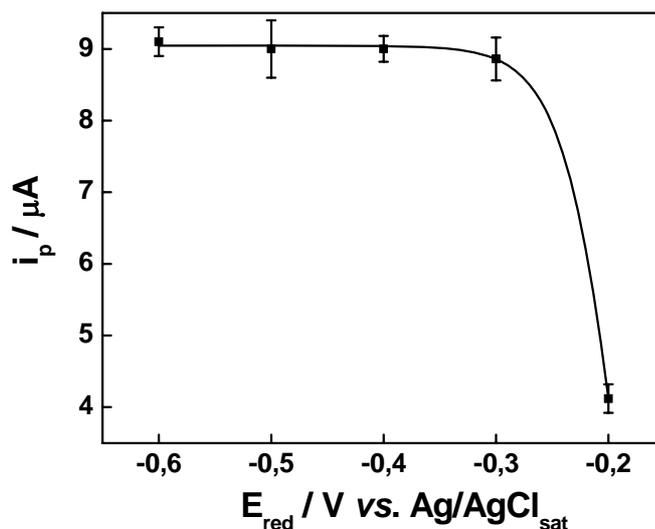


Figura 19 - Variação de i_p em função de E_{red} . Valores de i_p obtidos a partir de voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em HNO_3 0,2 mol L^{-1} . Pré-concentração em solução de $5,0 \times 10^{-7}$ mol L^{-1} de Cu^{2+} em etanol PA com $t_{pc} = 20$ min e $t_{red} = 120$ s. Condições voltamétricas: $\Delta E = 50$ mV, $t_p = 5,0$ ms e $v = 10$ mV s^{-1} .

A Figura 19 mostra que potenciais de redução mais positivos do que -0,3 V não conseguem reduzir eficientemente os íons cobre, conseqüentemente, o pico de redissolução obtido quando se aplica -0,2 V como E_{red} apresenta baixa intensidade não sendo apropriado para a quantificação do cobre. Observa-se que potenciais mais negativos do que -0,3 V não causam nenhuma melhora na intensidade do pico de redissolução anódica. Com base nestes resultados, o potencial de -0,3 V foi adotado como E_{red} nos experimentos posteriores.

Com base nos resultados obtidos, os seguintes parâmetros experimentais foram adotados: $t_{pc} = 20$ min, $t_{red} = 120$ s e $E_{red} = -0,3$ V.

4.3.b.2 - Otimização dos parâmetros operacionais da técnica de voltametria de pulso diferencial

O primeiro parâmetro otimizado foi a amplitude de pulso (ΔE), a otimização foi realizada variando ΔE de 10 a 125 mV, sendo os demais parâmetros mantidos constantes. A Figura 20 apresenta a variação de i_p e da largura do pico a meia altura ($W_{1/2}$) em função de ΔE .

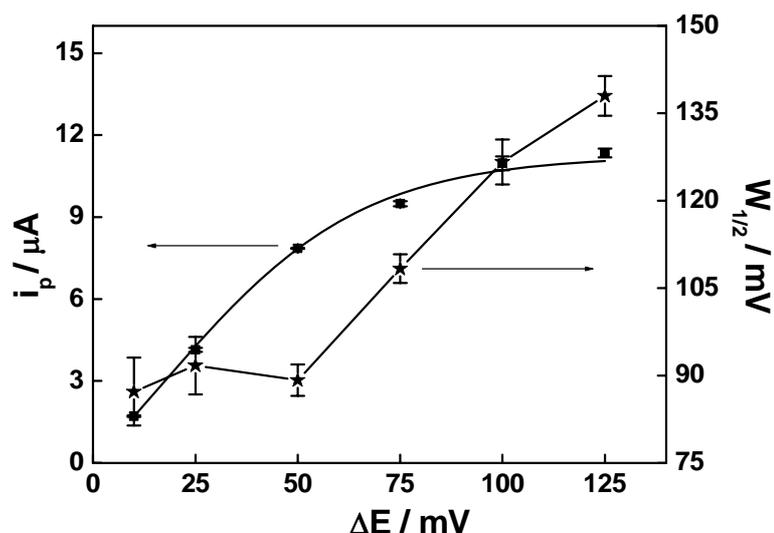


Figura 20 - Variação de i_p e $W_{1/2}$ em função de ΔE com $t_p = 5,0$ ms e $v = 10$ mV s⁻¹. Valores de i_p obtidos a partir de voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em HNO₃ 0,2 mol L⁻¹. Pré-concentração em solução de $5,0 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ de Cu²⁺ em etanol PA com $t_{pc} = 20$ min, $E_{red} = -0,3$ V e $t_{red} = 120$ s.

Observa-se na Figura 20 um aumento significativo de i_p com ΔE até o valor de 50 mV, a partir deste valor observa-se um aumento menos pronunciado de i_p . Verifica-se também que $W_{1/2}$ sofre pouca variação para valores de ΔE até 50 mV, a partir deste valor observa-se um aumento acentuado da largura do pico. Visando obter a condição na qual é obtido um maior valor de i_p (maior intensidade do sinal analítico) sem alargamento considerável do pico (perda de resolução) o valor de ΔE escolhido foi de 50 mV.

O segundo parâmetro otimizado foi o tempo de pulso (t_p), para isto, o valor de ΔE foi mantido igual a 50 mV, valor previamente otimizado, e utilizou-se $v = 10$ mV s⁻¹. A Figura 21 apresenta a variação de i_p e $W_{1/2}$ em função de t_p .

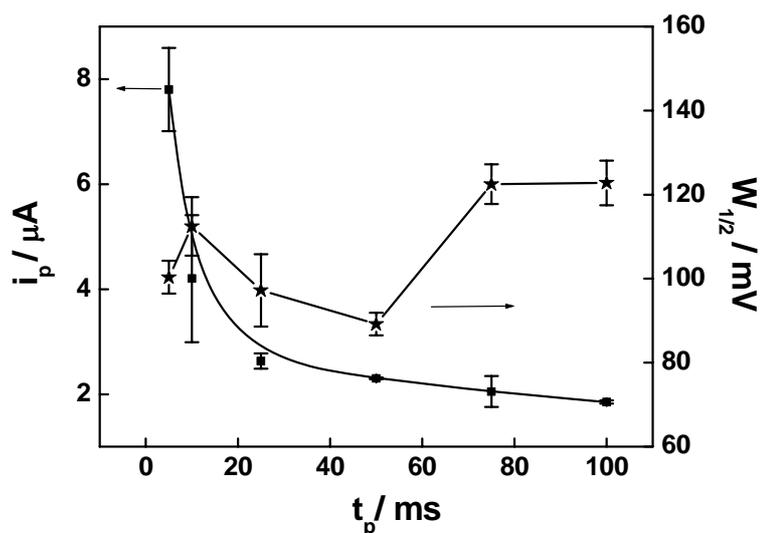


Figura 21 - Variação de i_p e $W_{1/2}$ em função de t_p com $\Delta E = 50 \text{ mV}$ e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. Valores de i_p obtidos a partir de voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em HNO_3 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. Pré-concentração em solução de $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} em etanol PA com $t_{pc} = 20 \text{ min}$, $E_{red} = -0,3 \text{ V}$ e $t_{red} = 120 \text{ s}$.

A Figura 21 mostra um decréscimo exponencial de i_p com t_p , o que é um comportamento típico para a voltametria de pulso diferencial [91]. Observa-se também que a largura do pico a meia altura não sofre grandes variações para valores de t_p até 50 ms, a partir deste valor verifica-se que o pico torna-se significativamente mais largo. Com base nestes resultados o t_p de 5,0 ms foi escolhido.

O último parâmetro otimizado foi v , mantendo-se $\Delta E = 50 \text{ mV}$ e $t_p = 5,0 \text{ ms}$, valores previamente otimizados. A Figura 22 apresenta a variação de i_p e $W_{1/2}$ em função de v .

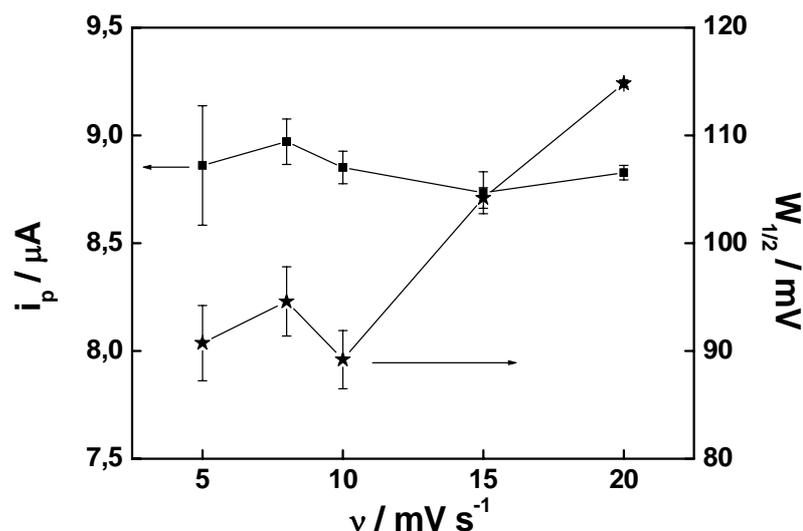


Figura 22 - Variação de i_p e $W_{1/2}$ em função de v , com $\Delta E = 50 \text{ mV}$ e $t_p = 5,0 \text{ ms}$. Valores de i_p obtidos a partir de voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em HNO_3 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. Pré-concentração em solução de $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} em etanol PA com $t_{pc} = 20 \text{ min}$, $E_{\text{red}} = -0,3 \text{ V}$ e $t_{\text{red}} = 120 \text{ s}$.

A Figura 22 mostra que v não exerce influência significativa sobre os valores de i_p , entretanto, a largura do pico a meia altura é bastante influenciada por este parâmetro, sendo observado um acentuado alargamento do pico para velocidades de varredura maiores do que 10 mV s^{-1} . Assim, o valor de v de 10 mV s^{-1} foi escolhido para utilização nos experimentos posteriores.

Desta maneira, os valores dos parâmetros operacionais da técnica de voltametria de pulso diferencial otimizados foram: $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $t_p = 5,0 \text{ ms}$ e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

4.3.b.3 - Curva analítica

Após a otimização das condições experimentais de análise ($t_{pc} = 20 \text{ min}$, $t_{\text{red}} = 120 \text{ s}$, $E_{\text{red}} = -0,3 \text{ V}$) e dos parâmetros operacionais da técnica de voltametria de pulso diferencial ($\Delta E = 50 \text{ mV}$, $t_p = 5,0 \text{ ms}$, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$), foi construída uma curva analítica. A Figura 23 apresenta os voltamogramas de pulso diferencial registrados após pré-concentração em diferentes concentrações de Cu^{2+} .

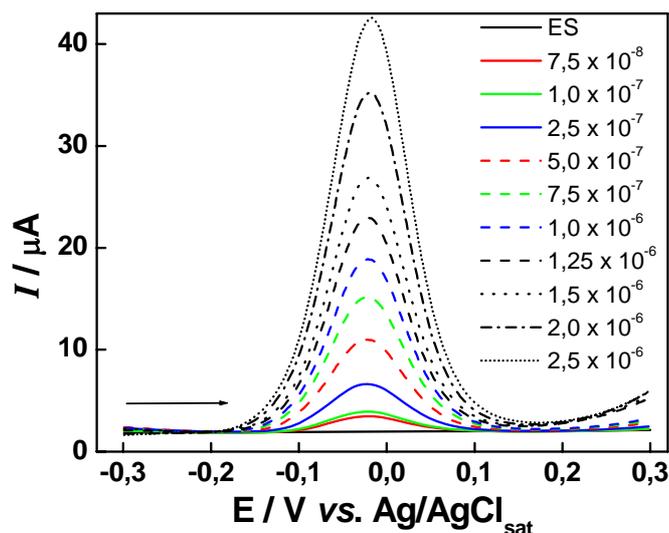


Figura 23 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em HNO_3 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, após pré-concentração em diferentes concentrações de Cu^{2+} em etanol PA. $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $t_p = 5,0 \text{ ms}$ e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. $t_{pc} = 20 \text{ min}$, $E_{red} = -0,3 \text{ V}$ e $t_{red} = 120 \text{ s}$. Regeneração eletroquímica entre as medidas com $E_{ap} = +0,3 \text{ V}$ durante 30 s.

A partir dos valores de i_p obtidos dos voltamogramas apresentados na Figura 23 foi construída uma curva analítica, a qual é apresentada na Figura 24, os pontos da curva equivalem à média de três medidas realizadas com um mesmo eletrodo sem renovação mecânica da superfície.

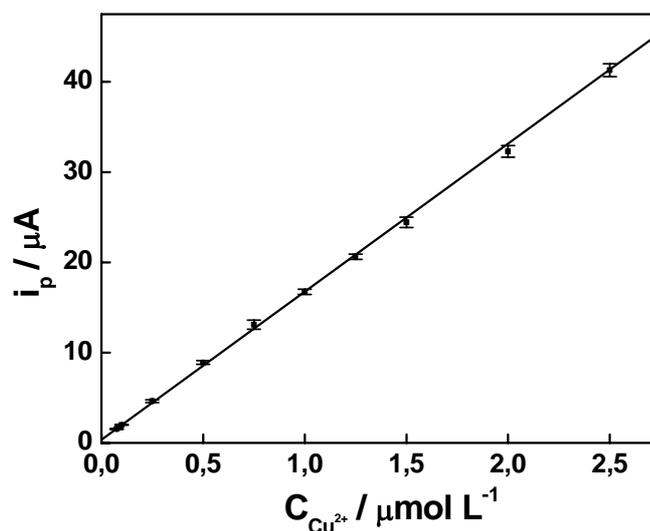


Figura 24 - Curva analítica obtida para os íons cobre em etanol PA. Valores de i_p obtidos a partir dos voltamogramas apresentados na Figura 23.

Verificou-se uma dependência linear de i_p com a concentração de Cu^{2+} no intervalo de $7,5 \times 10^{-8}$ a $2,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, acima deste valor de concentração foi observado um desvio negativo da linearidade (não mostrada). Foi obtida a seguinte equação de reta para a curva

analítica i_p (μA) = $0,35 + 1,6 \times 10^7 C_{\text{Cu}^{2+}}$ (mol L^{-1}), com coeficiente de correlação linear igual a 0,9997. A partir da curva analítica, foi obtida SA de $1,6 \times 10^7 \mu\text{A mol}^{-1} \text{L}$ e o valor de LD encontrado foi de $3,1 \times 10^{-8} \text{mol L}^{-1}$. O novo valor de LD obtido é compatível com os teores de cobre relatados na literatura em amostras comerciais, indicando que as alterações realizadas no método de análise foram eficientes e permitem a aplicação do eletrodo para a determinação de cobre em amostras reais.

É importante ressaltar que todos os estudos de otimização foram realizados com um único eletrodo, o que mostra que o CPE-SiAt(20 %) apresenta elevada durabilidade, mesmo sendo utilizado durante longos períodos de tempo e submetido a um grande número de medidas. Em média, um eletrodo foi utilizado por cerca de um mês sem perda de desempenho.

4.3.b.4 - Estudo de interferentes

Após a otimização de todos os parâmetros envolvidos no procedimento analítico e da obtenção dos parâmetros analíticos por meio da curva analítica foi realizado um estudo de interferentes. Foi estudado o efeito dos seguintes cátions bivalentes: Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e do cátion trivalente Fe^{3+} . Estes íons metálicos foram empregados no estudo de interferentes por existir grande probabilidade dos mesmos, com exceção do Cd^{2+} , estarem presentes em amostras reais, sendo encontrados na literatura relatos sobre a presença de Ni^{2+} [50], Zn^{2+} , Pb^{2+} [48,49] e Fe^{3+} [9,19 23,25,33] em amostras comerciais de álcool combustível. Os estudos de interferentes foram realizados por meio da exposição do CPE-SiAt(20 %) em uma solução contendo $5,0 \times 10^{-7} \text{mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} em etanol PA na presença dos íons interferentes. Os íons interferentes foram adicionados separadamente na solução de pré-concentração em concentrações 100 e 10 vezes menores do que a concentração de cobre; na mesma concentração e em excesso de 10 vezes, não sendo utilizadas maiores concentrações de interferentes, pois o Cu^{2+} é o metal de transição majoritário em amostras comerciais de álcool combustível, como tem sido mostrado em alguns trabalhos [48,49]. Assim, o emprego de um excesso de interferente maior do que 10 vezes é uma situação extrema e que dificilmente será encontrada em amostras reais. Os voltamogramas obtidos nos estudos de interferentes foram registrados nas condições previamente otimizadas, sendo o sinal do cobre na presença da espécie interferente comparado ao sinal obtido na ausência do interferente. A Figura 25 apresenta o sinal relativo a uma solução $5,0 \times 10^{-7} \text{mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} na presença de diferentes concentrações de cada íon interferente.

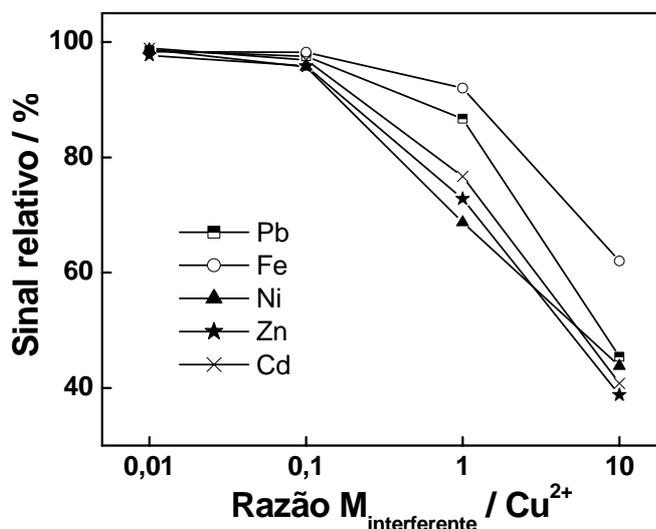


Figura 25 - Variação do sinal relativo obtido em uma solução $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} em função da concentração de interferente. Sinais relativos obtidos a partir de voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em HNO_3 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. Pré-concentração em solução de $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} em etanol PA contendo a espécie interferente. $t_{\text{pc}} = 20 \text{ min}$, $E_{\text{red}} = -0,3 \text{ V}$ e $t_{\text{red}} = 120 \text{ s}$. Condições voltamétricas: $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $t_p = 5,0 \text{ ms}$ e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

A Figura 25 mostra que a presença dos íons interferentes em concentrações 10 e 100 vezes menores do que a concentração do cobre não causa perda acentuada do sinal analítico, sendo observadas perdas menores do que 4,0 %. Quando os íons interferentes estão na mesma concentração que a do cobre é possível estabelecer uma ordem de interferência, sendo esta $\text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$. Observa-se também que o CPE-SiAt(20 %) complexa preferencialmente os íons Cu^{2+} , uma vez que ainda se observa um sinal relativo, em torno de 70 %, quando o Ni^{2+} (espécie com maior interferência) está presente na mesma concentração que o cobre. Em um excesso de 10 vezes, verifica-se que os íons bivalentes apresentam praticamente o mesmo efeito de interferência causando uma perda de sinal maior do que 50 %, sendo que o íon férrico apresenta um menor efeito de interferência. A Figura 26 apresenta os voltamogramas de pulso diferencial registrados após pré-concentração em uma solução contendo $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} com diferentes concentrações de níquel.

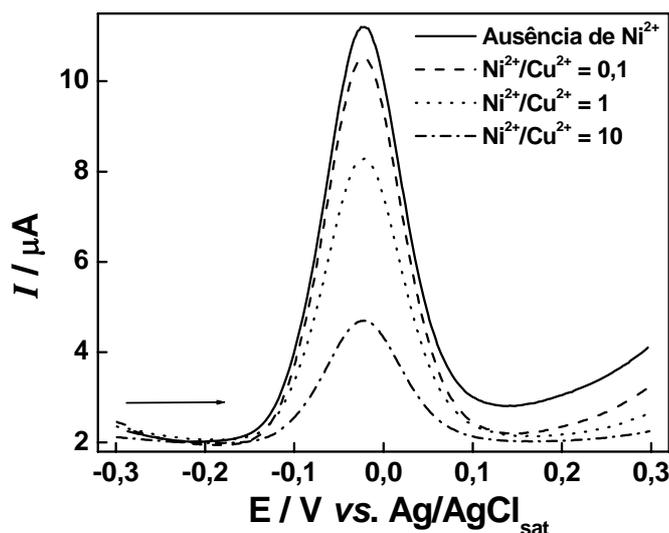


Figura 26 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em HNO_3 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ após pré-concentração em uma solução contendo $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} e diferentes concentrações de níquel em etanol PA. $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $t_p = 5,0 \text{ ms}$ e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. $t_{pc} = 20 \text{ min}$, $E_{\text{red}} = -0,3 \text{ V}$ e $t_{\text{red}} = 120 \text{ s}$.

A Figura 26 mostra uma gradativa diminuição do pico de redissolução do cobre à medida que a concentração de níquel é aumentada, indicando que o cobre complexado na superfície do eletrodo é substituído por níquel à medida que a concentração deste é aumentada. Este resultado sugere que o CPE-SiAt(20 %) é capaz de pré-concentrar níquel.

Dentre os interferentes estudados, verificou-se que apenas chumbo e cádmio apresentaram picos de redissolução. Embora métodos envolvendo a redissolução de zinco sejam relatados na literatura [48], este metal sofre redução em potenciais mais negativos do que $-1,0 \text{ V}$, os quais não puderam ser empregados neste trabalho devido a redução do sistema solvente/eletrólito. A Figura 27 apresenta o voltamograma de pulso diferencial registrado após pré-concentração em uma solução contendo $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} e esta mesma concentração de cada íon interferente, os voltamogramas foram registrados após a etapa de redução realizada em $-0,85 \text{ V}$ durante 120 s .

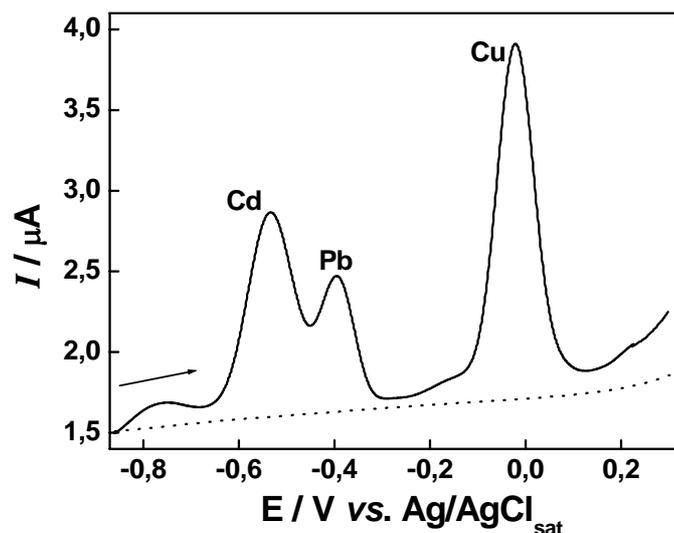


Figura 27 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em HNO_3 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ após pré-concentração em etanol PA contendo $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} e esta mesma concentração de cada interferente (—). Após exposição por 20 min em etanol PA (····). $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $t_p = 5,0 \text{ ms}$ e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. $t_{pc} = 20 \text{ min}$, $E_{\text{red}} = -0,85 \text{ V}$ e $t_{\text{red}} = 120 \text{ s}$.

A Figura 27 mostra os picos de redissolução de cádmio, chumbo e cobre, os quais foram atribuídos com base em estudos prévios com cada metal separado. Além destes picos, observa-se outro pico voltamétrico em $-0,78 \text{ V}$, o qual não pôde ser atribuído a nenhuma das espécies adicionadas. O voltamograma apresentado na Figura 27 mostra que o CPE-SiAt(20 %) poderia ser utilizado na determinação simultânea de chumbo, cádmio e cobre, entretanto, alguns trabalhos têm mostrado que o cádmio não está presente em amostras reais de álcool combustível [48] e que o chumbo encontra-se em concentrações da ordem de $10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ nestas amostras [49]. Desta maneira, os estudos envolvendo estes dois metais se restringiram aos seus efeitos como interferentes na determinação de cobre.

Visando avaliar o efeito da presença de interferentes sobre os parâmetros analíticos do método proposto, foram registrados voltamogramas de pulso diferencial em diferentes concentrações de cobre na presença de $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de cada interferente, os quais são apresentados na Figura 28.

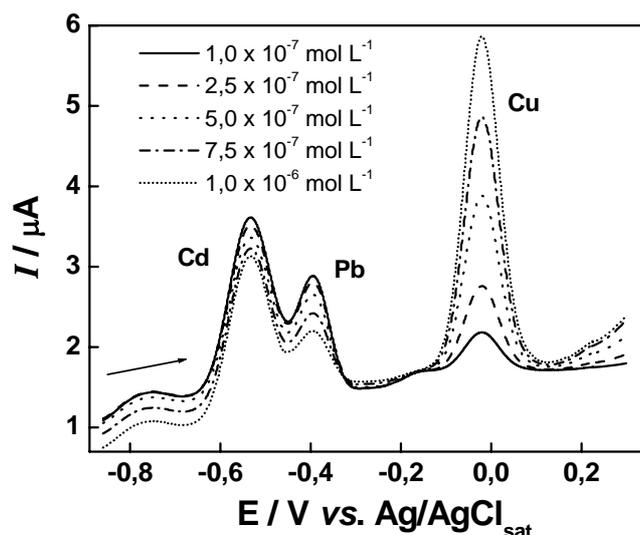


Figura 28 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em HNO_3 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ após pré-concentração em diferentes concentrações de Cu^{2+} contendo $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de cada interferente em etanol PA. $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $t_p = 5,0 \text{ ms}$ e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. $t_{pc} = 20 \text{ min}$, $E_{\text{red}} = -0,85 \text{ V}$ e $t_{\text{red}} = 120 \text{ s}$.

A Figura 28 mostra que à medida que a concentração de cobre é aumentada ocorre uma ligeira diminuição dos picos relativos ao cádmio e ao chumbo, indicando que o cobre substitui estes metais junto aos sítios de complexação à medida que sua concentração é aumentada. Este comportamento confirma que o 2-aminotiazol complexa preferencialmente os íons cobre. A partir dos voltamogramas apresentados na Figura 28, foi construída uma curva analítica, a qual é apresentada na Figura 29.

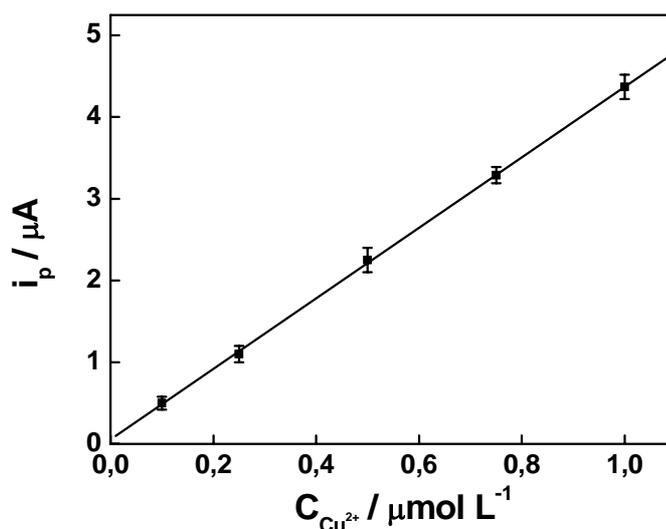


Figura 29 - Curva analítica obtida para os íons cobre em etanol PA na presença de $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de cada íon interferente. Valores de i_p obtidos a partir dos voltamogramas apresentados na Figura 28.

Verificou-se uma dependência linear de i_p com a concentração de Cu^{2+} no intervalo de $1,0 \times 10^{-7}$ a $1,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, acima deste valor de concentração foi observado um desvio negativo da linearidade (não mostrado). Foi obtida a seguinte equação de reta para a curva analítica i_p (μA) = $0,05 + 4,3 \times 10^6 C_{\text{Cu}^{2+}}$ (mol L⁻¹), com coeficiente de correlação linear igual a 0,998. Os valores de SA e LD obtidos foram $4,3 \times 10^6$ $\mu\text{A mol}^{-1}$ L e $7,5 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹, respectivamente. Desta maneira, verificou-se que a presença dos íons interferentes causa uma diminuição do intervalo linear e da SA, causando um ligeiro aumento no LD. Com o objetivo de verificar se a presença dos íons interferentes pode comprometer a determinação analítica do cobre, foi realizado um estudo de adição e recuperação. Este estudo foi realizado em etanol PA previamente enriquecido com $5,0 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ de Cu^{2+} e com a mesma concentração de cada íon interferente. A determinação de Cu^{2+} na solução previamente enriquecida foi realizada pelo método de adição de padrão, sendo a respectiva curva de adição de padrão apresentada na Figura 30.

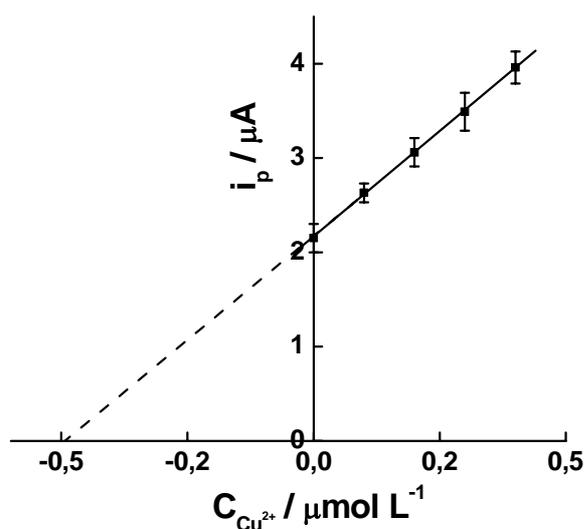


Figura 30 - Curva de adição de padrão obtida para a determinação de Cu^{2+} em etanol PA contendo $5,0 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ de Cu^{2+} e com a mesma concentração de cada íon interferente. Condições: $t_{pc} = 20$ min, $E_{red} = -0,85$ V e $t_{red} = 120$ s. Valores de i_p obtidos de voltamogramas de pulso diferencial registrados com $\Delta E = 50$ mV, $t_p = 5,0$ ms e $v = 10$ mV s⁻¹. Adições de 10 μL de uma solução $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de Cu^{2+} em etanol PA a 10 mL da solução de pré-concentração.

