

JOSÉ LUIZ DA SILVA

**Deteccão eletroquímica de furfural e hidroximetilfurfural em bagaço da
cana-de-açúcar utilizando cromatografia líquida de alta eficiência**

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

Orientador: Prof. Dr. Nelson Ramos Stradiotto

Araraquara
2013

FICHA CATALOGRÁFICA

S586d Silva, José Luiz da
Detecção eletroquímica de furfural e hidroximetilfurfural em bagaço da cana-de-açúcar utilizando cromatografia líquida de alta eficiência / José Luiz da Silva. – Araraquara : [s.n], 2013
111 f. : il.

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

1. Furfural. 2. Hidroximetilfurfural. 3. Bagaço de cana de-açúcar. 4. Eletroanalítica. I. Título.

DADOS CURRICULARES

1 DADOS PESSOAIS

Nome: José Luiz da Silva

Nacionalidade: Brasileira

Nascimento: 31/12/1983 – Major Isidoro/AL – Brasil

Endereço Profissional: Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Química de Araraquara
Departamento de Química Analítica
Núcleo de Desenvolvimento de Métodos de Análise em
Combustíveis – Laboratório de Eletroanalítica
Rua Prof. Francisco Degni, 55
Bairro Quitandinha
Araraquara
14800-900, SP - Brasil

Telefone: (16) 3301 9519

Endereço Eletrônico: silva_jluiz@yahoo.com.br

2 FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2011 - 2013 Mestrado em Química.
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP,
Araraquara, Brasil.
Título: Detecção eletroquímica de furfural e hidroximetilfurfural em
bagaço da cana-de-açúcar utilizando cromatografia líquida de alta
eficiência.
Orientador: Prof. Dr. Nelson Ramos Stradiotto.

2006 - 2011 Graduação em Química
Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, UEMS, Brasil.
Título: Parâmetros experimentais e instrumentais para determinação
condutométrica do sal sódico de bentazon em formulação comercial
de herbicida.
Orientador: Prof. Dr. Antonio Rogério Fiorucci.

2004 - 2005 Técnico em Química

Instituto Educacional Profissionalizante, IEP, Jales, Brasil.

3 PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Artigos completos publicados em periódicos

SILVA, J. L.; SILVA, D. A.; MARTINI, C.; DOMINGOS, D. C. A.; LEAL, P. G.; BENEDETTI FILHO, E.; FIORUCCI, A. R. A utilização de vídeos didáticos nas aulas de química do ensino médio para abordagem histórica e contextualizada do tema vidros. Química Nova na Escola (Impresso), v. 34, n. 4, p. 189-200, 2012.

3.2 Resumos expandidos publicados em anais de congressos

SILVA, J. L.; LEITE, A. I. D.; MARTINI, C.; ALEGRE, D. C. M.; GABANA, J. V.; ROSSINI, N.; SILVA, D. A.; CORREA, W. A.; ROSA, P. P.; FIORUCCI, A. R.; CATANANTE, B. R.; DOMINGOS, D. C. A.; LEAL, P. G.. Uso de vídeos relacionados ao tema vidros no ensino médio: a química em uma perspectiva histórica e contextualizada. In: I ENCONTRO DE ENSINO DE GRADUAÇÃO, Dourados - MS. Anais..., v. 1, n. 1 (1), 2010.

ROSA, P. P.; LEITE, A. I. D.; SILVA, J. L.; BENEDETTI FILHO, E.; NUNES, D. M.; OLIVEIRA, N. ; PRADO, J. A. C. O uso de jogos aplicados em atividades escolares. In: I ENCONTRO DE ENSINO DE GRADUAÇÃO, Dourados - MS. Anais..., v. 1, n. 1 (1), 2010.

SILVA, J. L.; CAVALCANTE, R. P.; ROSA, P. P.; HEGETO, R. S.; BENEDETTI FILHO, E.; FIORUCCI, A. R. Modificação química do eletrodo de pasta de carbono com amostras de ácido húmico para a detecção voltamétrica do pesticida Thiram. In: XVI Encontro Centro-Oeste de Debates sobre o Ensino de Química, Itumbiara. Anais... 2009.

3.3 Resumos publicados em anais de congressos

SILVA, J. L.; BELUOMINI, M. A.; STRADIOTTO, N. R. Determinação voltamétrica de furfural com eletrodo modificado com nanopartículas de níquel em bagaço de cana-de-açúcar. In: XIX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Campos do Jordão. Resumos do XIX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2013.

BELUOMINI, M. A.; SILVA, J. L.; STRADIOTTO, N. R. Determinação eletroquímica do ácido D-galacturônico utilizando eletrodo modificado com nanopartículas de cobre. In: XIX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2013, Campos do Jordão. Resumos do XIX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2013.

OLIVEIRA, N. F. S.; SILVA, J. L.; BENEDETTI FILHO, E.; FIORUCCI, A. R. Proposta de uma sequência didática envolvendo leitura e o uso de palavras cruzadas no ensino de química orgânica. In: X Evento de Educação em Química, Araraquara. Anais... 2012.

LEITE, A. I. D.; PRADO, J. A. C.; SILVA, J. L.; OLIVEIRA, N. Atividades de

experimentação investigativa e lúdica na escola de ensino médio. In: 62ª Reunião Anual da SBPC, Natal. Anais da 62ª Reunião Anual da SBPC, 2010.

ROSA, P. P.; CAVALCANTE, R. P.; FONSECA, C. C.; SILVA, J. L.; BENEDETTI FILHO, E.; ARRUDA, G. J.; FIORUCCI, A. R. Estudo eletroanalítico do pesticida thiram em eletrodo de pasta de carbono usando voltametria de onda quadrada. In: 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Fortaleza. São Paulo: SBQ, p. 43, 2009.

UYARA, C. N.; CAVALCANTE, R. P.; SILVA, J. L.; FIORUCCI, A. R.; BENEDETTI FILHO, E.; SOLALIENDRES, M. O. Otimização de parâmetros experimentais para detecção voltamétrica de Metamidofós utilizando eletrodo de pasta de carbono modificado. In: XVI Encontro Centro-Oeste de Debates sobre o Ensino de Química, Itumbiara. Anais... 2009.

SILVA, J. L.; CAVALCANTE, R. P.; ROSA, P. P.; HEGETO, R. S.; BENEDETTI FILHO, E.; FIORUCCI, A. R. Modificação química do eletrodo de pasta de carbono com amostras de ácido húmico para a detecção voltamétrica do pesticida Thiram. In: XVI Encontro Centro-Oeste de Debates sobre o Ensino de Química, Itumbiara. Anais... 2009.

JOSÉ LUIZ DA SILVA

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

Araraquara, 21 de agosto de 2013.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. NELSON RAMOS STRADIOTTO (Orientador)
Instituto de Química / UNESP / Araraquara



Prof. Dr. ANTONIO ROGÉRIO FIORUCCI
Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul / UEMS / Dourados



Prof. Dr. RODRIGO ALEJANDRO ABARZA MUÑOZ
Universidade Federal de Uberlândia / UFU / Uberlândia

Dedico este trabalho,

A Deus e a Santo Antônio por te me protegido, guiado e pelo dom do estudo.

Aos meus pais, Maria Neide e José Costa por ter me proporcionado os melhores momentos da minha vida, pelo exemplo de honestidade, amor, afeto, carinho, confiança depositada e por ter acreditado na realização do meu sonho, apesar de todas as dificuldades, não pensaram em outra hipótese a não ser proporcionar à opção de estudo.

Ao meu irmão José Leandro que me incentivo e a quem amo muito.

A minha avó Luzia Aidano (*in memoriam*) ao amor e carinho oferecidos, pela admiração que sempre exerci e o exemplo de pessoa que jamais será esquecida. Amarei-te eternamente!

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Nelson Ramos Stradiotto pela liberdade, confiança, amizade, orientação, oportunidade de crescimento profissional, pelo exemplo de ética, dedicação e amor à pesquisa.

Às Professoras Dra Maria Valnice, Hideko e Pilar pelo amparo à nossa pesquisa, confiança e pela continua amizade.

Com todo carinho agradeço em especial à Michelle, Leonardo Paim, Thiago, Maísa, Acelino, Tuane, Bianca, Guilherme, Marco e Josiel pela ajuda nas discussões e dúvidas sobre a realização deste trabalho, carinho e amizade.

Ao Leonardo Paim por estar sempre disponível a discussões sobre o desenvolvimento deste trabalho e a resoluções de problemas e dúvidas frequentes.

Ao Thiago por ter ajudado nas análises de cromatografia líquida de alta eficiência com detecção arrando de diodos.

A todos os companheiros do Laboratório de Eletroanalítica e NDCom que sempre tornaram o nosso ambiente de trabalho excelente e saudável, com alegria e muita união.

A todos amigos em especial Igor Amorim, Camila Andrade, Nerilson Marques, Ronaldo, Jader, Joice Maria, Adriana Barbosa, Adriano Caetano, Nayara Celes, Jayme & Família, Edson & Família, Andrea, Vinicius e Aline por carinho e amizade.

A Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química e funcionários que de alguma forma contribuíram com a realização desta pesquisa e elaboração da presente dissertação.

Ao LMA-IQ pela disponibilidade de utilização do microscópio eletrônico de varredura.

A CAPES pela bolsa de mestrado concedida.

A FAPESP pelo financiamento do projeto nº 2012/00258-5.

A todos que confiaram em mim, meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

O furfural e o hidroximetilfurfural (HMF) presentes no bagaço da cana-de-açúcar influenciam fortemente o processo de hidrólise desta biomassa, comprometendo a eficiência da produção de etanol de segunda geração por serem inibidores da fermentação dos açúcares, diminuindo a produção de álcool. Neste trabalho foram desenvolvidos eletrodos de carbono vítreo modificados com nanopartículas de níquel (GC/NiNPs) para determinação de furfural e HMF por técnicas eletroanalíticas. As condições otimizadas para obter as nanopartículas de níquel (NiNPs) foram o pH da solução de sulfato de níquel, potencial de eletrodeposição do metal, tempo de eletrodeposição e a concentração do sulfato de níquel. O eletrodo de GC/NiNPs foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva. Furfural e HMF foram caracterizados por voltametria cíclica com os eletrodos de carbono vítreo e GC/NiNPs em meio básico. O método foi desenvolvido com o eletrodo GC/NiNPs por técnicas voltamétricas de varredura linear (LSV), onda quadrada (SWV) e pulso diferencial (DPV), e cromatografia líquida de alta eficiência com detecção amperométrica pulsada (HPLC-PAD). As condições: tampão fosfato pH (6,5), potencial de redução -1,3 V, tempo de eletrodeposição de 30 s e concentração de sulfato de níquel $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ representam as melhores características de formação das NiNPs e atividade eletroquímica para furfural e HMF. O método de análise desenvolvido para furfural com o eletrodo GC/NiNPs utilizando LSV, SWV e PDV apresentou os seguintes valores: limite de detecção (LOD) $4,9 \times 10^{-5}$, $6,9 \times 10^{-6}$ e $2,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, limite de quantificação (LOQ) $1,5 \times 10^{-4}$, $2,1 \times 10^{-5}$ e $7,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, e sensibilidade amperométrica $-15,7 \times 10^{-3}$, $-23,8 \times 10^{-3}$ e $-14,0 \times 10^{-3} \text{ A / mol L}^{-1}$, respectivamente. A recuperação do método foi de $97,7 \pm 0,62$, $103,7 \pm 4,20$ e $99,1 \pm 3,69$ e no hidrolisado ácido do bagaço de cana-de-açúcar foi encontrada a concentração de $12,87 \pm 0,49$, $13,08 \pm 0,21$ e $12,32 \pm 0,56 \text{ } \mu\text{g}$ do furfural por miligrama do bagaço seco de cana-de-açúcar por LSV, SWV e PDV, respectivamente. O HMF apresentou LOD $5,1 \times 10^{-5}$, $1,1 \times 10^{-6}$ e $2,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, LOQ $1,5 \times 10^{-4}$, $3,1 \times 10^{-5}$ e $6,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, e sensibilidade amperométrica $-11,5 \times 10^{-3}$, $53,1 \times 10^{-6}$ e $-14,2 \times 10^{-6} \text{ A / mol L}^{-1}$ para as técnicas de LSV, SWV e PDV, respectivamente. As melhores condições para o método desenvolvido por HPLC-PAD foram: fluxo de 1 mL min^{-1} , composição da fase móvel acetonitrila/água (1:9) e potencial de -50 mV para redução dos analitos. Na amostra foram encontradas as concentrações de $2,8 \text{ } \mu\text{g}$ de HMF e $11,5 \text{ } \mu\text{g}$ de furfural por miligrama do bagaço seco.

Palavras chaves: *furfural, hidroximetilfurfural, bagaço de cana-de-açúcar, nanopartículas de níquel, técnicas eletroanalíticas.*

ABSTRACT

The furfural and hydroxymethylfurfural (HMF) present in the cane-sugar strongly influence the hydrolysis process this biomass, reducing the efficiency of the production of second generation ethanol to be inhibitors of sugar fermentation, decreasing the production of alcohol. In this work were developed glassy carbon electrode (GC) modified with nickel nanoparticles (GC/NiNPs) for determination of furfural and HMF by electroanalytical techniques. The optimized conditions for nickel nanoparticles (NiNPs) were the pH of the solution nickel sulfate, metal electrodeposition potential, electrodeposition time and concentration of nickel sulphate. The electrode GC/NiNPs was characterized by scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy. Furfural and HMF were characterized by cyclic voltammetry with electrodes GC and GC/NiNPs in basic medium. The method was developed with the electrode GC/NiNPs by techniques for linear sweep voltammetry (LSV), square wave voltammetry (SWV) and differential pulse voltammetry (DPV) and high performance liquid chromatography with pulsed amperometric detection (HPLC-PAD). Conditions: phosphate buffer pH (6.5), reduction potential of -1.3 V, electrodeposition time of 30 s and nickel sulfate concentration of $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ presented the best features to formation of NiNPs and electrochemical activity for furfural and HMF. The analysis method developed for the analysis of furfural with the electrode GC/NiNPs using LSV, SWV and PDV presented the following values: limit of detection (LOD) 4.9×10^{-5} , 6.9×10^{-6} and $2.5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, limit of quantification (LOQ) 1.5×10^{-4} , 2.1×10^{-5} and $7.5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, and amperometric sensitivity -15.7×10^{-3} , -23.8×10^{-3} and $-14.0 \times 10^{-3} \text{ A / mol L}^{-1}$, respectively. The recovery methods were 97.7 ± 0.62 , 103.7 ± 4.20 and 99.1 ± 3.69 , and in the acid hydrolyzate of bagasse cane sugar found the average concentration of 12.87 ± 0.49 , 13.08 ± 0.21 and $12.32 \pm 0.56 \mu\text{g}$ of furfural per milligram to dry bagasse from cane sugar to LSV, SWV and PDV, respectively. The HMF showed LOD 5.1×10^{-5} , 1.1×10^{-6} and $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, LOQ 1.5×10^{-4} , 3.1×10^{-5} and $6.0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, and amperometric sensitivity -11.5×10^{-3} , 53.1×10^{-6} and $-14.2 \times 10^{-6} \text{ A / mol L}^{-1}$ for techniques LSV, SWV and PDV, respectively. The best conditions for the method development by HPLC-PAD were: flow rate 1 ml min^{-1} , composition of mobile phase acetonitrile / water (1:9) and potential of -50 mV for the reduction of analytes. In the sample were found concentrations of $2.8 \mu\text{g}$ for HMF and $11.5 \mu\text{g}$ furfural per milligram of dry bagasse.