Os pontos da curva apresentada na Figura 30 equivalem à média de quatro determinações realizadas com dois eletrodos diferentes. A curva de adição de padrão foi linear segundo a equação: i_p (μA) = $2,17 + 4,5 \times 10^6 C_{\text{Cu}^{2+}}$ (mol L⁻¹), com coeficiente de correlação linear igual a 0,9997. Os resultados obtidos mostraram porcentagens de recuperação entre 96,8 e 102,3 %. Estes resultados indicam que a presença destes íons

interferentes não compromete a determinação de cobre quando o método de adição de padrão é utilizado.

4.3.b.5 - Aplicação do método em amostras reais

Após a verificação de que a presença dos íons interferentes não compromete a determinação de cobre quando o método de adição de padrão é empregado, o método proposto foi aplicado para a determinação deste metal em amostras comerciais de álcool combustível adquiridas de postos de gasolina da cidade de Araraquara. A Figura 31 apresenta o voltamograma de pulso diferencial registrado após a exposição do CPE-SiAt(20 %) a uma amostra comercial de álcool combustível.

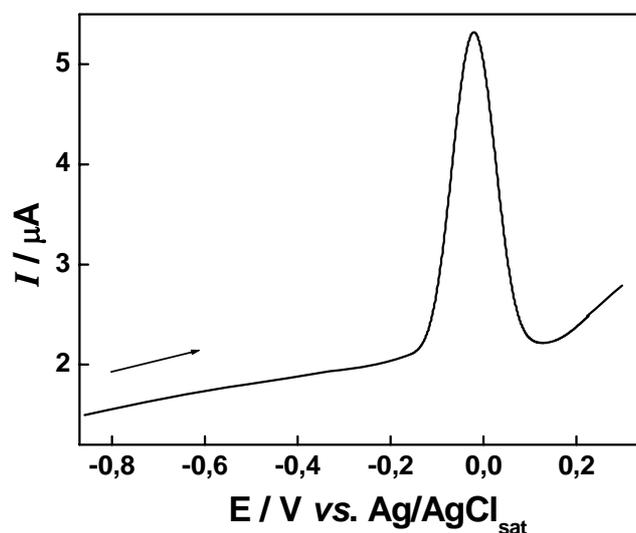


Figura 31 - Voltamograma de pulso diferencial registrado com o CPE-SiAt(20 %) em HNO_3 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ após exposição do eletrodo a uma amostra comercial de álcool combustível. $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $t_p = 5,0 \text{ ms}$ e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. $t_{pc} = 20 \text{ min}$, $E_{\text{red}} = -0,85 \text{ V}$ e $t_{\text{red}} = 120 \text{ s}$.

A Figura 31 mostra que após pré-concentração na amostra comercial não são observados picos relativos ao cádmio e ao chumbo, indicando que ou estes metais não estão presentes na amostra ou se encontram em concentrações abaixo da detectável pelo método proposto. Verifica-se também a presença do pico relativo à oxidação do cobre, indicando que o método proposto é aplicável na determinação de cobre em amostras comerciais. O pico relativo ao cobre apresenta-se intenso e fino, não sendo observadas distorções de linha base, indicando que a amostra não possui nenhum componente que prejudica o perfil voltamétrico.

A determinação de cobre nas amostras reais foi realizada em duas amostras comerciais utilizando-se o método de adição de padrão. Em virtude de não terem sido observados picos

relativos ao cádmio e chumbo a etapa de redução foi realizada aplicando-se $-0,3$ V, valor previamente otimizado e que por ser menos negativo evita a redução de possíveis interferentes da amostra, o que poderia comprometer a determinação do cobre pelo método proposto. A Figura 32 apresenta os voltamogramas de pulso diferencial obtidos após a exposição do eletrodo a uma amostra comercial (amostra 1 da Tabela 3) e após exposição a esta mesma amostra com sucessivas adições de padrão.

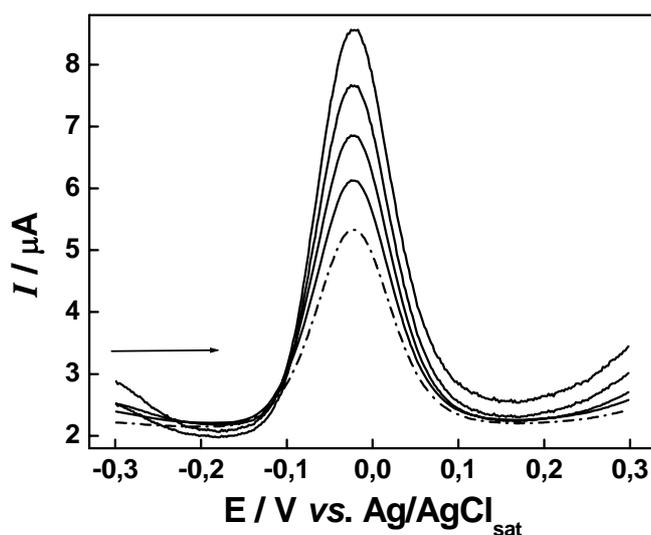


Figura 32 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em HNO_3 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ após exposição do eletrodo a amostra comercial de álcool combustível (amostra 1) (---) e após sucessivas adições de padrão (—). Adições de $10 \mu\text{L}$ de uma solução $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} a 10 mL da solução de pré-concentração. $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $t_p = 5,0 \text{ ms}$ e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. $t_{pc} = 20 \text{ min}$, $E_{\text{red}} = -0,3 \text{ V}$ e $t_{\text{red}} = 120 \text{ s}$.

A partir dos valores de i_p obtidos dos voltamogramas apresentados na Figura 32 foi construída uma curva de adição de padrão, a qual é apresentada na Figura 33.

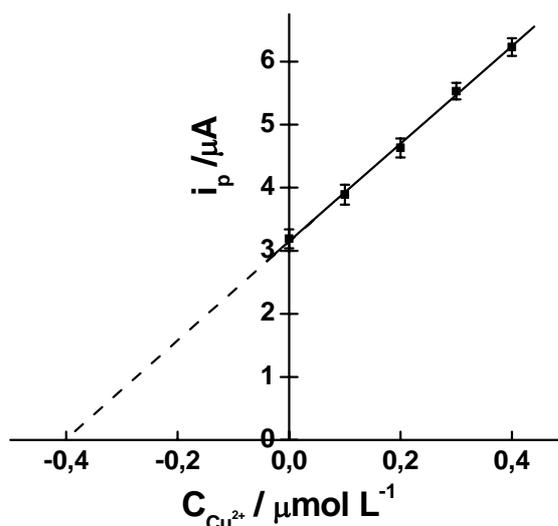


Figura 33 - Curva de adição de padrão obtida para a determinação de Cu^{2+} na amostra comercial de álcool combustível (amostra 1). Valores de i_p obtidos a partir dos voltamogramas apresentados na Figura 32.

Os pontos da curva apresentada na Figura 33 equivalem à média de três determinações realizadas com o mesmo eletrodo sem renovação mecânica da superfície. A curva de adição de padrão foi linear segundo a equação: $i_p (\mu A) = 3,19 + 7,7 \times 10^6 C_{Cu^{2+}} (mol L^{-1})$, com coeficiente de correlação linear igual a 0,9998. Verifica-se que a inclinação da curva de adição de padrão é ligeiramente inferior à inclinação da curva analítica construída para o cobre em etanol PA (Figura 24). Este resultado evidencia um pequeno efeito de matriz apresentado pela amostra comercial de álcool combustível. Este efeito provavelmente está associado à presença de outros íons metálicos ou mesmo a substâncias orgânicas, as quais podem se adsorver na superfície do eletrodo dificultando a complexação dos íons cobre com o 2-aminotiazol. É importante ressaltar que o efeito de matriz associado à amostra real exerceu uma menor influência do que a observada quando foi realizada a determinação de cobre em uma amostra contendo os íons metálicos interferentes (Figura 29), uma vez que a inclinação da curva de adição de padrão neste caso foi menor do que a obtida para a amostra real (Figura 33).

A determinação de cobre foi realizada em duas amostras comerciais provenientes de diferentes postos de gasolina. O teor de cobre destas amostras foi determinado previamente por FAAS. A Tabela 3 apresenta os resultados da determinação de cobre obtidos com o método proposto e por FAAS.

Tabela 3 - Determinação de cobre em amostras de álcool combustível pelo método proposto e por FAAS.

Amostra	Método proposto ^a / 10 ⁻⁷ mol L ⁻¹	FAAS ^a / 10 ⁻⁷ mol L ⁻¹	<i>t</i> ^b	F _{2/2} ^c
1	4,2 ± 0,1	4,02 ± 0,08	2,45	1,6
2	2,6 ± 0,2	2,3 ± 0,2	1,84	1,0

^a n = 3; ^b valor de t-crítico ($t_{\text{crítico}}$) = 2,78 (P = 0,05 com 4 graus de liberdade); ^c F_{2/2 crítico} = 19,0 (P = 0,05).

A Tabela 3 mostra que os teores de cobre encontrados pelo método proposto são muito próximos aos obtidos com a técnica de FAAS para as duas amostras analisadas. Estes teores são próximos aos relatados na literatura para amostras comerciais de álcool combustível [48,49].

Os resultados obtidos foram submetidos à análise estatística aplicando-se os testes *t* e F. Este último compara a precisão de dois métodos por meio das variâncias obtidas. A Tabela 3 mostra que os valores de F obtidos não excederam o valor crítico (com grau de confiança de 95 %), mostrando que não existe diferença na precisão dos dois métodos empregados para a determinação de cobre. O teste *t* é utilizado para verificar se existe diferença estatística entre dois resultados obtidos com diferentes métodos, servindo como uma maneira de verificar a presença de erros sistemáticos em um novo método proposto. O cálculo de *t* foi realizado empregando-se as equações aplicáveis à situação na qual os desvios padrão dos dois métodos não diferem significativamente [92]. Os valores de *t* obtidos não excederam o valor crítico, indicando que não existe diferença estatística entre os teores de cobre determinados pelos dois métodos. Assim, não são encontradas evidências da presença de erros sistemáticos nos resultados obtidos com o método proposto. Este conjunto de resultados mostra que os CPE-SiAt podem ser aplicados com êxito na determinação de cobre em amostras comerciais de álcool combustível. Os resultados obtidos mostraram também que o método desenvolvido mostrou-se sensível e preciso, além de apresentar uma exatidão bastante apropriada, conforme mostra a comparação entre os resultados obtidos com o método proposto e por FAAS.

4.4 - Determinação de cobre em etanol combustível utilizando microeletrodo de ouro

O advento dos microeletrodos significou um grande avanço nas técnicas voltamétricas com redissolução para a análise de íons metálicos. A combinação dos microeletrodos com as técnicas voltamétricas com redissolução tem permitido o desenvolvimento de métodos

analíticos para a quantificação de metais ainda mais precisas e sensíveis, sendo que a utilização de microeletrodos para a quantificação de espécies metálicas tem aumentado acentuadamente nos últimos anos [93].

Comparado com os eletrodos de dimensões convencionais ($\phi = 1 - 5$ mm), os microeletrodos apresentam uma série de vantagens, tais como: intensificação do transporte de massa, intensificação da relação sinal/ruído, além de serem menos susceptíveis a efeitos de queda ôhmica. A intensificação do transporte de massa deve-se a difusão radial, a qual se torna significativa para estes eletrodos. Os microeletrodos, devido a sua pequena área, apresentam baixa capacitância da dupla camada elétrica, resultando em uma baixa corrente capacitiva, conseqüentemente estes eletrodos apresentam uma elevada razão entre a corrente faradáica e a capacitiva. Um resultado deste efeito é um aumento da precisão e da sensibilidade das medidas realizadas com microeletrodos. As correntes extremamente baixas produzidas por estes dispositivos resultam em uma queda ôhmica negligenciável, o que permite que análises voltamétricas com redissolução sejam realizadas em meios com alta resistência ôhmica sem a necessidade da adição de eletrólito de suporte, minimizando assim, eventuais contaminações químicas da amostra. Assim, a utilização de microeletrodos permite a determinação voltamétrica de espécies metálicas mesmo em amostras com baixa força iônica.

Desta maneira, a utilização de microeletrodos para a determinação de íons metálicos em etanol combustível permitiria que as etapas de pré-concentração e redissolução fossem realizadas diretamente em amostras comerciais, o que traria grandes simplificações no método analítico, além de reduzir custos com reagentes. Os estudos envolvendo os microeletrodos foram realizados em colaboração com a Universidade do Minho em Braga, Portugal, em um estágio financiado pela CAPES.

A primeira etapa dos estudos consistiu no estudo do comportamento voltamétrico do cobre sobre um microeletrodo de Au em etanol PA contendo LiClO_4 $1,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} , como eletrólito de suporte. A Figura 34 apresenta os voltamogramas cíclicos registrados em etanol/ LiClO_4 $1,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} na ausência e na presença de $0,1$ mmol L^{-1} de cloreto de cobre.

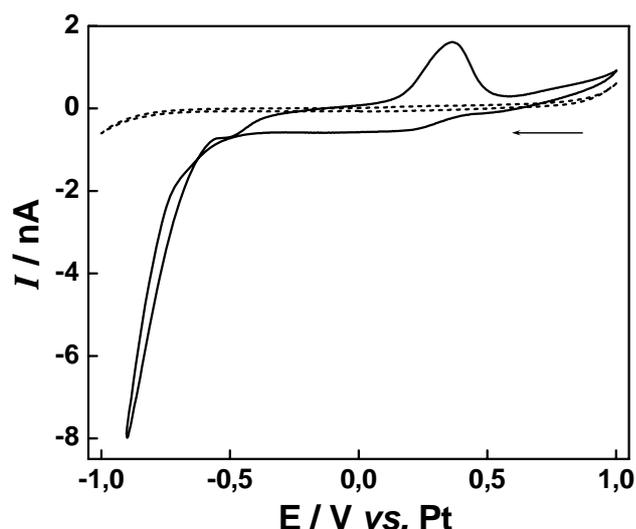


Figura 34 - Voltamogramas cíclicos registrados em etanol/LiClO₄ 1,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ utilizando como eletrodo de trabalho um microeletrodo de Au com $\phi = 25 \mu\text{m}$; $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$. (---) Ausência de Cu²⁺. (—) Presença de 0,1 mmol L⁻¹ de Cu²⁺.

A Figura 34 mostra que, durante a varredura catódica, a presença Cu²⁺ promove uma intensificação acentuada da corrente para potenciais mais negativos do que -0,5 V vs. Pt. Este comportamento sugere que o Cu²⁺ esteja se reduzindo ao estado metálico neste intervalo de potencial, entretanto, não se observa a definição de um pico voltamétrico associado à redução do Cu²⁺. Verifica-se um cruzamento entre as correntes da varredura catódica e anódica, o que, segundo a literatura, é um comportamento característico do crescimento de uma fase metálica sobre a superfície eletródica [39]. Comportamento semelhante foi relatado na literatura, quando um microeletrodo de Pt foi utilizado para o estudo ciclo-voltamétrico de íons Cu²⁺ em etanol PA contendo 0,1 mol L⁻¹ de LiClO₄ [39]. Na varredura anódica do voltamograma cíclico apresentado na Figura 34, observa-se um único pico em +0,45 V vs. Pt, o qual é relativo à redissolução anódica do cobre eletrodepositado durante a varredura catódica. Este pico mostra-se intenso e bem definido, sendo adequado para fins eletroanalíticos.

O estudo do comportamento voltamétrico do cobre em etanol, forneceu possíveis valores de potencial de deposição (E_{dep}) a serem aplicados para o desenvolvimento do método analítico, sendo este o primeiro parâmetro otimizado. Os estudos de otimização do E_{dep} foram realizados por voltametria de varredura linear em presença de 1,0 x 10⁻⁷ mol L⁻¹ de Cu²⁺, utilizando 600 s de tempo de deposição (t_{dep}). A Figura 35 apresenta os voltamogramas de varredura linear registrados para os diferentes valores de E_{dep} estudados.

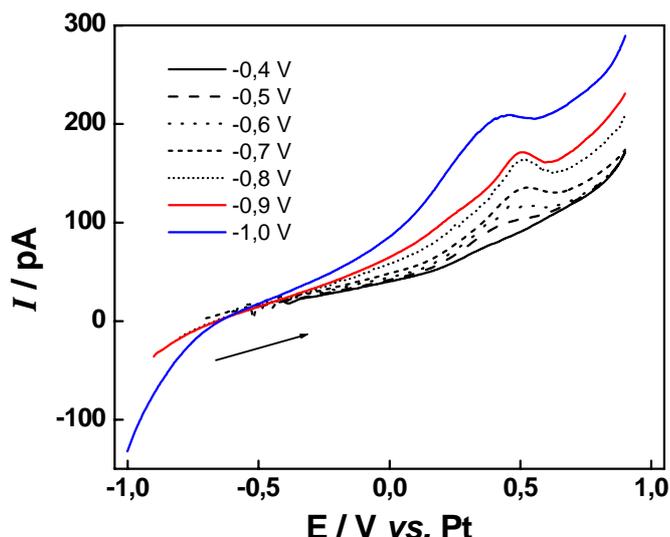


Figura 35 - Voltamogramas de varredura linear registrados em etanol/LiClO₄ $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ contendo $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu²⁺ utilizando diferentes E_{dep} ; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Eletrodo de trabalho: microeletrodo de Au com $\phi = 25 \text{ }\mu\text{m}$; $t_{\text{dep}} = 600 \text{ s}$.

A Figura 35 mostra que potenciais mais positivos do que $-0,5 \text{ V}$ não são capazes de promover a redução dos íons Cu²⁺ ao estado metálico, sendo observado um aumento dos valores de i_p à medida que o E_{dep} torna-se mais negativo. Entretanto, este aumento é acompanhado por um alargamento e perda de definição do pico voltamétrico, o que dificulta a determinação de i_p , conseqüentemente, observou-se uma maior dispersão nos valores de i_p obtidos em $E_{\text{dep}} = -1,0 \text{ V vs. Pt}$, conforme mostra a Figura 36.

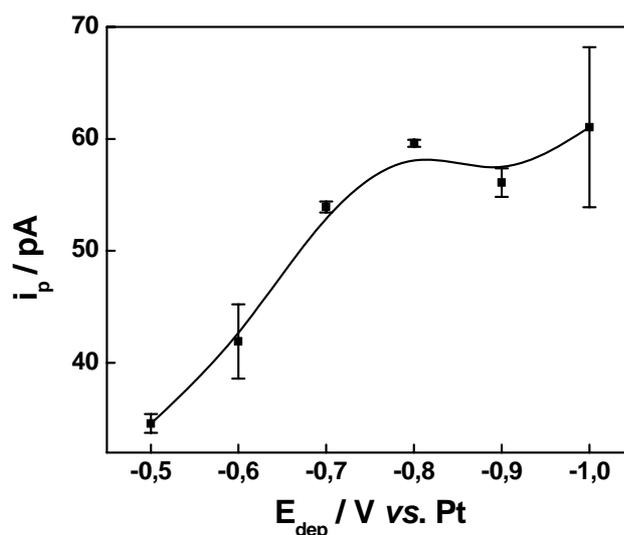


Figura 36 - Influência do E_{dep} sobre os valores de i_p . Valores de i_p obtidos a partir dos voltamogramas apresentados na Figura 35.

O alargamento do pico voltamétrico observado principalmente para $E_{\text{dep}} = -1,0 \text{ V vs. Pt}$, provavelmente está associado ao fato de, neste potencial, ocorrer o processo de descarga do

sistema solvente/eletrólito juntamente com a redução dos íons Cu^{2+} , o que pode gerar espécies adsorvidas na superfície eletródica, causando sua passivação parcial. Diante destes resultados, o valor de $E_{\text{dep}} = -0,8 \text{ V vs. Pt}$ foi adotado nos estudos posteriores, uma vez que potenciais mais negativos causam significativa perda da definição do pico voltamétrico e não promovem aumentos significativos dos valores de i_p .

Após a otimização do E_{dep} , realizou-se um estudo de otimização do t_{dep} , mantendo-se a concentração de Cu^{2+} igual a $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. A Figura 37 apresenta a variação de i_p em função do t_{dep} .

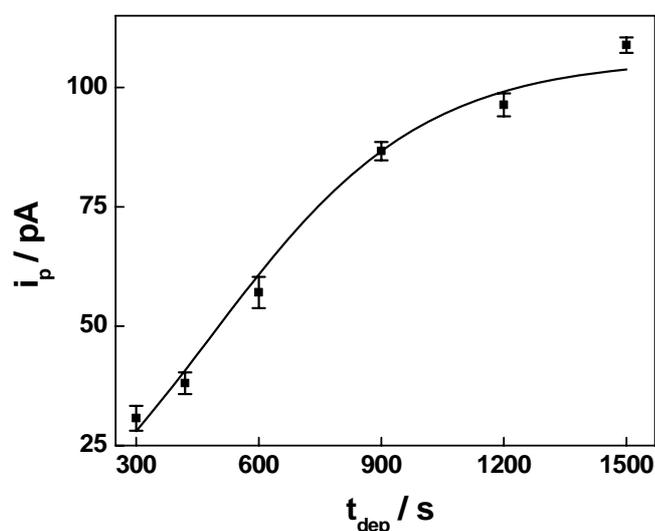


Figura 37 - Variação de i_p em função do t_{dep} . Valores de i_p obtidos a partir de voltamogramas de varredura linear registrados em etanol/ LiClO_4 $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ contendo $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} ; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Eletrodo de trabalho: microeletrodo de Au com $\phi = 25 \mu\text{m}$; $E_{\text{dep}} = -0,8 \text{ V vs. Pt}$.

A Figura 37 mostra que os valores de i_p sofrem um aumento significativo até $t_{\text{dep}} = 900 \text{ s}$ e a partir deste valor tendem a se estabilizar. Com base nestes resultados, o t_{dep} de 900 s foi empregado nos estudos posteriores.

Após a otimização destes dois parâmetros, realizou-se um estudo da influência de v . Estes estudos foram realizados em etanol/ LiClO_4 $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ contendo $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} , com $E_{\text{dep}} = -0,8 \text{ V vs. Pt}$ e $t_{\text{dep}} = 900 \text{ s}$. Os voltamogramas de varredura linear obtidos neste estudo são apresentados na Figura 38.

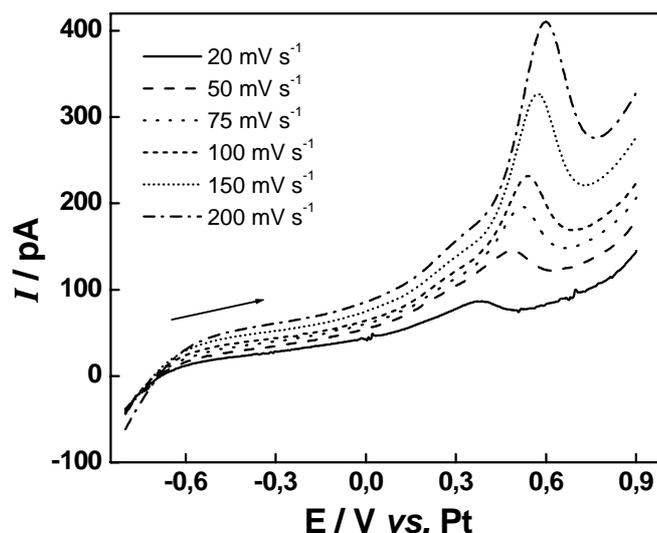


Figura 38 - Voltamogramas de varredura linear registrados em etanol/LiClO₄ 1,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ contendo 1,0 x 10⁻⁷ mol L⁻¹ de Cu²⁺ em diferentes velocidades de varredura. Eletrodo de trabalho: microeletrodo de Au com $\phi = 25 \mu\text{m}$; $E_{\text{dep}} = -0,8 \text{ V vs. Pt}$, $t_{\text{dep}} = 900 \text{ s}$.

Os estudos em função de v mostraram uma relação linear entre i_p e v , segundo a equação: $i_p \text{ (pA)} = 1,3 v \text{ (mV s}^{-1}\text{)}$, ($n = 6$), com coeficiente de correlação linear igual a 0,9993. A dependência linear entre i_p e v é um comportamento característico de um processo eletródico envolvendo espécies adsorvidas na superfície eletródica. Com base nos resultados obtidos neste estudo, o valor de v de 150 mV s⁻¹ foi adotado nos estudos analíticos, uma vez que maiores valores de v aumentam a corrente da linha de base pós-pico, o que poderia dificultar a determinação de i_p para menores concentrações de cobre.

Após a otimização de todas as condições experimentais envolvidas no método analítico proposto, foi construída uma curva analítica nas condições previamente otimizadas. A Figura 39 apresenta os voltamogramas de varredura linear obtidos em diferentes concentrações de Cu²⁺.

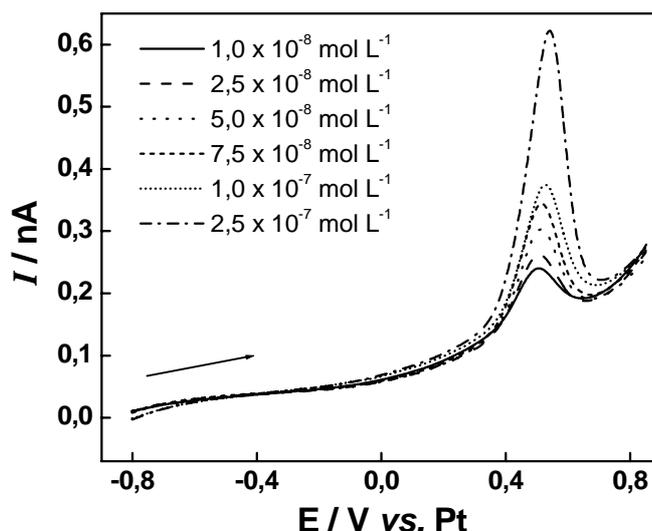


Figura 39 - Voltamogramas de varredura linear registrados em etanol/LiClO₄ 1,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ em diferentes concentrações de Cu²⁺, $v = 150 \text{ mV s}^{-1}$. Eletrodo de trabalho: microeletrodo de Au com $\phi = 25 \text{ }\mu\text{m}$; $E_{\text{dep}} = -0,8 \text{ V vs. Pt}$, $t_{\text{dep}} = 900 \text{ s}$.

A partir dos valores de i_p obtidos dos voltamogramas apresentados na Figura 39, foi construída uma curva analítica. Verificou-se uma dependência linear de i_p com a concentração de Cu²⁺ no intervalo de $1,0 \times 10^{-8}$ a $2,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, acima deste valor de concentração foi observado um desvio negativo da linearidade (não mostrado). Verificou-se que a linearidade da curva analítica obedece a seguinte equação: $i_p \text{ (nA)} = 0,01 + 1,5 C_{\text{Cu}^{2+}} \text{ (}\mu\text{mol L}^{-1}\text{)}$, com coeficiente de correlação linear igual a 0,9988, ($n = 6$). A partir da curva analítica foram obtidos os seguintes parâmetros analíticos: SA de $1,5 \text{ nA } \mu\text{mol}^{-1} \text{ L}$ e LD de $4,1 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$. O intervalo linear obtido não é adequado para aplicações em amostras comerciais de álcool combustível, uma vez que a literatura tem mostrado que a concentração de cobre neste tipo de amostra varia entre $0,1$ e $0,5 \text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ [21,48,49], concentrações estas muito próximas ou mesmo maiores do que o limite superior do intervalo linear obtido. Diante deste resultado, optou-se por construir uma nova curva analítica utilizando 300 s como tempo de eletrodeposição. A Figura 40 apresenta os voltamogramas de varredura linear obtidos em diferentes concentrações de cobre utilizando 300 s como tempo de eletrodeposição.

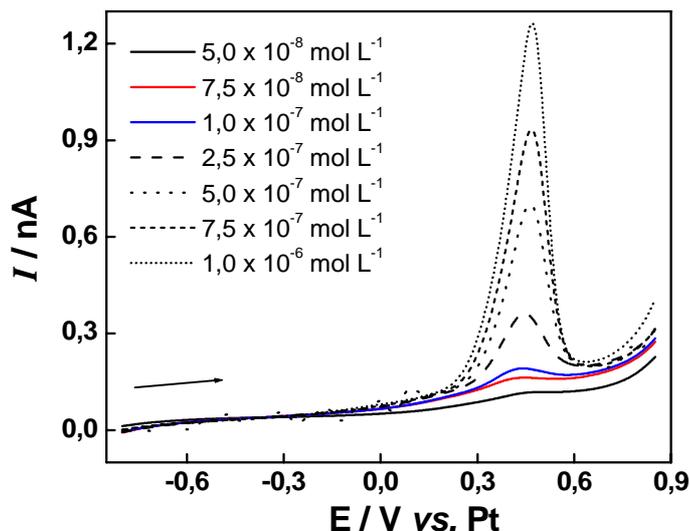


Figura 40 - Voltamogramas de varredura linear registrados em etanol/LiClO₄ 1,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ em diferentes concentrações de Cu²⁺, $\nu = 150 \text{ mV s}^{-1}$. Eletrodo de trabalho: microeletrodo de Au com $\phi = 25 \text{ }\mu\text{m}$. $E_{\text{dep}} = -0,8 \text{ V vs. Pt}$; $t_{\text{dep}} = 300 \text{ s}$.

A partir dos voltamogramas de varredura linear apresentados na Figura 40, construiu-se uma nova curva analítica, a qual é apresentada na Figura 41.

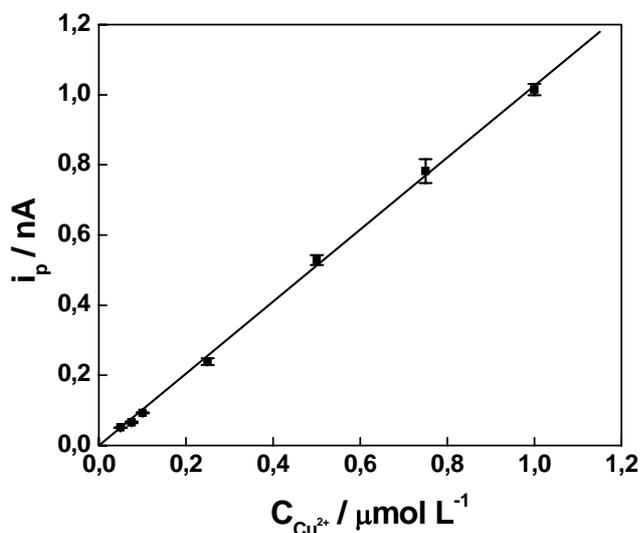


Figura 41 - Curva analítica obtida para o cobre, valores de i_p obtidos a partir dos voltamogramas de varredura linear apresentados na Figura 40.