Keywords: *furfural, hydroxymethylfurfural, bagasse cane sugar, nickel nanoparticles, electroanalytical techniques.*

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Voltamogramas cíclicos em eletrodo de carbono vítreo da redução de Furfural $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e 5-hidroximetilfurfural (HMF) $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em eletrólito suporte LiOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ aquoso com velocidade de varredura (v) 100 mV s^{-1} . 39
- Figura 2 - Corrente de pico catódico (I_{pc}) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$). 41
- Figura 3 - Influência da concentração ($[I]$) do 2-furfural (furfural) e 5-hidroximetilfurfural (HMF) em solução aquosa de hidróxido de lítio (LiOH) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ por voltametria cíclica com velocidade de varredura (v) 100 mV s^{-1} . 43
- Figura 4 - Eletrodeposição das nanopartículas de níquel em eletrodo de carbono vítreo por cronoamperometria com solução $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de níquel (NiSO_4) em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,0), fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 6,5) e Britton-Robinson (BR) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 9,0) em potencial (E) constante de $-1,3 \text{ V}$ e tempo (t) de eletrodeposição de 30 s. 44
- Figura 5 - Voltamogramas cíclicos em NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ da oxidação das nanopartículas de níquel formadas na solução tampão Britton-Robinson (BR) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 9,0) com velocidade de varredura (v) 100 mV s^{-1} . 44
- Figura 6 - Voltamogramas cíclicos em NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ da oxidação das nanopartículas de níquel formadas no pH 4,0 com velocidade de varredura (v) de 100 mV s^{-1} . 46
- Figura 7 - Voltamogramas cíclicos da oxidação das nanopartículas de níquel formadas no pH 6,5 em NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com velocidade de varredura (v) de 100 mV s^{-1} . 47
- Figura 8 - Voltamograma cíclico da eletrodeposição de níquel na superfície do eletrodo de carbono vítreo. Solução de sulfato de níquel $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,5 e velocidade de varredura 10 mV s^{-1} . 48
- Figura 9 - Excesso superficial (Γ) da eletrodeposição de níquel metálico (Ni^0) em função do potencial de deposição (E) com solução de sulfato de níquel $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato pH 6,5 e tempo de deposição de 49

- 30 s.
- Figura 10 - Relação das correntes de picos catódicos (I_{pc}) do furfural $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ e hidroximetilfurfural (HMF) $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de níquel preparados em diferentes potenciais por voltametria cíclica com velocidade de varredura (v) 100 mV s⁻¹. 50
- Figura 11 - Excesso superficial (Γ) da eletrodeposição de níquel metálico (Ni⁰) em função do tempo (t) de eletrodeposição. Condições: solução de sulfato de níquel $5,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em tampão fosfato pH 6,5 e potencial de eletrodeposição de -1,3 V. 52
- Figura 12 - Resposta da corrente de pico catódico (I_{pc}) do furfural $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ e hidroximetilfurfural (HMF) $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em LiOH 0,1 mol L⁻¹ por voltametria cíclica com velocidade de varredura 100 mV s⁻¹ em função do tempo (t) de eletrodeposição. Condições: solução de sulfato de níquel $5,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em tampão fosfato pH 6,5 e potencial de eletrodeposição de -1,3 V. 52
- Figura 13 - Excesso superficial (Γ) da eletrodeposição de níquel em função da concentração de sulfato de níquel (Ni⁺²) em solução tampão fosfato pH 6,5 com potencial de -1,3 V e tempo de 30 s. 53
- Figura 14 - Resposta da corrente de pico catódico (I_{pc}) do furfural 1×10^{-3} mol L⁻¹ e hidroximetilfurfural (HMF) 1×10^{-3} mol L⁻¹ em LiOH 0,1 mol L⁻¹ por voltametria cíclica com velocidade de varredura 100 mV s⁻¹ em nanopartículas preparadas com diferentes concentrações de níquel [Ni⁺²]. Condições: solução tampão fosfato pH 6,5 com potencial de -1,3 V e tempo de 30 s. 54
- Figura 15 - Imagens de MEV com ampliação de 10 mil vezes para (A) GC sem modificação e ampliação de 30 mil vezes para NiNPs eletrodepositadas com tempo de 30 s sem passivação em NaOH 0,5 mol L⁻¹ (B), 30 s passivado em NaOH 0,5 mol L⁻¹ (C) e 60 s passivado em NaOH 0,5 mol L⁻¹ (D). 56
- Figura 16 - (A) Imagem de MEV das NiNPs com tempo de deposição do níquel de 30 s sem passivação com ampliação 10 mil vezes e (B) Espectro de EDS para a área analisada. 57

Figura 17 -	(A) Imagem de MEV das NiNPs com tempo de deposição do níquel de 30 s com passivação e ampliação 10 mil vezes. (B) Espectro de EDS para a área analisada.	57
Figura 18 -	(A) Imagem de MEV das NiNPs com tempo de deposição do níquel de 60 s com passivação e ampliação 12 mil vezes. (B) Espectro de EDS para a área analisada.	57
Figura 19 -	Voltamograma cíclico de furfural em hidróxido de lítio (LiOH) com velocidade de varredura de 100 mV s ⁻¹ .	58
Figura 20 -	Voltamograma cíclico de hidroximetilfurfural (HMF) em hidróxido de lítio (LiOH) com velocidade de varredura de 100 mV s ⁻¹ .	59
Figura 21 -	Voltamograma cíclico de furfural em hidróxido de sódio (NaOH) com velocidade de varredura de 100 mV s ⁻¹ .	60
Figura 22 -	Voltamograma cíclico hidroximetilfurfural (HMF) em hidróxido de sódio (NaOH) com velocidade de varredura de 100 mV s ⁻¹ .	60
Figura 23 -	Voltamogramas cíclicos do eletrodo modificado com nanopartículas de níquel em solução aquosa de furfural com hidróxido de sódio (NaOH) a uma velocidade de varredura de 100 mV s ⁻¹ .	61
Figura 24 -	Voltamogramas cíclicos do eletrodo modificado com nanopartículas de níquel em solução aquosa de furfural em hidróxido de sódio (NaOH) a uma velocidade de varredura de 100 mV s ⁻¹ .	62
Figura 25 -	Voltamogramas cíclicos do eletrodo modificado com nanopartículas de níquel em solução aquosa de hidroximetilfurfural (HMF) com hidróxido de sódio (NaOH) a uma velocidade de varredura de 100 mV s ⁻¹ .	62
Figura 26 -	Voltamogramas cíclicos do furfural 1,0 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ em LiOH 0,1 mol L ⁻¹ (Branco) nos eletrodos de carbono vítreo (GC) e carbono vítreo modificado com nanopartículas de níquel (GC/NiNPs) com velocidade de varredura (v) 100 mV s ⁻¹ .	63
Figura 27 -	Voltamogramas cíclicos do hidroximetilfurfural (HMF) 1,0 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ em LiOH 0,1 mol L ⁻¹ (Branco) nos eletrodos de carbono vítreo (GC) e carbono vítreo modificado com nanopartículas de níquel (GC/NiNPs) com velocidade de varredura (v) 100 mV s ⁻¹ .	63
Figura 28 -	Relação da corrente de pico catódico (I _{pc}) do furfural e hidroximetilfurfural (HMF) em LiOH 0,1 mol L ⁻¹ com a raiz quadrada da	66

velocidade ($v^{1/2}$).

- Figura 29 - Relação da corrente de pico catódico (I_{pc}) do furfural e hidroximetilfurfural (HMF) em LiOH 0,1 mol L⁻¹ com a concentração ([I]) a uma velocidade de varredura (v) de 100 mV s⁻¹. 66
- Figura 30 - Voltamograma de voltametria de varredura linear de furfural 1,0 x 10⁻³ mol L⁻¹ em LiOH 0,1 mol L⁻¹ com velocidade de varredura 100 mV s⁻¹. 67
- Figura 31 - Voltamograma de voltametria de varredura linear de hidroximetilfurfural (HMF) 1,0 x 10⁻³ mol L⁻¹ em LiOH 0,1 mol L⁻¹ com velocidade de varredura (v) 100 mV s⁻¹. 68
- Figura 32 - Relação entre a corrente de pico catódico (I_{pc}) do Furfural e Hidroximetilfurfural (HMF) com a raiz quadrada da velocidade ($v^{1/2}$). 70
- Figura 33 - Curva analítica para determinação de furfural em LiOH 0,1 mol L⁻¹ por voltametria de varredura linear com velocidade de varredura (v) de 100 mV s⁻¹. 71
- Figura 34 - Curva analítica para determinação de hidroximetilfurfural (HMF) em LiOH 0,1 mol L⁻¹ por voltametria de varredura linear com velocidade de varredura (v) de 100 mV s⁻¹. 72
- Figura 35 - Voltamogramas de Furfural nas concentrações de 2,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ em LiOH 0,1 mol L⁻¹ obtidos com $f = 60\text{Hz}$, $\Delta E_p = 20\text{ mV}$ e $\Delta E_s = 2\text{ mV}$. 73
- Figura 36 - Voltamogramas de Hidroximetilfurfural (HMF) na concentração de 2,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ em LiOH 0,1 mol L⁻¹ obtidos com $f = 60\text{Hz}$, $\Delta E_p = 20\text{ mV}$ e $\Delta E_s = 2\text{ mV}$. 73
- Figura 37 - Influência da frequência (f) de aplicação dos pulsos de potencial na corrente de pico catódico do furfural 2,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ em LiOH 0,1 mol L⁻¹. 74
- Figura 38 - Influência da frequência (f) de aplicação dos pulsos de potencial na corrente de pico catódico do hidroximetilfurfural (HMF) 2,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ em LiOH 0,1 mol L⁻¹. 74
- Figura 39 - Relação entre os potenciais de picos catódicos (E_{pc}) do Furfural 2,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ em LiOH 0,1 mol L⁻¹ com o logaritmo da frequência ($\log f$). 75
- Figura 40 - Relação entre os potenciais de picos catódicos (E_{pc}) do Hidroximetilfurfural (HMF) 2,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ em LiOH 0,1 mol L⁻¹ com o logaritmo da frequência ($\log f$). 76

- Figura 41 - Influência da amplitude de potencial de pulso (ΔE_p) com as correntes de picos catódicos (I_{pc}) do furfural e hidroximetilfurfural (HMF) $2,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ em LiOH 0,1 mol L⁻¹. $f = 60\text{Hz}$ e $\Delta E_s = 2$ mV. 77
- Figura 42 - Relação da largura de meio pico ($W_{1/2}$) do furfural e hidroximetilfurfural (HMF) $2,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ em LiOH 0,1 mol L⁻¹. $f = 60\text{Hz}$ e $\Delta E_s = 2$ mV. 78
- Figura 43 - Influência do incremento de varredura de potencial (ΔE_s) nas correntes de pico catódicos (I_{pc}) do furfural e HMF $2,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ em LiOH 0,1 mol L⁻¹. $f = 60\text{Hz}$ e $\Delta E_p = 20$ mV. 78
- Figura 44 - Curva analítica para determinação de furfural em LiOH 0,1 mol L⁻¹ por voltametria de onda quadrada. Condições: $f = 60\text{Hz}$, $\Delta E_p = 20$ mV e $\Delta E_s = 2$ mV. 79
- Figura 45 - Curva analítica para determinação de hidroximetilfurfural (HMF) em LiOH 0,1 mol L⁻¹ por voltametria de onda quadrada. $f = 60\text{Hz}$, $\Delta E_p = 20$ mV e $\Delta E_s = 2$ mV. 80
- Figura 46 - Voltamograma característico de $2,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de Furfural em LiOH 0,1 mol L⁻¹. $v = 1$ mV s⁻¹, $\tau = 50$ ms e $\Delta E_p = 50$ mV. 81
- Figura 47 - Voltamograma característico de $2,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de Hidroximetilfurfural (HMF) em LiOH 0,1 mol L⁻¹. $v = 1$ mV s⁻¹, $\tau = 50$ ms e $\Delta E_p = 50$ mV. 81
- Figura 48 - Influência da velocidade de varredura (v) sobre as correntes de picos catódicos (I_{pc}) do furfural e hidroximetilfurfural (HMF) $2,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ em LiOH 0,1 mol L⁻¹. $\tau = 50$ ms e $\Delta E_p = 50$ mV. 82
- Figura 49 - Influência da velocidade de varredura (v) sobre a largura de meia altura ($W_{1/2}$) do picos catódicos do furfural e hidroximetilfurfural (HMF) $2,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ em LiOH 0,1 mol L⁻¹. $\tau = 50$ ms e $\Delta E_p = 50$ mV. 83
- Figura 50 - Influência do tempo de pulso (τ) nas correntes de picos catódicos (I_{pc}) do furfural e hidroximetilfurfural (HMF) $2,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ em LiOH 0,1 mol L⁻¹. $v = 2$ mV s⁻¹ e $\Delta E_p = 50$ mV. 84
- Figura 51 - Influência do tempo de pulso (τ) na largura de meio pico ($W_{1/2}$) do furfural e hidroximetilfurfural (HMF) $2,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ em LiOH 0,1 mol L⁻¹. $v = 2$ mV s⁻¹ e $\Delta E_p = 50$ mV. 84
- Figura 52 - Influência da amplitude de potencial de pulso (ΔE_p) nas correntes de picos catódicos (I_{pc}) do furfural e hidroximetilfurfural (HMF) $2,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ em LiOH 0,1 mol L⁻¹. $v = 2$ mV s⁻¹ e $\tau = 40$ ms. 85

- Figura 53 - Influência da amplitude de potencial de pulso (ΔE_p) na largura de meio pico ($W_{1/2}$) do furfural e hidroximetilfurfural (HMF) $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em LiOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$ e $\tau = 40 \text{ ms}$. 85
- Figura 54 - Curva analítica para determinação de furfural em LiOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ por voltametria de pulso diferencial. $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$, $\tau = 40 \text{ ms}$ e $\Delta E_p = 60 \text{ mV}$. 86
- Figura 55 - Curva analítica para determinação de hidroximetilfurfural (HMF) em LiOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ por voltametria de pulso diferencial. $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$, $\tau = 40 \text{ ms}$ e $\Delta E_p = 60 \text{ mV}$. 87
- Figura 56 - Curva de adição padrão por voltametria de varredura linear com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} . 88
- Figura 57 - Curva de adição padrão por voltametria de onda quadrada. $f = 60 \text{ Hz}$, $\Delta E_p = 20 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$. 89
- Figura 58 - Curva de adição padrão por voltametria de pulso diferencial. $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$, $\tau = 40 \text{ ms}$ e $\Delta E_p = 60 \text{ mV}$. 90
- Figura 59 - Cromatogramas de furfural e hidroximetilfurfural (HMF) $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ com detecção amperometria pulsada utilizando eletrodos de trabalho carbono vítreo (GC) e carbono vítreo modificado com nanopartículas de níquel (GC/NiNPs). Condições: Potencial de detecção -50 mV versus Pd, fluxo de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ e solvente acetonitrila/água (1:9). 91
- Figura 60 - Sequência de pulsos otimizada para análise de furfural e hidroximetilfurfural (HMF) com detecção amperométrica pulsada. 93
- Figura 61 - Cromatogramas de furfural e hidroximetilfurfural (HMF) $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ com detecção amperometria pulsada utilizando carbono vítreo modificado com nanopartículas de níquel (GC/NiNPs) em diferentes potenciais (E) de detecção versus paládio (Pd). Condições: Fluxo de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ e solvente acetonitrila/água (1:9). 94
- Figura 62 - Influência do potencial (E) na corrente (I) de hidroximetilfurfural (HMF) com eletrodos de trabalho carbono vítreo modificado com nanopartículas de níquel (GC/NiNPs) e referência paládio (Pd) ou prata/cloreto de prata/solução saturada de cloreto de potássio ($\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$). Condições: Fluxo de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ e solvente acetonitrila/água (1:9). 95
- Figura 63 - Influência do potencial (E) na resposta da corrente (I) de hidroximetilfurfural (HMF) com eletrodos de trabalho carbono vítreo 96

modificado com nanopartículas de níquel (GC/NiNPs) e referência paládio (Pd) ou prata/cloreto de prata/solução saturada de cloreto de potássio ($\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$). Condições: Fluxo de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ e solvente acetonitrila/água (1:9).

- Figura 64 - Influência da composição da fase móvel nos tempos de retenção (t_r) de furfural e hidroximetilfurfural (HMF) com fluxo de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ e potencial de detecção -50 mV versus paládio (Pd). 97
- Figura 65 - Influência do fluxo nas correntes de furfural e hidroximetilfurfural (HMF). Solvente acetonitrila/água (1:9) e potencial de detecção -50 mV versus paládio (Pd). 98
- Figura 66 - Influência do fluxo nas correntes (I) de furfural e hidroximetilfurfural (HMF). Solvente acetonitrila/água (1:9) e potencial de detecção -50 mV versus paládio (Pd). 98
- Figura 67 - Curva analítica para determinação de furfural por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção amperométrica pulsada. Condições: Potencial de detecção -50 mV versus Pd, fluxo de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ e solvente acetonitrila/água (1:9). 100
- Figura 68 - Curva analítica para determinação de hidroximetilfurfural (HMF) por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção amperométrica pulsada. Condições: Potencial de detecção -50 mV versus Pd, fluxo de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ e solvente acetonitrila/água (1:9). 100
- Figura 69 - Curva de adição padrão para determinação de furfural em bagaço de cana-de-açúcar por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção amperométrica pulsada. 101
- Figura 70 - Curva de adição padrão para determinação de hidroximetilfurfural (HMF) em bagaço de cana-de-açúcar por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção amperométrica pulsada. 101
- Figura 71 - Cromatogramas dos padrões de furfural e hidroximetilfurfural (HMF) em solução de acetonitrila / água com 1% de ácido acético (1:9) por cromatografia líquida de alta eficiência com detector arranjo de diodos (HPLC-DAD). 102
- Figura 72 - Curva analítica para quantificação de furfural por cromatografia líquida de alta eficiência com detector arranjo de diodos (HPLC-DAD). 103

- Figura 73 - Curva analítica para determinação de hidroximetilfurfural (HMF) por 104
cromatografia líquida de alta eficiência com detector arranjo de diodos
(HPLC-DAD).
- Figura 74 - Curva de adição padrão de furfural extraído com diclorometano por 104
cromatografia líquida de alta eficiência com detector arranjo de diodos
(HPLC-DAD).

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 - Influência da velocidade de varredura (v) nos parâmetros eletroquímicos do furfural $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e 5-hidrometilfurfural (HMF) $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em solução eletródica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de LiOH. 42
- Tabela 2 - Influência da velocidade de varredura (v) nos parâmetros eletroquímicos de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ do furfural e 5-hidroximetilfurfural (HMF) em LiOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com eletrodo GC/NiNPs. 65
- Tabela 3 - Influência da velocidade de varredura (v) sobre os parâmetros eletroquímicos de furfural e hidroximetilfurfural (HMF) em voltametria de varredura linear (LSV). 69
- Tabela 4 - Parâmetros eletroanalíticos obtidos para redução de furfural e hidroximetilfurfural (HMF) por voltametria de varredura linear (LSV) com velocidade de varredura 100 mV s^{-1} . 71
- Tabela 5 - Parâmetros eletroanalíticos obtidos para redução de furfural e hidroximetilfurfural (HMF) por voltametria de onda quadrada (SWV). Condições: $f = 60\text{Hz}$, $\Delta E_p = 20 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$. 79
- Tabela 6 - Parâmetros eletroanalíticos obtidos para redução de furfural e hidroximetilfurfural (HMF) por voltametria de pulso diferencial (DPV). Condições: $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$, $\tau = 40 \text{ ms}$ e $\Delta E_p = 60 \text{ mV}$. 86
- Tabela 7 - Parâmetros investigados para programação da sequência de pulsos aplicados na detecção amperométrica pulsada e os valores selecionados para as análises de furfural e hidroximetilfurfural (HMF). 92
- Tabela 8 - Sequência de pulsos aplicados na análise de furfural e hidroximetilfurfural (HMF) com detecção amperométrica pulsada. 94
- Tabela 9 - Parâmetros eletroanalíticos obtidos para determinação de furfural e hidroximetilfurfural (HMF) por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção amperométrica pulsada. Condições: Potencial de detecção -50 mV versus Pd, fluxo de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ e solvente acetonitrila/água (1:9). 99

LISTA DE ABREVIACÕES, SIGLAS E SÍMBOLOS

%	Cento
[]	Concentração
$ E_p - E_{p/2} $	Potencial de pico menos o potencial de pico de meia onda
\pm	Mais ou menos
ΔE_p	Amplitude do pulso de potencial
ΔE_p	Diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico
ΔE_s	Incremento de varredura de potencial
A	Área geométrica
Ag/AgCl (KCl 3 mol L ⁻¹)	Eletrodo de prata/cloreto de prata/solução de cloreto de potássio 3 mol L ⁻¹
Ag/AgCl _{sat}	Eletrodo de prata/cloreto de prata/solução saturada de cloreto de potássio
Au	Ouro
b	Coefficiente angular, equação da reta reduzida
BR	Tampão Britton-Robinson
c	10 ⁻²
C	Coulomb
CG	Cromatografia gasosa
CH ₃ COOH	Ácido acético
CH ₃ COONa	Acetato de sódio
CMEs	Eletrodos quimicamente modificados
CV	Voltametria cíclica
DPV	Voltametria de pulso diferencial
E	Potencial
EC	Detector eletroquímico
ECS	Eletrodo de Calomelano Saturado
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
E _{pa}	Potencial de pico anódico
E _{pc}	Potencial de pico catódico
ERH	Eletrodo reversível de hidrogênio
f	Frequência

F	Constante de Faraday (96485,3 C mol ⁻¹)
FE	Fase estacionária
FIA	Análises por injeção em fluxo
FID	Detector ionização em chama
FM	Fase móvel
furfural	2-furaldeído
GC	Eletrodo de carbono vítreo
GC/NiNPs	Eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de níquel
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
HMF	5-hidroximetil-2-furaldeído
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
HPLC-DAD	Cromatografia líquida de alta eficiência com detecção arranjo de diodos
I	Corrente
I _c	Corrente capacitiva
I _F	Corrente faradaica
I _{pa}	Corrente de pico anódico
I _{pc}	Corrente de pico catódico
K	Kelvin
KCl	Cloreto de potássio
K _{ps}	Constante de produto de solubilidade
LiOH	Hidróxido de lítio
LOD	Limite de detecção
LOQ	Limite de quantificação
LSV	Voltametria de varredura linear
m	10 ⁻³
min	Minuto
<i>n</i>	Número de elétrons
n	Número de amostras
n	10 ⁻⁹
Na ₂ HPO ₄	Hidrogenofosfato dissódico
NaH ₂ PO ₄	Dihidrogenofosfato de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio

Ni	Níquel
NiNPs	Nanopartículas de níquel
NiSO ₄	Sulfato de níquel
NPs	Nanopartículas
Pd	Eletrodo de referência de paládio
pH	Potencial hidrogeniônico
Pt	Platina
Q	Carga em Coulomb
r	Correlação linear
R	Constante dos gases (8,315 J mol ⁻¹ K ⁻¹)
RI	Detector índice de refração
R _s	Resolução
s	Segundo, unidade de tempo
SA	Sensibilidade amperométrica
SD	Desvio padrão
SWV	Voltametria de onda quadrada
T	Temperatura absoluta em K
t	Tempo
t _r	Tempo de retenção
tw	Largura da base do pico
UV	Detector ultravioleta
UV-DAD	Detector arranjo de diodos
V	Volt
v	Volume
vs.	Versus
α	Coefficiente de transferência eletrônica
Γ	Excesso superficial
ΔI	Corrente resultante
Δt	Separação dos máximos de dois picos adjacentes
τ	Tempo de pulso
μ	10 ⁻⁶
v	Velocidade de varredura
v ^{1/2}	Raiz quadrada da velocidade

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
1.1	Bagaço de cana-de-açúcar	25
1.2	Determinação de furfural e hidroximetilfurfural por cromatografia líquida de alta eficiência	27
1.3	Comportamento eletroquímico do furfural e hidroximetilfurfural	28
1.4	Eletrodos químicamente modificados	23
2	OBJETIVO	32
2.1	Objetivo geral	32
2.2	Objetivos específicos	32
3	MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1	Equipamentos	33
3.2	Soluções	33
3.3	Estudo do comportamento eletroquímico do 2-furaldeído e 5-hidroximetil-2-furaldeído em eletrodo de carbono vítreo	33
3.4	Modificação do eletrodo de carbono vítreo com nanopartículas de níquel	33
3.5	Caracterização por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva	34
3.6	Comportamento eletroquímico do 2-furaldeído e 5-hidroximetil-2-furaldeído em eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de níquel	35
<i>3.6.1</i>	<i>Voltametria cíclica</i>	35
<i>3.6.2</i>	<i>Voltametria de varredura linear</i>	35
<i>3.6.3</i>	<i>Voltametria de onda quadrada</i>	35
<i>3.6.4</i>	<i>Voltametria de pulso diferencial</i>	36
3.7	Determinação de furfural em amostra de bagaço de cana-de-açúcar por voltametria	36
3.8	Determinação de 2-furaldeído e 5-hidroximetil-2-furaldeído cromatografia líquida de alta eficiência com detecção amperométrica pulsada	37
3.9	Determinação de 2-furaldeído e 5-hidroximetil-2-furaldeído por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção arranjo de diodos	37
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1	Comportamento eletroquímico do 2-furaldeído e 5-hidroximetil-2-	39

	furaldeído em eletrodo de carbono vítreo	
4.2	Modificação do eletrodo de carbono vítreo com nanopartículas de níquel	43
4.2.1	<i>Efeito do pH na eletrodeposição</i>	43
4.2.2	<i>Influência do potencial de redução do níquel</i>	47
4.2.3	<i>Influência do tempo na eletrodeposição</i>	51
4.2.4	<i>Influência da concentração de níquel</i>	53
4.3	Caracterização por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva	55
4.4	Comportamento eletroquímico do 2-furaldeído e 5-hidroximetil-2-furaldeído em eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de níquel	58
4.4.1	<i>Voltametria cíclica</i>	58
4.4.2	<i>Voltametria de varredura linear</i>	67
4.4.3	<i>Voltametria de onda quadrada</i>	72
4.4.4	<i>Voltametria de pulso diferencial</i>	80
4.5	Determinação de furfural em amostra de bagaço de cana-de-açúcar	87
4.6	Determinação de 2-furaldeído e 5-hidroximetil-2-furaldeído por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção amperométrica pulsada	90
4.7	Determinação de 2-furaldeído e 5-hidroximetil-2-furaldeído por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção arranjo de diodos	102
5	CONCLUSÕES	105
	REFERÊNCIAS	106

1 INTRODUÇÃO

1.1 Bagaço de cana-de-açúcar

Atualmente, as necessidades energéticas do planeta são baseadas principalmente nos combustíveis fósseis. No entanto, as reservas destes depósitos são finitas e a sua exploração tem causado sérios problemas ambientais, tais como o efeito estufa causado pela emissão dos gases oriundos da combustão dos combustíveis fósseis e graves acidentes na sua exploração, como derramamentos de óleo.¹

Em decorrência disso, a procura por fontes alternativas renováveis tem se intensificado para suprir o constante aumento da demanda energética. Uma das poucas fontes que tem potencial para atender a estes desafios de sustentabilidade é a biomassa, que pode ser uma das alternativas viáveis frente aos recursos fósseis, já que é um dos materiais ricos em carbono disponível no planeta, além dos fósseis.¹

Os materiais lignocelulósicos são fontes de compostos orgânicos, apresentando grande potencial como matéria prima em processos industriais para a produção de alimentos, combustíveis, insumos químicos, enzimas e bens de consumo diversos. Estes materiais são os principais constituintes da biomassa vegetal em resíduos de agroflorestas, palha de arroz, eucalipto, bagaço de cana-de-açúcar, casca de café e sabugo de milho.²

Os combustíveis baseados em biomassa usados em transportes, ou seja, biocombustíveis, são identificados como biocombustíveis de primeira e de segunda geração¹.