Verificou-se que a nova curva analítica apresenta uma dependência linear entre i_p e a concentração de Cu²⁺ no intervalo de $5,0 \times 10^{-8}$ a $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Foi obtida a seguinte equação de reta para a curva analítica: $i_p \text{ (nA)} = -0,02 + 1,0 C_{\text{Cu}^{2+}} \text{ (}\mu\text{mol L}^{-1}\text{)}$, com coeficiente de correlação linear igual a 0,9998, ($n = 7$). A partir da curva analítica, obteve-se $SA = 1,0 \text{ nA } \mu\text{mol}^{-1} \text{ L}$ e $LD = 2,2 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. A curva analítica obtida nestas novas condições experimentais apresentou um intervalo linear compatível com os teores de cobre

relatados na literatura em amostras comerciais de álcool combustível [21,48,49]. Além disso, as novas condições experimentais diminuem consideravelmente o tempo de análise.

O método proposto, utilizando $t_{\text{dep}} = 300$ s, foi aplicado para a determinação de cobre em duas amostras comerciais de álcool combustível adquiridas de postos de gasolina da cidade de Araraquara. A determinação de cobre nestas amostras foi realizada empregando-se o método de adição de padrão. A Figura 42 apresenta os voltamogramas de varredura linear registrados em uma das amostras comerciais (amostra 1 da Tabela 4) após 300 s de eletrodeposição a $-0,8$ V vs. Pt, sem adição de qualquer eletrólito de suporte, juntamente com os voltamogramas relativos às sucessivas adições de padrão.

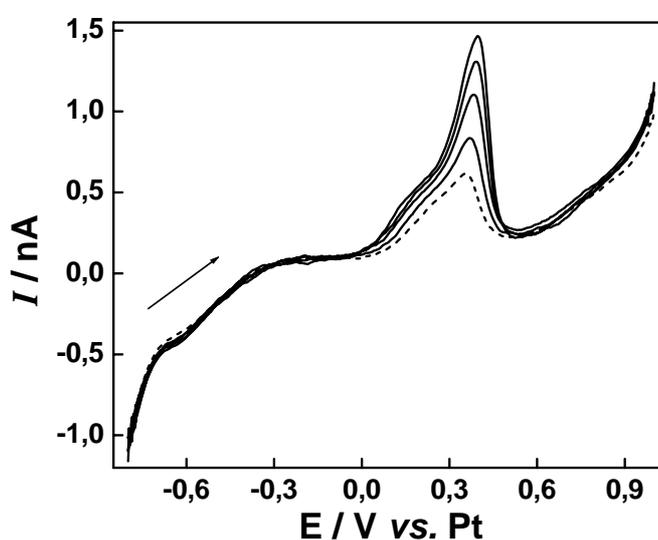


Figura 42 - Voltamogramas de varredura linear registrados em uma amostra comercial de álcool combustível (amostra 1), $v = 150$ mV s^{-1} . Eletrodo de trabalho: microeletrodo de Au com $\phi = 25$ μm ; $E_{\text{dep}} = -0,8$ V vs. Pt e $t_{\text{dep}} = 300$ s. (----) Amostra sem adição de padrão. (—) Sucessivas adições de 20 μL de uma solução $1,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} de Cu^{2+} em etanol PA a 10 mL da amostra.

A Figura 42 mostra que o pico de redissolução anódica do cobre obtido na amostra comercial encontra-se deslocado cerca de 100 mV para valores mais negativos em relação ao potencial deste processo observado em etanol PA. Este deslocamento está provavelmente associado à composição da amostra, a qual pode influenciar o potencial do pseudo-referência de Pt. Apesar deste deslocamento de potencial, verificou-se um aumento significativo nos valores de i_p com as sucessivas adições de padrão, indicando que o pico observado está, de fato, associado à redissolução anódica do cobre e, portanto, pode ser utilizado para sua quantificação. A partir dos valores de i_p obtidos dos voltamogramas apresentados na Figura 42, foi construída uma curva de adição de padrão, a qual é apresentada na Figura 43.

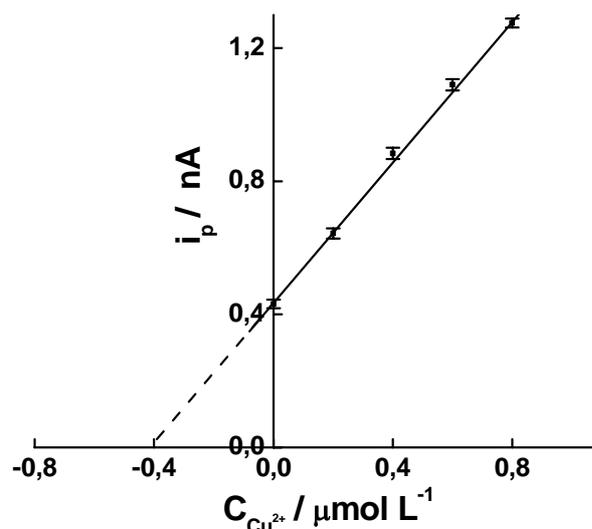


Figura 43 - Curva de adição de padrão obtida para a determinação de Cu^{2+} em uma amostra comercial de álcool combustível. Valores de i_p obtidos a partir dos voltamogramas apresentados na Figura 42.

Os pontos da curva apresentada na Figura 43 equivalem à média de três determinações. A curva de adição de padrão foi linear segundo a equação: $i_p \text{ (nA)} = 0,44 + 1,1 C_{\text{Cu}^{2+}} \text{ (}\mu\text{mol L}^{-1}\text{)}$, com coeficiente de correlação linear igual a 0,9993. Verifica-se que a inclinação da curva de adição de padrão é bastante próxima à da curva analítica, sugerindo a ausência de efeitos de matriz nesta amostra.

A determinação de cobre foi realizada em outra amostra comercial (amostra 2 da Tabela 4) proveniente de outro posto de gasolina. O teor de cobre destas amostras foi determinado também pela técnica de FAAS, sendo os resultados obtidos por ambos os métodos apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Determinação de cobre em amostras comerciais de álcool combustível pelo método proposto e por FAAS.

Amostra	Método proposto ^a / $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$	FAAS ^a / $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$	t^b	F ^c
1	$4,06 \pm 0,07$	$4,02 \pm 0,08$	0,7	1,3
2	$1,7 \pm 0,2$	$2,3 \pm 0,2$	3,7	1,0

^a $n = 3$; ^b $t_{\text{crítico}} = 2,78$ ($P = 0,05$, com 4 graus de liberdade); ^c $F_{2/2 \text{ crítico}} = 19,0$ ($P = 0,05$).

A Tabela 4 mostra que o teor de cobre encontrado pelo método proposto é concordante ao determinado por FAAS apenas para a amostra 1. Para esta amostra, o teste t mostrou que não existem diferenças estatísticas entre os resultados obtidos por ambos os métodos, sendo que o teste F mostrou que ambos os métodos apresentam precisões equivalentes. O cálculo de

t foi realizado empregando-se as equações aplicáveis à situação onde os desvios padrão dos dois métodos não diferem significativamente [92].

Verificou-se, no entanto, que para a amostra 2, o valor encontrado pelo método proposto diferiu significativamente do valor determinado por FAAS. Neste caso, o teste t mostrou a existência de uma diferença estatística entre os dois valores. Segundo o resultado obtido por FAAS, a amostra 2 contém $2,34 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} , concentração esta para a qual o método proposto permitiria a observação de um pico voltamétrico bem definido. Entretanto, o voltamograma de varredura linear obtido nesta amostra mostrou um pico voltamétrico com pouca definição e intensidade, conforme mostra a Figura 44.

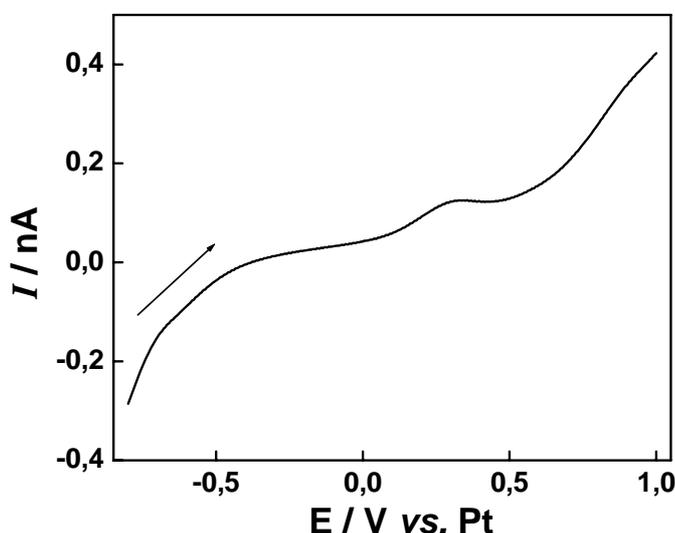


Figura 44 - Voltamograma de varredura linear registrado na amostra comercial de álcool combustível (amostra 2), $v = 150 \text{ mV s}^{-1}$. Eletrodo de trabalho: microeletrodo de Au com $\phi = 25 \text{ }\mu\text{m}$; $E_{\text{dep}} = -0,8 \text{ V vs. Pt}$, $t_{\text{dep}} = 300 \text{ s}$.

O fato do pico de redissolução anódica do cobre na amostra 2 mostrar-se pouco intenso e mal definido sugere que esta amostra apresenta uma alta capacidade complexante. Assim, grande parte do cobre presente nesta amostra deve estar principalmente complexado com espécies orgânicas, o que diminui a eficiência da etapa de eletrodeposição, diminuindo acentuadamente os valores de i_p de redissolução. A técnica de FAAS, por outro lado, fornece o valor do cobre total, o que conduz a diferença nos teores de cobre determinados por ambos os métodos.

Baldo e Daniele [39] utilizaram um microeletrodo de Pt para desenvolver um método eletroanalítico, baseado na técnica de voltametria de varredura linear com redissolução anódica, para a determinação de cobre em “Grappa”. Os autores constataram que, neste tipo de amostra, parte do cobre encontra-se complexado com espécies orgânicas. Além disso,

verificaram que a acidificação da amostra com HClO_4 promove a conversão do cobre de sua forma complexada para sua forma livre, o que foi constatado pelo aumento dos valores de i_p com o aumento da concentração de ácido. Os autores utilizaram como método comparativo ao método proposto a técnica de FAAS, sendo os resultados obtidos por ambos os métodos, após acidificação das amostras, concordantes entre si, confirmando que a acidificação da amostra foi uma estratégia eficiente para converter o cobre de sua forma complexada para sua forma livre. Baseado nos resultados obtidos por estes autores, realizou-se a acidificação da amostra com ácido sulfúrico, sendo os voltamogramas de varredura linear obtidos para diferentes concentrações do ácido apresentado na Figura 45.

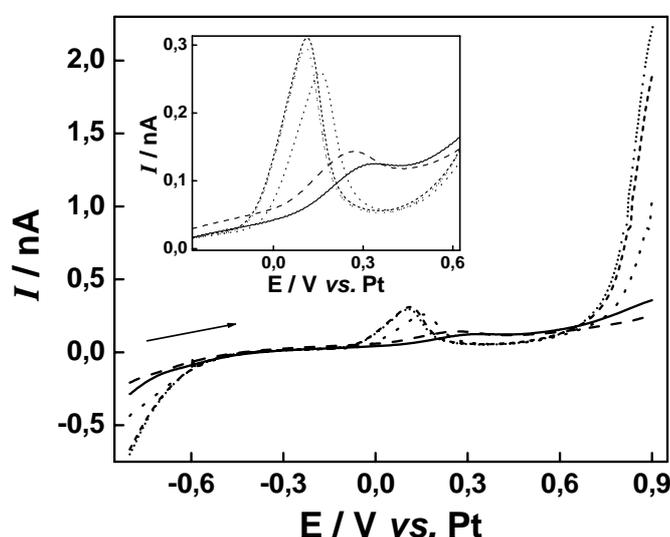


Figura 45 - Voltamogramas de varredura linear registrados na amostra comercial 2 contendo (—) 0,0; (---) $1,0 \times 10^{-4}$; ($\cdot \cdot$) $5,0 \times 10^{-4}$; (-·-) 1×10^{-3} ; (----) 1×10^{-2} mol L^{-1} de H_2SO_4 , $v = 150$ mV s^{-1} . Eletrodo de trabalho: microeletrodo de Au com $\phi = 25$ μm . $E_{\text{dep}} = -0,8$ V vs. Pt, $t_{\text{dep}} = 300$ s.

Os voltamogramas apresentados na Figura 45 mostram um aumento dos valores de i_p e uma melhora na definição do pico voltamétrico à medida que a concentração de ácido é aumentada, sendo observada uma tendência à estabilização de i_p para concentrações de ácido maiores do que $1,0$ mmol L^{-1} . Este resultado indica que, também para a amostra comercial de álcool combustível, a acidificação é um procedimento eficiente para converter o cobre de sua forma complexada para sua forma livre. Verifica-se que a adição de ácido causa um deslocamento no E_p de redissolução para valores mais negativos, o que pode ser atribuído ao fato de o eletrodo de referência utilizado ser um pseudo-referência em contato direto com a amostra. A amostra foi acidificada também com HCl, sendo observado um comportamento similar ao observado para a acidificação com H_2SO_4 . Com base nestes resultados, foi realizada uma nova determinação de cobre na amostra 2 após sua acidificação com

1,0 mmol L⁻¹ de H₂SO₄. A Figura 46 apresenta os voltamogramas de varredura linear registrados na amostra 2 e nesta mesma amostra após sucessivas adições de padrão.

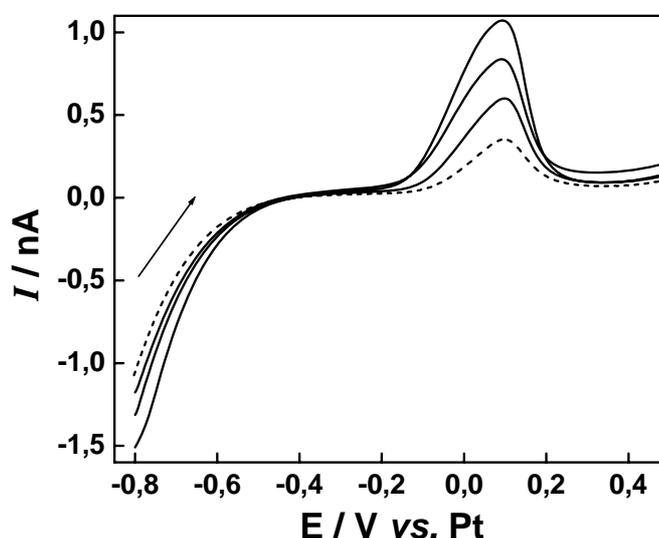


Figura 46 - Voltamogramas de varredura linear registrados na amostra 2 contendo 1,0 mmol L⁻¹ de H₂SO₄, $\nu = 150 \text{ mV s}^{-1}$. Eletrodo de trabalho: microeletrodo de Au com $\phi = 25 \text{ }\mu\text{m}$. $E_{\text{dep}} = -0,8 \text{ V vs. Pt}$, $t_{\text{dep}} = 300 \text{ s}$. (----) Amostra sem adição de padrão. (—) Sucessivas adições de 10 μL de uma solução $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} em etanol PA a 5 mL da amostra.

A partir dos valores de i_p obtidos dos voltamogramas apresentados na Figura 46, foi construída uma curva de adição de padrão, a qual é apresentada na Figura 47.

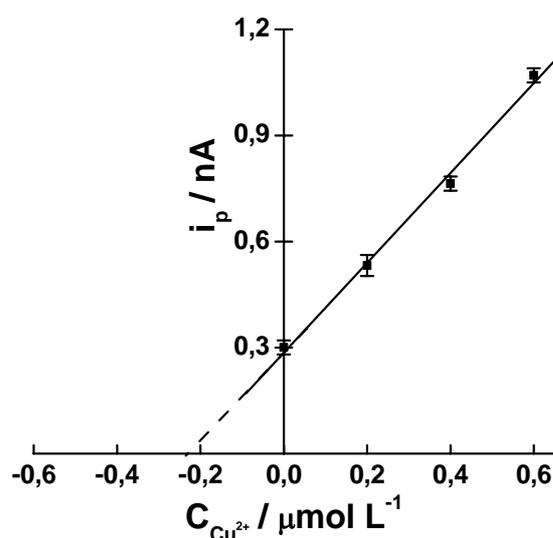


Figura 47 - Curva de adição de padrão obtida para a determinação de Cu^{2+} em uma amostra comercial de álcool combustível (amostra 2) contendo 1,0 mmol L⁻¹ de H₂SO₄. Valores de i_p obtidos a partir dos voltamogramas apresentados na Figura 46.

Os pontos da curva apresentada na Figura 47 equivalem à média de três determinações. A curva de adição de padrão foi linear segundo a equação: $i_p \text{ (nA)} = 0,30 + 1,24 C_{\text{Cu}^{2+}} \text{ (}\mu\text{mol L}^{-1}\text{)}$, com coeficiente de correlação linear igual a 0,9975. Os resultados da determinação na amostra acidificada forneceram uma concentração média de cobre igual $(2,4 \pm 0,2) \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. A aplicação de testes estatísticos para comparar os resultados obtidos nesta nova determinação com os obtidos por FAAS mostrou valores de *t* e *F* iguais a 0,51 e 1,7, respectivamente. Estes resultados indicam que não existem diferenças estatísticas entre os resultados obtidos com ambos os métodos, sendo a precisão dos dois métodos equivalentes, demonstrando que a acidificação da amostra foi eficiente para converter o cobre de sua forma complexada para sua forma livre. Com base nos resultados obtidos, verifica-se que a concentração de cobre livre originalmente presente na amostra é igual a $1,67 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, correspondendo a 71 % do cobre total.

A utilização do microeletrodo de ouro para a determinação de cobre em amostras comerciais de etanol combustível, permitiu a determinação deste metal de forma mais simples e rápida quando comparada com a utilização dos CPE-SiAt. Entretanto, apesar da maior simplicidade deste método, este apresenta como limitação o fato de responder somente ao cobre livre presente em amostras comerciais. Apesar da acidificação da amostra 2 ter se mostrado eficiente para converter o Cu^{2+} complexado para sua forma livre, o sucesso desta estratégia não pode ser generalizado para todas as amostras comerciais. É conhecido que a composição química de amostras comerciais de etanol combustível sofre enormes variações em função da região de cultivo da cana de açúcar, materiais utilizados na destilação, armazenamento e transporte, composição química do solo, etc.. Assim, a quantidade de ácido necessária para converter o cobre de sua forma complexada para sua forma livre pode diferir acentuadamente de uma amostra para outra. Outra questão que deve ser ressaltada é que a natureza química dos agentes complexantes também varia de uma amostra para outra, sugerindo que a simples adição de ácido pode não ser eficiente para todas as espécies complexantes presentes em diferentes amostras comerciais. Por exemplo, a adição de ácido deve ser bastante eficiente para liberar o cobre de complexos com grupos carboxílicos de espécies orgânicas, entretanto a eficiência desta estratégia deve ser menor para complexos de cobre com espécies orgânicas contendo átomos de N e S.

Visando obter informações adicionais sobre a eficiência da acidificação da amostra para a determinação de cobre, realizou-se a determinação deste metal em outras quatro amostras comerciais de etanol combustível. As determinações foram realizadas em triplicata

empregando-se o método de adição de padrão na ausência e na presença de diferentes concentrações de H_2SO_4 . Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Determinação de cobre em amostras comerciais de etanol combustível pelo método proposto e por FAAS.

Amostra	Método proposto			FAAS
	Sem adição de ácido	H_2SO_4 $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$	H_2SO_4 $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$	
$C_{\text{Cu}^{2+}} / 10^7 \text{ mol L}^{-1*}$				
1	$4,06 \pm 0,07$ ($t = 0,65$; $F = 1,2$)	$4,12 \pm 0,10$ ($t = 1,35$; $F = 1,6$)	$4,09 \pm 0,09$ ($t = 1,00$; $F = 1,3$)	$4,02 \pm 0,08$
2	$1,67 \pm 0,25$ ($t = 3,69$; $F = 1,7$)	$2,40 \pm 0,20$ ($t = 0,37$; $F = 1,1$)	$2,38 \pm 0,27$ ($t = 0,20$; $F = 2,0$)	$2,34 \pm 0,19$
3	$0,54 \pm 0,15$ ($t = 4,03$; $F = 2,2$)	$1,25 \pm 0,22$ ($t = 2,10$; $F = 4,8$)	$1,18 \pm 0,16$ ($t = 2,02$; $F = 2,6$)	$0,96 \pm 0,10$
4	$0,69 \pm 0,14$ ($t = 0,42$; $F = 2,0$)	$0,72 \pm 0,26$ ($t = 0,47$; $F = 1,7$)	$0,65 \pm 0,12$ ($t = 0,15$; $F = 2,5$)	$0,63 \pm 0,20$
5	$1,75 \pm 0,17$ ($t = 0,13$; $F = 1,4$)	$1,82 \pm 0,22$ ($t = 0,52$; $F = 1,2$)	$1,79 \pm 0,12$ ($t = 0,44$; $F = 2,5$)	$1,73 \pm 0,20$
6	$1,47 \pm 0,12$ ($t = 0,33$; $F = 3,3$)	$1,51 \pm 0,32$ ($t = 0,39$; $F = 1,9$)	$1,48 \pm 0,18$ ($t = 0,35$; $F = 1,7$)	$1,42 \pm 0,23$

* $n = 3$; t e F relativos ao método eletroanalítico vs. FAAS. $t_{\text{crítico}} = 2,78$ ($P = 0,05$ com 4 graus de liberdade); $F_{2/2 \text{ crítico}} = 19,0$ ($P = 0,05$).

Os resultados apresentados na Tabela 5 demonstram a heterogeneidade das amostras comerciais de etanol combustível. Entretanto, os resultados mostram que a maioria das amostras analisadas apresenta uma baixa capacidade complexante, sendo os teores determinados sem acidificação concordantes com os obtidos por FAAS. Assim, verificou-se que apenas as amostras 2 e 3 necessitavam ser acidificadas, para que ambos os métodos fornecessem resultados concordantes. Para as amostras 2 e 3 verificou-se que a adição de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2SO_4 é suficiente para converter o cobre para sua forma livre. Verificou-se também que para as amostras com baixa capacidade complexante a adição de ácido não teve qualquer influência sobre os teores de cobre encontrados. Este resultado é importante, pois demonstra que a acidificação das amostras não introduz erros no método proposto. Assim, os resultados apresentados na Tabela 5 mostraram que a acidificação das amostras analisadas foi uma estratégia eficiente para converter o cobre de sua forma complexada para sua forma livre, permitindo que o microeletrodo de ouro pudesse ser empregado com êxito para a

determinação de cobre em amostras comerciais de etanol combustível. Além disso, a realização de determinações com e sem acidificação poderiam ser empregadas para estudos de especiação do cobre em amostras comerciais de etanol combustível, o que forneceria informações importantes sobre a distribuição deste metal neste tipo de amostra.

4.5 - Determinação de níquel em etanol combustível utilizando CPE-SiAt

Na seção 4.3.b.4, verificou-se que os CPE-SiAt(20 %) também são capazes de pré-concentrar íons Ni^{2+} em meio alcoólico, o qual foi o principal interferente para a análise de Cu^{2+} . Apesar da alta capacidade de pré-concentrar íons Ni^{2+} , os CPE-SiAt(20 %) não puderam ser aplicados para a determinação direta deste metal, pois foi observado que o complexo 2-aminotiazol- Ni^{2+} não é eletroativo no intervalo útil de potencial apresentado pelo sistema solvente/eletrólito utilizado (HNO_3 0,2 mol L^{-1}). A redução eletroquímica do Ni^{2+} ao estado metálico, para posterior análise por voltametria de redissolução anódica, também não foi possível pois, em meio de HNO_3 0,2 mol L^{-1} , verificou-se que potenciais mais negativos do que -1,0 V vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$ promovem intenso desprendimento de hidrogênio, o que causa danos à superfície do eletrodo. Assim, nestas condições experimentais, os CPE-SiAt(20 %) não apresentam um intervalo útil de potencial suficiente para promover a redução dos íons Ni^{2+} ao estado metálico.

A maioria dos procedimentos propostos na literatura para a determinação eletroanalítica de níquel por técnicas voltamétricas com redissolução é baseada no uso de agentes complexantes, os quais podem ser empregados na construção de eletrodos quimicamente modificados ou adicionados à solução de análise. Neste último caso, o complexo com Ni^{2+} é formado em solução ou na interface solução/eletrodo e, posteriormente, é acumulado na superfície eletródica via aplicação de um potencial definido. Após a etapa de acúmulo, a varredura de potencial é realizada no sentido catódico, sendo o sinal da redução do complexo com Ni^{2+} empregado para a quantificação deste metal. Este procedimento, portanto, é uma alternativa ao procedimento “clássico” de determinação de íons metálicos por voltametria de redissolução anódica, o qual é baseado na redução do íon metálico ao estado metálico e posterior reoxidação deste durante a varredura anódica de potencial.

As razões pelas quais agentes complexantes são intensivamente empregados na determinação voltamétrica de níquel são as inúmeras dificuldades encontradas para realizar a eletrodeposição deste metal. A primeira dificuldade encontrada para a eletrodeposição de níquel é que o processo $\text{Ni}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ni}^0$ requer potenciais mais negativos do que -1,1 V vs.

SCE [66], potenciais estes nos quais o íon H^+ também se reduz, diminuindo, portanto, a eficiência de eletrodeposição e, conseqüentemente, comprometendo a sensibilidade do método. Além disso, condições de intensa formação de hidrogênio gasoso podem causar danos à superfície de eletrodos constituídos por materiais compósitos como, por exemplo, os CPE. Outra dificuldade encontrada na eletrodeposição de níquel é que este metal apresenta uma elevada tendência para formar compostos intermetálicos com espécies metálicas co-depositadas na etapa de redução, resultando em uma redissolução anódica inadequada para a quantificação de níquel (limitando a sensibilidade do método) ou em um sinal analítico dependente da concentração de outras espécies metálicas presentes no meio em que a etapa de redução é realizada. Assim, diante das dificuldades encontradas para a eletrodeposição de níquel, a determinação deste metal por voltametria de redissolução anódica é pouco atrativa, sendo encontrados poucos trabalhos na literatura que adotam este procedimento [94]. Dentre os agentes complexantes empregados no desenvolvimento de métodos voltamétricos para a determinação de níquel, a DMG é sem dúvida o mais utilizado. A DMG tem sido utilizada como modificador químico no preparo de CPE para a determinação voltamétrica de níquel em diferentes tipos de amostras [50,66,67]. Alternativamente, alguns autores têm desenvolvido métodos voltamétricos para a determinação de níquel nos quais a DMG está presente na solução de análise, sendo empregados eletrodos metálicos como mercúrio [95,96], filmes de bismuto [97-99] ou de chumbo [100]. Desta maneira, o complexo $[Ni(DMG)_2]$ forma-se em solução e posteriormente é acumulado na superfície eletródica em condições de potencial controlado. Estes trabalhos têm mostrado que a redução do complexo $[Ni(DMG)_2]$ ocorre em potenciais entre -0,9 e -1,0 V *vs.* Ag/AgCl_{sat}, sendo os melhores valores de potencial para promover o acúmulo do complexo entre -0,6 e -0,7 V *vs.* Ag/AgCl_{sat}. Estes trabalhos mostram ainda que tanto a formação do complexo quanto sua redução são favorecidas em meio de NH_4Cl em pHs próximos a 9,0.

Assim, baseado nestes trabalhos [95,97,98,100], adicionou-se DMG à célula eletroquímica, uma vez que a redução do complexo $[Ni(DMG)_2]$ é um processo bem estabelecido e amplamente empregado no desenvolvimento de métodos eletroanalíticos para a determinação de níquel em diversas matrizes. Assim, o CPE-SiAt(20 %) foi empregado para promover a extração dos íons Ni^{2+} do meio alcoólico por meio da complexação com os grupos 2-aminotiazol. Posteriormente, o eletrodo foi transferido para a célula eletroquímica contendo DMG, cujo complexo com os íons Ni^{2+} é mais estável do que o complexo 2-aminotiazol- Ni^{2+} . Desta forma, quando o CPE-SiAt(20 %) é imerso na célula eletroquímica contendo DMG, ocorre a imediata formação do complexo $[Ni(DMG)_2]$ na superfície do

eletrodo. O método proposto, portanto, combina as vantajosas propriedades do CPE-SiAt(20 %), tais como: sua elevada estabilidade mecânica e química em meio de etanol e sua alta capacidade de pré-concentrar íons Ni^{2+} com as propriedades eletroquímicas do complexo $[\text{Ni}(\text{DMG})_2]$, cuja redução eletroquímica fornece o sinal analítico para a determinação de Ni^{2+} . A utilização de um CPE modificado diretamente com DMG para a determinação de Ni^{2+} em amostras de álcool combustível não é uma estratégia eficiente devido à elevada solubilidade da DMG em etanol. Recentemente, foi demonstrado que um CPE modificado com DMG apresenta estabilidade adequada somente em soluções contendo no máximo 10 % (v/v) de etanol [50].

A primeira etapa do desenvolvimento do procedimento analítico para a determinação de níquel em álcool combustível utilizando os CPE-SiAt consistiu em estudos do comportamento voltamétrico apresentado pelo complexo $[\text{Ni}(\text{DMG})_2]$. Estes estudos iniciais foram realizados empregando-se a técnica de voltametria de pulso diferencial. A Figura 48 apresenta os voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em solução de NH_4Cl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, NH_4Cl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + DMG $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$; ambos registrados após a imersão do CPE-SiAt(20 %) por 5 min em etanol PA. Nesta figura também é apresentado o voltamograma de pulso diferencial registrado em NH_4Cl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + DMG $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ após a imersão do CPE-SiAt(20 %) por 5 min em etanol PA contendo $25 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Ni^{2+} .