Os biocombustíveis de primeira geração são aqueles produzidos a partir de matérias-primas usadas também como alimentos, para humanos e animais. Como consequência, estes biocombustíveis geram questionamentos éticos, políticos e ambientais.¹

Para contornar estas limitações, a produção de biocombustíveis de segunda geração (isto é, gerados a partir de resíduos, rejeitos ou de produtos não comestíveis), vem ganhando crescente interesse nos anos recentes como uma possível alternativa aos combustíveis fósseis. Com o desenvolvimento de combustíveis de segunda geração, espera-se que o uso de biomassa assegure um benefício ambiental adicional e dê maior segurança energética, graças à coprodução tanto de bioenergia como de produtos químicos de maior valor agregado.¹

Biocombustíveis de segunda geração são produzidos a partir de uma ampla variedade de produtos não alimentícios. Entre eles estão incluídas as utilizações de materiais lignocelulósicos, tais como resíduos agrícolas, florestais e industriais. Contrariamente aos

combustíveis de primeira geração, nos quais são utilizadas frações das plantas, os de segunda geração empregam a planta integral para a produção da bioenergia.¹

Entre as fontes lignocelulósicas, o bagaço de cana-de-açúcar vem se destacando entre essas biomassas devido a sua abundância e a diversos produtos que dele podem ser obtidos³ principalmente no Brasil que possui uma grande vocação para a agricultura sucroalcooleira aliada às suas dimensões continentais, faz dele o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo, sendo estimada, para a safra 2013/2014, uma produção de 653,8 milhões de toneladas, superior em 11,0 % à safra anterior.⁴

Mesmo gerando riquezas e desenvolvimento para o país, tais números trazem como consequência um grande problema, que é a geração aproximada de 128 milhões de toneladas de bagaço ao ano.⁵ Em sua maior parte, este subproduto é aproveitado pela própria indústria, entretanto, ainda há um excedente que preocupa os ambientalistas, principalmente devido ao risco de combustão espontânea.^{2;5}

Materiais lignocelulósicos na forma de biomassa de plantas, como o bagaço de cana-de-açúcar, é um dos principais materiais utilizados para a bioconversão em etanol, já que estes materiais apresentam alta concentração de carboidratos, baixo conteúdo relativo de lignina, fácil utilização, baixo custo de colheita, transporte e armazenagem.⁶

O material lignocelulósico possui em sua constituição principalmente, celulose (35-50%), hemicelulose (20-35%) e lignina (10-25%).^{1;7} A partir de sua hidrólise ácida obtém-se um hidrolisado contendo açúcares pentoses como D-xilose e L-arabinose, e hexoses como D-glicose além de compostos como ácido acético, furfural, 5-hidroximetilfurfural, compostos fenólicos e íons metálicos.⁷ A composição quantitativa e qualitativa de alguns compostos varia dependendo da espécie vegetal em questão.¹

A metodologia utilizada para a determinação da composição química do material é de extrema importância em estudos que proporcionam uma maior valorização dos materiais lignocelulósicos. Em particular, o desenvolvimento de processos para a produção de etanol a partir da biomassa da cana-de-açúcar envolve a otimização, de forma integrada, de diversas etapas: pré-tratamento, hidrólise e fermentação dos hidrolisados. Para a avaliação da eficiência de diferentes processos alternativos, é fundamental uma caracterização precisa da composição química da biomassa durante a sua conversão nas diferentes etapas envolvidas.⁶

Para a caracterização da composição química de lignocelulósicos, geralmente é utilizada uma hidrólise ácida com ácido sulfúrico. Deste modo, ocorre uma despolimerização do polissacarídeo, formando oligômeros e seus açúcares constituintes, isto é, suas unidades

repetitivas. No caso da hemicelulose, as maiores frações são de xilose, ácido acético e furfural. Já para a celulose, são formados glicose e hidroximetilfurfural (HMF).⁶

Os trabalhos encontrados na literatura para determinação de furfural e hidroximetilfurfural (HMF) em diferentes matrizes utilizam em geral técnicas cromatográficas⁶⁻³⁴, como Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC – High Performance Liquid Chromatography) com detectores de índice de refração (RI)³²⁻³³, ultravioleta (UV)⁶⁻²³, UV-arranjo de diodos (UV-DAD)²⁴, eletroquímico (EC)²⁴⁻²⁵ e Cromatografia Gasosa (CG – Gas Chromatography) com detectores de ionização em chama (FID)²⁶⁻³¹ e FID acoplado a espectrometria de massas³⁴.

1.2 Determinação de furfural e hidroximetilfurfural por cromatografia líquida de alta eficiência

A cromatografia é um método físico-químico de separação e está fundamentada na migração diferencial dos componentes de uma mistura, que ocorre devido a diferentes interações, entre duas fases imiscíveis, a fase móvel (FM) e a fase estacionária (FE)³⁵.

Entre as técnicas cromatográficas, a HPLC configura-se como um método capaz de efetuar a separação, identificação e quantificação de componentes de uma mistura, em escala de tempo de poucos minutos com alta resolução, eficiência e sensibilidade, passando a ser largamente utilizada como técnica analítica qualitativa e quantitativa³⁶⁻³⁷.

Os materiais lignocelulósicos vêm sendo estudados como fonte de açúcares fermentáveis para a produção de etanol devido a sua grande disponibilidade e baixo custo. No entanto, este tipo de matéria apresenta um dos grandes desafios para obtenção do etanol, que é o fracionamento dos componentes químicos (celulose, hemicelulose e lignina) que compõem a estrutura da biomassa vegetal, para que os polissacarídeos utilizados no processo fermentativo, não sejam degradados durante este fracionamento³⁸.

Entre os métodos utilizados para determinação do furfural e hidroximetilfurfural (HMF) de material lignocelulósicos, a técnica mais utilizada é a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com detecção UV⁶⁻²³ e índice de refração³²⁻³³.

Assim, Paula et al³² observaram a formação de HMF em fibras de sisal através da degradação e conseqüentemente, a diminuição da concentração de glicose com passar do tempo em temperatura de 100 °C em coluna Aminex[®] HPX 87H utilizando detector de RI.

Melo e colaboradores³³ quantificaram uma concentração de 0,51 g/L de HMF em hidrolisado de torta de mamona utilizando coluna de troca iônica Aminex[®] HPX-87P, conseguindo tempo de retenção de 28,5 minutos com detector RI.

Kermasha et al²⁴ separaram e quantificaram furfural e HMF em sucos de maçãs utilizando coluna C18 com detectores UV-DAD e EC. Os limites de detecções para o furfural foram de 0,025 e 5,000 mg L⁻¹, e para o hidroximetilfurfural foram 0,025 e 10,00 mg L⁻¹ nos comprimentos de onda 280 e 320 nm, respectivamente. Os tempos de retenção foram 18,3 minutos para furfural e 14,6 minutos para HMF. A detecção EC foi realizada em 600 mV, no entanto, não conseguiram detectar os compostos aldeídos furânicos (furfural e hidroximetilfurfural) até a concentração de 100 mg L⁻¹.

A determinação de furfural e HMF nestes estudos ocorreu devido a esses aldeídos furânicos serem os principais produtos da decomposição por hidrólise ácida da glicose e frutose, sendo o furfural o principal produto da hidrólise ácida das pentoses³⁹ e de seus polímeros (hemiceluloses).⁴⁰

Apesar do detector eletroquímico ser um dos dispositivos que apresenta os menores limites de detecção, existe somente um único trabalho utilizando este detector para determinação de aldeídos furânicos em etanol combustível.²⁵

Saczka e colaboradores²⁵ em estudos para determinação de aldeídos e cetonas em etanol combustível após derivatização com 2,4-dinitrofenilidrazina utilizando a detecção EC em coluna C18 conseguiram tempos de retenção entre 4,6-9,0 minutos para HMF e 6,1-16,1 minutos para furfural em eluição isocrática metanol/perclorato de lítio 1 x 10⁻³ mol L⁻¹ (80:20 v/v) com limites de detecção e quantificação de 1,8 e 6,2 ng L⁻¹ para HMF e 1,7 e 6,0 ng L⁻¹ para furfural, respectivamente.

A quantificação de furfural e hidroximetilfurfural tem despertado um grande interesse por estarem presentes em diferentes matrizes.⁴¹ No entanto, não há estudos referentes à quantificação destes aldeídos furânicos provenientes da hidrólise ácida do bagaço de cana-de-açúcar, utilizando HPLC com detecção eletroquímica, apesar desta técnica ser sensível e seletiva para furfural e HMF.

1.3 Comportamento eletroquímico do furfural e hidroximetilfurfural

O comportamento eletroquímico do furfural (2-furaldeído) e hidroximetilfurfural (5-hidroximetil-2-furaldeído) foi descrito na literatura utilizando eletrodos de filmes finos de níquel e óxido de níquel,³⁷ platina,⁴² carbono vítreo,⁴¹ poço de mercúrio,⁴³ níquel e cobre.⁴⁴

Aguiar³⁷ caracterizou eletrodos de filmes finos de níquel e óxido de níquel preparados pelos métodos de Pechini, sol-gel e eletrodeposição por voltametria cíclica na presença do furfural $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em meio básico ($\text{NaOH} - 1 \text{ mol L}^{-1}$). Os resultados mostraram que os eletrodos de óxido de níquel promovem a eletrooxidação do furfural a ácido furóico nos potenciais $0,3 \text{ V vs. (versus) ERH}$ (eletrodo reversível de hidrogênio) para o método de Pechini e $1,6 \text{ V (vs. ERH)}$ para a metodologia de sol-gel. A oxidação de furfural ocorre em $1,45 \text{ V (vs. ERH)}$ e a redução em $1,2 \text{ V (vs. ERH)}$ para o eletrodo preparado por eletrodeposição.

Lucho⁴² utilizando eletrodo de platina brilhante estudou em meio de ácido sulfúrico ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a eletrooxidação e polimerização do furfural, a qual ocorre em $0,97 \text{ V (vs. ECS - Eletrodo de Calomelano Saturado)}$. No eletrodo de platina platinizada foi observado um pico de oxidação em $0,30 \text{ V}$ utilizando um sistema acetona/água $2,0\% \text{ (v/v)}$.

Zaczek et al,⁴¹ descreveram o comportamento voltamétrico de 2-furfuraldeído em meio aquoso e etanólico utilizando eletrodo de carbono vítreo (GC). Os autores mostraram que a redução deste composto ocorre nos potenciais de $-1,45 \text{ V (vs. ECS)}$ em meio aquoso e $-1,71 \text{ V (vs. ECS)}$ para o meio etanólico. O método apresentou linearidade entre $0,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $5,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para os dois meios estudados. O limite de detecção foi de $0,7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $0,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, e sensibilidade amperométrica de $13,4 \times 10^{-3} \text{ A mol}^{-1} \text{ L}$ e $13,0 \times 10^{-3} \text{ A mol}^{-1} \text{ L}$ para os meios aquoso e etanólico, respectivamente.

Lund e Lund⁴³ estudaram a redução eletroquímica de derivados de furano a partir de biomassa utilizando eletrodo de poço de mercúrio e cobre amalgado como cátodo. Os compostos 5- clorometil-2-furancarboxaldeído e 5- metil-2-furancarboxaldeído apresentam redução em $-0,2 \text{ V (vs. ECS)}$, enquanto que 2,5-hexanodiona, 1,2-bis(5-metil-2-furil)eteno e bis(5-metil-2-furil)metano apresentam redução em uma faixa de potencial entre $-0,6$ e $0,8 \text{ V (vs. ECS)}$.

Parpot et al⁴⁴ investigaram a oxirredução de furfural em meio aquoso com diferentes eletrodos em vários eletrólitos suporte utilizando a técnica de voltametria cíclica. Os autores mostraram que a eletrooxidação do furfural em um ânodo de níquel em $\text{NaOH } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com uma corrente $0,8 \text{ mA cm}^{-2}$ apresenta um rendimento de 80% na conversão para ácido furóico. A eletrorredução em cátodo de cobre em tampão carbonato em $\text{pH } 10$ com corrente 30 mA cm^{-2} apresenta um rendimento de 55% na conversão para álcool furfúrico.

Zaczek et al²⁵ utilizando voltametria cíclica com eletrodo de carbono vítreo mostraram que o furfural e o HMF em concentrações de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, apresentaram picos anódicos

bem definidos em 0,99 e 0,94 V (vs. Ag/AgCl_{sat}), respectivamente, em metanol/perclorato de lítio 0,1 mol L⁻¹ (80:20 v/v).

Estes estudos mostraram que o furfural se apresenta em um estado de oxidação intermediário entre o álcool correspondente e o ácido. A obtenção dos derivados do furfural, portanto, pode ser realizada através de processos eletroquímicos que podem levá-lo à redução, na forma de álcool furfurílico ou oxidado em ácido furoico.^{36;44}

1.4 Eletrodos quimicamente modificados

Os eletrodos quimicamente modificados (CMEs - chemically modified electrodes) são formados pela modificação da superfície de um eletrodo com um material condutor ou semicondutor alterando as propriedades eletroquímicas, óticas, elétricas, transporte e outras propriedades desejáveis da superfície do substrato.⁴⁵⁻⁴⁷

Os CMEs possuem algumas vantagens sobre eletrodos convencionais, contribuindo no desenvolvimento de inúmeras aplicações eletroanalíticas, dentre as quais se incluem eletrocatalise e sensores eletroquímicos. As propriedades dos eletrodos modificados dependem da formação e das características do filme formado na superfície do eletrodo. Uma das principais vantagens dos CMEs é a sua capacidade de catalisar a oxidação de algumas espécies que exibem elevado potencial em eletrodos não modificados, aumentando assim sua sensibilidade e seletividade.⁴⁸

Alguns substratos são mais convenientes para a modificação superficial, como os substratos de metais condutores (Au, Ag e Pt) e eletrodos de carbono. Uma das etapas mais importantes na modificação dos eletrodos é o pré-tratamento da superfície do substrato, pois o comportamento eletroquímico é extremamente dependente de pequenas variações das propriedades do substrato, tais como, cristalinidade, rugosidade e os grupos funcionais químicos superficiais.⁴⁵

CMEs podem operar amperometricamente (ou voltametricamente) e potenciometria, no entanto, eles são geralmente utilizados como sensores amperométricos. A resposta reflete dois componentes separados: um eletroquímico, usualmente controlado pelo potencial e um produto químico especial dado pela reação de um modificador químico confinado.⁴⁶ Assim, um eletrodo quimicamente modificado apresenta novas qualidades sobre seletividade e sensibilidade, bem como, contra a incrustação por precipitação, processos adsorptivos indesejados e interferências.^{46;49}

As tendências recentes no uso de CMEs em sistemas de detecção eletroquímicos utilizados nas análises por injeção em fluxo (FIA - flow-injection analysis) ou HPLC são revistos, com o objetivo de indicar as abordagens mais promissoras para aplicações CMEs práticos, além de motivar a buscar por novos materiais de eletrodos que podem ser operados em potencial aplicado constante sem perda de atividade do eletrodo.⁵⁰

Dentre os diversos tipos de materiais utilizados na modificação de eletrodos, as nanopartículas (NPs) de metal têm sido amplamente estudadas devido às suas propriedades químicas e físicas extraordinárias, em grande parte, que diferem dos seus materiais a granel,⁵¹ além de permitir discussões sobre a síntese, caracterização e aplicação.⁵² As propriedades únicas desses materiais, tais como, maior transporte de massa e melhor relação sinal-ruído, podem muitas vezes ser vantajosas para as técnicas eletroanalíticas.⁵²

As NPs podem exibir quatro vantagens exclusivas sobre macroelectrodes quando usado para eletroanálise: melhoria do transporte de massa, catálise, elevada área superfície e eficaz controle sobre o microambiente do eletrodo.⁵³ E a síntese de vários materiais em nanoescala, como NPs, nanofios de ouro (Au), platina (Pt), níquel (Ni), entre outros, por técnicas de eletrodeposição (potenciostáticas e galvanostático) tem sido demonstrado, além disso, o comportamento eletroquímico das nanopartículas depositadas em vários substratos pode ser investigado através de técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria.⁵⁴

O níquel é um metal comercialmente importante, que é amplamente utilizado como catalisador, materiais de eletrodos, materiais magnéticos moles e revestimento químico de proteção. Recentemente, estudos demonstraram que a atividade catalítica e a seletividade de NPs metálicas são fortemente dependentes da sua forma e tamanho,⁵¹ os quais sofrem uma complexa influência dos parâmetros de preparação, tais como, composição de banho, pH, densidade de corrente (ou potencial de eletrodeposição, ou ainda intervalo de potencial), tempo, concentração de níquel, e da temperatura na formação de camadas de deposição simples ou múltiplas.^{51;55}

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo geral

Desenvolver uma nova metodologia para determinação do furfural e hidroximetilfurfural presentes na solução hidrolisada do bagaço da cana-de-açúcar utilizando cromatografia líquida de alta eficiência com detecção eletroquímica.