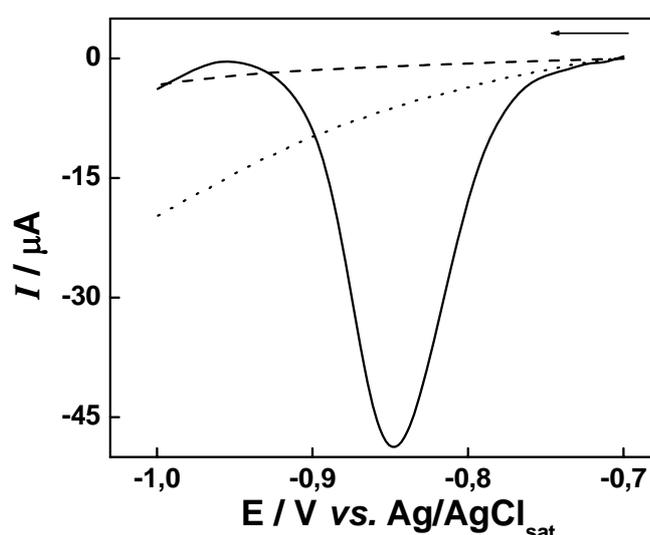


Figura 48 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em NH_4Cl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ após imersão do CPE-SiAt(20 %) por 5 min em etanol PA (—); em ES + DMG $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ após imersão do CPE-SiAt(20 %) por 5 min em etanol PA (···) e após imersão em etanol PA contendo $25 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Ni^{2+} (—). Parâmetros voltamétricos: $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $t_p = 5,0 \text{ ms}$ e $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

A Figura 48 mostra que após a imersão do eletrodo em etanol PA na ausência de Ni^{2+} não é observado qualquer pico voltamétrico, entretanto, após a exposição do CPE-SiAt(20 %) a uma solução de Ni^{2+} em etanol PA obtém-se um pico voltamétrico intenso e bem definido, o qual é referente a redução do complexo $[\text{Ni}(\text{DMG})_2]$. Este resultado mostra que a adição de DMG na célula eletroquímica foi uma estratégia eficiente, a qual permite a obtenção de um sinal analítico referente ao níquel, permitindo, assim, que os CPE-SiAt sejam empregados no desenvolvimento de métodos eletroanalíticos para a determinação de Ni^{2+} em etanol combustível.

A resposta voltamétrica obtida com o CPE-SiAt(20 %) após a exposição a uma solução de Ni^{2+} em etanol PA foi comparada com as respostas voltamétricas obtidas com um CPE convencional e com um CPE-Si(20 %). Os voltamogramas de pulso diferencial obtidos com os três eletrodos são apresentados na Figura 49.

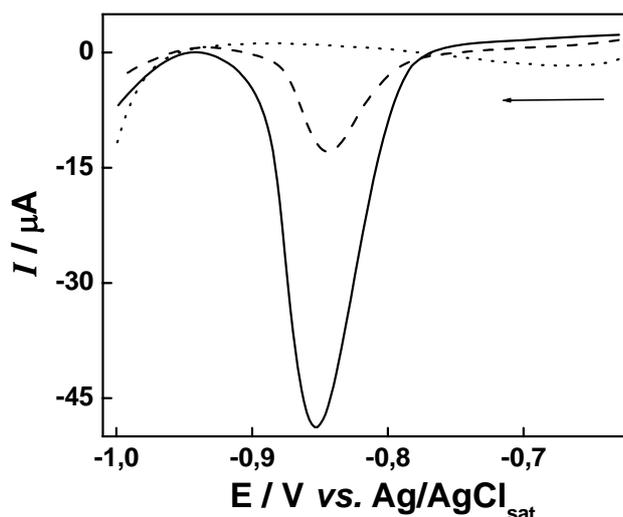


Figura 49 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados em NH_4Cl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + DMG $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ após imersão do eletrodo por 5 min em etanol PA contendo $25 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de Ni^{2+} . (····) CPE. (---) CPE-Si(20 %). (—) CPE-SiAt(20 %). Parâmetros voltamétricos: $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $t_p = 5,0 \text{ ms}$ e $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Conforme se observa na Figura 49, o CPE não é capaz de pré-concentrar íons Ni^{2+} , diferentemente, os demais eletrodos, CPE-SiAt(20 %) e CPE-Si(20 %), apresentam capacidade de pré-concentração de Ni^{2+} . No caso do CPE-Si(20 %) a pré-concentração provavelmente ocorre por interações eletrostáticas entre os íons Ni^{2+} e grupos silanóis desprotonados. Os valor de i_p obtido com o CPE-SiAt(20 %) é cerca de cinco vezes maior do que a obtida com o CPE-Si(20 %), mostrando que a sílica organofuncionalizada apresenta maior capacidade de pré-concentração de íons Ni^{2+} do que a sílica não funcionalizada.

Portanto, a utilização do CPE-SiAt(20 %) permite o desenvolvimento de métodos electroanalíticos para níquel mais sensíveis do que os CPE-Si(20 %).

Para verificar se todo o complexo $[\text{Ni}(\text{DMG})_2]$ formado na superfície do eletrodo é reduzido na primeira varredura de potencial, foram registrados sucessivos voltamogramas de pulso diferencial após a etapa de pré-concentração, estes voltamogramas são apresentados na Figura 50.

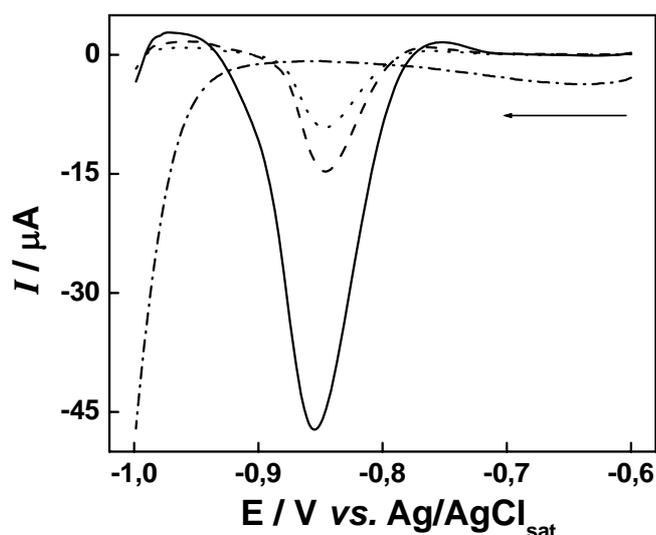


Figura 50 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados em NH_4Cl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + DMG $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ após imersão do CPE-SiAt(20 %) por 5 min em etanol PA contendo 25 μmol L^{-1} de Ni^{2+} . (—) 1º ciclo. (---) 2º ciclo. (····) 3º ciclo. (-·-) Após etapa de redução electroquímica a $-0,95 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{\text{sat}}$ por 60 s. Parâmetros voltamétricos: $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $t_p = 5,0 \text{ ms}$ e $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Na Figura 50, pode-se observar a presença do pico voltamétrico relativo à redução do complexo $[\text{Ni}(\text{DMG})_2]$ mesmo após o registro de três voltamogramas. Este resultado mostra que nem todo o complexo formado na superfície do eletrodo é reduzido na primeira varredura. Visando desenvolver um procedimento electroquímico de regeneração da superfície electrodoica, o eletrodo foi submetido a uma etapa de redução electroquímica realizada aplicando-se $-0,95 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{\text{sat}}$ por 60 s em uma célula electroquímica contendo apenas NH_4Cl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Conforme se observa na Figura 50, após a etapa de redução electroquímica o pico relativo à redução do complexo $[\text{Ni}(\text{DMG})_2]$ não é mais observado, sugerindo que o procedimento adotado fora eficiente para promover a regeneração da superfície electrodoica. Entretanto, verificou-se que após a etapa de redução electroquímica seguida de nova pré-concentração de níquel, o sinal obtido é cerca de 70 % menor, indicando que embora a etapa de regeneração electroquímica promova eficientemente a redução de todo o complexo $[\text{Ni}(\text{DMG})_2]$ da superfície do eletrodo, o produto desta redução permanece adsorvido na superfície electrodoica,

diminuindo o número de sítios de pré-concentração. Desta forma, verificou-se que não há possibilidade do emprego de uma etapa eletroquímica para regenerar a superfície eletródica. Diante deste fato, a regeneração da superfície eletródica foi realizada por meio de sua renovação mecânica por meio do polimento do eletrodo em papel comum do tipo A4.

Visando avaliar a repetitividade dos resultados obtidos, foram realizadas cinco medidas sucessivas utilizando um mesmo eletrodo, com renovação da superfície a cada medida, e outras cinco medidas foram realizadas com cinco eletrodos diferentes. Nestes experimentos, a etapa de pré-concentração foi realizada em uma solução $25 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Ni^{2+} em etanol PA, com um t_{pc} de 5 min. Foi observado um desvio padrão relativo de 4,2 % quando um mesmo eletrodo é utilizado e um desvio padrão relativo de 6,3 % quando diferentes eletrodos são empregados. Desta maneira, verifica-se que o procedimento adotado apresenta uma repetitividade adequada mesmo quando diferentes eletrodos são utilizados. Os valores de desvio padrão relativo obtidos são relativamente baixos e não comprometem a determinação de níquel em uma amostra real se, por exemplo, o método de adição de padrão for empregado.

4.5.a - Otimização das condições experimentais de análise

Após a realização destes estudos preliminares, todos os parâmetros envolvidos no procedimento analítico proposto, bem como os parâmetros operacionais da técnica de voltametria de pulso diferencial foram otimizados. Com exceção dos estudos de otimização da composição da pasta de carbono, todos os estudos de otimização foram realizados empregando-se um único eletrodo cuja superfície foi renovada a cada medida. Conforme descrito anteriormente, a utilização de um único eletrodo fornece resultados com repetitividade ligeiramente superior à obtida com diferentes eletrodos, o que permite, portanto, que o efeito da variação de cada parâmetro sobre a resposta do eletrodo possa ser mais facilmente visualizado.

O primeiro parâmetro otimizado foi a porcentagem de modificador na pasta de carbono, estes estudos foram realizados fixando-se a porcentagem de parafina em 40 % (m/m) e sistematicamente substituindo o pó de carbono pela sílica organofuncionalizada, de modo a serem obtidas pastas de carbono contendo 5,0; 10; 15; 20 e 30 % (m/m) de SiAt. A Figura 51 apresenta os voltamogramas de pulso diferencial para cada uma das composições estudadas, registrados após 5 min de pré-concentração em uma solução de Ni^{2+} $25 \mu\text{mol L}^{-1}$ em etanol PA.

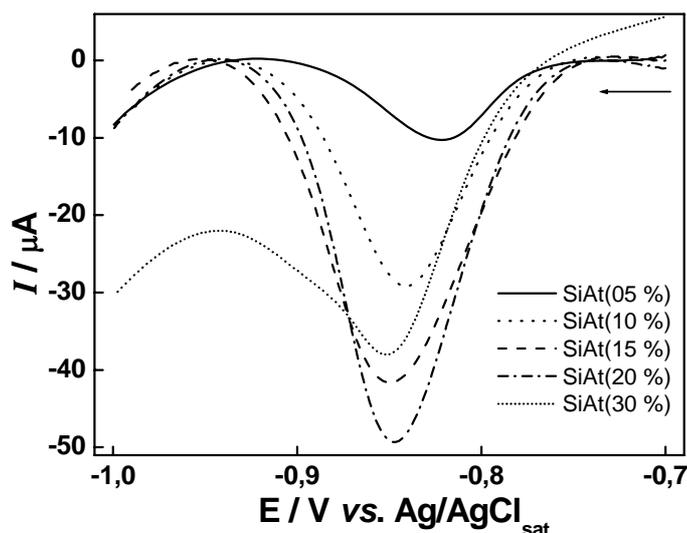


Figura 51 - Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para os CPE-SiAt contendo diferentes proporções de modificador, registrados em NH_4Cl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + DMG $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ após imersão do eletrodo por 5 min em etanol PA contendo $25 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de Ni^{2+} . Parâmetros voltamétricos: $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $t_p = 5,0 \text{ ms}$ e $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

A Figura 51 mostra um aumento gradativo dos valores de i_p com o aumento da porcentagem de modificador na pasta de carbono, este comportamento é observado no intervalo de composições de 5 a 20 %. O voltamograma obtido para o eletrodo contendo 30 % de modificador encontra-se bastante distorcido e apresenta um menor valor de i_p do que o eletrodo contendo 20 % de modificador. Este comportamento pode ser atribuído a um aumento da resistência elétrica do eletrodo à medida que o componente condutor (pó de carbono) é substituído pelo modificador, o qual é um isolante elétrico. A Figura 52 apresenta a variação de i_p em função da composição da pasta de carbono.

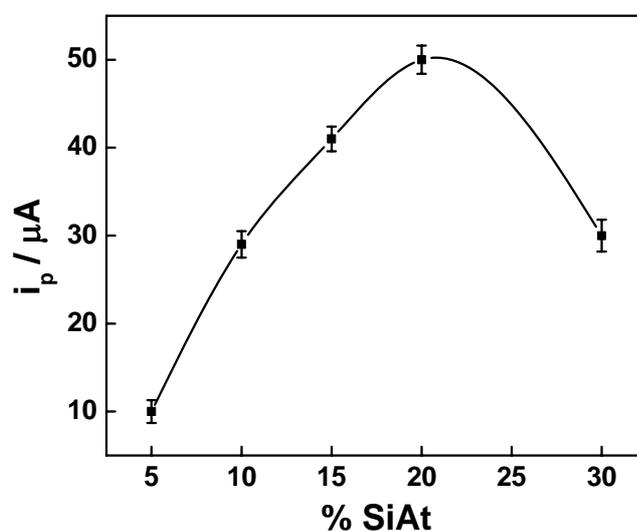


Figura 52 - Variação de i_p em função da composição da pasta de carbono. Valores de i_p obtidos a partir dos voltamogramas apresentados na Figura 51.

Com base nos resultados apresentados na Figura 52, o CPE-SiAt(20 %) foi empregado em todos os experimentos subsequentes. Posteriormente a otimização da composição da pasta de carbono, foi realizada a otimização da concentração de DMG na célula eletroquímica, estes experimentos foram realizados utilizando um t_{pc} de 5 min em uma solução de Ni^{2+} $25 \mu\text{mol L}^{-1}$ em etanol PA. A Figura 53 apresenta os voltamogramas de pulso diferencial registrados em diferentes concentrações de DMG.

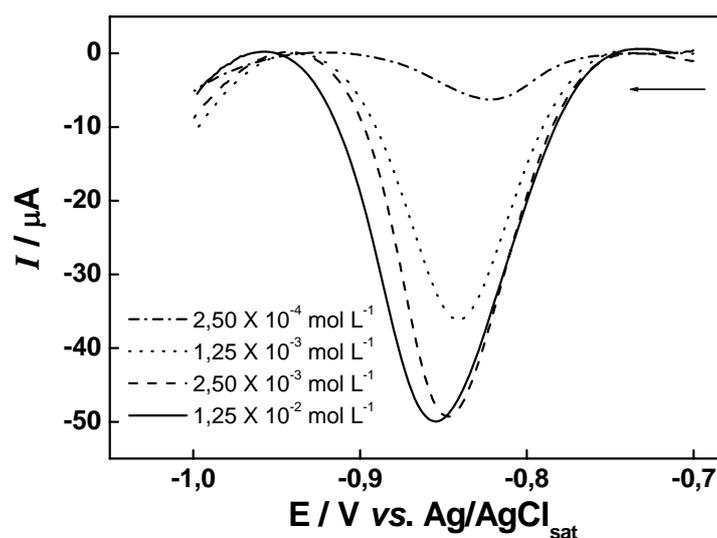


Figura 53 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em NH_4Cl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo diferentes concentrações de DMG. Pré-concentração realizada em uma solução de Ni^{2+} $25 \mu\text{mol L}^{-1}$ em etanol PA. Parâmetros voltamétricos: $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $t_p = 5,0 \text{ ms}$ e $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

A Figura 53 mostra que a concentração de DMG na célula eletroquímica não exerce forte influência na largura e no potencial do pico voltamétrico relativo à redução do complexo $[Ni(DMG)_2]$. Entretanto, a concentração de DMG causa um aumento nos valores de corrente para concentrações de DMG até $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$. A partir dos voltamogramas apresentados na Figura 53 foi construído um gráfico de i_p vs. C_{DMG} , o qual é apresentado na Figura 54.

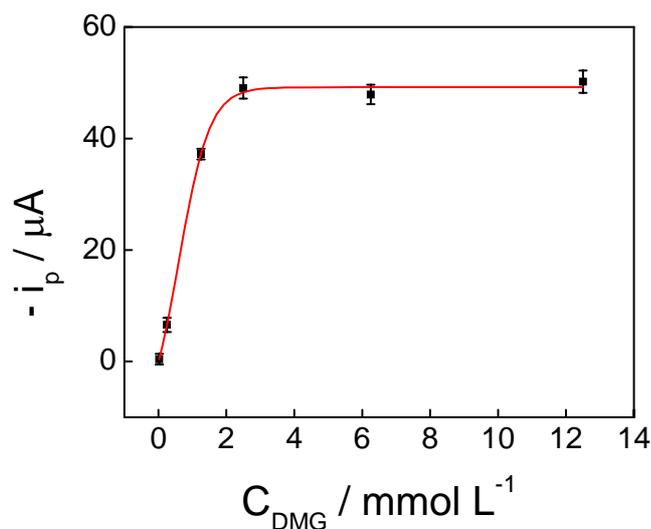


Figura 54 - Variação de i_p em função da concentração de DMG, valores de i_p obtidos a partir dos voltamogramas apresentados na Figura 53.

Na Figura 54, verifica-se que os valores de i_p sofrem um aumento significativo até $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de DMG, o que corresponde a uma razão $\text{Ni}^{2+}:\text{DMG}$ de 1:100. A partir deste valor de concentração, os valores de i_p permanecem praticamente constantes. Este resultado indica que a presença de um grande excesso de DMG não causa qualquer perda de sinal ou alargamento do pico voltamétrico. Com base nestes resultados e visando obter um máximo de sinal mantendo a concentração de DMG a mais baixa possível, nos experimentos posteriores empregou-se $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de DMG, esta concentração foi empregada mesmo nos experimentos realizados com menores concentrações de níquel.

Após a otimização da concentração de DMG na célula eletroquímica, avaliou-se o efeito do tempo de equilíbrio, isto é, o tempo que o eletrodo permanece em contato com a solução de DMG antes do voltamograma ser registrado. Este parâmetro foi estudado em E_{ca} no intervalo de 0 a 120 s, sendo a pré-concentração de níquel realizada por meio da imersão do CPE-SiAt(20 %) em uma solução de $\text{Ni}^{2+} 25 \mu\text{mol L}^{-1}$ em etanol PA por 5 min. Os voltamogramas de pulso diferencial obtidos para os diferentes tempos de equilíbrio estudados são apresentados na Figura 55.

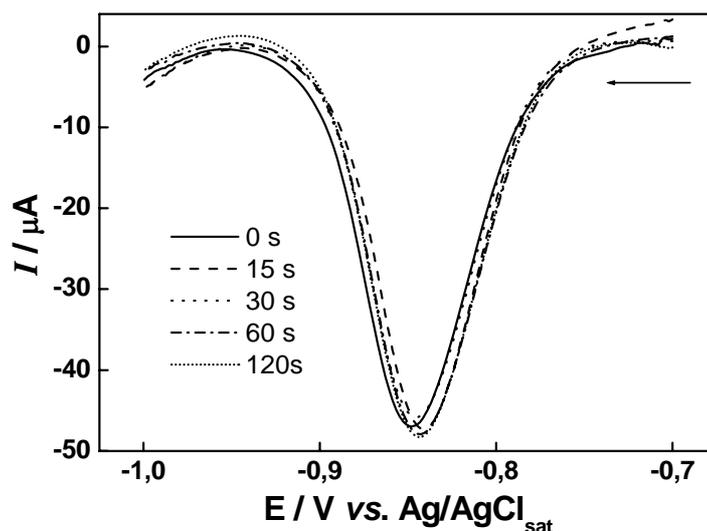


Figura 55 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em NH_4Cl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + DMG $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ após diferentes tempos de equilíbrio. Pré-concentração realizada em uma solução de Ni^{2+} $25 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ em etanol PA por 5 min. Parâmetros voltamétricos: $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $t_p = 5,0 \text{ ms}$ e $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Conforme se observa na Figura 55, verifica-se que o tempo de equilíbrio não exerce qualquer influência nos parâmetros voltamétricos, indicando a imediata formação do complexo $[\text{Ni}(\text{DMG})_2]$ após a imersão do CPE-SiAt(20 %) na célula eletroquímica. O próximo parâmetro estudado foi o potencial de acúmulo, o qual foi variado no intervalo entre $-0,5$ e $-0,75 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{\text{sat}}$. O potencial de acúmulo foi aplicado por um período de 60 s, sendo a pré-concentração de níquel realizada por meio da imersão do CPE-SiAt(20 %) em uma solução de Ni^{2+} $25 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ em etanol PA por 5 min. Os voltamogramas de pulso diferencial obtidos nestes estudos são apresentados na Figura 56.

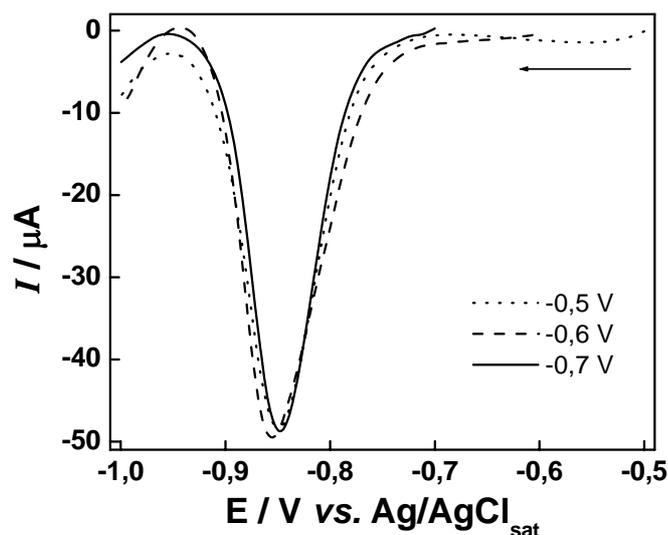


Figura 56 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em NH_4Cl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + DMG $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ após a aplicação de diferentes valores de potencial de acúmulo por 60 s. Pré-concentração realizada em uma solução de Ni^{2+} $25 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ em etanol PA por 5 min. Parâmetros voltamétricos: $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $t_p = 5,0 \text{ ms}$ e $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

A Figura 56 mostra que o potencial de acúmulo também não exerce qualquer influência na resposta voltamétrica do CPE-SiAt(20 %), sugerindo que o complexo $[\text{Ni}(\text{DMG})_2]$ é formado diretamente na superfície do eletrodo e não em solução. Os resultados apresentados nas Figuras 55 e 56 e indicam que, após a imersão do eletrodo na célula eletroquímica, a formação do complexo $[\text{Ni}(\text{DMG})_2]$ na superfície do eletrodo ocorre de forma imediata. Este comportamento deve-se a maior estabilidade do complexo $[\text{Ni}(\text{DMG})_2]$ em relação ao complexo com o 2-aminotiazol e a elevada concentração de DMG na célula eletroquímica. Desta maneira, os resultados apresentados nas Figuras 55 e 56 mostram que as condições experimentais adotadas favorecem a rápida formação do complexo $[\text{Ni}(\text{DMG})_2]$ diretamente na superfície do eletrodo, dispensando, assim, o uso de um tempo de equilíbrio ou potencial de acúmulo. Diante destes resultados, os experimentos posteriores foram realizados registrando-se o voltamograma de pulso diferencial imediatamente após a imersão do eletrodo na célula eletroquímica.

Após a otimização destes parâmetros, realizou-se um estudo do t_{pc} . Nestes estudos, a etapa de pré-concentração foi realizada em uma solução de Ni^{2+} $1,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ em etanol PA. A Figura 57 apresenta os voltamogramas de pulso diferencial registrados em NH_4Cl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + DMG $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$, após diferentes tempos de pré-concentração.

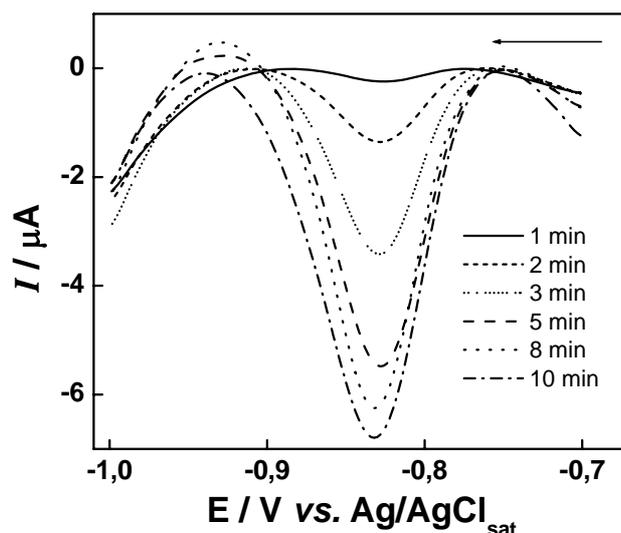


Figura 57 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em NH_4Cl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + DMG $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ com diferentes tempos de pré-concentração. Pré-concentração realizada em uma solução de Ni^{2+} $1,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ em etanol PA. Parâmetros voltamétricos: $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $t_p = 5,0 \text{ ms}$ e $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

A partir dos valores de i_p obtidos dos voltamogramas apresentados na Figura 57, foi construído um gráfico de i_p vs. t_{pc} , o qual é apresentado na Figura 58.

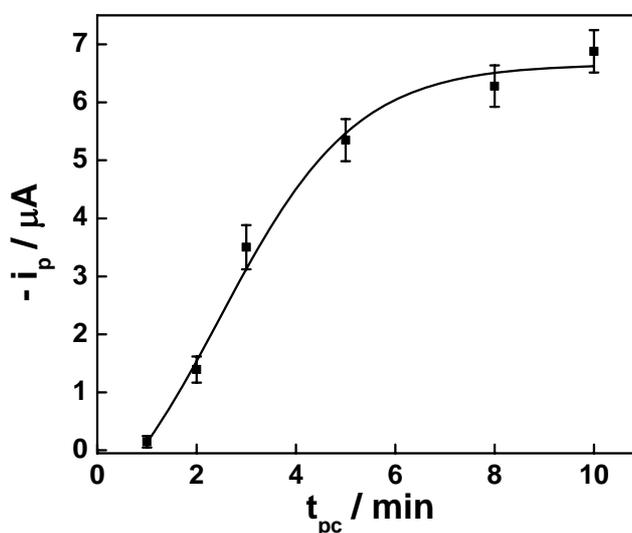


Figura 58 - Variação de i_p em função do t_{pc} , valores de i_p obtidos a partir dos voltamogramas apresentados na Figura 57.

A Figura 58 mostra que os valores de i_p sofrem um aumento significativo até o tempo de 5 min de pré-concentração e a partir deste valor tendem a se estabilizar. Com base nestes resultados, o t_{pc} de 5 min foi adotado nos experimentos posteriores.

Após a otimização destes parâmetros foi realizada a otimização dos parâmetros operacionais da técnica de voltametria de pulso diferencial. O primeiro parâmetro otimizado

foi ΔE , a otimização foi realizada variando ΔE de 10 a 150 mV, sendo os demais parâmetros mantidos constantes. A Figura 59 apresenta a variação de i_p e de $W_{1/2}$ em função de ΔE .

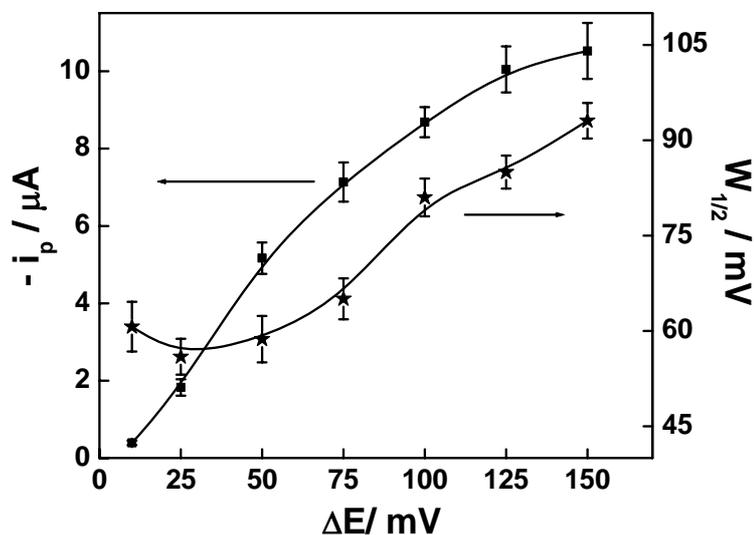


Figura 59 - Variação de i_p e $W_{1/2}$ em função de ΔE , com $t_p = 5,0$ ms e $v = 20$ mV s⁻¹. Valores de i_p obtidos a partir de voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em NH₄Cl 0,1 mol L⁻¹ + DMG 2,5 mmol L⁻¹ após 5 min de pré-concentração em uma solução de Ni²⁺ 1,0 μ mol L⁻¹ em etanol PA.

Observa-se na Figura 59 um aumento significativo de i_p com ΔE até o valor de 100 mV, a partir deste valor observa-se um aumento menos pronunciado de i_p . Verifica-se também que $W_{1/2}$ sofre pouca variação para valores de ΔE de até 75 mV, a partir deste valor observa-se um aumento acentuado da largura do pico. Visando obter a condição onde um maior valor de i_p (maior intensidade do sinal analítico) é obtido sem alargamento considerável do pico (perda de resolução), foi escolhido o ΔE de 75 mV.

O segundo parâmetro otimizado foi o t_p ; para isto, o valor de ΔE foi mantido igual a 75 mV, valor previamente otimizado, e utilizou-se $v = 20$ mV s⁻¹. A Figura 60 apresenta a variação de i_p e $W_{1/2}$ em função de t_p .

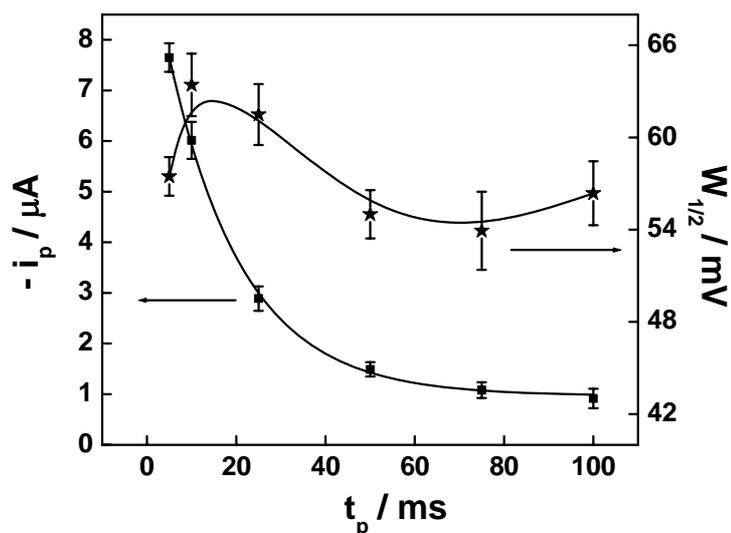


Figura 60 - Variação de i_p e $W_{1/2}$ em função de t_p , com $\Delta E = 75$ mV e $v = 20$ mV s^{-1} . Valores de i_p obtidos a partir de voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em NH_4Cl $0,1$ mol L^{-1} + DMG $2,5$ mmol L^{-1} após 5 min de pré-concentração em uma solução de Ni^{2+} $1,0$ $\mu\text{mol L}^{-1}$ em etanol PA.

A Figura 60 mostra um decréscimo exponencial de i_p com t_p , o que é um comportamento típico para a voltametria de pulso diferencial [91]. Observa-se também que a largura do pico não sofre grandes variações no intervalo de t_p estudado. Com base nestes resultados o valor de t_p escolhido foi de 5,0 ms.

O último parâmetro voltamétrico otimizado foi v , mantendo-se $\Delta E = 75$ mV e $t_p = 5,0$ ms, valores previamente otimizados. A Figura 61 apresenta a variação de i_p e $W_{1/2}$ em função de v .

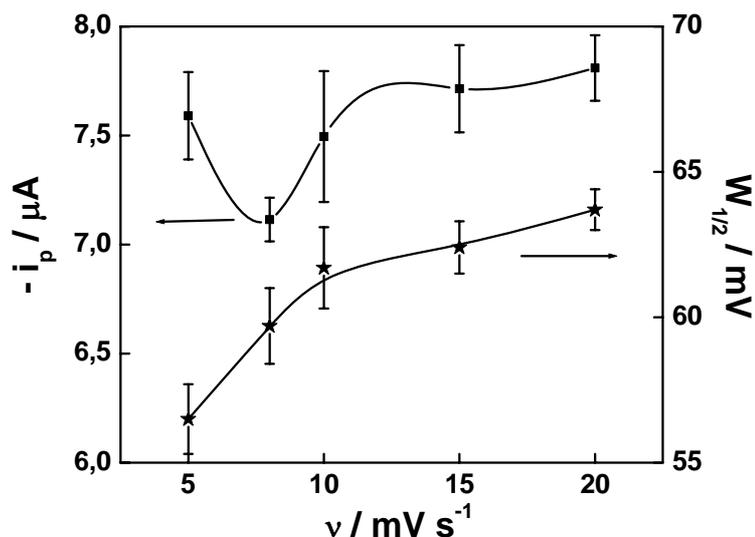


Figura 61 - Variação de i_p e $W_{1/2}$ em função de v , com $\Delta E = 75 \text{ mV}$ e $t_p = 5,0 \text{ ms}$. Valores de i_p obtidos a partir de voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em NH_4Cl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + DMG $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ após 5 min de pré-concentração em uma solução de Ni^{2+} $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ em etanol PA.

A Figura 61 mostra que v não exerce influência significativa sobre os valores de i_p e $W_{1/2}$. Assim, o valor de v de 20 mV s^{-1} foi escolhido para utilização nos experimentos posteriores, visando diminuir o tempo de análise. Desta forma, os valores otimizados para cada parâmetro foram: $\Delta E = 75 \text{ mV}$, $t_p = 5,0 \text{ ms}$ e $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

O último parâmetro otimizado do método proposto foi o pH da solução da célula eletroquímica. Nestes estudos, o pH da solução de NH_4Cl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi ajustado para o valor desejado utilizando-se HCl $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ ou NaOH $2,0 \text{ mol L}^{-1}$. A influência do pH sobre a resposta do eletrodo foi avaliada no intervalo de 2 a 11. A Figura 62 apresenta os voltamogramas de pulso diferencial registrados nos diferentes valores de pH estudados.

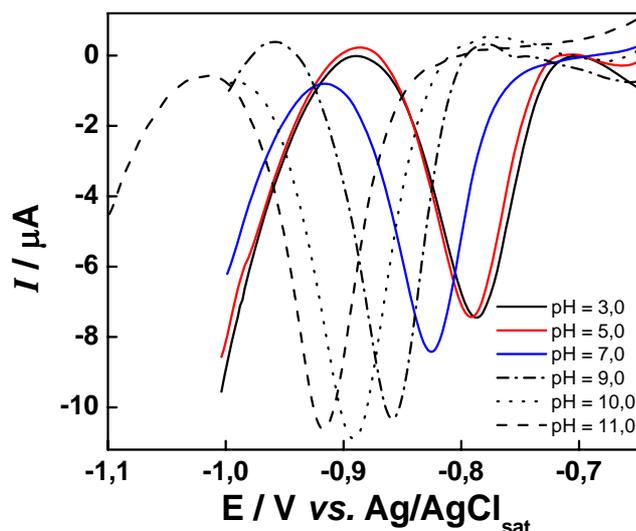


Figura 62 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em NH_4Cl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + DMG $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ ajustado em diferentes valores de pH. Pré-concentração realizada em uma solução de Ni^{2+} $1,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ em etanol PA com $t_{pc} = 5 \text{ min}$. Parâmetros voltamétricos: $\Delta E = 75 \text{ mV}$, $t_p = 5,0 \text{ ms}$ e $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

A Figura 62 mostra que tanto i_p como E_p são dependentes do pH, indicando que etapas de protonação estão acopladas ao processo de transferência de carga. A Figura 63 apresenta a variação de i_p e E_p com o pH.

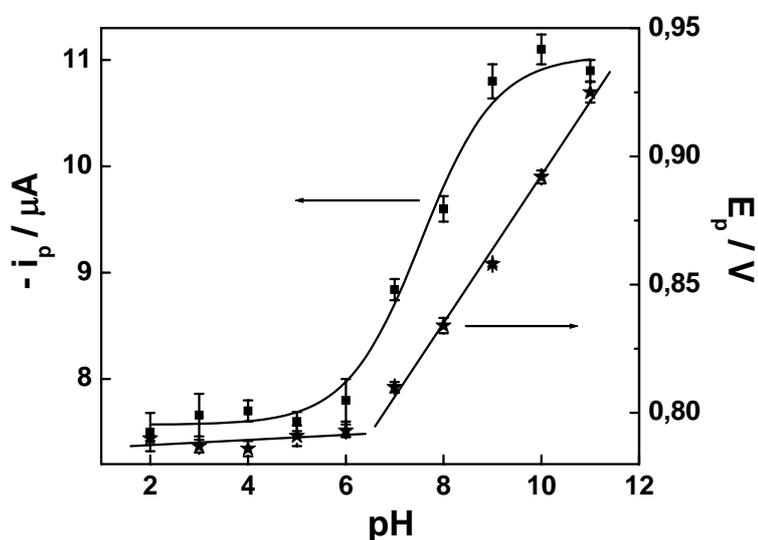


Figura 63 - Variação de i_p e E_p em função do pH. Valores de i_p e E_p obtidos a partir dos voltamogramas apresentados na Figura 62.

A Figura 63 mostra que os valores de i_p e E_p permanecem praticamente constantes no intervalo de pH entre 2 e 6. A partir deste valor de pH, observou-se uma dependência linear entre E_p e o pH de acordo com a equação: $E_p \text{ (V)} = 0,60 + 0,029 \text{ pH}$, com coeficiente de correlação linear igual a 0,9962. O coeficiente angular do gráfico de E_p vs. pH é concordante

com o observado na literatura por Pihlar *et al.* [101], os quais realizaram um estudo detalhado do comportamento voltamétrico do complexo $[\text{Ni}(\text{DMG})_2]$ sobre mercúrio. Segundo estes autores, os íons Ni^{2+} são reduzidos a partir de seu complexo com a DMG desprotonada, bis(dimetilglioximato) de níquel (II), o que é consistente com a participação de prótons no processo eletrodico. A Figura 63 mostra também que os valores de i_p aumentam significativamente no intervalo de pH entre 6 e 9 e a partir deste valor tendem a se estabilizar. Com base nestes resultados o pH 9,0 foi escolhido para as aplicações analíticas.

4.5.b - Avaliação do desempenho analítico do método proposto

Após a otimização de todas as condições experimentais envolvidas no método analítico proposto foi construída uma curva analítica nas condições previamente otimizadas. A Figura 64 apresenta os voltamogramas de pulso diferencial registrados após pré-concentração em diferentes concentrações de Ni^{2+} .

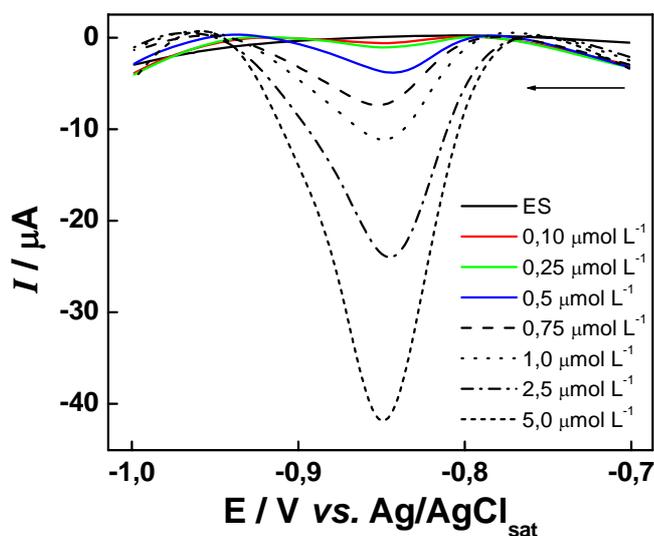


Figura 64 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em NH_4Cl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 9,0 + DMG $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ após 5 min de pré-concentração em diferentes concentrações de Ni^{2+} em etanol PA. Parâmetros voltamétricos: $\Delta E = 75 \text{ mV}$, $t_p = 5,0 \text{ ms}$ e $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

A partir dos valores de i_p obtidos dos voltamogramas apresentados na Figura 64 foi construída uma curva analítica, a qual é apresentada na Figura 65, os pontos da curva equivalem à média de três medidas realizadas com um mesmo eletrodo com renovação da superfície a cada medida.

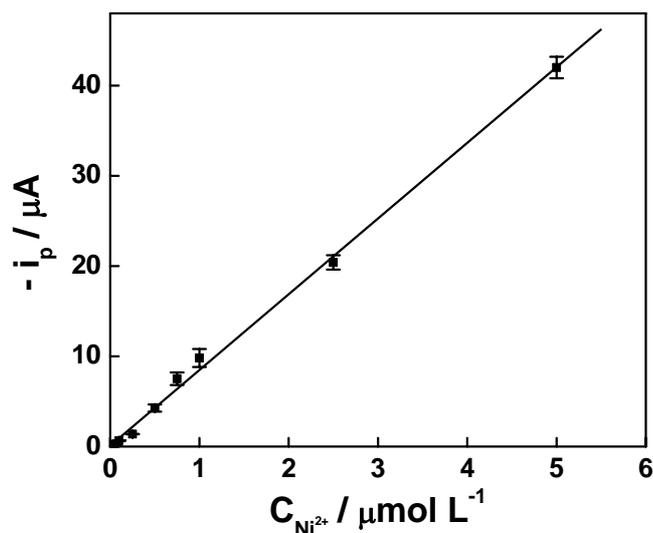


Figura 65 - Curva analítica obtida para Ni^{2+} em etanol PA. Valores de i_p obtidos a partir dos voltamogramas apresentados na Figura 64.

Verificou-se uma dependência linear de i_p com a concentração de Ni^{2+} no intervalo de $2,5 \times 10^{-7}$ a $5,0 \times 10^{-6}$ mol L^{-1} , acima deste valor de concentração foi observado um desvio negativo da linearidade. Foi obtida a seguinte equação de reta para a curva analítica $-i_p (\mu\text{A}) = -0,12 + 8,4 \times 10^6 C_{Ni^{2+}} (\text{mol } L^{-1})$, com coeficiente de correlação linear igual a 0,9988. A partir da curva analítica foi obtida SA de $8,4 \times 10^6 \mu\text{A mol}^{-1} L$ e o valor de LD encontrado foi de $5,1 \times 10^{-8}$ mol L^{-1} .

Visando avaliar a aplicabilidade do método proposto na determinação de níquel em amostras comerciais de álcool combustível, foram realizados estudos de recuperação. Estes estudos foram realizados enriquecendo a amostra comercial com $1,0 \mu\text{mol } L^{-1}$ de níquel. Os voltamogramas de pulso diferencial registrados após pré-concentração na amostra enriquecida e após sucessivas adições de padrão de níquel são apresentados na Figura 66.

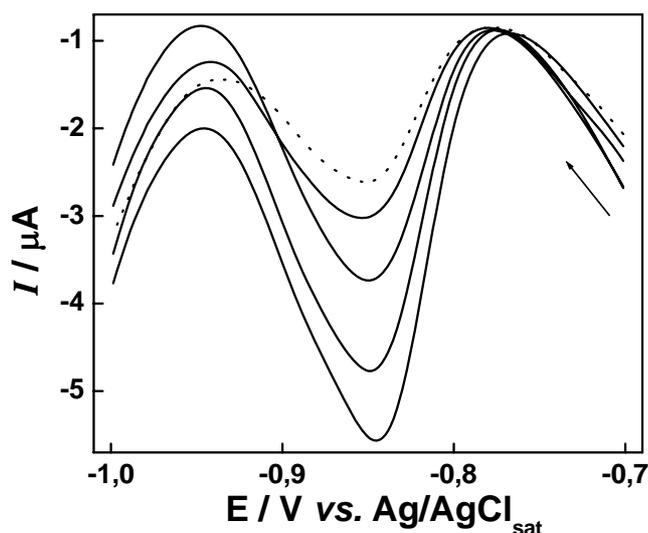


Figura 66 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em NH_4Cl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 9,0 + DMG $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ após 5 min de pré-concentração em amostra comercial de álcool combustível. (···) Amostra comercial de álcool combustível enriquecida com $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Ni^{2+} . (—) Sucessivas adições de $0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Ni^{2+} . $\Delta E = 75 \text{ mV}$, $t_p = 5,0 \text{ ms}$ e $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

A Figura 66 mostra que o sinal referente à redução do complexo $[\text{Ni}(\text{DMG})_2]$, obtido após a pré-concentração na amostra comercial, é muito menor do que o sinal obtido quando a pré-concentração é realizada em etanol PA nas mesmas condições. Este comportamento provavelmente deve-se a presença de outras espécies metálicas na amostra comercial, as quais também são capazes de formar complexos com o 2-aminotiazol. A literatura tem mostrado que o Cu^{2+} é a espécie metálica majoritária em amostras comerciais de álcool combustível, estando em concentrações da ordem de $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ [21,48,49], o que é entre duas e até dez vezes maior do que os teores de níquel comumente relatados na literatura para estas amostras [22,32]. Além disso, na seção 4.3.b.4 foi observado que o CPE-SiAt(20 %) complexa preferencialmente os íons Cu^{2+} , uma vez que para misturas equimolares de cobre e níquel o sinal relativo do cobre permaneceu em torno de 70 %. Desta maneira, este conjunto de fatores: maior concentração de cobre em relação ao níquel em amostras comerciais e maior afinidade do CPE-SiAt(20 %) pelos íons cobre, faz com que após a imersão do CPE-SiAt(20 %) na amostra comercial os sítios disponíveis para complexação estejam preferencialmente ocupados com íons cobre. Conseqüentemente, resta apenas uma pequena fração de sítios disponíveis para a complexação com o níquel, acarretando uma considerável perda de sinal para este metal. Em menor extensão, outras espécies metálicas presentes na amostra comercial bem como espécies orgânicas, as quais podem se adsorver inespecificamente sobre a superfície do eletrodo, também podem contribuir para a diminuição

do sinal constatada na Figura 66. A curva de adição e recuperação obtida nestes experimentos é apresentada na Figura 67, os pontos da curva correspondem à média de cinco medidas.

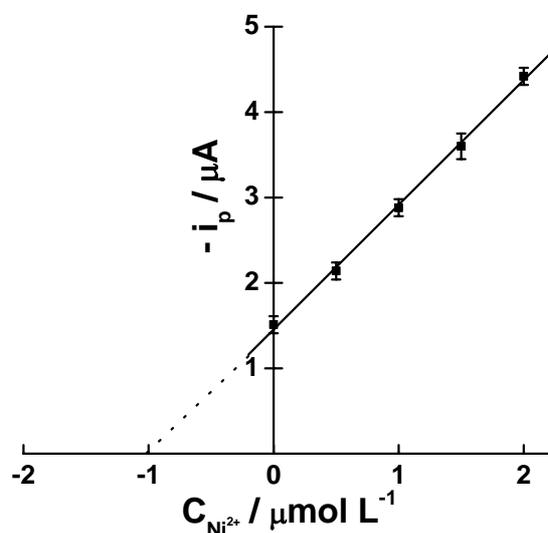


Figura 67 - Curva de recuperação de níquel em uma amostra comercial de álcool combustível enriquecida com $1,0 \mu mol L^{-1}$ de níquel.

A curva de recuperação apresentou um comportamento linear segundo a equação: $-i_p (\mu A) = 1,5 + 1,5 \times 10^6 C_{Ni^{2+}} (mol L^{-1})$, com coeficiente de correlação linear igual a 0,9991. Verifica-se que o coeficiente angular da curva de adição e recuperação é consideravelmente menor do que o coeficiente angular da curva analítica, confirmando o acentuado efeito de matriz apresentado pela amostra comercial de álcool combustível. Apesar deste efeito de matriz, foram obtidas porcentagens de recuperação no intervalo de 95,5 a 102,4 %. Desta forma, constata-se que apesar do acentuado decréscimo no sinal voltamétrico do níquel causado pela amostra, o efeito de matriz apresentado não compromete a determinação de níquel pelo método proposto quando o método de adição de padrão é empregado. Entretanto, o intervalo linear e o LD obtido nestas condições experimentais não são compatíveis com os teores de níquel presentes em amostras comerciais de álcool combustível. Visando a obtenção de um menor LD, o t_{pc} foi reotimizado para uma concentração de níquel de $5,0 \times 10^{-8} mol L^{-1}$, sendo os demais parâmetros mantidos nos valores previamente otimizados. A Figura 68 apresenta os voltamogramas de pulso diferencial registrados após diferentes tempos de pré-concentração.

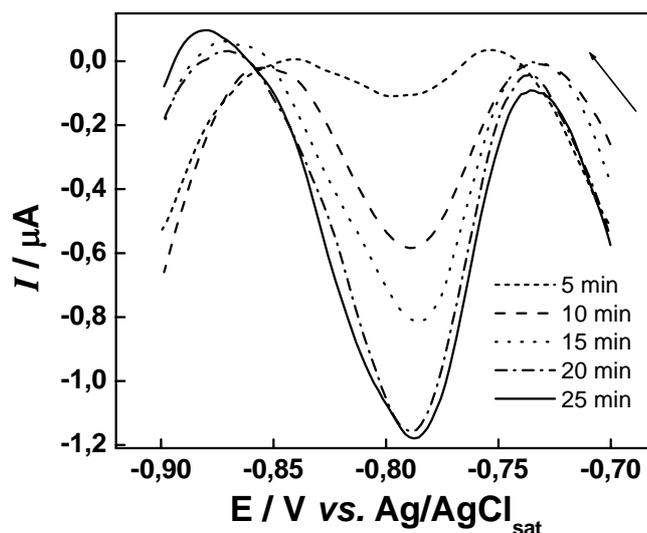


Figura 68 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em NH_4Cl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 9,0 + DMG $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ com diferentes tempos de pré-concentração. Pré-concentração realizada em uma solução de Ni^{2+} $5,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ em etanol PA. Parâmetros voltamétricos: $\Delta E = 75 \text{ mV}$, $t_p = 5,0 \text{ ms}$ e $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

A Figura 68 mostra que é possível a obtenção de um sinal voltamétrico relativo ao níquel em concentrações abaixo de $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ empregando-se maiores tempos de pré-concentração. Observa-se um ligeiro deslocamento dos valores de E_p para potenciais menos negativos em relação aos valores de E_p obtidos para maiores concentrações de Ni^{2+} . A partir dos valores de i_p obtidos dos voltamogramas apresentados na Figura 68, foi construído um gráfico de i_p vs. t_{pc} , o qual é apresentado na Figura 69.

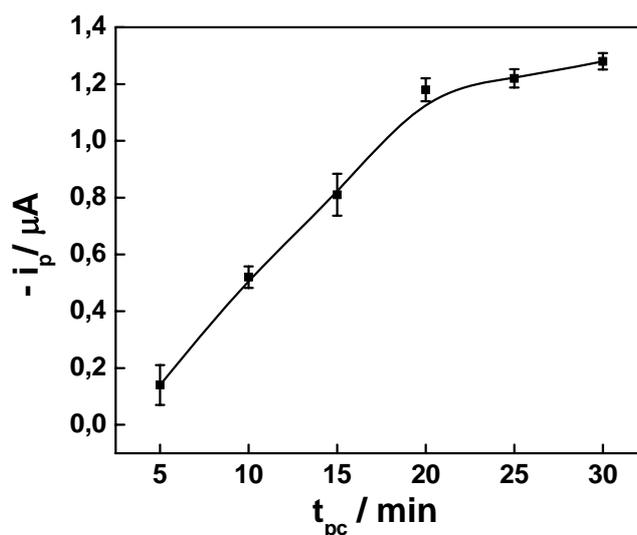


Figura 69 - Variação de i_p em função do t_{pc} , valores de i_p obtidos a partir dos voltamogramas apresentados na Figura 68.

A Figura 69 mostra que os valores de i_p sofrem um aumento significativo até o tempo de 20 min de pré-concentração e a partir deste valor tendem a estabilizar. Com base nestes resultados, o t_{pc} de 20 min foi adotado para a construção de uma nova curva analítica.

Em virtude da concentração de níquel nestes experimentos ser três ordens de grandeza mais baixa do que a utilizada nos estudos de otimização dos parâmetros, o efeito do tempo de equilíbrio e potencial de acúmulo foram investigados novamente, mantendo-se a concentração de DMG na célula eletroquímica igual a $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$. Estes estudos novamente mostraram que a resposta voltamétrica para níquel não sofre variações com o tempo de equilíbrio e com o potencial de acúmulo, indicando que a utilização de um grande excesso de DMG promove a rápida formação do complexo $[\text{Ni}(\text{DMG})_2]$. Assim, o complexo é formado na superfície do eletrodo imediatamente após sua imersão na célula eletroquímica, dispensando etapas de equilíbrio e/ou acúmulo. Desta maneira, para a construção da curva analítica utilizando 20 min de pré-concentração, a concentração de DMG na célula eletroquímica foi mantida igual a $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$, sendo os demais parâmetros também mantidos em seus valores previamente otimizados. A Figura 70 apresenta os voltamogramas de pulso diferencial registrados após pré-concentração em diferentes concentrações de níquel, utilizando 20 min como t_{pc} .

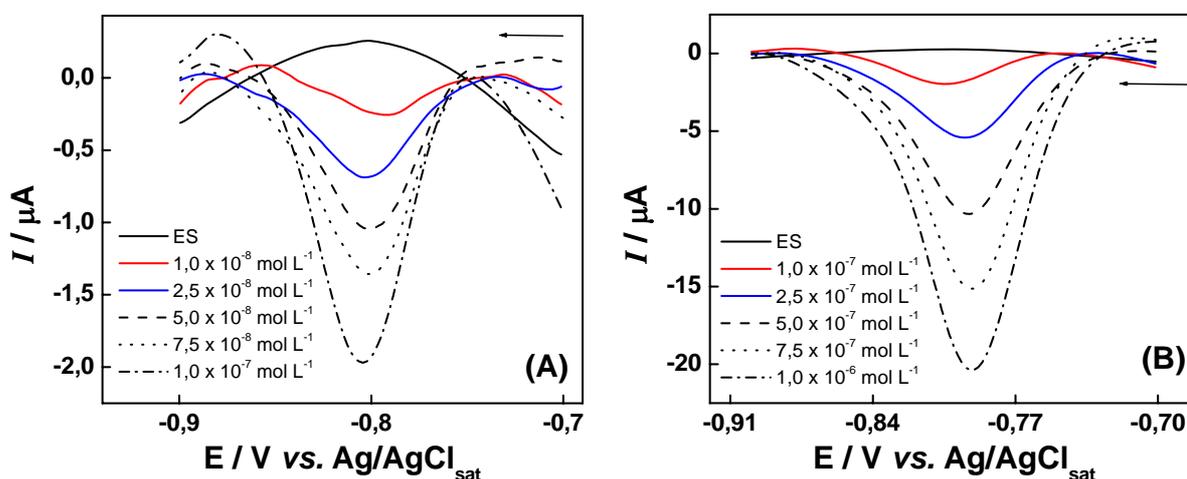


Figura 70 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em NH_4Cl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 9,0 + DMG $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ após 20 min de pré-concentração em diferentes concentrações de Ni^{2+} em etanol PA. Concentração de Ni^{2+} entre $0,1$ e $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ em (A) e entre $0,1$ e $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em (B). Parâmetros voltamétricos: $\Delta E = 75 \text{ mV}$, $t_p = 5,0 \text{ ms}$ e $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

A partir dos valores de i_p obtidos dos voltamogramas apresentados na Figura 70 foi construída uma curva analítica, a qual é apresentada na Figura 71, sendo os pontos da curva

equivalentes à média de três medidas realizadas com um mesmo eletrodo com renovação da superfície a cada medida.

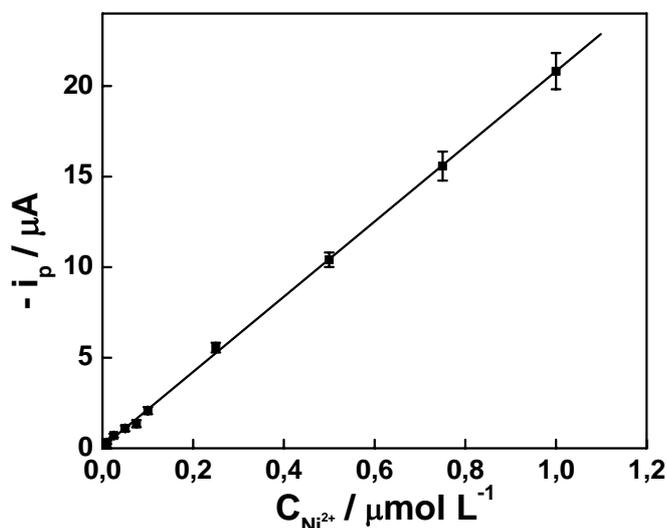


Figura 71 - Curva analítica obtida para Ni^{2+} em etanol PA utilizando 20 min de t_{pc} . Valores de i_p obtidos a partir dos voltamogramas apresentados na Figura 70.

Verificou-se uma dependência linear de i_p com a concentração de Ni^{2+} no intervalo de $7,5 \times 10^{-9}$ a $1,0 \times 10^{-6}$ mol L^{-1} , acima deste valor de concentração foi observado um desvio negativo da linearidade (não mostrado). Foi obtida a seguinte equação de reta para a curva analítica: $-i_p (\mu\text{A}) = 0,08 + 2,1 \times 10^7 C_{\text{Ni}^{2+}} (\text{mol L}^{-1})$, com coeficiente de correlação linear igual a 0,9998. Os parâmetros analíticos obtidos a partir da curva analítica foram: SA de $2,1 \times 10^7 \mu\text{A mol}^{-1} \text{L}$ e o valor de LD encontrado foi de $2,0 \times 10^{-9}$ mol L^{-1} . Assim, verifica-se que a utilização de um maior t_{pc} promoveu uma melhora significativa tanto na sensibilidade do método como no valor de LD obtido. A utilização de um t_{pc} de 20 min conduziu a valores de LD compatíveis com os teores de níquel relatados na literatura para amostras comerciais de álcool combustível.

4.5.c - Aplicação do método a amostras reais

Conforme descrito anteriormente, verificou-se que as porcentagens de recuperação de níquel em amostras comerciais de álcool combustível para o método proposto são próximas a 100 %. Este resultado mostra, portanto, que o método analítico desenvolvido pode ser aplicada na determinação de níquel em amostras comerciais de álcool combustível quando o método de adição de padrão é empregado. Assim, o método proposto foi aplicado para a

determinação de níquel em amostras comerciais de álcool combustível adquiridas de postos de gasolina da cidade de Araraquara. A determinação de níquel foi realizada em quatro amostras comerciais utilizando-se o método de adição de padrão. A Figura 72 apresenta os voltamogramas de pulso diferencial obtidos após a exposição do CPE-SiAt(20 %) a uma das amostras comerciais analisadas (amostra 1 da Tabela 6) e após sucessivas adições de padrão, sendo utilizado 20 min como t_{pc} .

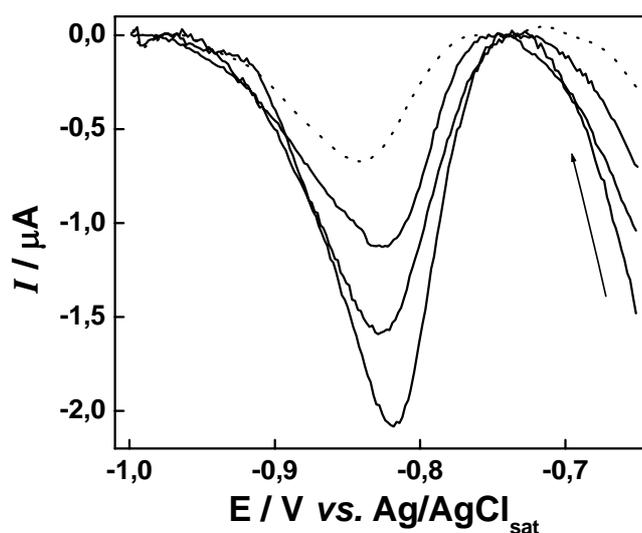


Figura 72 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados com CPE-SiAt(20 %) em NH_4Cl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 9,0 + DMG $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ após exposição do eletrodo a uma amostra comercial de álcool combustível (····) e sucessivas adições de padrão (—). Adições de $25 \text{ } \mu\text{L}$ de uma solução $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Ni^{2+} a 10 mL da amostra. $\Delta E = 75 \text{ mV}$, $t_p = 5,0 \text{ ms}$ e $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. $t_{pc} = 20 \text{ min}$.

A partir dos valores de i_p obtidos dos voltamogramas apresentados na Figura 72 foi construída uma curva de adição de padrão, a qual é apresentada na Figura 73.