2.2 Objetivos específicos

Estudar o comportamento eletroquímico do furfural e hidroximetilfurfural em eletrodo de carbono vítreo;

Desenvolver eletrodos modificados com nanopartículas de níquel para detecção dos aldeídos furânicos;

Estudar o comportamento eletroquímico do furfural e hidroximetilfurfural em eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de níquel;

Desenvolver metodologia para determinação dos aldeídos furânicos por voltametria de varredura linear, voltametria de onda quadrada e voltametria de pulso diferencial;

Quantificar furfural e hidroximetilfurfural na solução hidrolisada do bagaço da cana-de-açúcar por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção amperométrica pulsada;

Determinar aldeídos furânicos na solução hidrolisada do bagaço da cana-de-açúcar por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção arranjo de diodos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Equipamentos

As medidas eletroquímicas foram realizadas com um potenciostato/galvanostato PGSTAT-30 AUTOLAB utilizando uma célula eletroquímica composta de três eletrodos. O eletrodo de referência utilizado foi o de Ag/AgCl (KCl 3 mol L⁻¹) e o eletrodo auxiliar de um fio de platina. O eletrodo de trabalho foi preparado com a modificação de um eletrodo de carbono vítreo (GC) de diâmetro de 3 mm (área aproximadamente igual a 0,07 cm²).

3.2 Soluções

Todas as soluções utilizadas nos experimentos eletroquímicos foram preparadas com reagentes de alto grau de pureza analítico adquiridos da Sigma-Aldrich e água deionizada (MILLI-Q). Antes das medidas, a célula eletroquímica foi saturada com gás inerte (nitrogênio) por dez minutos e foi mantido em atmosfera inerte durante as medidas.

3.3 Estudo do comportamento eletroquímico do 2-furaldeído e 5-hidroximetil-2-furaldeído em eletrodo de carbono vítreo

A superfície do GC foi polida em uma suspensão de alumina 0,3 µm e lavada abundantemente com água deionizada.

O estudo do comportamento eletroquímico do 2-furaldeído (furfural) e 5-hidroximetil-2-furaldeído (HMF) foi realizado em soluções com concentração 1,0 x 10⁻³ mol L⁻¹ em eletrólito suporte 0,1 mol L⁻¹ de hidróxido de lítio (LiOH). As soluções foram saturadas por 10 minutos com gás inerte nitrogênio e foi utilizada a velocidade de varredura (v) de 10 mV s⁻¹ a 200 mV s⁻¹ nos intervalos de potenciais entre -0,75 e -1,75 V para redução entre -0,50 e 1,50 versus Ag / AgCl (KCl 3 mol L⁻¹) para oxidação.

3.4 Modificação do eletrodo de carbono vítreo com nanopartículas de níquel

A superfície do GC foi polida em uma suspensão de alumina 0,3 µm e lavada abundantemente com água deionizada, posteriormente, foi colocado em solução hidróxido de sódio (NaOH) 0,5 mol L⁻¹ e aplicado potencial no intervalo de -0,5 a 1,0 V até ser obtido

voltamogramas cíclicos estabilizados. O procedimento foi repetido antes de cada estudo realizado.

A influência do potencial hidrogeniônico (pH) na formação das nanopartículas de níquel (NiNPs) foi investigada utilizando $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de níquel (NiSO_4) em soluções tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,0) formado pela mistura das soluções de acetato de sódio (CH_3COONa) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e ácido acético (CH_3COOH) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 6,5) preparado pela mistura das soluções de dihidrogenofosfato de sódio (NaH_2PO_4) $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e hidrogenofosfato dissódico (Na_2HPO_4) $0,2 \text{ mol L}^{-1}$; e Britton-Robinson (BR) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 9,0) preparado através da solubilização de 2,47 g de ácido bórico em 100 mL de água em um balão volumétrico de 1000 mL, posteriormente, foram adicionados 2,74 mL de ácido ortofosfórico e 2,30 mL de ácido acético, e o menisco ajustado com água ultrapura e o pH ajustado com NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; em potencial constante de -1,3 V e com um tempo de eletrodeposição de 30 s. Erro! Indicador não definido.

Avaliou-se o potencial de redução do níquel com uma solução $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de NiSO_4 em solução tampão otimizada nos potenciais constantes de -0,9 a -1,5 V com tempo de eletrodeposição de 30 s.

O tempo de eletrodeposição foi investigado na faixa de 10 a 80 s com uma solução $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de NiSO_4 nas melhores condições de pH e potencial constante. A concentração de NiSO_4 foi otimizada no intervalo de $1,0$ a $10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de NiSO_4 nos parâmetros otimizados anteriormente.

O eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de níquel (GC/NiNPs) foi passivado em NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ no intervalo de potencial de -0,5 a 1,0 V em uma velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} durante 30 voltamogramas cíclicos. Em seguida, o GC/NiNPs foi lavado abundantemente com água deionizada e seco. A atividade eletroquímica foi avaliada em soluções aquosas de furfural e HMF $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ com eletrólito suporte LiOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

3.5 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva

Um microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão de elétrons por efeito de campo (MEV-FEG) da marca Jeol, modelo JSM 7500F foi utilizado para caracterização microscópica.

A técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi utilizada para fazer análises pontuais na amostra e obter mapas químicos dos elementos de interesse com um equipamento Thermo Scientific, modelo NORAN System 7.

Placas de carbono vítreo com área recoberta pelas NiNPs de aproximadamente $0,20 \text{ cm}^2$ foram empregadas para caracterização por MEV-FEG e EDS.

3.6 Comportamento eletroquímico do 2-furaldeído e 5-hidroximetil-2-furaldeído em eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de níquel

O procedimento de preparo do eletrodo foi realizado em triplicata nas condições otimizadas anteriormente. Os volumes totais de todas as soluções na célula eletroquímica nos estudos foram de 10 mL cada. Todas as soluções foram saturadas por 10 minutos com gás nitrogênio e as soluções contendo furfural e HMF foram estudadas individualmente.

3.6.1 Voltametria cíclica

Foi utilizado velocidades de varredura entre 10 e 600 mV s^{-1} , nas concentrações de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em LiOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ no intervalo de potencial entre -1,1 a -1,6 vs. Ag/AgCl (KCl 3 mol L^{-1}). A dependência das correntes de picos catódicas com as concentrações das espécies foram avaliadas entre 1,0 e $6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em LiOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

3.6.2 Voltametria de varredura linear

Velocidade de varredura entre 10 e 500 mV s^{-1} foram utilizadas nas concentrações de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em LiOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A dependência das correntes de picos catódicas com as concentrações das espécies foi avaliada entre $1,0 \times 10^{-5}$ e $1,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ em LiOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ no intervalo de potencial entre -1,1 a -1,6 vs. Ag/AgCl (KCl 3 mol L^{-1}).

3.6.3 Voltametria de onda quadrada

Furfural e HMF com concentrações de $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em LiOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ no intervalo de potencial entre -1,1 a -1,6 vs. Ag/AgCl (KCl 3 mol L^{-1}) foram utilizadas para estudar a influência dos parâmetros da voltametria de onda quadrada (SWV).

Investigou-se a frequência (f) entre 10 a 140 Hz, amplitude do potencial de pulso (ΔE_p) na faixa de 10 a 100 mV e o incremento de varredura de potencial (ΔE_s) entre 2 e 10 mV. A influência das concentrações nas correntes de picos foram avaliadas no intervalo de $1,0 \times 10^{-7}$ a $3,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ em LiOH 0,1 mol L⁻¹.

3.6.4 Voltametria de pulso diferencial

A influência dos parâmetros da voltametria de pulso diferencial (DPV) foram investigadas com soluções individuais de furfural e HMF com concentrações de $2,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, na faixa de potencial de -1,1 a -1,6 vs. Ag/AgCl (KCl 3 mol L⁻¹).

Para otimização dos parâmetros da técnica, avaliou-se o tempo de pulso (τ) entre 10 e 100 ms, velocidade de varredura (v) no intervalo de 1 a 10 mV s⁻¹ e a amplitude do potencial de pulso (ΔE_p) no intervalo de 10 a 100 mV. A dependência da corrente de pico catódica em relação à concentração das espécies foi investigada no intervalo de $1,0 \times 10^{-7}$ a $3,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ em LiOH 0,1 mol L⁻¹.

3.7 Determinação de furfural em amostra de bagaço de cana-de-açúcar por voltametria

Amostra de 305,9 mg (moídas a 20 mesh em moinho Wiley) de bagaço de cana-de-açúcar foi transferida para um béquer de 100 mL, foi adicionado um volume de 3,0 mL de H₂SO₄ 72% v/v e mantido sob vigorosa agitação a uma temperatura de 30 °C em banho termostaticado por 60 min. A amostra foi transferida quantitativamente para um frasco erlenmeyer de 275 mL, adicionando-se o volume de 84 mL de água deionizada (Milli-Q). O erlenmeyer foi fechado com papel alumínio e autoclavado por 60 minutos a 121°C. Após a descompressão da autoclave, o frasco foi retirado e resfriado à temperatura ambiente, sendo a fração sólida separada da fração líquida por filtração a vácuo em funil buchner com papel de filtro quantitativo, e o sólido lavado três vezes (25 mL) com água deionizada. A fração líquida foi transferida para um balão volumétrico de 250,0 mL e o volume ajustado com água deionizada.⁵⁶

O hidrolisado foi transferido para um funil de separação e o produto de interesse foi obtido por extração líquido-líquido, utilizando-se 40 mL de diclorometano como solvente extrator (3 vezes). A fase orgânica foi recolhida em um frasco de Erlenmeyer. A água residual na fase orgânica foi removida com sulfato de sódio anidro. A fase orgânica foi colocada num

balão de fundo redondo e o solvente removido à pressão reduzida com o auxílio do evaporador rotatório⁵⁷ e o substrato resultante foi dissolvido com 10 mL de LiOH 0,1 mol L⁻¹.

A concentração do furfural foi avaliada através das técnicas de voltametria de varredura linear (LSV), voltametria de onda quadrada (SWV) e voltametria de pulso diferencial (DPV).

3.8 Determinação de 2-furaldeído e 5-hidroximetil-2-furaldeído cromatografia líquida de alta eficiência com detecção amperométrica pulsada

Furfural e hidroximetilfurfural foram determinados no hidrolisado de bagaço de cana-de-açúcar em um cromatógrafo de íons 850 Professional IC Cation-HP-Gradient com módulo extensor 872 (bomba C, pós-coluna), e detector amperométrico IC com célula eletroquímica Wall-Jet contendo o eletrodo de trabalho carbono vítreo modificado com nanopartículas de níquel (GC/NiNP) de diâmetro 3 mm (área aproximadamente igual a 0,07 cm²), eletrodo de referência de paládio (Pd) e eletrodo auxiliar de liga de platina conforme fabricante, interfaceado a um microcomputador e gerenciado pelo software MagIC Net 2.4.

A separação destes aldeídos foi efetuada utilizando-se uma coluna Thermo Scientific Hypersil GOLD C8 com 150 mm de comprimento, 3,0 mm de diâmetro interno e sílica com diâmetro de 5 µm com porosidade de 175 Å. Uma pré-coluna do mesmo material, de 1,0 cm de comprimento e 3 mm de diâmetro interno, acoplado à mesma foi utilizada com o intuito de proteger a coluna principal de impurezas e partículas. A temperatura utilizada no forno da coluna foi de 30 °C e no detector de 35 °C.

Foram investigados, a força de eluição (força eluotrópica) do solvente acetonitrila/água em modo isocrático, potencial de análise das substâncias e o fluxo empregado. O volume injetado dos padrões e da amostra foi de 20 µL. O hidrolisado foi filtrado em filtros Millipore Nylon com 0,45 µm de poro e 13 mm de diâmetro. Posteriormente foi diluído a 3 mL em um balão de 10 mL e foi injetado diretamente sem diluição. Na composição do eluente foi utilizada água ultrapura na bomba A, acetonitrila de grau HPLC na bomba B e hidróxido de lítio 0,5 mol L⁻¹ na bomba C.

3.9 Determinação de 2-furaldeído e 5-hidroximetil-2-furaldeído por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção arranjo de diodos

As concentrações de furfural e hidroximetilfurfural nos hidrolisados foram determinadas em um cromatógrafo líquido Shimadzu HPLC SCL-10AVP, interfaceado a um

microcomputador e gerenciado pelo software CLASS-VP. A separação destes aldeídos foi efetuada utilizando-se uma coluna Thermo Scientific Hypersil GOLD C8 com 150 mm de comprimento, 3 mm de diâmetro interno e sílica com diâmetro de 5 μm com porosidade de 175 Å. Uma pré-coluna do mesmo material, de 1,0 cm de comprimento e 3,0 mm de diâmetro interno, acoplado à mesma com o intuito de proteger a coluna principal de impurezas e partículas foi utilizada.

As análises foram realizadas de acordo com o método descrito por Gouveia et al (2009)⁶, temperatura ambiente (~25 °C); detector de arranjo de diodos a 274 nm; eluente, solução de acetonitrila (ACN) /água com 1% de ácido acético (1:9); fluxo de 0,6 mL min⁻¹; volume da amostra injetada 10 μL . O hidrolisado utilizado nas análises foi preparado conforme seção anterior e devidamente filtrado em filtros Millipore Nylon com 0,45 μm de poro e 13 mm de diâmetro, e posteriormente injetado diretamente sem diluição.

Furfural foi extraído com diclorometano como procedimento da seção anterior e solubilizado em 10 mL de água e uma alíquota de 4 mL foi diluída para 10 mL com uma solução de mesma composição da fase móvel. Na composição do eluente foi utilizado água ultrapara, ácido acético e acetonitrila de grau HPLC.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Comportamento eletroquímico do 2-furaldeído e 5-hidroximetil-2-furaldeído em eletrodo de carbono vítreo

Em eletrodo de carbono vítreo, furfural e HMF em soluções aquosas $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de hidróxido de lítio (LiOH) como eletrólito suporte não apresentaram picos de oxidação. É apenas observado a oxidação da água a partir de $1,0 \text{ V vs. Ag/AgCl (KCl } 3 \text{ mol L}^{-1})$.

Na Figura 1 pode ser observado que o 2-furaldeído apresenta uma corrente de pico catódico (I_{pc}) em um potencial de $-1,44 \text{ V vs. Ag/AgCl (KCl } 3 \text{ mol L}^{-1})$ em meio aquoso utilizando LiOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O HMF também possui o mesmo comportamento, no entanto, apresenta uma I_{pc} em um potencial de $-1,40 \text{ V}$. Não são observados correntes de picos anódicos (I_{pa}) na varredura reversa, sendo esta uma das características de um processo irreversível.