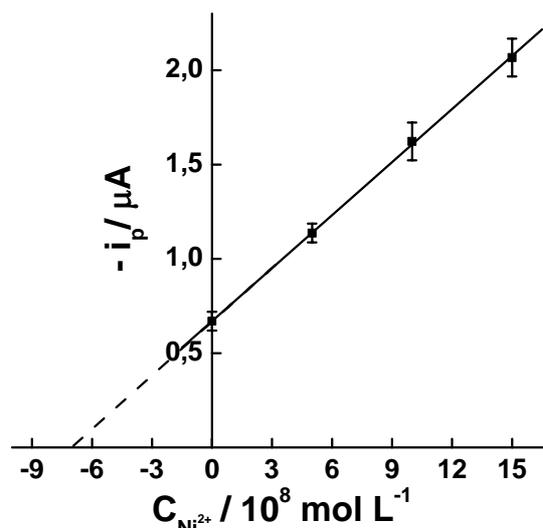


Figura 73 - Curva de adição de padrão obtida para a determinação de Ni^{2+} em uma amostra comercial de álcool combustível. Valores de i_p obtidos a partir dos voltamogramas apresentados na Figura 72.

Os pontos da curva apresentada na Figura 73 equivalem à média de três determinações realizadas com o mesmo eletrodo com renovação da superfície a cada medida. A curva de adição de padrão foi linear segundo a equação: $i_p (\mu\text{A}) = 0,67 + 9,4 \times 10^6 C_{\text{Ni}^{2+}} (\text{mol L}^{-1})$, com coeficiente de correlação linear igual a 0,9999. Verifica-se que a inclinação da curva de adição de padrão é inferior a inclinação da curva analítica construída para o níquel em etanol PA (Figura 71), novamente confirmando o pronunciado efeito de matriz apresentado pela amostra comercial de álcool combustível.

A determinação de níquel foi realizada em outras três amostras comerciais provenientes de diferentes postos de gasolina. O teor de níquel destas amostras foi determinado também pela técnica de GFAAS, sendo os resultados obtidos por ambos os métodos apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Determinação de níquel em amostras comerciais de álcool combustível pelo método proposto e por GFAAS.

Amostra	Método proposto ^a / $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$	GFAAS ^a / $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$	t^b	F ^c
1	$7,2 \pm 0,3$	$6,9 \pm 0,4$	1,37	2,8
2	$2,6 \pm 0,4$	$2,3 \pm 0,2$	1,41	1,8
3	$2,0 \pm 0,5$	$1,6 \pm 0,2$	1,30	6,3
4	ND	ND	---	---

^a $n = 3$; ^b $t_{\text{crítico}} = 2,78$ ($P = 0,05$ com 4 graus de liberdade); ^c $F_{2/2 \text{ crítico}} = 19,0$ ($P = 0,05$).

A Tabela 6 mostra que os teores de níquel encontrados pelo método proposto em todas as amostras analisadas são bastante próximos aos obtidos com a técnica de GFAAS. Estes teores também são próximos aos relatados na literatura para amostras comerciais de álcool combustível [22,32]. Os resultados obtidos indicam que a amostra 4 apresenta um baixo teor de níquel, não sendo possível a detecção deste metal, nem pelo método proposto, nem pela técnica de GFAAS.

Os resultados obtidos foram submetidos à análise estatística, aplicando-se os testes *t* e *F*. A Tabela 6 mostra que os valores de *F* obtidos não excederam o valor crítico (com grau de confiança de 95 %), mostrando que não existe diferença na precisão obtida com o método proposto e com a técnica de GFAAS. O cálculo de *t* foi realizado empregando-se as equações aplicáveis à situação nas quais os desvios padrão dos dois métodos não diferem significativamente [92]. Os valores de *t* obtidos não excederam o valor crítico, indicando que não existe diferença estatística entre os teores de níquel determinados pelos diferentes métodos avaliados. Assim, não são encontradas evidências da presença de erros sistemáticos nos resultados obtidos com o método proposto. Este conjunto de resultados mostra que o método proposto pode ser aplicado com êxito na determinação de níquel em amostras comerciais de álcool combustível, apresentando precisão similar à obtida com a técnica de GFAAS.

4.6 - Determinação de níquel em etanol combustível utilizando microeletrodo de ouro

Assim como para o cobre, foram realizadas tentativas de desenvolvimento de métodos eletroanalíticos para o níquel empregando-se um microeletrodo de ouro. Inicialmente, o comportamento voltamétrico do níquel foi estudado sobre o microeletrodo de Au ($\phi = 25 \mu\text{m}$), em meio de etanol PA contendo LiClO_4 $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Nestes estudos, verificou-se que os picos voltamétricos associados à redução/reoxidação dos íons Ni^{2+} são observados apenas em altas concentrações ($5,0 \text{ mmol L}^{-1}$), conforme mostra a Figura 74.

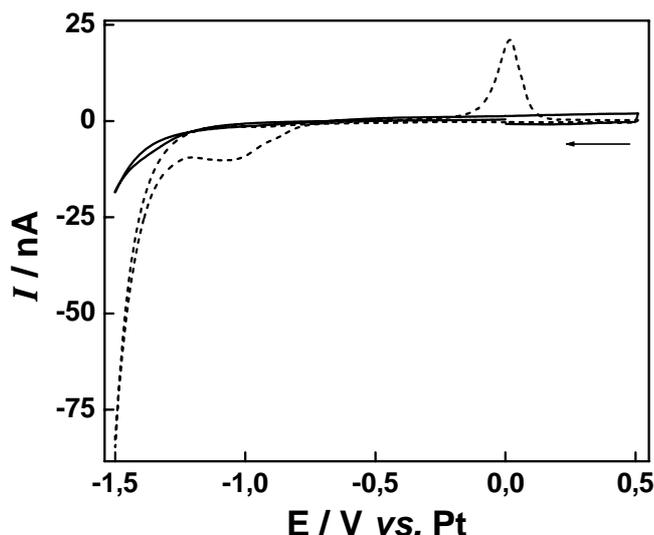


Figura 74 - Voltamogramas cíclicos registrados em etanol/LiClO₄ 1,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ utilizando como eletrodo de trabalho um microeletrodo de Au com $\phi = 25 \mu\text{m}$; $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$. (—) Ausência de Ni²⁺. (---) Presença de 5,0 mmol L⁻¹ de Ni²⁺.

A Figura 74 mostra que a redução dos íons Ni²⁺ ao estado metálico origina um pico catódico em -1,2 V vs. Pt, o qual é bastante largo e mal definido. Em potenciais mais negativos do que -1,4 V vs. Pt, verifica-se um aumento acentuado nos valores de corrente em relação as correntes obtidas na ausência de Ni²⁺. Na varredura anódica, verifica-se a presença de um pico em +0,1 V vs. Pt, o qual está associado à redissolução do níquel depositado na superfície eletródica durante a varredura anódica. O pico de redissolução anódica apresenta-se intenso e bem definido, sendo, a princípio, adequado para fins eletroanalíticos. Entretanto, os picos voltamétricos relativos ao Ni²⁺ foram observados apenas para a concentração de 5,0 mmol L⁻¹, sendo que a diminuição da concentração Ni²⁺ para 1,0 mmol L⁻¹ causou o total desaparecimento de seus picos voltamétricos. Este resultado pode ser explicado levando em consideração que o processo de eletrodeposição do Ni²⁺ ocorre em potenciais bastante negativos, nos quais se observa intensa descarga do sistema solvente/eletrólito de suporte. Assim, os resultados obtidos sugerem que a redução do Ni²⁺ é bastante desfavorecida em relação ao processo de descarga e ocorre em extensão apreciável apenas para altas concentrações de Ni²⁺ (5,0 mmol L⁻¹). Estes estudos foram repetidos utilizando como eletrólito de suporte LiCl 1,0 x 10⁻⁴ mmol L⁻¹, entretanto, os resultados obtidos com este eletrólito de suporte foram similares aos obtidos com LiClO₄, sendo obtidos valores de corrente de descarga da mesma magnitude para ambos os eletrólitos de suporte.

Visando a obtenção de um pico voltamétrico relativo à redissolução anódica do níquel, o qual poderia ser utilizado para fins analíticos, foram realizados estudos empregando-se uma etapa de eletrodeposição a potencial controlado por 600 s. Esta etapa foi realizada em

diferentes valores de potencial e em diferentes concentrações de Ni^{2+} , sendo observado pico de redissolução anódica apenas para $E_{\text{dep}} = -1,6 \text{ V vs. Pt}$ e concentração de Ni^{2+} de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$. A Figura 75 apresenta o voltamograma de varredura linear obtido nestas condições.

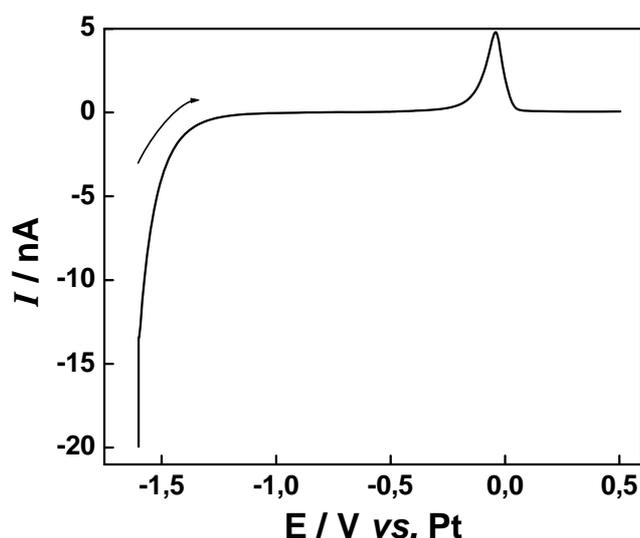


Figura 75 - Voltamograma de varredura linear registrado em etanol/ LiClO_4 $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ contendo $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ de Ni^{2+} , utilizando como eletrodo de trabalho um microeletrodo de Au com $\phi = 25 \mu\text{m}$; $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$. $E_{\text{dep}} = -1,6 \text{ V vs. Pt}$, $t_{\text{dep}} = 600 \text{ s}$.

Assim, os resultados obtidos mostraram que não é possível utilizar o microeletrodo de ouro, nestas condições experimentais, para a quantificação de Ni^{2+} em etanol combustível, pois a menor concentração do íon metálico para a qual se observa um sinal voltamétrico encontra-se muito acima dos teores de Ni^{2+} presentes em amostras comerciais [50,102]. Foram empregados maiores tempos de eletrodeposição, de até 1200 s, entretanto, verificou-se que, mesmo nestas condições, não se observa pico de redissolução anódica para concentrações de Ni^{2+} menores do que $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$. Além do pico de redissolução anódica do níquel ser observado apenas para altas concentrações, verificou-se que este não é reproduzível, sofrendo grandes variações de intensidade e largura entre medidas consecutivas, chegando, em algumas medidas, a não ser observado mesmo em presença de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ de Ni^{2+} após 600 s de eletrodeposição a $-1,6 \text{ V vs. Pt}$. Diferentes procedimentos de regeneração da superfície eletródica foram adotados, tais como: polimento do eletrodo com alumina, aplicação de diferentes potenciais positivos e por diferentes tempos; entretanto, estes procedimentos não foram suficientes para melhorar a repetitividade das medidas. Estes resultados confirmam que não é possível a utilização de um microeletrodo de ouro, aliado à

técnica de voltametria de redissolução anódica, para a quantificação de Ni^{2+} em etanol combustível.

Diante destes resultados, optou-se por adicionar DMG à célula eletroquímica, de modo a se obter o complexo $[\text{Ni}(\text{DMG})_2]$, cuja redução eletroquímica poderia fornecer o sinal analítico para a quantificação de Ni^{2+} . Estes estudos foram realizados utilizando uma concentração de Ni^{2+} igual a $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ e concentração de DMG igual a $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$. Tentou-se utilizar uma concentração de Ni^{2+} dez vezes maior, entretanto, nesta condição, observou-se a precipitação do complexo $[\text{Ni}(\text{DMG})_2]$. Os voltamogramas cíclicos, registrados em etanol/ LiClO_4 $1,0 \times 10^{-4} \text{ mmol L}^{-1}$ contendo $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ de Ni^{2+} e $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de DMG não apresentaram qualquer pico voltamétrico relativo à redução do complexo. Diante destes resultados, utilizou-se uma etapa de acúmulo do complexo na superfície do eletrodo, segundo procedimentos descritos na literatura para a quantificação de Ni^{2+} sobre eletrodos metálicos, utilizando redução do complexo $[\text{Ni}(\text{DMG})_2]$ [95-98,100]. A etapa de acúmulo foi realizada aplicando-se diferentes valores de potencial no intervalo entre +0,2 e -0,5 V vs. Pt e tempos de acúmulo compreendidos entre 30 e 900 s. Entretanto, em nenhuma condição experimental empregada foi observado pico voltamétrico relativo à redução do complexo $[\text{Ni}(\text{DMG})_2]$, indicando que este complexo não se adsorve na superfície do ouro.

Desta forma, apesar das diversas estratégias adotadas, não foi possível desenvolver um método analítico para a quantificação de Ni^{2+} , em etanol combustível, utilizando um microeletrodo de ouro aliado às técnicas voltamétricas de redissolução.

4.7 - Determinação de ferro em etanol utilizando CPE-SiAt

Visando caracterizar os processos redox do Fe^{3+} , em NaNO_3 $0,07 \text{ mol L}^{-1}$ + HNO_3 $0,03 \text{ mol L}^{-1}$, foram registrados voltamogramas cíclicos com o CPE-SiAt(20 %). Foi verificado que o Fe^{3+} , quando presente na concentração de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, apresenta processos redox dentro do intervalo de potencial permitido pelos CPE-SiAt(20 %), conforme mostra a Figura 76.

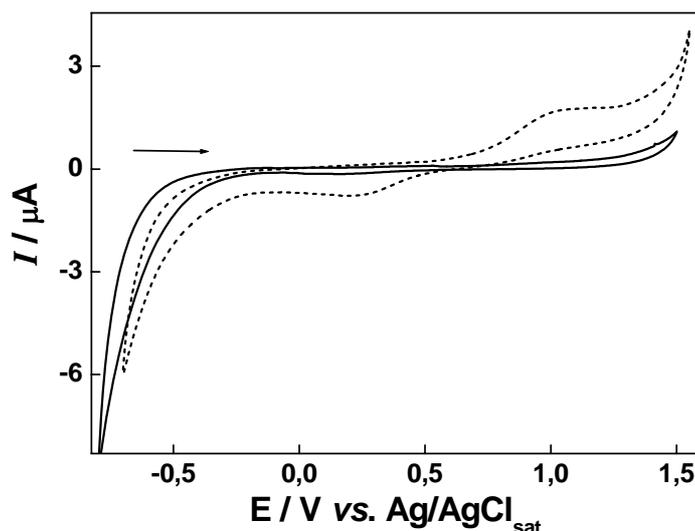


Figura 76 - Voltamogramas cíclicos registrados com o CPE-SiAt(20 %) em NaNO_3 $0,07 \text{ mol L}^{-1}$ + HNO_3 $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ em (—) ausência e (----) presença de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{3+} . $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Assim, conforme mostram os voltamogramas apresentados na Figura 76, os picos voltamétricos associados às transições redox do Fe^{3+} poderiam, a princípio, ser empregados para o desenvolvimento de um método voltamétrico para a quantificação deste metal em etanol combustível, empregando-se diretamente o pico de redissolução anódica do ferro. Entretanto, verificou-se que estes picos são visualizados apenas quando este metal está presente em solução e em concentrações da ordem de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Foram realizados estudos envolvendo a pré-concentração de Fe^{3+} em etanol PA, seguida pela transferência do eletrodo para uma célula eletroquímica contendo eletrólito de suporte com subsequente redução eletroquímica do Fe^{3+} a potencial controlado. Após estas etapas, realizou-se a varredura de potencial por voltametria de varredura linear, visando à obtenção do pico de redissolução anódica do ferro. Nestes estudos, entretanto, não foi verificado nenhum pico voltamétrico associado à redissolução anódica do ferro. Diante deste resultado, foram realizados intensivos estudos de otimização de parâmetros. Assim, a etapa de pré-concentração foi realizada em etanol PA contendo diferentes concentrações de Fe^{3+} , no intervalo de $0,1$ a $500 \mu\text{mol L}^{-1}$, por diferentes tempos de pré-concentração (2 a 20 min). Porém, em nenhuma das condições experimentais adotadas pôde-se visualizar o pico de redissolução anódica do ferro.

A etapa de redução eletroquímica também foi submetida a vários estudos de otimização, sendo avaliado o E_{red} no intervalo de 0 a $-1,0 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{\text{sat}}$, sendo o tempo da etapa de redução também submetido a estudos de otimização no intervalo de (30 a 300 s). Novamente, em nenhuma das condições experimentais adotadas, o pico de redissolução anódica do ferro

pôde ser visualizado. Diante deste resultado, tentou-se obter o pico voltamétrico relativo à redução do complexo 2-aminotiazol- Fe^{3+} . Nestes estudos, a etapa de pré-concentração foi realizada em etanol PA contendo diferentes concentrações de Fe^{3+} (entre 0,1 e 500 $\mu\text{mol L}^{-1}$) e por diferentes tempos de pré-concentração (30 a 300 s). Após a etapa de pré-concentração, o eletrodo foi transferido para a célula eletroquímica e imediatamente submetido à varredura de potencial no sentido catódico, no intervalo de +1,1 a -1,0 V vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$. Porém, também nestes estudos nenhum pico voltamétrico foi observado. Em todos os estudos de otimização a varredura de potencial foi realizada tanto por voltametria de varredura linear quanto por voltametria de pulso diferencial, não sendo observado qualquer pico voltamétrico por nenhuma das técnicas empregadas. Assim, após a realização destes estudos, pôde-se concluir que os CPE-SiAt(20 %) não podem ser empregados para determinação direta de ferro em etanol combustível por meio do pico de redissolução anódica deste metal ou por meio do pico de redução do complexo 2-aminotiazol- Fe^{3+} .

Apesar de ter sido verificada a total ausência de picos voltamétricos relativos ao ferro nas diversas condições experimentais adotadas, observou-se que os CPE-SiAt(20 %) são capazes de pré-concentrar íons ferro em meio alcoólico, conforme apresentado na seção 4.3.b.4. Conforme mostra a Figura 77, verifica-se que um aumento na concentração de ferro na solução de pré-concentração contendo cobre causa uma diminuição no sinal voltamétrico deste último metal.

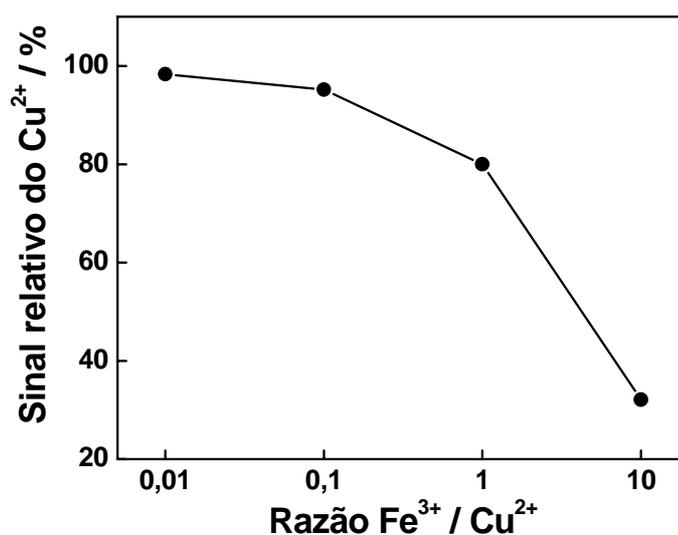


Figura 77 - Variação do sinal relativo obtido após pré-concentração em uma solução $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} em etanol PA em função da concentração de Fe^{3+} . Sinais relativos obtidos a partir de voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em HNO_3 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. Condições experimentais: $t_{\text{pc}} = 20 \text{ min}$, $E_{\text{red}} = -0,3 \text{ V}$ e $t_{\text{red}} = 120 \text{ s}$. Condições voltamétricas: $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $t_{\text{p}} = 5,0 \text{ ms}$ e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

O comportamento observado na Figura 77 indica que, à medida que a concentração de ferro é aumentada, o cobre complexado na superfície dos CPE-SiAt(20 %) é substituído pelo ferro, causando um decréscimo no sinal relativo ao cobre. Portanto, os CPE-SiAt(20 %) são capazes de pré-concentrar também Fe^{3+} , sendo esta capacidade da SiAt também observada em outros trabalhos [33,103].

Desta forma, embora não sejam observados picos voltamétricos relativos ao ferro no intervalo útil de potencial apresentado pelos CPE-SiAt, a capacidade destes eletrodos de pré-concentrar Fe^{3+} , os tornam potencialmente aplicáveis para o desenvolvimento de métodos eletroanalíticos para este metal. Assim, a exemplo do níquel [102], foram realizadas tentativas de desenvolvimento de métodos eletroanalíticos para ferro utilizando os CPE-SiAt(20 %) aliados à presença de agentes complexantes, empregando-se, para este fim, oxalato e Fen. Estes dois complexantes foram escolhidos por já existirem na literatura procedimentos eletroanalíticos que os utilizam para a quantificação de ferro [64, 104].

4.7.a - Estudos utilizando oxalato como agente complexante

Os estudos visando o desenvolvimento de métodos voltamétricos para a determinação de ferro utilizando oxalato como agente complexante foram realizados com base no procedimento descrito por Lu *et al.* [64], os quais utilizaram um eletrodo de carbono vítreo modificado com quitosana para a determinação de ferro total em presença de oxalato. Os autores propõem que o oxalato é capaz de reduzir o Fe^{3+} formando o complexo $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$; após sua formação, o complexo é reoxidado a $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ em condições de potencial controlado e, subsequentemente, realizada a varredura de potencial no sentido catódico, sendo obtido o sinal analítico, o qual é devido à redução do complexo $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ a $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$. Segundo os autores, as formas complexadas do ferro permanecem adsorvidas na superfície eletródica devido uma forte interação com a quitosana. Após a otimização dos parâmetros operacionais, o método desenvolvido por estes autores apresentou uma resposta linear com a concentração de ferro no intervalo entre $3,6 \times 10^{-7}$ e $5,4 \times 10^{-8}$ mol L^{-1} , com LD igual a $1,8 \times 10^{-7}$ mol L^{-1} . Assim, os parâmetros analíticos deste método são muito promissores e o torna potencialmente aplicável para a determinação de ferro em etanol combustível utilizando os CPE-SiAt(20 %).

Inicialmente, foi realizado um estudo voltamétrico na presença das diferentes espécies envolvidas no método. A Figura 78 apresenta os voltamogramas cíclicos registrados com o CPE-SiAt(20 %) em KCl 0,1 mol L^{-1} na ausência e na presença de ácido oxálico e de Fe^{3+} .

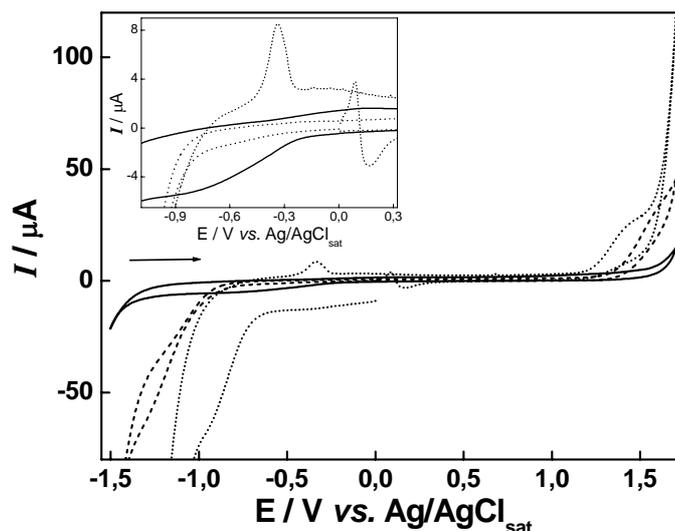


Figura 78 - Voltamogramas cíclicos registrados com o CPE-SiAt(20 %) em KCl 0,1 mol L⁻¹ a 50 mV s⁻¹. (—) Ausência de oxalato e Fe³⁺. (---) Presença de 1,0 mmol L⁻¹ de ácido oxálico. (····) Presença de 1,0 mmol L⁻¹ de ácido oxálico + 0,25 mmol L⁻¹ de Fe³⁺. Inserido: ampliação da região entre -1,1 e 0,3 V.

A Figura 78 mostra que os voltamogramas cíclicos registrados com o CPE-SiAt(20 %) em KCl 0,1 mol L⁻¹ e em KCl 0,1 mol L⁻¹ contendo 1,0 mmol L⁻¹ de ácido oxálico não apresentam qualquer pico voltamétrico. A adição de 0,25 mmol L⁻¹ de Fe³⁺ à célula eletroquímica origina um pico anódico, o qual pode ser atribuído à oxidação do complexo Fe(C₂O₄)₃⁴⁻. Ao contrário do observado por Lu *et al.* [64], não foi observado pico voltamétrico associado à redução do complexo Fe(C₂O₄)₃³⁻ a Fe(C₂O₄)₃⁴⁻. Visando verificar se o pico relativo à oxidação do complexo poderia ser utilizado para a quantificação de ferro, foram registrados voltamogramas cíclicos em presença de diferentes concentrações deste metal, os quais são apresentados na Figura 79.

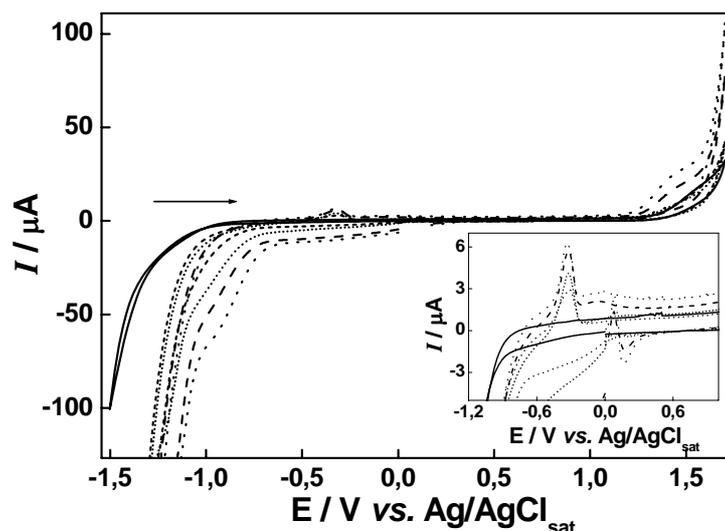


Figura 79 - Voltamogramas cíclicos registrados com o CPE-SiAt(20 %) em KCl 0,1 mol L⁻¹ + 1,0 mmol L⁻¹ de ácido oxálico, contendo diferentes concentrações de Fe³⁺. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. (—) 0,0; (---) 0,25; (····) 0,50; (- -) 0,75; (· · ·) 1,0 mmol L⁻¹ de Fe³⁺. Inserido: ampliação da região entre -1 e 0,7 V.

A Figura 79 mostra um aumento do pico relativo à oxidação do complexo $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$ com o aumento da concentração de Fe³⁺. Entretanto, foi verificado que este aumento não é linear. A curva analítica, construída com os valores de i_p obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos apresentados na Figura 79, não apresentou uma linearidade satisfatória, conforme mostra a Figura 80.

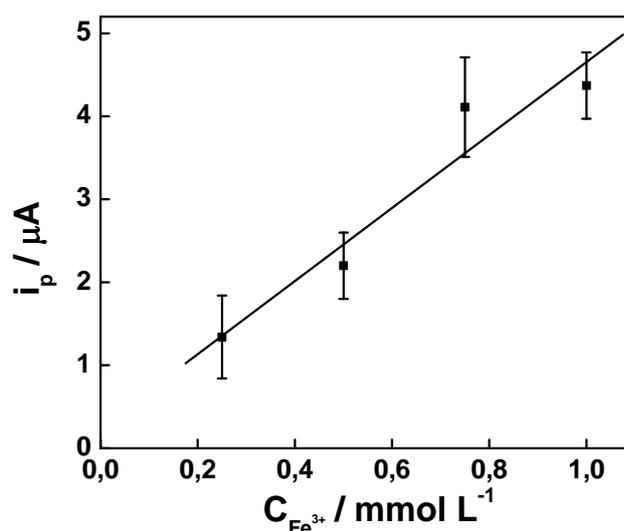


Figura 80 - Curva analítica para o ferro construída a partir dos voltamogramas cíclicos apresentados na Figura 79.

Verificou-se que a equação da reta correspondente à curva analítica apresentada na Figura 80 foi a seguinte: $i_p (\mu\text{A}) = 0,24 + 4,26 C_{\text{Fe}^{3+}} (\text{mmol L}^{-1})$, com coeficiente de

correlação linear igual 0,9387. O valor do coeficiente de correlação linear significativamente menor do que 1,0 mostra que a curva analítica não apresenta uma linearidade satisfatória para fins analíticos. Além disso, a grande dispersão dos resultados mostra que, considerando as barras de erro, o método desenvolvido é incapaz de distinguir as diferentes concentrações de ferro, uma vez que diferentes concentrações deste metal originaram praticamente o mesmo sinal voltamétrico. Visando verificar se o comportamento não-linear da curva analítica e grande dispersão dos resultados estariam associados à saturação do eletrodo, estes experimentos foram repetidos em menores concentrações de ferro (no intervalo entre 1 e 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$). Entretanto, os voltamogramas cíclicos obtidos neste estudo não apresentaram o pico relativo à oxidação do complexo $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$, indicando que este pico é visível apenas para altas concentrações de ferro. Essencialmente, os mesmos resultados foram obtidos quando a técnica de voltametria de pulso diferencial foi empregada.

Estes estudos iniciais foram realizados sem o ajuste do pH da solução de KCl 0,1 mol L^{-1} + 1,0 mmol L^{-1} de ácido oxálico. Os pK_a s do ácido oxálico são 1,2 e 4,0 [105]. Assim, o valor do pH da solução de KCl 0,1 mol L^{-1} contendo 1,0 mmol L^{-1} de ácido oxálico foi ajustado para 4,5, visando garantir que o ácido oxálico se encontrasse, preferencialmente, na forma desprotonada (oxalato), com a qual os íons Fe^{3+} formam o complexo $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$. Os estudos foram repetidos neste valor de pH; entretanto, os resultados foram similares aos obtidos sem este ajuste. Em virtude do pico de oxidação do complexo $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$ não ser observado para baixas concentrações de ferro em solução, foi introduzida uma etapa de pré-concentração do ferro em etanol PA, visando aumentar a concentração do metal na superfície do eletrodo. Estes estudos foram realizados em duas concentrações de ferro (1,0 e 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$) utilizando diferentes tempos de pré-concentração (1 a 20 min). Após a etapa de pré-concentração, o CPE-SiAt(20 %) foi imediatamente transferido para a célula eletroquímica contendo o oxalato e submetido à varredura de potencial no sentido anódico. Em nenhuma das condições experimentais adotadas foi observado o pico voltamétrico relativo à oxidação do complexo $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$. Diante deste resultado, foi introduzida, após a etapa de pré-concentração, uma etapa de redução eletroquímica, visando gerar eletroquimicamente o complexo $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$ para sua posterior oxidação durante a varredura de potencial. Na etapa de redução eletroquímica foram utilizados diferentes potenciais, no intervalo de -0,8 a -1,0 V, por diferentes intervalos de tempo, entre 30 e 240 s. Entretanto, em nenhuma das condições experimentais adotadas foi observado o pico relativo à oxidação do complexo $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$. Todos estes experimentos foram realizados em pH 4,5. Assim, estes resultados demonstraram

que o pico de oxidação do complexo $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$ não é apropriado para a quantificação de ferro em etanol combustível utilizando os CPE-SiAt(20 %).