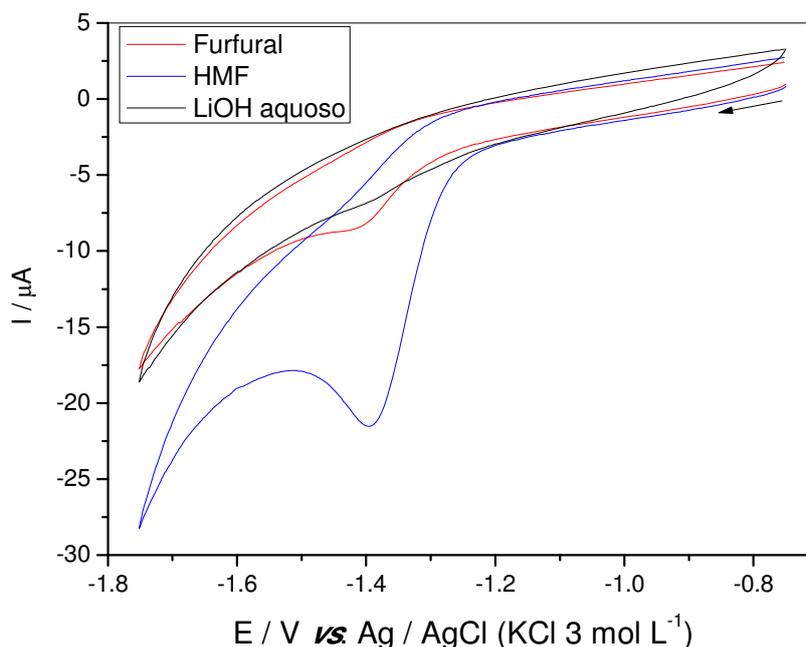
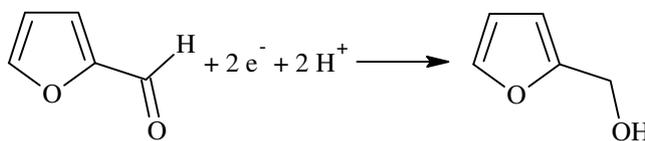


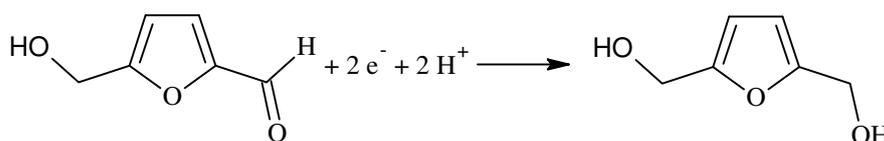
Figura 1 - Voltamogramas cíclicos em eletrodo de carbono vítreo da redução de Furfural $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e 5-hidroximetilfurfural (HMF) $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em eletrólito suporte LiOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ aquoso com velocidade de varredura (v) 100 mV s^{-1} .

O 2-furfuraldeído (furfural) apresenta um estado de oxidação intermediário entre o álcool correspondente e o ácido,^{37, 44} assim como, o 5-hidroximetil-2-furaldeído. O processo

de redução do furfural produzindo álcool furfurílico envolve o consumo de dois elétrons⁴¹ (Equação 1). A redução do 5-hidroximetil-2-furaldeído (HMF) em 2,5-di-hidroximetil-furaldeído também envolve dois elétrons (Equação 2).⁵⁸



Equação (1)



Equação (2)

A eletrorredução do furfural e HMF pode ser explicada da seguinte maneira: sendo o grupo carbonílico muito polar o átomo de carbono é carregado parcialmente positivo. Então na superfície do cátodo carregado negativamente, ocorre a adsorção do grupo carbonílico envolvendo este átomo e neste caso o próton contribui para a transferência de elétrons.⁴²

Para um processo de transferência de carga ser considerado reversível um voltamograma cíclico deve apresentar picos catódico e anódico, a razão I_{pa}/I_{pc} deve ser igual a 1, a diferença entre os potenciais de pico anódico (E_{pa}) e catódicos (E_{pc}), ou seja, ΔE_p deve ser igual a $59/n$ mV em 25 °C ($2,3 RT/nF$),⁵⁹ onde n é o número de elétrons, F a constante de Faraday $96485,3 \text{ C mol}^{-1}$, R a constante dos gases $8,315 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e T a temperatura absoluta em K. No entanto, estas características não evidenciam que os processos eletroquímicos sejam irreversíveis, pois uma reação química rápida acoplada ao processo de transferência eletrônica pode estar associada ao sistema eletroquímico, consumindo rapidamente a espécie formada na varredura direta.⁶⁰

A Figura 2 apresenta a correlação linear (R) entre as correntes de pico catódico e a raiz quadrada da velocidade ($v^{1/2}$) no intervalo entre 10 e 200 mV s^{-1} para o furfural e HMF, sendo observado uma relação linear da relação I_{pc} com o incremento da $v^{1/2}$, o qual, segundo Bard e Faulkner (2001),⁵⁹ indica que o transporte de massa é um processo controlado por difusão.

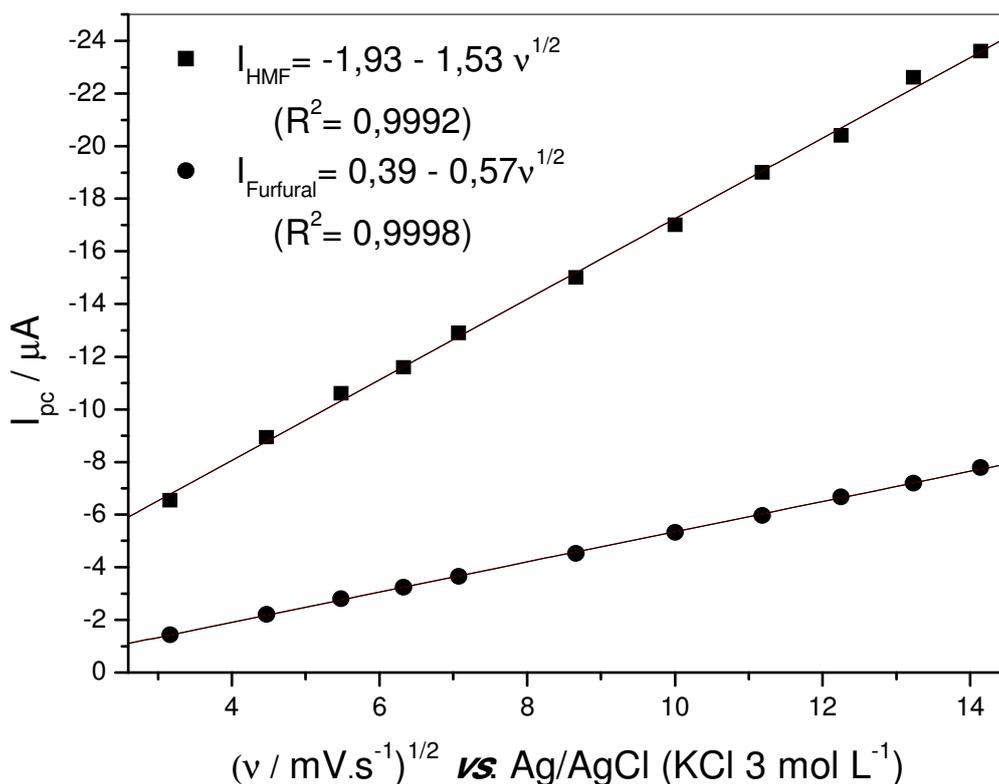


Figura 2 - Corrente de pico catódico (I_{pc}) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$).

A Tabela 1 mostra os efeitos da velocidade de varredura sobre os parâmetros eletroquímicos na redução do furfural e HMF. É observado para ambas as substâncias que o aumento da velocidade proporciona um incremento na I_{pc} , um deslocamento para regiões mais negativas do potencial de pico catódico (E_{pc}), o qual, segundo Bard e Faulkner (2001)⁵⁹ deveria ser constante caso o sistema fosse reversível, como apresenta uma variação em seus valores, este parâmetro indica que o sistema apresenta um comportamento irreversível. Uma variação do potencial de pico menos o potencial de pico de meia onda ($|E_{\text{p}} - E_{\text{p}/2}|$) também fornece indícios de um sistema irreversível, pois caso o sistema fosse reversível, a diferença de $|E_{\text{p}} - E_{\text{p}/2}|$ seria uma constante igual ou próxima de $56,5/n$ mV a 25 °C independentemente da velocidade de varredura.

Tabela 1 - Influência da velocidade de varredura (v) nos parâmetros eletroquímicos do furfural $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e 5-hidrometilfurfural (HMF) $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em solução eletródica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de LiOH.

$v / \text{mV s}^{-1}$	Furfural			HMF		
	E_{pc} / V	$I_{pc} / \mu\text{A}$	$E_p - E_{p/2} (\text{V})$	E_{pc} / V	$I_{pc} / \mu\text{A}$	$E_p - E_{p/2} (\text{V})$
10	-1,36	-1,59	-0,049	-1,36	-6,22	-0,057
20	-1,38	-2,20	-0,060	-1,37	-8,94	-0,064
30	-1,39	-2,53	-0,063	-1,38	-10,6	-0,066
40	-1,40	-3,24	-0,061	-1,38	-11,6	-0,064
50	-1,42	-3,66	-0,077	-1,38	-12,9	-0,062
75	-1,41	-4,53	-0,064	-1,39	-14,9	-0,065
100	-1,44	-5,32	-0,093	-1,39	-16,7	-0,064
125	-1,44	-5,96	-0,084	-1,40	-19,3	-0,065
150	-1,43	-6,67	-0,071	-1,40	-20,4	-0,065
175	-1,43	-7,20	-0,093	-1,40	-22,6	-0,066
200	-1,43	-7,79	-0,074	-1,41	-23,6	-0,068

A influência da concentração sobre as correntes de pico catódico do furfural e HMF são apresentadas na Figura 3, na qual pode-se observar que as I_{pc} aumentam linearmente com aumento da concentração no intervalo de concentração entre $1,0$ e $6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. As equações da reta para os dois analitos e a correlação linear (R) estão inseridas na Figura 3.

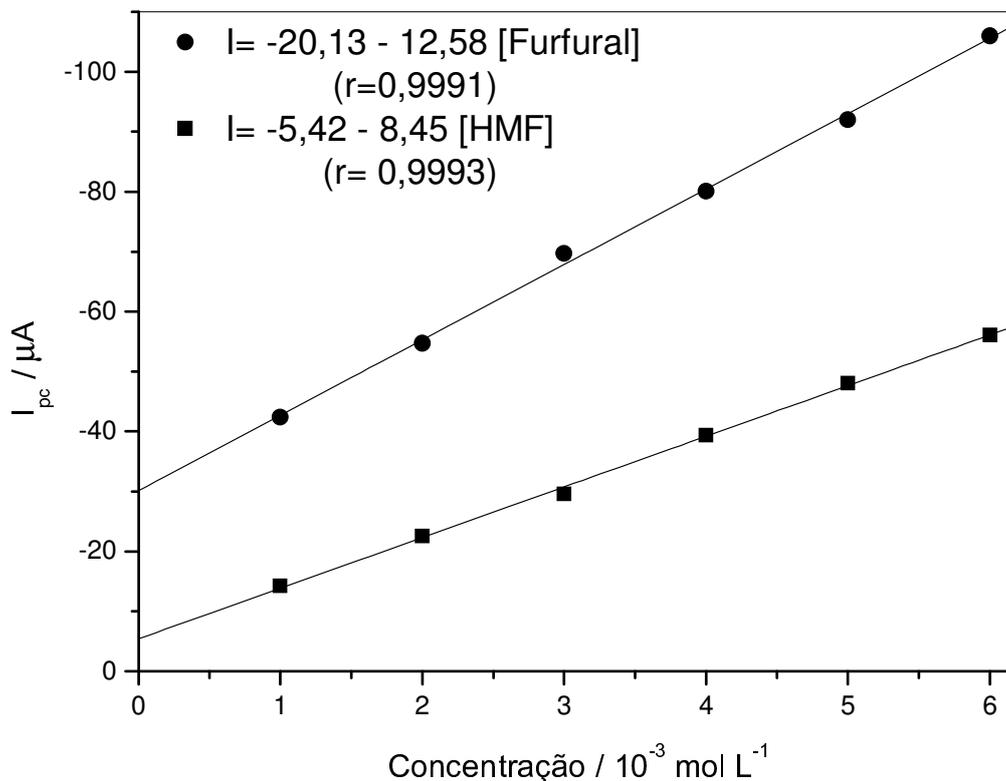


Figura 3 - Influência da concentração ([]) do 2-furfural (furfural) e 5-hidroximetilfurfural (HMF) em solução aquosa de hidróxido de lítio (LiOH) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ por voltametria cíclica com velocidade de varredura (v) 100 mV s^{-1} .

4.2 Modificação do eletrodo de carbono vítreo com nanopartículas de níquel

4.2.1 Efeito do pH na eletrodeposição

Inicialmente foram preparadas nanopartículas de níquel (NiNPs) na superfície do eletrodo de carbono vítreo (GC) por eletrodeposição em três diferentes pH (Figura 4) para avaliar qual meio produz as melhores características morfológicas e atividade eletroquímica para furfural e HMF.

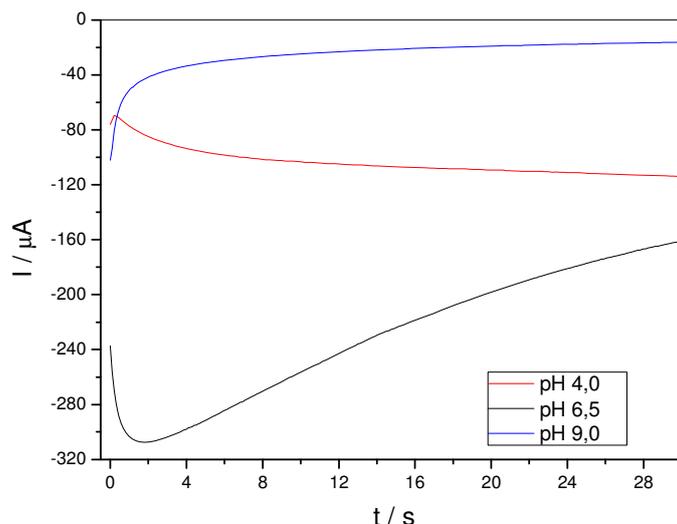


Figura 4 – Eletrodeposição das nanopartículas de níquel em eletrodo de carbono vítreo por cronoamperometria com solução $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de níquel (NiSO_4) em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,0), fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 6,5) e Britton-Robinson (BR) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 9,0) em potencial (E) constante de $-1,3 \text{ V}$ e tempo (t) de eletrodeposição de 30 s.

Em pH 9,0 é observado um perfil diferente na curva do tempo versus corrente em relação aos pHs 4,0 e 6,5 (Figura 4). Este aspecto diferenciado pode ter ocorrido devido ao sulfato de níquel não permanecer em solução, mas como uma suspensão de coloração verde clara, a qual segundo Vogel (1981)⁶¹ trata-se de hidróxido de níquel (II) que é insolúvel em meio básico ($K_{ps} 1,6 \times 10^{-16}$) e desta forma não foi possível promover a deposição de níquel metálico na superfície do eletrodo. Esta afirmação pode ser comprovada ao ser observado a ausência total de picos de oxidação e redução do níquel em NaOH (Figura 5).