Diante destes resultados, foram realizadas tentativas de utilização do pico voltamétrico de redução do complexo $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ para a quantificação do ferro, de maneira análoga à realizada por Lu *et al.* [64]. Assim, para a utilização do pico de redução do complexo $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ foi introduzida uma etapa de oxidação eletroquímica, sendo esta realizada em +0,3 V. A Figura 81 apresenta os voltamogramas de varredura linear obtidos nestas condições experimentais, registrados na ausência e na presença de Fe^{3+} .

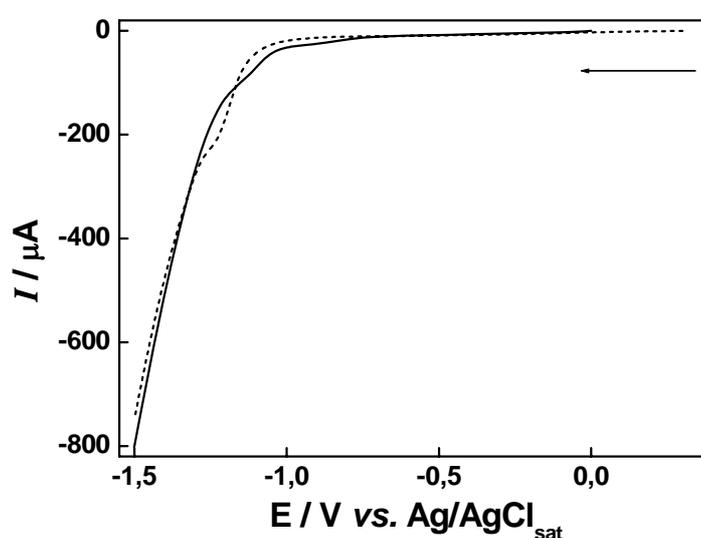


Figura 81 - Voltamogramas de varredura linear registrados com o CPE-SiAt(20 %) em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de ácido oxálico, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. (—) Ausência de Fe^{3+} após 30 s em +0,3 V; (----) Presença de $0,25 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{3+} após 30 s em +0,3 V.

A Figura 81 mostra que o voltamograma de varredura linear registrado após a etapa de oxidação eletroquímica na presença de Fe^{3+} apresenta um pico catódico de baixa intensidade e com pouca definição. Em relação ao pico de redução do complexo $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ observado por Lu *et al.* [64], o pico voltamétrico observado na Figura 81 encontra-se em um valor de potencial cerca de 1,0 V mais negativo do que o observado por estes autores, sugerindo que este pico não seja relativo a redução do complexo $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$. A intensidade e o perfil deste pico voltamétrico não são adequados para o desenvolvimento de um método analítico para a quantificação de ferro.

Diante deste resultado, o pH da solução foi ajustado para 4,5 e a varredura de potencial foi realizada por voltametria de pulso diferencial. Além destas alterações, o tempo da etapa de oxidação eletroquímica foi aumentado para 120 s. Os voltamogramas de pulso diferencial obtidos nestas condições experimentais são apresentados na Figura 82.

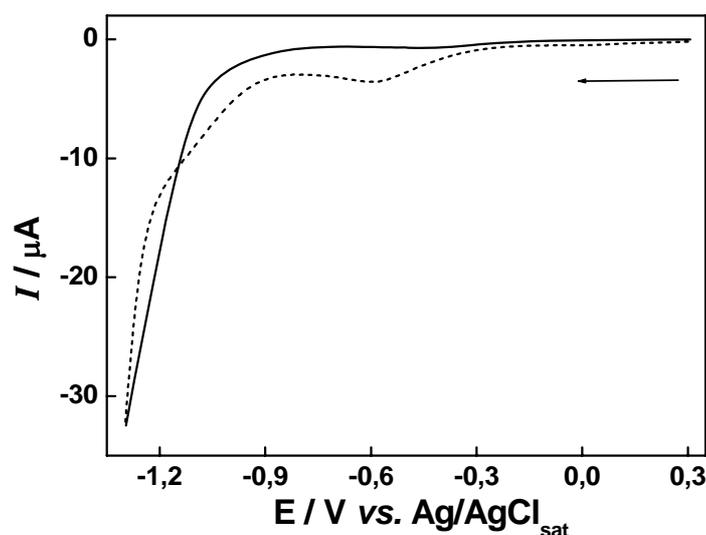


Figura 82 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de ácido oxálico pH = 4,5 (ajustado com HCl $2,0 \text{ mol L}^{-1}$). (—) Ausência de Fe^{3+} após 120 s em +0,3 V; (---) Presença de $0,25 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{3+} após 120 s em +0,3 V. Condições voltamétricas: $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $t_p = 10 \text{ ms}$ e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

O voltamograma de pulso diferencial registrado na presença de $0,25 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{3+} apresentou um pico catódico, o qual provavelmente está associado à redução do complexo $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$. No entanto, o voltamograma apresentado na Figura 82 foi registrado na presença de uma alta concentração de Fe^{3+} , o qual encontrava-se em solução. Desta forma, visando avaliar a potencialidade analítica deste pico voltamétrico, foram realizados estudos utilizando uma etapa de pré-concentração de ferro em etanol PA, sendo utilizadas diferentes concentrações de ferro ($0,1$ a $10 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$) e diferentes tempos de pré-concentração (2 a 15 min). A Figura 83 apresenta os voltamogramas de pulso diferencial registrados após 10 min de pré-concentração em soluções contendo $0,1$; $1,0$ e $10 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de Fe^{3+} em etanol PA.

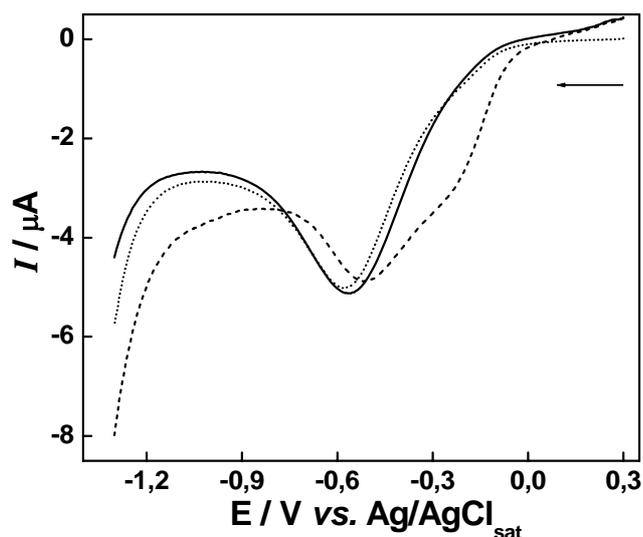


Figura 83 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de ácido oxálico pH = 4,5 (ajustado com HCl $2,0 \text{ mol L}^{-1}$) após 10 min de pré-concentração em etanol PA contendo diferentes concentrações de Fe^{3+} . (—) $0,1$; (····) $1,0$; (---) $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Fe^{3+} . Etapa de oxidação eletroquímica realizada em $+0,3 \text{ V}$ por 120 s. Condições voltamétricas: $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $t_p = 10 \text{ ms}$ e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Os voltamogramas de pulso diferencial apresentados na Figura 83 mostram que o pico voltamétrico supostamente atribuído a redução do complexo $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ apresenta praticamente a mesma intensidade independentemente da concentração de Fe^{3+} na solução de pré-concentração. Desta forma, em virtude deste pico não responder à concentração de ferro, constata-se que este método não é eficiente para a quantificação de ferro.

Assim, os resultados obtidos em presença de oxalato mostraram que este agente complexante não é apropriado para fornecer um sinal analítico para a quantificação de ferro empregando-se os CPE-SiAt(20 %). Verificou-se que nem a oxidação nem a redução do complexo de ferro com oxalato forneceram um pico voltamétrico apropriado para fins analíticos. A ineficiência da utilização do oxalato para fornecer um sinal analítico para o ferro pode estar relacionada ao fato deste se encontrar previamente complexado pelos grupamentos 2-aminotiazol dos CPE-SiAt, o que poderia dificultar a formação do complexo do ferro com o oxalato.

4.7.b - Estudos utilizando Fen como agente complexante

Os estudos empregando a Fen como agente complexante foram realizados com base do procedimento desenvolvido por Jezek *et al.* [104]. Estes autores utilizaram como eletrodo de trabalho um eletrodo impresso de carbono. Neste trabalho, foi realizada uma etapa de pré-redução do Fe^{3+} em presença de Fen; então, o Fe^{2+} eletrogerado imediatamente se complexa

formando a espécie $\text{Fe}(\text{Fen})_3^{2+}$. Após esta etapa de pré-redução, os autores realizaram a varredura de potencial por voltametria de pulso diferencial, sendo o pico de oxidação do complexo $\text{Fe}(\text{Fen})_3^{2+}$, observado em $+0,82 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{\text{sat}}$, utilizado para quantificar o ferro. Após a otimização dos parâmetros operacionais envolvidos no método, os autores obtiveram um LD igual a $1,8 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$.

Os estudos envolvendo a Fen como agente complexante foram realizados em tampão acetato $\text{pH} = 4,5$; valor otimizado por Jezek *et al.* [104], sendo a etapa de pré-concentração do ferro realizada em etanol PA em diferentes tempos de pré-concentração (5 a 15 min). A concentração de Fen empregada foi sempre igual a $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$. A Figura 84 apresenta os voltamogramas de pulso diferencial registrados em tampão acetato, na presença de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fen, após a imersão do CPE-SiAt(20 %) por 10 min em etanol PA contendo $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de ferro e após 10 min em etanol PA na ausência de ferro. Estes voltamogramas foram registrados após uma etapa de redução eletroquímica realizada em $0,0 \text{ V}$ durante 30 s.

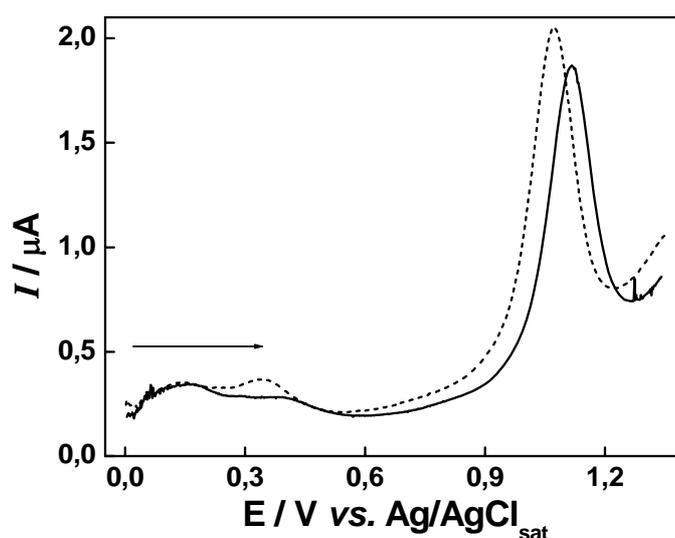


Figura 84 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em tampão acetato $\text{pH} = 4,5$ contendo $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fen após etapa de redução em $0,0 \text{ V}$ durante 30 s. (—) Após 10 min de imersão em etanol PA. (---) Após 10 min de imersão em etanol PA contendo $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Fe^{3+} . Condições voltamétricas: $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $t_p = 5 \text{ ms}$ e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

A Figura 84 mostra que a Fen apresenta um pico de oxidação em $+1,1 \text{ V}$, sendo este valor de potencial $+0,30 \text{ V}$ mais positivo do que o observado por Jezek *et al.* [104] para a oxidação do complexo $\text{Fe}(\text{Fen})_3^{2+}$. Após a etapa de pré-concentração em uma solução de $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Fe^{3+} em etanol PA, verificou-se um ligeiro aumento da intensidade deste pico e um deslocamento para valores menos positivos. Este resultado sugere que o pico voltamétrico obtido após a pré-concentração de ferro seja devido à oxidação do complexo

$\text{Fe}(\text{Fen})_3^{2+}$. Entretanto, este aumento é pouco significativo, indicando que, nestas condições experimentais, a sensibilidade do método seria muito comprometida. Foi observado que o aumento da concentração de ferro na solução de pré-concentração para 10 e 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ também não promoveu um aumento significativo no pico voltamétrico, confirmando o comprometimento da sensibilidade nestas condições experimentais. Os voltamogramas de pulso diferencial obtidos após pré-concentração em diferentes concentrações de ferro são apresentados na Figura 85.

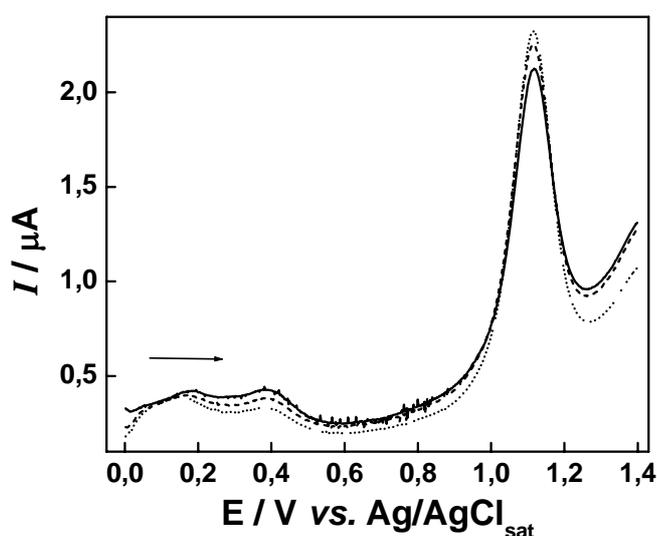


Figura 85 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em tampão acetato pH = 4,5 contendo 1,0 mmol L^{-1} de Fen após etapa de redução em 0,0 V durante 30 s. Voltamogramas registrados após 10 min de pré-concentração em etanol PA contendo diferentes concentrações de Fe^{3+} . (—) 1,0; (---) 10 e (....) 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de Fe^{3+} . Condições voltamétricas: $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $t_p = 5 \text{ ms}$ e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Os voltamogramas de pulso diferencial apresentados na Figura 85 mostram que mesmo um aumento de 100 vezes na concentração de ferro não causou um aumento significativo no pico voltamétrico relativo ao complexo $\text{Fe}(\text{Fen})_3^{2+}$. Estes resultados confirmam que, nas condições experimentais adotadas, a sensibilidade obtida não é adequada para o desenvolvimento de um método eletroanalítico para a quantificação de ferro em etanol combustível.

Diante destes resultados, foi realizado um estudo da etapa de pré-redução, sendo estudados diferentes valores de potencial, no intervalo de 0,0 a -1,0 V e diferentes tempos, no intervalo de 30 a 300 s. Os resultados obtidos nestes estudos foram similares aos apresentados na Figura 84, sugerindo que as condições experimentais adotadas não são eficientes para eletrogerar o complexo $\text{Fe}(\text{Fen})_3^{2+}$. Segundo Jezek *et al.* [104], a obtenção do complexo $\text{Fe}(\text{Fen})_3^{2+}$ via redução direta do Fe^{3+} não é eficiente. Assim, estes autores utilizaram

ferrocianeto de potássio para atuar como um mediador da redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} . Baseado nesta informação, empregou-se o ferrocianeto de potássio, em concentração de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, para promover a redução do Fe^{3+} . A Figura 86 apresenta os voltamogramas de pulso diferencial registrados em tampão acetato $\text{pH} = 4,5$, contendo $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fen e $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de ferrocianeto de potássio. Estes voltamogramas foram registrados após 5 min de pré-concentração em etanol PA contendo diferentes concentrações de Fe^{3+} , sendo a etapa de redução eletroquímica realizada em $-0,5 \text{ V}$ durante 60 s.

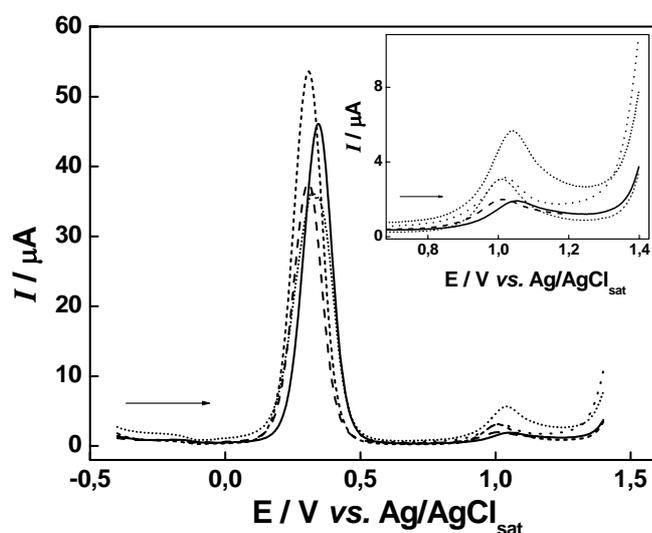


Figura 86 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados com o CPE-SiAt(20 %) em tampão acetato $\text{pH} = 4,5$ contendo $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fen e $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Etapa de pré-concentração realizada por 5 min em etanol PA contendo diferentes concentrações de Fe^{3+} . Etapa de redução eletroquímica realizada em $-0,5 \text{ V}$ durante 60 s. (—) 0,0; (- -) 3,0; (· ·) 10,0; (----) 100; (····) $500 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Fe^{3+} . Condições voltamétricas: $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $t_p = 5 \text{ ms}$ e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. Inserido: ampliação da região entre $+0,6$ e $+1,4 \text{ V}$.

A Figura 86 mostra o pico de oxidação relativo ao ferrocianeto de potássio em $+0,4 \text{ V}$. Observa-se que este pico sofre variações com a concentração de Fe^{3+} na solução de pré-concentração, entretanto, esta variação não foi linearmente proporcional a concentração deste metal, o que impede que o pico do mediador seja utilizado para fins analíticos. Verifica-se ainda nos voltamogramas apresentados na Figura 86, a presença de um segundo pico anódico em aproximadamente $+1,0 \text{ V}$, o qual pode ser atribuído a oxidação da Fen e do complexo $\text{Fe}(\text{Fen})_3^{2+}$. Assim como observado na ausência do mediador, verificou-se que este pico também não apresenta um aumento linear com a concentração de ferro e, portanto, não pode ser utilizado para fins analíticos. Resultados semelhantes foram obtidos variando o potencial da etapa de redução entre $-0,5$ e $-1,0 \text{ V}$ e o tempo da etapa de redução entre 30 e 300 s. Foram realizados também estudos em função da concentração de mediador, sendo este parâmetro

variado entre 10 e 1000 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Entretanto, em todos os casos, não foi obtida uma resposta linear entre o pico localizado em +1,0 V e a concentração de ferro.

Desta maneira, os resultados obtidos mostraram que a utilização de Fen como agente complexante para o ferro também não permite o desenvolvimento de um método eletroanalítico para este metal empregando-se os CPE-SiAt. Provavelmente, a ineficiência deste complexante pode estar relacionada ao fato do ferro encontrar-se previamente complexado com os grupos 2-aminotiazol dos CPE-SiAt e não em solução. Assim, a formação do complexo 2-aminotiazol- Fe^{3+} poderia estabilizar o Fe no estado de oxidação +3, dificultando sua redução e, portanto, comprometendo a formação do complexo $\text{Fe}(\text{Fen})_3^{2+}$, cuja oxidação forneceria o sinal analítico para o ferro.

4.8 - Determinação de ferro em etanol utilizando microeletrodo de ouro

Os estudos envolvendo o emprego de um microeletrodo de ouro para a determinação de Fe^{3+} mostraram que o pico de redissolução anódica deste metal é observado apenas para concentrações de ferro a partir de 0,5 mmol L^{-1} conforme mostra a Figura 87.

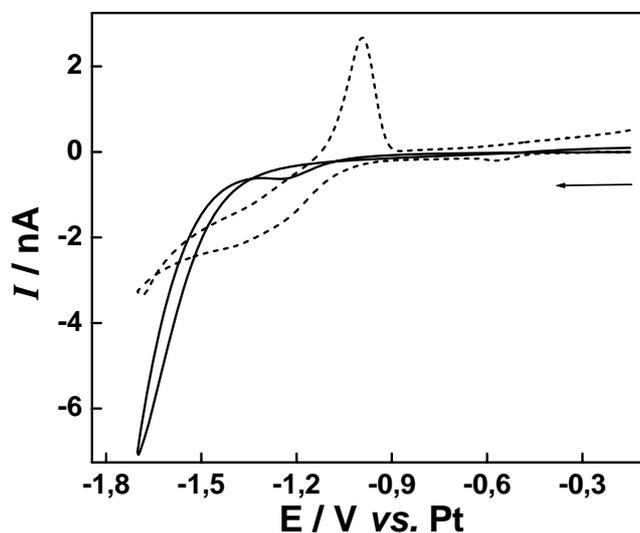


Figura 87 - Voltamogramas cíclicos registrados em etanol/ LiClO_4 $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ utilizando como eletrodo de trabalho um microeletrodo de Au com $\phi = 25 \mu\text{m}$; $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$. (—) Ausência de Fe^{3+} . (----) Presença de $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{3+} .

A Figura 87 mostra que a redução do Fe^{3+} não origina um pico voltamétrico bem definido; entretanto, o voltamograma cíclico registrado na presença deste íon apresenta o cruzamento característico do crescimento de uma fase metálica sobre a superfície eletródica [39], sugerindo que o Fe^{3+} seja eletrodepositado na superfície do eletrodo. Concentrações de

Fe^{3+} menores do que $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ não apresentaram qualquer pico voltamétrico, o que pode ser atribuído ao fato da redução do Fe^{3+} ao estado metálico sofrer uma competição com a descarga do sistema solvente/eletrólito, de maneira análoga ao observado para o Ni^{2+} . Novamente, visando à obtenção de um pico voltamétrico relativo à redissolução anódica do ferro, foram realizados estudos empregando-se uma etapa de eletrodeposição a potencial controlado por 600 s. Esta etapa foi realizada em diferentes valores de potencial e em diferentes concentrações de Fe^{3+} , sendo observado pico de redissolução anódica apenas para $E_{\text{dep}} = -1,7 \text{ V vs. Pt}$ e concentração de Fe^{3+} igual a $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$. A Figura 88 apresenta o voltamograma de varredura linear obtido nestas condições.

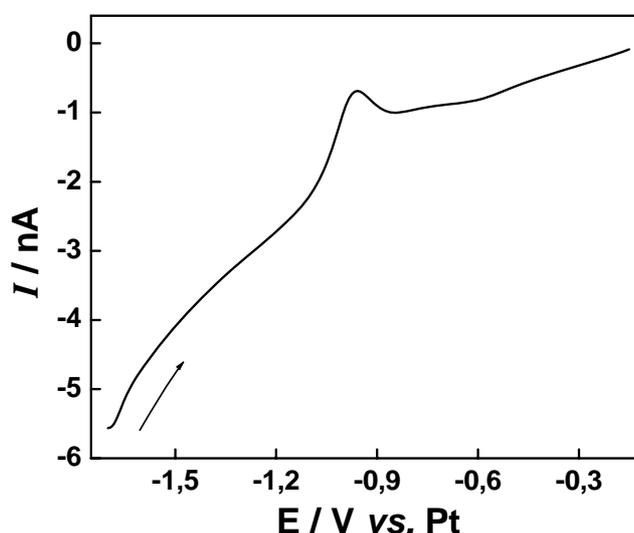


Figura 88 - Voltamograma de varredura linear registrado em etanol/ LiClO_4 $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ contendo $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{3+} , utilizando como eletrodo de trabalho um microeletrodo de Au com $\phi = 25 \text{ }\mu\text{m}$; $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. $E_{\text{dep}} = -1,7 \text{ V vs. Pt}$, $t_{\text{dep}} = 600 \text{ s}$.

Comparado ao pico de redissolução anódica do níquel, o pico obtido para o ferro apresenta-se menos intenso e bem menos definido. A repetitividade deste pico não foi adequada, sendo que os procedimentos adotados para regeneração da superfície eletródica não se mostraram eficientes para melhorar a repetitividade das medidas. Assim como observado para o níquel, verificou-se que a menor concentração de Fe^{3+} , para a qual se observa um sinal voltamétrico, é muito elevada para o desenvolvimento de um método eletroanalítico. O aumento do tempo de eletrodeposição não permitiu a detecção de ferro em menores concentrações do que $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ e também não teve qualquer efeito na repetitividade das medidas. Desta forma, assim como o observado para o níquel, pôde-se constatar que a utilização de um microeletrodo de ouro, aliado à técnica de voltametria de varredura linear

com redissolução anódica, não é uma estratégia eficiente para desenvolver métodos eletroanalíticos para a quantificação de ferro em etanol combustível.

5 - Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que o Nujol[®] não é um aglutinante eficiente para a confecção de CPE para aplicações analíticas em amostras comerciais de etanol combustível. Em meio etanólico foi observado que os CPE-SiAt preparados com Nujol[®] sofrem uma expansão acentuada, o que pode ser atribuído à solubilidade deste aglutinante em etanol. Como consequência deste efeito, houve grande comprometimento da repetitividade dos resultados obtidos com estes eletrodos em meio de etanol. Foi verificado que o desempenho dos CPE-SiAt preparados com parafina, em soluções etanólicas, foi substancialmente superior ao dos CPE-SiAt preparados com Nujol[®]. Assim, a utilização da parafina como agente aglutinante permitiu o desenvolvimento de eletrodos que apresentam elevada estabilidade em meio etanólico, tornando possível a realização das etapas de pré-concentração diretamente nas amostras comerciais, sem a necessidade de qualquer etapa de pré-tratamento ou diluição. Isto representa um grande avanço em relação aos outros métodos eletroanalíticos propostos na literatura, para a determinação de íons metálicos em etanol, cuja aplicação é restrita às misturas hidro-alcoólicas, sendo, portanto, indispensável uma etapa de diluição da amostra.

Os CPE-SiAt preparados com parafina foram empregados com êxito no desenvolvimento de um método eletroanalítico, para a determinação de cobre em amostras comerciais de etanol combustível, baseado na redissolução anódica deste metal. O método desenvolvido apresentou um intervalo linear de $7,5 \times 10^{-8}$ a $2,5 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, com LD igual a $3,1 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹. O estudo de interferentes mostrou que os íons Ni²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ e Fe³⁺, quando presentes em concentrações 100 e 10 vezes menores do que a concentração de cobre, não causam interferência significativa. Quando estes íons estão presentes na mesma concentração que a de cobre, verifica-se a seguinte ordem de interferência Ni > Zn > Cd > Pb > Fe. Entretanto, verificou-se que o 2-aminotiazol complexa preferencialmente íons cobre, pois quando este se encontra na mesma concentração que os íons interferentes, observa-se um sinal relativo do cobre de no mínimo 70 %. Os íons metálicos bivalentes estudados apresentam praticamente o mesmo efeito de interferência quando estão em uma concentração 10 vezes maior que a do cobre, sendo observada em média uma perda de 50 % de sinal. Foi verificado ainda que a presença de íons interferentes não compromete a determinação de cobre utilizando os CPE-SiAt, quando o método de adição de padrão é empregado. O método proposto foi aplicado para a determinação de cobre em duas amostras comerciais de álcool combustível, sendo os resultados obtidos comparados com os obtidos com a técnica de FAAS. A realização de testes estatísticos (*t* e *F*) mostrou que não existem diferenças estatísticas entre

os resultados e a precisão obtida com ambos os métodos, indicando que não são encontradas evidências da presença de erros sistemáticos no método proposto.

Ao contrário do constatado para o cobre, verificou-se que os CPE-SiAt não permitiram o desenvolvimento de um método eletroanalítico para a determinação de níquel, baseado na redissolução anódica deste metal. Este fato pode ser atribuído ao grande sobrepotencial necessário para reduzir os íons Ni^{2+} ao estado metálico. Foi observado que em potenciais mais negativos do que $-1,0 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{\text{sat}}$ ocorre intenso desprendimento de hidrogênio, o que danifica seriamente a superfície eletródica, além de diminuir consideravelmente a eficiência da eletrodeposição de níquel. Diante destes resultados, optou-se por adicionar DMG à célula eletroquímica, de modo a se obter o complexo $[\text{Ni}(\text{DMG})_2]$, cuja redução eletroquímica é um processo bem estabelecido e fornece o sinal analítico, permitindo, assim, a quantificação de níquel. Os resultados obtidos mostraram que a adição de DMG à célula eletroquímica foi uma estratégia eficiente, permitindo que os CPE-SiAt fossem empregados com sucesso no desenvolvimento de um método eletroanalítico, para a determinação de níquel em amostras comerciais de álcool combustível. Verificou-se que a utilização de um grande excesso de DMG na célula eletroquímica promove a formação imediata do complexo $[\text{Ni}(\text{DMG})_2]$ sobre a superfície do eletrodo, dispensando, assim, o uso de etapas de equilíbrio e/ou potenciais de acúmulo. O método desenvolvido apresentou um intervalo linear de $1,0 \times 10^{-8}$ a $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, com LD igual a $4,2 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$. As amostras comerciais de álcool combustível apresentaram um pronunciado efeito de matriz, causando uma considerável perda de sinal referente ao níquel, entretanto, estudos de recuperação forneceram porcentagens de recuperação próximas a 100 %. Este resultado indica que o efeito de matriz apresentado pela amostra não compromete a determinação de níquel em amostras comerciais desde que o método de adição de padrão seja empregado. O método proposto foi aplicado para a determinação de níquel em quatro amostras comerciais de álcool combustível, sendo os resultados obtidos comparados com os obtidos com a técnica de GFAAS. A realização de testes estatísticos (t e F) mostrou que não existem diferenças estatísticas entre os resultados e a precisão obtida com ambos os métodos, indicando que não são encontradas evidências da presença de erros sistemáticos no método proposto e que este apresenta uma exatidão adequada.