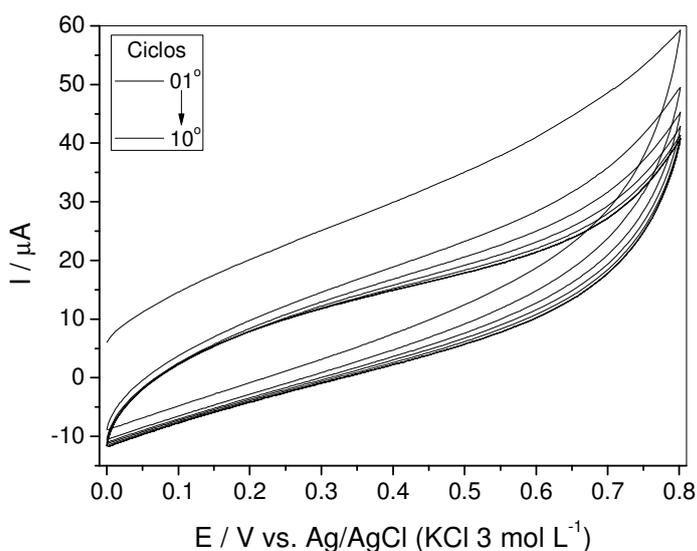
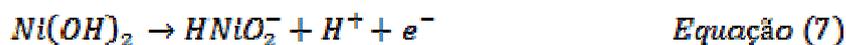
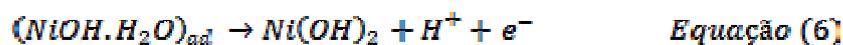
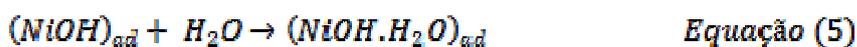
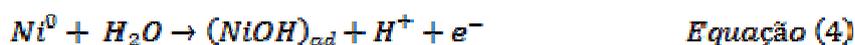
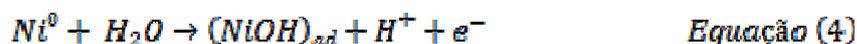


Figura 5 – Voltamogramas cíclicos em NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ da oxidação das nanopartículas de níquel formadas na solução tampão Britton-Robinson (BR) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 9,0) com velocidade de varredura (v) 100 mV s^{-1} .

No pH 4,0 (Figura 4) é verificado inicialmente um aumento de corrente até mais ou menos 1 segundo, e posteriormente é observado um decaimento da corrente entre 1 e 25 segundos, permanecendo praticamente estável a partir de 25 segundos. Em pH 6,5 (Figura 4) ocorre um decaimento da corrente até aproximadamente 2 segundos, havendo em seguida um aumento da corrente devido ao depósito de metal na superfície do eletrodo GC (Equação 3):

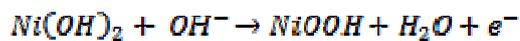


A Figura 6 apresenta os voltamogramas cíclicos da oxidação das nanopartículas de níquel formadas em pH 4,0. É possível observar que a primeira varredura difere das demais e exibe um amplo pico de oxidação a partir de 0,40 V versus o eletrodo de referência Ag / AgCl (KCl 3 mol L⁻¹), o qual pode ser atribuído à dissolução das nanopartículas de níquel metálico e formação de nanopartículas de óxido/hidróxido de níquel na superfície do eletrodo. O mecanismo de formação proposto em condições alcalinas pode ser resumido de acordo com o trabalho de Giovanelli et al (2003) (Equações 4, 5, 6 e 7):⁶²



O pico anódico em 0,44 V é devido à oxidação do Ni⁺² (Ni(OH)₂) a Ni⁺³ (NiOOH), enquanto que o pico catódico em 0,36 V corresponde a redução de NiOOH para Ni(OH)₂ (Equação 8).⁶³ O par redox correspondente à oxidação e a redução de Ni⁺²/Ni⁺³ estabilizam-se a partir do segundo ciclo em 0,43 V e 0,36 V, respectivamente, no entanto, a intensidade da corrente do par redox continua aumentando (Figura 5). Esse ganho de magnitude da corrente

segundo Giovanelli et al (2003)⁶², pode ser atribuído a subsequente estabilização do crescimento das nanopartículas de óxido/hidróxido de níquel.



Equação (8)

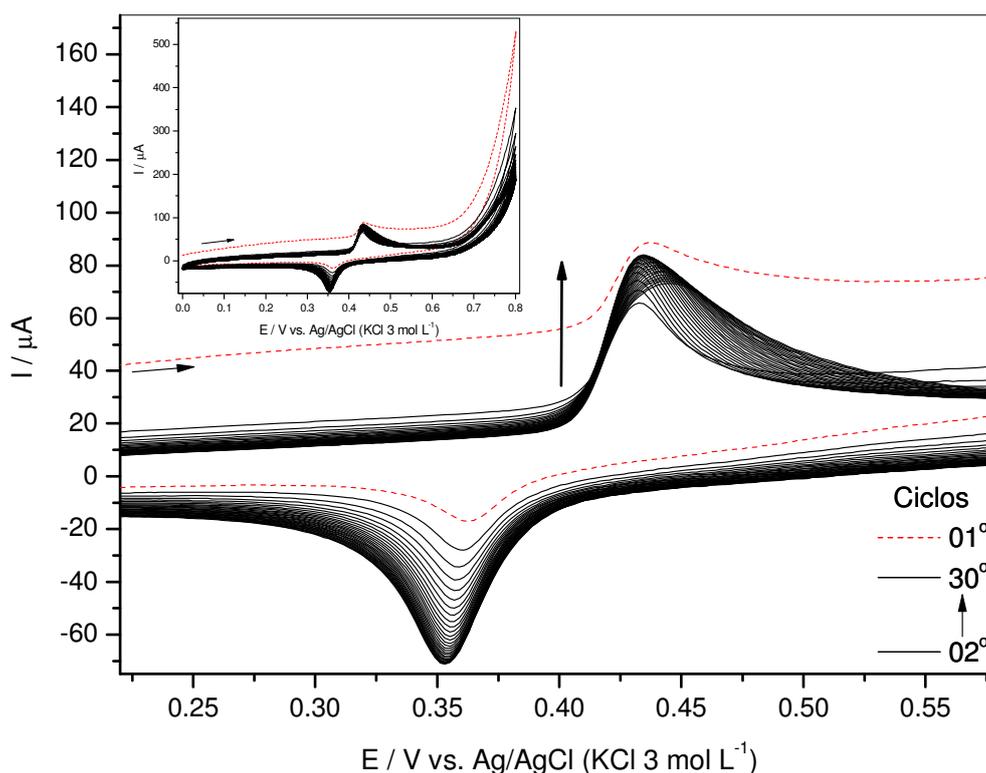


Figura 6 - Voltamogramas cíclicos em NaOH 0,5 mol L⁻¹ da oxidação das nanopartículas de níquel formadas no pH 4,0 com velocidade de varredura (v) de 100 mV s⁻¹.

Na Figura 7 também é observado a dissolução das NiNPs formadas por eletrodeposição em pH 6,5 e a formação das nanopartículas de óxido/hidróxido em solução alcalina. O primeiro voltamograma cíclico exibe um pico anódico em 0,46 V e o pico catódico em 0,37 V versus Ag/AgCl (KCl 3 mol L⁻¹). Os mecanismos de oxidação e redução são os mesmos apresentados anteriormente e a estabilização do par redox correspondente à oxidação e a redução de Ni⁺²/Ni⁺³ ocorre a partir do quinto cíclico em potenciais 0,44 e 0,36 V, respectivamente. O aumento de corrente ocorrido é provavelmente devido ao crescimento das nanopartículas de óxido/hidróxido de níquel.

A atividade eletroquímica das nanopartículas de níquel formadas em pH 4,0 e 6,5 foi avaliada em soluções aquosas de furfural e hidroximetilfurfural $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em hidróxido de lítio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Os aldeídos furânicos não apresentaram oxirredução com as NiNPs preparadas em pH 4,0. As NPs de níquel formadas no pH 6,5 não oxidaram furfural e HMF, no entanto, foram capazes de promover a redução destes analito e aumenta as correntes de pico catódico. Portanto, o pH 6,5 foi selecionado como o melhor meio de preparação das nanopartículas de níquel que possuem atividade eletroquímica para furfural e hidroximetilfurfural.

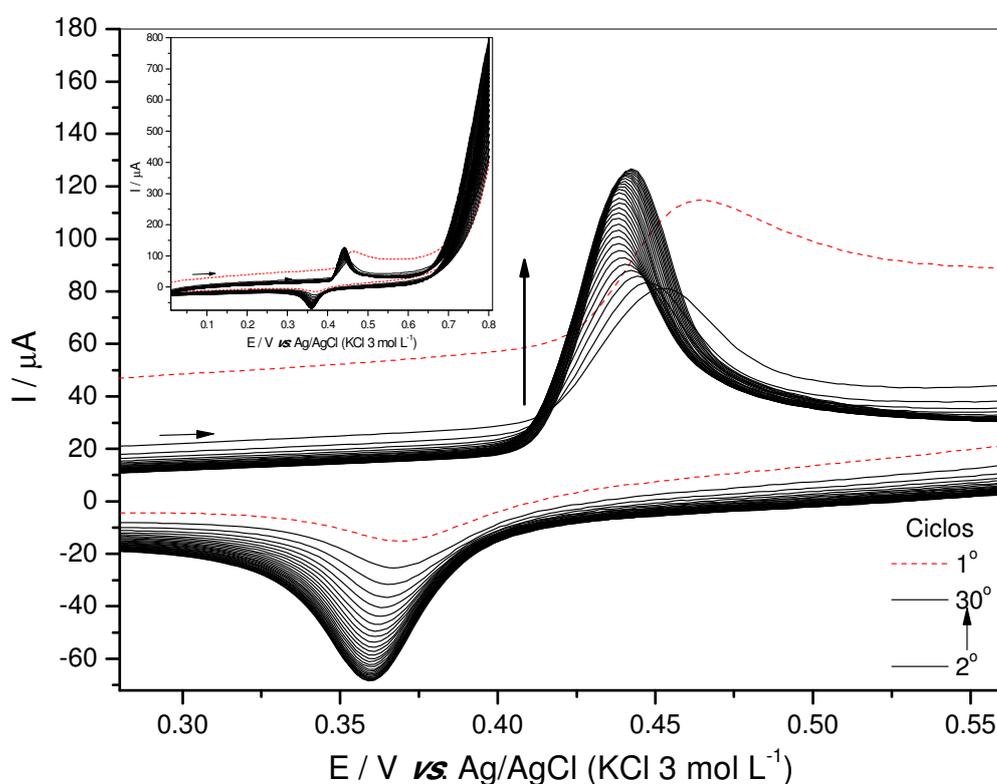


Figura 7 - Voltamogramas cíclicos da oxidação das nanopartículas de níquel formadas no pH 6,5 em NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com velocidade de varredura (v) de 100 mV s^{-1} .

4.2.2 Influência do potencial de redução do níquel

O potencial de redução é muito importante para a preparação de nanopartículas do metal, pois em grande parte afeta a forma das nanopartículas preparadas.⁵¹ Na Figura 8 é apresentado um voltamograma cíclico característico da eletrodeposição de níquel na superfície do eletrodo de carbono vítreo em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão fosfato (pH 6,5).

Na Figura 8 são observados dois picos, um catódico na varredura direta e outro anódico na varredura reversa. O pico catódico é referente à eletrodeposição do níquel metálico na superfície do eletrodo de carbono vítreo que é iniciado em aproximadamente -0,94 V (Equação 3) e tem o pico máximo em torno de -1,17 V. O pico anódico em aproximadamente -0,32 é referente a dissolução de níquel e ao início do processo de formação das espécies de óxido/hidróxido de níquel.

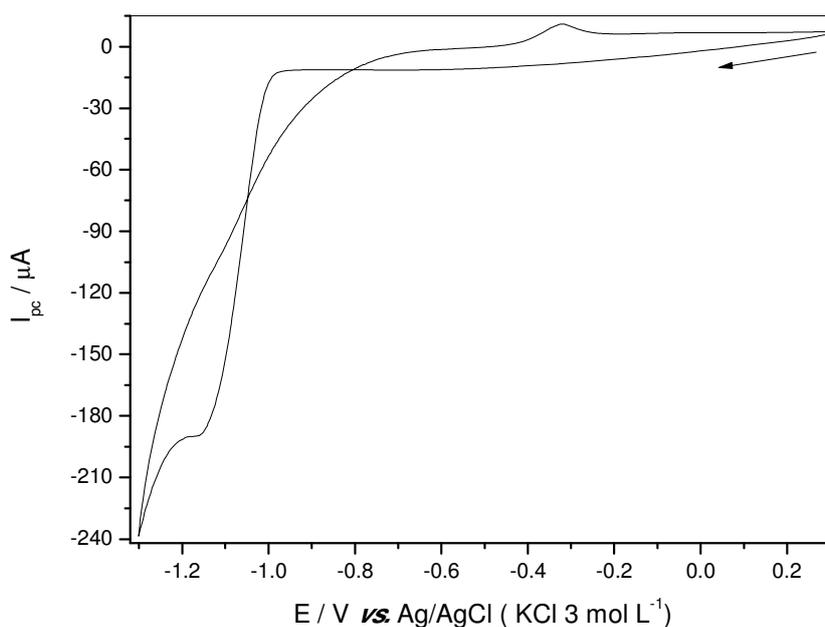


Figura 8 - Voltamograma cíclico da eletrodeposição de níquel na superfície do eletrodo de carbono vítreo. Solução de sulfato de níquel $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,5 e velocidade de varredura 10 mV s^{-1} .

A quantidade de NiNPs na superfície do eletrodo de carbono vítreo pode ser estimada através do excesso superficial (Γ) calculado a partir do primeiro voltamograma cíclico da passivação das nanopartículas de níquel na superfície do eletrodo em solução de NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de acordo com a (Equação 9).

$$\Gamma = \frac{Q}{nFA} \quad \text{Equação (9)}$$

O excesso superficial (Γ) foi calculado como uma concentração em mol cm^{-2} , o número de elétrons (n) envolvidos igual a 1 (Equação 8), área geométrica (A) do eletrodo de

carbono vítreo de $0,07 \text{ cm}^2$, constante de Faraday (F) $96485 \text{ (C mol}^{-1}\text{)}$ e a carga (Q) em Coulomb (C) foi obtida pela integração do pico de oxidação do níquel.

Na Figura 9 é observado o aumento exponencial do excesso superficial na superfície do eletrodo de carbono vítreo, conforme o aumento do potencial de redução aplicado a solução de sulfato de níquel em pH 6,5. No entanto, a quantidade de níquel depositada na superfície do eletrodo de carbono vítreo fica constante a partir de $-1,3 \text{ V}$, indicando que a eletrodeposição não é mais significativa quantitativamente.