Apesar do sucesso dos CPE-SiAt para a determinação de cobre e níquel, estes eletrodos não se mostraram eficientes para o desenvolvimento de métodos eletroanalíticos para a determinação de ferro, nem por redissolução anódica nem pelo uso de agentes complexantes. Mesmo após a realização de intensivos estudos de otimização de parâmetros, não foi possível

o desenvolvimento de um método eletroanalítico para a determinação de ferro utilizando os CPE-SiAt. As tentativas de desenvolvimento de métodos eletroanalíticos para o ferro utilizando os CPE-SiAt na presença de complexantes também foram ineficientes, tanto utilizando oxalato quanto Fen. Verificou-se que os voltamogramas registrados na presença de ambos os complexantes, após uma etapa de pré-concentração de Fe^{3+} , apresentaram picos voltamétricos; entretanto, estes não aumentaram linearmente com a concentração de ferro, impedindo que estes picos fossem utilizados para fins analíticos.

A utilização de um microeletrodo de ouro permitiu o desenvolvimento de um método eletroanalítico apenas para o cobre, sendo esta baseada na redissolução anódica deste metal. O microeletrodo de ouro não se mostrou eficiente para o desenvolvimento de métodos voltamétricos com redissolução anódica para ferro e níquel, provavelmente devido às inúmeras dificuldades encontradas para a eletrodeposição destes metais. A utilização do microeletrodo de ouro para a determinação de cobre simplificou significativamente o procedimento analítico, uma vez que as etapas de pré-concentração e detecção puderam ser realizadas diretamente nas amostras comerciais. Verificou-se, porém, que em algumas das amostras analisadas o cobre encontra-se complexado, conseqüentemente, os teores de cobre encontrados nestas amostras pelo método proposto diferiram significativamente dos encontrados por FAAS. Foi constatado que a simples acidificação da amostra é eficiente para converter o cobre de sua forma complexada para sua forma livre. Assim, os teores de cobre encontrados pelo método proposto após a acidificação das amostras foram sempre concordantes com os obtidos por FAAS. Portanto, o microeletrodo de ouro pode ser empregado com êxito para a determinação de cobre em amostras comerciais de etanol combustível, permitindo a quantificação deste metal de maneira simples, rápida e com custo instrumental relativamente baixo. Além disso, os microeletrodos podem ser utilizados em estudos de especiação por meio de uma comparação entre o teor de cobre obtido sem e com acidificação. Este tipo de estudo forneceria informações interessantes sobre a distribuição do cobre em amostras comerciais de etanol combustível.

8 - Referências

-
- 1 ÁLCOOL: história de um combustível sustentável. Disponível em: <http://www.unica.com.br/pages/publicacoes_4.asp>. Acesso em: 28 mar. 2007.
- 2 ROSILLO-CALLE, F.; CORTEZ, L. A. B. Towards Proalcohol II: a review of brazilian bioethanol programme. **Biomass and Bioenergy**, v. 14, p.115-124, June 1998.
- 3 WHEALS, A. E.; BASSO, L. C.; ALVES, D. M. C.; AMORIN, H. V. Fuel ethanol after 25 years. **Trends in Biotechnology**, v. 17, p. 482-487, Dec. 1999.
- 4 MACEDO I. C. Greenhouse gas emissions and energy balances in bio-ethanol production and utilization in Brazil (1996). **Biomass and Bioenergy**, v. 14, p. 77-81, June 1998.
- 5 HANSEN, A. C.; ZHANG, Q.; LYNE, P. W. L. Ethanol-diesel fuel blends – a review. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 277-285, Feb. 2005.
- 6 PEREIRA, R. C. C.; PASA, V. M. D. Effect of alcohol and copper content on the stability of automotive gasoline. **Energy & Fuels**, v. 19, n. 2, p. 426-432, Mar./Apr. 2005.
- 7 TAYLOR, D. B.; SYNOVEC, R. E. Chromatographic determination of copper speciation in jet fuel. **Talanta**, v. 40, p. 495-501, Apr. 1993.
- 8 TANAKA, D. K.; WOLYNEC, S.; FAIRBANKS, S.; PINTO, F. B. P. Efeito de contaminantes sobre a corrosão de aço carbono pelo álcool carburante. In: SEMINÁRIO NACIONAL DE CORROSÃO, 8., 1981, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Corrosão, 1981. p. 59-69.
- 9 BRÜNING, I. M. R. A.; MALM, L. B. Identificação e quantificação das impurezas presentes no etanol. **Boletim Técnico da Petrobrás**, v. 25, n. 4, p. 217-228, 1982.
- 10 VILAR, R. B. C.; SILVA, R.; SCHOSSLER, P.; VESES, R. C.; PIATNICKI, C. M. S.; SAMIOS, D.; CARAMÃO, E. B. Preliminary characterization of anhydrous ethanol used in Brazil as automotive fuel. **Journal of Chromatography A**, v. 985, p. 367-373, Jan. 2003.
- 11 SACZK, A. A.; OKUMURA, L. L.; OLIVEIRA, M. F.; ZANONI, M. V. B.; STRADIOTTO, N. R. Rapid and sensitive method for the determination of acetaldehyde in fuel ethanol by high-performance liquid chromatography with UV-Vis detection. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 381, n. 8, p. 1619-1624, Apr. 2005.
- 12 SACZK, A. A.; OKUMURA, L. L.; OLIVEIRA, M. F.; ZANONI, M. V. B.; STRADIOTTO, N. R. Determination of acetaldehyde in fuel ethanol by high-performance liquid chromatography with electrochemical detection. **Analytical Sciences**, v. 21, n. 4, p. 441-444, Apr. 2005.
-

13 RODGHER, V. S.; OKUMURA, L. L.; SACZK, A. A.; STRADIOTTO, N. R.; ZANONI, M. V. B. Electroanalysis and determination of acetaldehyde in fuel ethanol using the reaction with 2,4-dinitrophenylhydrazine. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 61, n. 9, p. 889-895, Sept. 2006.

14 RODGHER, V. S.; STRADIOTTO, N. R.; ZANONI, M. V. B.; BARROS, A. A. Eletroanálise de derivados acetaldéido com hidrazina e determinação em amostras de álcool combustível por voltametria de onda quadrada. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 662-665, jul./ago. 2006.

15 OLIVEIRA, F. S.; LEITE, B. C. O.; ANDRADE, M. V. A. S.; KORN, M. Determination of total aldehydes in fuel ethanol by MBTH method - sequential injection analysis. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 1, p. 87-92, Jan./Feb. 2005.

16 AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. Portaria n. 309 de 27 dez. 2001. **Diário Oficial da União**, Brasília, 28 dez. 2001.

17 TEIXEIRA, L. S. G.; BRASILEIRO, J. F.; BORGES JÚNIOR., M. M.; CORDEIRO, P. W. L.; ROCHA, S. A. N.; COSTA, A. C. S. Determinação espectrofotométrica simultânea de cobre e ferro em álcool etílico combustível com reagentes derivados da ferroína. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 741-745, 2006.

18 KORN, M. G. A.; SANTOS, D. S. S.; WELZ, B.; VALE, M. G. R.; TEIXEIRA, A. P.; LIMA, D. C.; FERREIRA, S. L. C. Atomic spectrometric methods for the determination of metals and metalloids in automotive fuels: a review. **Talanta**, v. 73, p. 1-11, Aug. 2007.

19 OLIVEIRA, A. P.; MORAES, M.; GOMES NETO, J. A.; LIMA, E. C. Simultaneous determination of Al, Cu, Fe, Mn and Ni in fuel ethanol by GFAAS. **Atomic Spectroscopy**, v. 23, n. 2, p. 39-43, Mar. 2002.

20 SAINT'PIERRE, T.; AUCELIO, R. Q.; CURTIUS, A. J. Trace elemental determination in alcohol automotive fuel by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 75, n. 1, p. 59-67, July 2003.

21 SAINT'PIERRE, T. D.; FRESCURA, V. L. A.; CURTIS, A. J. The development of a method for the determination of trace elements in fuel alcohol by ETV-ICP-MS using isotope dilution calibration. **Talanta**, v. 68, n. 3, p. 957-962, Jan. 2005.

22 SAINT'PIERRE, T. D.; MARANHÃO, T. A.; FRESCURA, V. L. A.; CURTIS, A. J. The development of a method for the determination of trace elements in fuel alcohol by electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometry using external calibration. **Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 60, n. 5, p. 605-613, June 2005.

23 SILVA, J. E.; SILVA, F. A.; PIMENTEL, M. F.; HONORATO, R. S.; SILVA, V. L.; MONTENEGRO, M. C. B. S. M.; ARAÚJO, A. N. A flow-batch internal standard procedure for iron

determination in hydrated ethanol fuel by flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 70, n. 3, p. 522-526, Oct. 2006.

24 PADILHA, P. M.; PADILHA, C. C. F.; ROCHA, J. C. Flame AAS determination of metal ions in fuel ethanol after preconcentration on acid carboxymethylcellulose (CMCH). **Química Analítica**, v.18, p. 299-303, 1999.

25 GOMES, L. A. M.; PADILHA, P. M.; MOREIRA, J. C.; DIAS FILHO, N. L.; GUSHIKEM, Y. Determination of metal ions in fuel ethanol after preconcentration on 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol modified silica gel. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, n. 5, p. 494-498, Sept. 1998.

26 MOREIRA, J. C.; GUSHIKEM, Y. Preconcentration of metal ions on silica gel modified with 3(1-imidazolyl)propyl groups. **Analytica Chimica Acta**, v. 176, p. 263-267, Oct. 1985.

27 LESSI, P.; DIAS FILHO, N. L.; MOREIRA, J. C.; CAMPOS, J. T. S. Sorption and preconcentration of metal ions on silica gel modified with 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole. **Analytica Chimica Acta**, v. 327, n. 2, p. 183-190, June 1996.

28 DIAS FILHO, N. L.; GUSHIKEM, Y.; POLITO, W. L.; MOREIRA, J. C.; EHIRIM, E. O. Sorption and preconcentration of metal ions in ethanol solutions with a silica gel surface chemically modified with benzimidazole. **Talanta**, v. 42, n. 11, p. 1625-1630, Nov. 1995.

29 PRADO, A. G. S.; AIROLDI, C. Adsorption, preconcentration and separation of cations on silica gel chemically modified with the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. **Analytica Chimica Acta**, v. 432, n. 2, p. 201-211, Mar. 2001.

30 KUBOTA, L. T.; MOREIRA, J. C.; GUSHIKEM, Y. Adsorption of metal ions from ethanol on an iminosalicyl-modified silica gel. **Analyst**, v. 114, p. 1385-1388, Nov.1989.

31 MACHADO JÚNIOR, R. S. A.; FONSECA, M. G.; ARAKAKI, L. N. H.; ESPÍNOLA, J. G. P.; OLIVEIRA, S. F. Silica gel containing sulfur, nitrogen and oxygen as adsorbent centers on surface for removing copper from aqueous/ethanolic solutions. **Talanta**, v. 63, n. 2, p. 317-322, May 2004.

32 ROLDAN, P. S.; ALCÂNTARA, I. L.; CASTRO, G. R.; ROCHA, J. C.; PADILLA, C. C. F.; PADILHA, P. M. Determination of Cu, Ni and Zn in fuel ethanol by FAAS after enrichment in column packed with 2-aminothiazole-modified silica gel. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 375, p. 574-577, Feb. 2003.

33 ROLDAN, P. S. **Determinação de Cu, Fe, Ni e Zn por FAAS em amostras de combustíveis após pré-concentração sobre 2-aminotiazol sílica gel.** 2003. 58 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.

-
- 34 BARBEIRA, P. J. S.; MAZO, L. H.; STRADIOTTO, N. R. Determination of trace amounts of zinc, lead and copper in sugar cane spirits by anodic stripping voltammetry. **Analyst**, v. 120, p. 1647-1650, June 1995.
- 35 BARBEIRA, P. J. S.; STRADIOTTO, N. R. Anodic stripping voltammetric determination of Zn, Pb and Cu traces in whisky samples. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 361, n. 5, p. 507-509, July 1998.
- 36 BARBEIRA, P. J. S.; STRADIOTTO, N. R. Simultaneous determination of trace amounts of zinc, lead and copper in rum by anodic stripping voltammetry. **Talanta**, v. 44, n. 2, p. 185-188, Feb. 1997.
- 37 KÜCHLER, I. L.; SILVA, F. A. M. Método potenciométrico para determinação de cobre em cachaça. **Química Nova**, v. 22, n. 3, p. 339-341, maio 1999.
- 38 RICHTER, E. M.; AUGELLI, M. A.; MAGAROTTO, S.; ANGNES, L. Compact disks, a new source for gold electrodes: application to the quantification of copper by PSA. **Electroanalysis**, v. 13, n. 8/9, p. 760-764, May 2001.
- 39 BALDO, M. A.; DANIELE, S. Voltammetric monitoring and speciation of copper ions in italian "grappa" with platinum microelectrodes. **Electroanalysis**, v. 18, n. 7, p.633-639, Apr. 2006.
- 40 CLARK, A. C.; SCOLLARY, G. R. Determination of total copper in white wine by stripping potentiometry utilizing medium exchange. **Analytica Chimica Acta**, v. 413, p. 25-32, May 2000.
- 41 MISIEGO, A. S.; CARRA, R. M. G. M.; CARRACEDO, M. P. A.; SANCHEZ-SIMON, M. T. G. Electroanalytical determination and fractionation of copper in wine. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, n. 17, p. 5316-5321, Aug. 2004.
- 42 ARCOS, M. T.; ANCIN, M. C.; ECHEVERRIA, J. C.; GONZALEZ, A.; GARRIDO, J. J. Study of lability of heavy-metals in wines with different degrees of aging through differential-pulse anodic-stripping voltammetry. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 41, n. 12, p. 2333-2339, Dec. 1993.
- 43 STOZHKO, N. Y.; KOLYADINA, L. I. Electrochemical sample preparation for the voltammetric determination of heavy-metal ions in wine. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 60, n. 10, p. 901-907, Oct. 2005.
- 44 BALDO, M. A.; BRAGATO, C.; DANIELE, S. Determination of lead and copper in wine by anodic stripping voltammetry with mercury microelectrodes: assessment of the influence of sample pretreatment procedures. **Analyst**, v. 122, n. 1, p. 1-5, Jan. 1997.
- 45 HERZOG, G.; ARRIGAN, D. W. M. Application of the disorganized monolayer gold electrode to copper determination in white wine. **Analytical Letters**, v. 37, n. 4, p. 591-602, 2004.
-

-
- 46 AGRA-GUTIERREZ, C.; HARDCASTLE, J. L.; BALL, J. C.; COMPTON, R. G. Anodic stripping voltammetry of copper at insonated glassy carbon-based electrodes: application to the determination of copper in beer. **Analyst**, v. 124, n. 7, p. 1053-1057, July 1999.
- 47 OLIVEIRA, M. F.; SACZK, A. A.; OKUMURA, L. L.; STRADIOTTO, N. R. Determination of zinc in fuel alcohol by anodic stripping voltammetry. **Eclética Química**, v. 27, p. 153-160, 2002.
- 48 OLIVEIRA, M. F.; SACZK, A. A.; FERNANDES, A. P.; MORAES, M.; STRADIOTTO, N. R. Simultaneous determination of zinc, copper, lead, and cadmium in fuel ethanol by anodic stripping voltammetry using a glass carbon-mercury-film electrode. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 380, n. 1, p. 135-140, Sept. 2004.
- 49 MUNOZ, R. A. A.; ANGNES, L. Simultaneous determination of copper and lead in ethanol fuel by anodic stripping voltammetry. **Microchemical Journal**, v. 77, n. 2, p. 157-162, Aug. 2004.
- 50 TARTAROTTI, F. O.; OLIVEIRA, M. F.; BALBO, V. R.; STRADIOTTO, N. R. Determination of nickel in fuel ethanol using a carbon paste modified electrode containing dimethylglyoxime. **Microchimica Acta**, v. 155, n. 3/4, p. 397-401, Oct. 2006.
- 51 PEREIRA, A. C.; SANTOS, A. S.; KUBOTA, L. T. Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas. **Química Nova**, v. 25, n. 6, p. 1012-1021, nov. 2002.
- 52 STRADIOTTO, N. R.; YAMANAKA, H.; ZANONI, M. V. B. Electrochemical sensors: a powerful tool in analytical chemistry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 2, p. 159-173, Mar. 2003.
- 53 BING, C.; KRYGER, L. Accumulation and voltammetric determination of complexed metal ions at zeolite-modified sensor electrodes. **Talanta**, v. 43, n. 1, p. 153-160, Jan. 1996.
- 54 ALPAT, S. K.; YUKSEL, U.; AKCAY, H. Development of a novel carbon paste electrode containing a natural zeolite for the voltammetric determination of copper. **Electrochemistry Communications**, v. 7, n. 2, p. 130-134, Feb. 2005.
- 55 BAI, Y.; RUAN, X.; MO, J.; XIE, Y. Potentiometric stripping analysis of copper using cysteine modified mercury film electrode. **Analytica Chimica Acta**, v. 373, n. 1, p. 39-46, Nov. 1998.
- 56 YANG, W.; GOODING, J. J.; HIBBERT, D. B. Characterization of gold electrodes modified with self-assembled monolayers of L-cysteine for the adsorptive stripping analysis of copper. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 516, n. 1/2, p. 10-16, Dec. 2001.
- 57 LIU, A. C.; CHEN, D. C.; LIN, C. C.; CHOU, H. H.; CHEN, C. H. Application of cysteine monolayers for electrochemical determination of sub-ppb copper(II). **Analytical Chemistry**, v. 71, p. 1549-1552, Apr. 1999.
-

58 ARRIGAN, D. W. M.; BIHAN, L. L. A study of L-cysteine adsorption on gold via electrochemical desorption and copper(II) ion complexation. **Analyst**, v. 124, p. 1645-1649, Nov. 1999.

59 ALEMU, H.; CHANDRAVANSI, B. S. Differential pulse anodic stripping voltammetric determination of copper(II) with N-phenylcinnamohydroxamic acid modified carbon paste electrodes. **Analytica Chimica Acta**, v. 368, n. 1/2, p. 165-173, July 1998.

60 ZHIQIANG, G.; PEIBIAO, L.; GUANGQING, W.; ZAOFAN, Z. Preconcentration and differential-pulse voltammetric determination of iron(II) with Nafion-1,10-phenanthroline-modified carbon paste electrodes. **Analytica Chimica Acta**, v. 241, n. 1, p. 137-146, Dec. 1990.

61 YANG, S. X.; DU, L. H.; YE, B. X. Cathodic stripping voltammetry determination of trace iron with a chemically modified electrode. **Microchemical Journal**, v. 52, n. 2, p. 216-222, Oct. 1995.

62 TEIXEIRA, M. F. S.; ANICETO, C.; FATIBELLO FILHO, O. Ion-selective electrodes for the determination of iron(III) in vitamin formulations. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, n. 5, p. 506-510, Sept. 1998.

63 MOTONAKA, J.; KAGEYAMA, S.; MISHIMA, Y.; MINAGAWA, K.; MASUDA, S.; IKEDA, S. Determination of iron ion utilizing poly (p-vinylbenzoylacetone) modified micro-electrode. **Analytica Chimica Acta**, v. 369, n. 1/2, p. 87-92, Aug. 1998.

64 LU, G. H.; YAO, X.; WU, X. G.; ZHAN, T. Determination of the total iron by chitosan-modified glassy carbon electrode. **Microchemical Journal**, v. 69, p. 81-87, May 2001.

65 GONZÁLEZ, P. S.; FONTÁN, C. A.; CORTÍNEZ, V. A. Determination of nickel by direct automatic potentiometric titration with EDTA and a chemically modified electrode based on a strong acid ion exchanger containing 4-(3,5-dichloro-2-pyridylazo)-1,3-diaminobenzene. **Talanta**, v. 44, n. 1, p. 23-30, Jan. 1997.

66 BALDWIN, R. B.; CRISTENSEN, J. K.; KRYGER, L. Voltammetric determination of traces of nickel(II) at a chemically modified electrode based on dimethylglyoxime-containing carbon paste. **Analytical Chemistry**, v. 58, n. 8, p. 1790-1798, July 1986.

67 ZHANG, Z. Q.; LIU, H.; ZHANG, H.; LI, Y. F. Simultaneous cathodic stripping voltammetric determination of mercury, cobalt, nickel and palladium by mixed binder carbon paste electrode containing dimethylglyoxime. **Analytica Chimica Acta**, v. 333, n. 1/2, p. 119-124, Oct. 1996.

68 MAZLOUM, M.; MIASSARY, M. S.; AMINI, M. K. Pentacyclooctaaza as a neutral carrier in coated-wire ion-selective electrode for nickel(II). **Sensors and Actuators B**, v. 82, p. 259-264, Feb. 2002.

69 ŠVANCARA, I.; VYTRÁS, K.; BAREK, J.; ZIMA, Z. Carbon paste electrodes in modern electroanalysis. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 31, n. 4, p. 311-345, 2001.

70 TEIXEIRA, M. F. S.; PINTO, A. Z.; FATIBELLO FILHO, O. Ion-selective electrode for bismuth(III) in ethylenediaminetetraacetate medium. **Talanta**, v. 45, n. 2, p. 249-255, Dec. 1997.

71 MORENO-BARON, L.; MERKOÇI, A.; ALEGRET, S. Graphite-epoxy composite as an alternative material to design mercury free working electrodes for stripping voltammetry. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 18, p. 2599-2605, Aug. 2003.

72 BALLESTEROS, Y.; HUEBRA, M. J. G.; QUINTANA, M. C.; HERNANDEZ, P.; HERNANDEZ, L. Voltamperometric determination of kinetin with a carbon paste modified electrode. **Microchemical Journal**, v. 74, n. 2, p. 193-202, Apr. 2003.

73 PRADA, A. G. V.; PENA, N.; PARRADO, C.; REVIEJO, A. J.; PINGARRÓN, J. M. Amperometric multidetection with composite enzyme electrodes. **Talanta**, v. 62, n. 5, p. 896-903, Apr. 2004.

74 MENDES, R. K.; CLARO-NETO, S.; CAVALHEIRO, E. T. G. Evaluation of a new rigid carbon-castor oil polyurethane composite as an electrode material. **Talanta**, v. 57, n. 5, p. 909-917, July 2002.

75 PETIT, C.; KAUFFMANN, J. M. New carbon paste electrode for the development of biosensors. **Analytical Proceedings Including Analytical Communications**, v. 32, p. 11-12, Jan. 1995.

76 PETIT, C.; GONZALEZ-CORTES, A.; KAUFFMANN, J. M. Preparation and characterization of a new enzyme electrode based on solid paraffin and activated graphite particles. **Talanta**, v. 42, n. 11, p. 1783-1789, Nov. 1995.

77 WALCARIUS, A. Analytical applications of silica-modified electrodes - a comprehensive review. **Electroanalysis**, v. 10, n. 18, p. 1217-1235, Dec. 1998.

78 WALCARIUS, A. Electroanalysis with pure, chemically modified and sol-gel-derived silica-based materials. **Electroanalysis**, v. 13, p. 701-718, May 2001.

79 WALCARIUS, A.; LÜTHI, N.; BLIN, J. L.; SU, B. L.; LAMBERTS, L. Electrochemical evaluation of polysiloxane-immobilized amine ligands for the accumulation of copper(II) species. **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 4601-4610, Aug. 1999.

80 WALCARIUS, A.; SIBOTTIER, E. Electrochemically-induced deposition of amine-functionalized silica films on gold electrodes and application to Cu(II) detection in (hydro)alcoholic medium. **Electroanalysis**, v. 17, n. 19, p. 1716-1726, Sept. 2005.

81 WALCARIUS, A.; BESSIÈRE, J. Silica-modified carbon paste electrode for copper determination in ammoniacal medium. **Electroanalysis**, v. 9, n. 9, p. 707-713, May 1997.

-
- 82 WALCARIUS, A.; DESPAS, C.; TRENS, P.; HUDSON, M. J.; BESSIÈRE, J. Voltammetric in situ investigation of an MCM-41-modified carbon paste electrode – a new sensor. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 453, n. 1/2, p. 249-252, Aug. 1998.
- 83 ALEIXO, A. M.; SOUZA, M. F. B.; GODINHO, O. E. S.; OLIVEIRA NETO, G.; GUSHIKEM, Y. Development of a chemically modified electrode based on carbon paste and functionalized silica gel for preconcentration and voltammetric determination of mercury(II). **Analytica Chimica Acta**, v. 271, n. 1, p. 143-148, Jan. 1993.
- 84 YANTASEE, W.; LIM, Y.; FRYXELL, G. E.; BUSCHE, B. J. Simultaneous detection of cadmium, copper, and lead using a carbon paste electrode modified with carbamoylphosphonic acid self-assembled monolayer on mesoporous silica (SAMMS). **Analytica Chimica Acta**, v. 502, n. 2, p. 207-212, Jan. 2004.
- 85 JUREVIČIŪTĖ, I.; MALINAUSKAS, A. Preparation of 2-mercaptobenzothiazole modified carbon paste electrode and its application to the stripping analysis of copper. **Chemia Analityczna**, v. 49, n. 3, p. 339-349, 2004.
- 86 YANTASEE, W.; DEIBLER, L. A.; FRYXELL, G. E.; TIMCHALK, C.; LIN, Y. Screen-printed electrodes modified with functionalized mesoporous silica for voltammetric analysis of toxic metal ions. **Electrochemistry Communications**, v. 7, n. 11, p. 1170-1176, Nov. 2005.
- 87 MORAES, F. V.; ALCÂNTARA, I. L.; ROLDAN, P. S.; CASTRO, G. R.; MARGIONTE, M. A. L.; PADILHA, P. M. Determinação de Cd por FAAS em meio aquoso após pré-concentração em linha sobre SiAt. **Eclética Química**, v. 28, p. 9-17, 2003.
- 88 BOND, A. M.; MIAO, W.; SMITH, T. D.; JAMIS, J. Voltammetric reduction of mercury(II), silver(I), lead(II) and copper (II) ions adsorbed onto a new form of mesoporous silica. **Analytica Chimica Acta**, v. 396, n. 2/3, p. 203-213, Sept. 1999.
- 89 MARCOUX, L. S.; PRATER, K. G.; PRATER, B. G.; ADAMS, R. N. A nonaqueous carbon paste electrode. **Analytical Chemistry**, v. 37, n. 11, p. 1446, 1965.
- 90 WALCARIUS, A.; DESPAS, C.; BESSIÈRE, J. Selective monitoring of Cu(II) species using a silica modified carbon paste electrode. **Analytica Chimica Acta**, v. 385, n. 1/3, p. 79-89, Apr. 1999.
- 91 BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: fundamentals and applications**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons; 2001. 831 p.
- 92 MILLER, J. C.; MILLER, J. N. Significance tests. In: _____. **Statistic for analytical chemistry**. 3rd ed. New York: Ellis Horwood, 1993. Cap. 3, p. 53-60.
-

93 XIE, X. D.; STUEBEN, D.; BERNER, Z. The application of microelectrodes for the measurements of trace metals in water. **Analytical Letters**, v. 38, n. 14, p. 2281-2300, 2005.

94 GONZÁLEZ, P.; CORTÍNEZ, V. A.; FONTÁN, C. A. Determination of nickel by anodic adsorptive stripping voltammetry with a cation exchanger-modified carbon paste electrode. **Talanta**, v. 58, n. 4, p. 679-690, Oct. 2002.

95 KOROLCZUK, M. Voltammetric method for direct determination of nickel in natural waters in the presence of surfactants. **Talanta**, v. 53, n. 3, p. 679-686, Dec. 2000.

96 SANCHO, D.; DEBÁN, L.; CAMPOS, I.; PARDO, R.; VEGA, M. Determination of nickel and cobalt in refined beet sugar by adsorptive cathodic stripping voltammetry without sample pretreatment. **Food Chemistry**, v. 71, p. 139-145, Oct. 2000.

97 HUTTON, E. A.; OGOREVC, B.; HOCEVAR, S. B.; SMYTH, M. R. Bismuth film microelectrodes for direct voltammetric measurement of trace cobalt and nickel in some simulated and real body fluid samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 557, n. 1/2, p. 57-63, Nov. 2006.

98 LEGEAI, S.; BOIS, S.; VITTORI, O. A copper bismuth film electrode for adsorptive cathodic stripping analysis of trace nickel using square wave voltammetry. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 591, n. 1, p. 93-98, June 2006.

99 MORFOBOS, M.; ECONOMOU, A.; VOULGAROPOULOS, A. Simultaneous determination of nickel(II) and cobalt(II) by square wave adsorptive stripping voltammetry on a rotating-disc bismuth-film electrode. **Analytica Chimica Acta**, v. 519, n. 1, p. 57-64, Aug. 2004

100 KOROLCZUK, M.; TYSZCZUK, K.; GRABARCZYK, M. Adsorptive stripping voltammetry of nickel and cobalt at in situ plated lead film electrode. **Electrochemistry Communications**, v. 7, n. 12, p. 1185-1189, Dec. 2005.

101 PIHLAR, B.; VALENTA, P.; NURNBERG, H. W. Electrochemical Reduction of Ni(II) on the hanging mercury drop electrode in the presence of dimethylglyoxime. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 214, n. 1/2, p. 157-177, Dec. 1986.

102 TAKEUCHI, R. M.; SANTOS, A. L.; PADILHA, P. M.; STRADIOTTO, N. R. A solid paraffin-based carbon paste electrode modified with 2-aminothiazole organofunctionalized silica for differential pulse adsorptive stripping analysis of nickel in ethanol fuel. **Analytica Chimica Acta**, v. 584, n. 2, p. 295-301, Feb. 2007.

103 ROLDAN, P. S.; ALCÂNTARA, I. L.; PADILHA, C. C. F.; PADILHA, P. M., Determination of copper, iron, nickel and zinc in gasoline by FAAS after sorption and preconcentration on silica modified with 2-aminothiazole groups. **Fuel**, v. 84, n. 2/3, p. 305-309, Jan./Feb. 2005.

104 JEZEK, J.; DILLEEN, J. W.; HAGGETT, B. G. D.; FOGG, A. G.; BIRCH, B. J., Hexacyanoferrate(III) as a mediator in the determination of total iron in potable waters as iron(II)-1,10-phenanthroline at a single-use screen-printed carbon sensor device. **Talanta**, v. 71, n. 1, p. 202-207, Jan. 2007.

105 MORRISON, R.; BOYD, R. **Química orgânica**. 13. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1996. Cap. 19, p. 840.