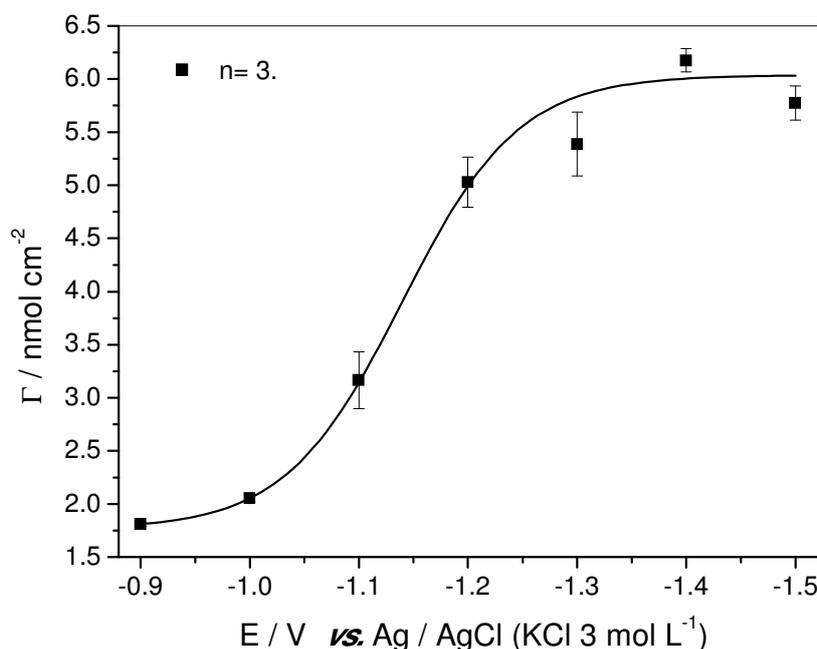


Figura 9 - Excesso superficial (Γ) da eletrodeposição de níquel metálico (Ni^0) em função do potencial de deposição (E) com solução de sulfato de níquel $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato pH 6,5 e tempo de deposição de 30 s.

Para verificar a relação entre as nanopartículas formadas nos diferentes potenciais de eletrodeposição do níquel na formação das nanopartículas de óxido/hidróxido de níquel, foi investigada a atividade eletroquímica das NPs na redução eletroquímica do furfural e HMF em $\text{LiOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ por voltametria cíclica na região de potencial entre $-1,6$ a $-1,1 \text{ V}$ com velocidade de varredura (v) 100 mV s^{-1} (Figura 10).

Na Figura 10 é observada a relação entre as correntes de picos catódicos (I_{pc}) dos aldeídos furânicos com os potenciais de redução utilizados para eletrodepositar níquel na superfície do eletrodo de carbono vítreo.

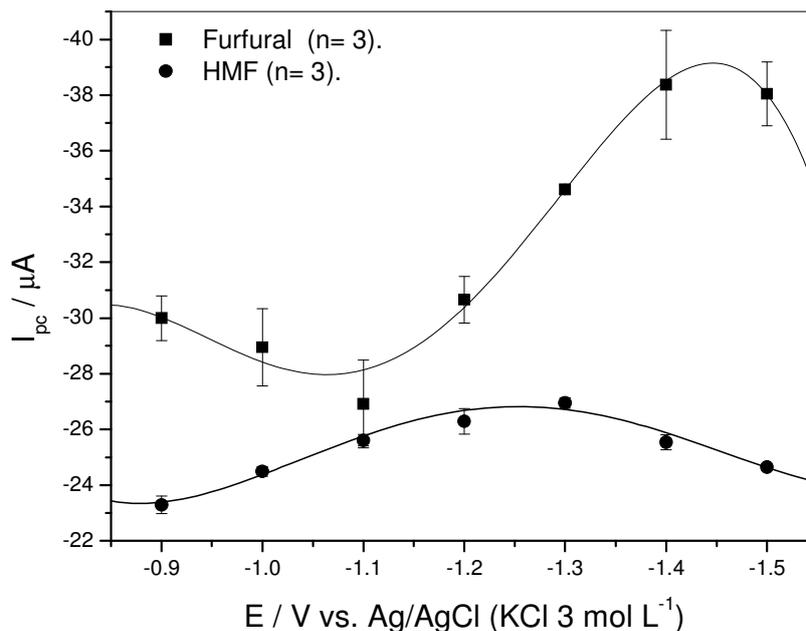


Figura 10 - Relação das correntes de picos catódicos (I_{pc}) do furfural $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e hidroximetilfurfural (HMF) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de níquel preparados em diferentes potenciais por voltametria cíclica com velocidade de varredura (v) 100 mV s^{-1} .

É observado que as I_{pc} para o furfural se mantem praticamente constante no intervalo de potencial entre -0,9 a -1,2 V, formando um patamar a partir de -1,4 V. As NiNPs formadas no potencial de -0,9 V apresentam uma alta atividade eletroquímica para o furfural com uma corrente de redução de $-30,0 \mu\text{A}$ frente ao eletrodo de carbono vítreo que apresentou uma corrente catódica de $-5,3 \mu\text{A}$. Contudo, furfural apresenta correntes maiores quando o potencial de eletrodeposição do metal aumenta, formando um platô a partir de 1,4 V, indicando que o acréscimo do potencial não é mais significativo para a atividade eletroquímica (Figura 10).

Para o HMF a I_{pc} apresenta um ganho de corrente de 0,4 vez maior ($-23,3 \mu\text{A}$) para o eletrodo GC/NiNPs em relação ao eletrodo de GC ($-16,7 \mu\text{A}$) em -0,9 V. No entanto, é observado maior ganho de corrente de pico catódico no potencial de -1,3 V, onde atinge o máximo de aproximadamente $-27,0 \mu\text{A}$. O furfural apresenta melhor corrente com as nanopartículas formadas no eletrodo preparado em potencial -1,4 V com I_{pc} de $-38,4 \mu\text{A}$ que é 7,2 vezes maior em relação ao eletrodo de GC (Figura 10).

O eletrodo GC/NiNPs preparado em -1,3 V apresenta I_{pc} de aproximadamente $-27,0 \mu\text{A}$ que é 1,6 vezes maior em comparação com os resultados apresentados pela redução em eletrodo de GC, constituindo-se no melhor resultado obtido para HMF. Mesmo assim, as

NiNPs formadas em potencial de -1,3 V apresentaram uma ótima condição na atividade eletroquímica do furfural com I_{pc} de -34,6 μ A que é 6,5 vezes maior do que em eletrodo de carbono vítreo.

Embora furfural tenha apresentado melhor resposta de corrente no eletrodo preparado em potencial -1,4 V, foi selecionado o eletrodo preparado em -1,3 V para continuar a otimização dos parâmetros de preparo do eletrodo modificado com as nanopartículas de níquel em razão do HMF ter apresentado maior sensibilidade neste eletrodo.

4.2.3 *Influência do tempo na eletrodeposição*

O tempo de eletrodeposição, juntamente com o potencial são de extrema importância na formação das NiNPs e de acordo com Hutton et al (2011)⁶⁴, o tempo permite a possibilidade de controlar o tamanho e a cobertura de nanoestruturas eletrodepositadas. Para conduzir a nucleação homogênea das NPs, em solução, é importante produzi-las em uma elevada concentração de hidroxilas (OH⁻), para formar uma solução altamente supersaturada e manter pequenas as escalas dos tempos de eletrodeposição, evitando assim a agregação das NPs.

Na Figura 11 é verificado o aumento do excesso superficial em função do tempo utilizado na eletrodeposição. Esse acréscimo ocorre devido à influência do tempo na quantidade de níquel depositado e conseqüentemente, afeta o tamanho das NPs preparadas, as quais crescem exponencialmente com o tempo. O acréscimo exponencial do eletrodeposito ocorre até 60 s e posteriormente é observada a formação de um platô devido à estabilização do crescimento das nanopartículas no intervalo de tempo estudado.

Segundo Hutton et al (2011),⁶⁴ em tempos de até 15 s é possível formar NPs de aproximadamente 39 nm ou menores. Tempos mais longos formam partículas maiores que por fim formam agregados, no entanto, em 30 s, a deposição de NPs isoladas é ainda favorecida e não há evidência de nenhuma agregação. Depois de 100 s, estes agregados parecem ser maiores, mais numerosos e sem preferência de grãos específicos sobre a superfície.

Como o tempo interfere diretamente no diâmetro das nanopartículas de níquel, foi investigada a influência do tamanho das NPs na atividade eletroquímica através da redução do furfural e HMF (Figura 12). A I_{pc} do HMF aumenta linear com o crescimento das nanopartículas de níquel até 30 s, onde atinge o valor máximo de corrente, posteriormente é observada uma diminuição gradativa da corrente do HMF que está relacionada diretamente

com o aumento do tamanho e a conseqüente perda gradual da atividade eletroquímica das NiNPs. O mesmo fenômeno é observado na redução do furfural, o qual tem I_{pc} máxima em 30 s e em seguida, ocorre uma diminuição gradual da corrente catódica do pico.

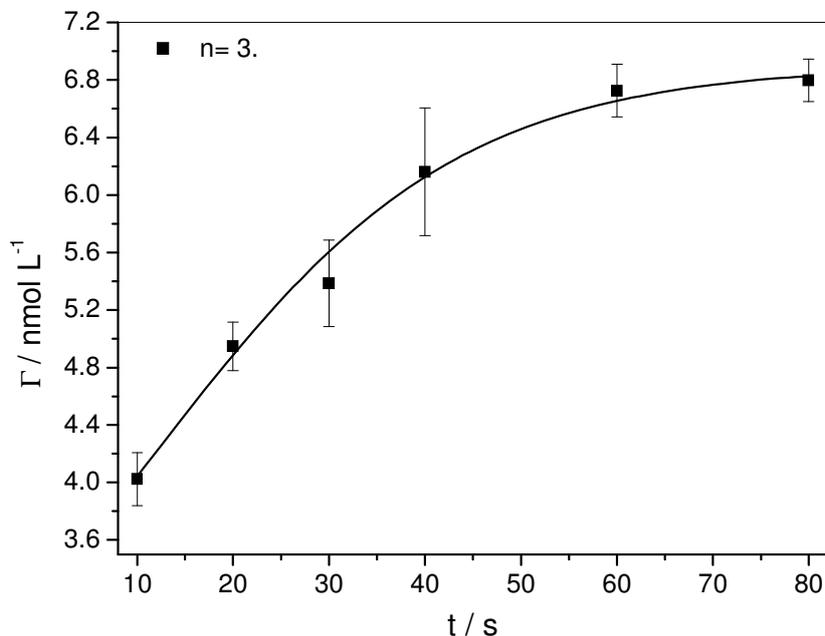


Figura 11 - Excesso superficial (Γ) da eletrodeposição de níquel metálico (Ni^0) em função do tempo (t) de eletrodeposição. Condições: solução de sulfato de níquel $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato pH 6,5 e potencial de eletrodeposição de -1,3 V.

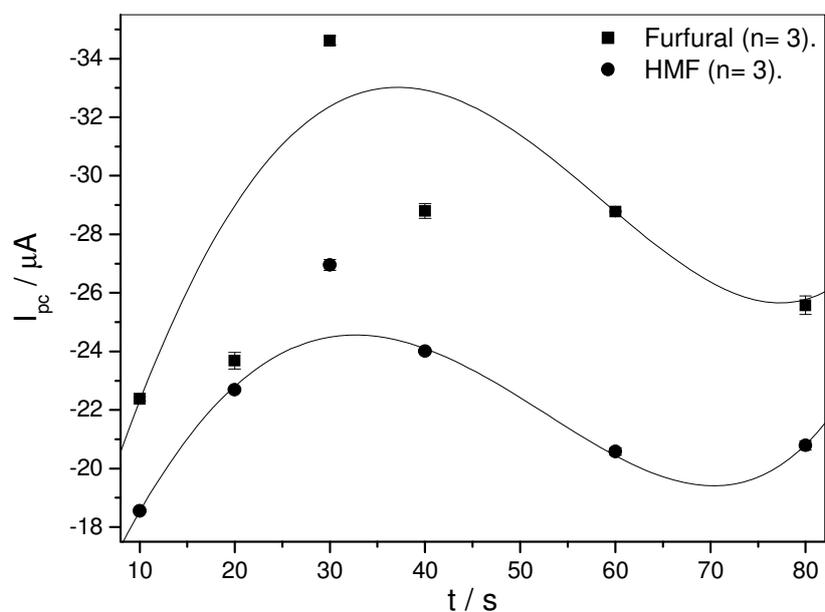


Figura 12 - Resposta da corrente de pico catódico (I_{pc}) do furfural $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e hidroximetilfurfural (HMF) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em LiOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ por voltametria cíclica com velocidade de varredura 100 mV s^{-1} em função do tempo (t) de eletrodeposição. Condições: solução de sulfato de níquel $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato pH 6,5 e potencial de eletrodeposição de -1,3 V.

Portanto, as NiNPs formadas no tempo de 30 s foram selecionadas por apresentarem as melhores características eletroquímica redutoras para furfural e HMF. Em tempos maiores o processo de redução das substâncias na superfície do eletrodo GC/NiNPs diminui devido ao aumento do tamanho das NiNPs, pois em tempo superior a 30 s de eletrodeposição, as nanopartículas perdem gradualmente a atividade eletroquímica.

4.2.4 Influência da concentração de níquel

A influência da concentração de metal da solução precursora das nanopartículas é de vital importância para o controle do tamanho das nanopartículas de níquel, pois assim como, o tempo e o potencial, a concentração de níquel na solução afeta diretamente o tamanho e a quantidade de NPs eletrodepositadas na superfície do eletrodo de carbono vítreo.

Na Figura 13 é observado um crescimento exponencial do excesso superficial (Equação 9) em função da concentração de níquel disponível em solução. Nota-se que o tamanho do depósito aumenta até $7,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de níquel e posteriormente esse crescimento fica estável. No entanto, o acréscimo de níquel em solução favorece uma maior nucleação das nanopartículas na superfície do eletrodo de carbono vítreo e segundo Cheng et al (2011),⁵¹ quando a concentração de níquel for demasiadamente elevada, as partículas de níquel tem tamanho maior e diminuem as propriedades de nanomateriais.

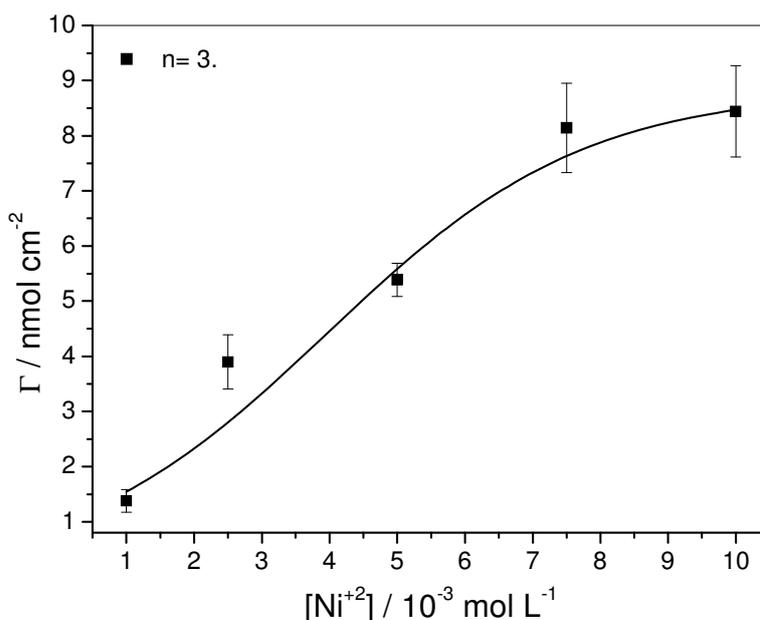


Figura 13 – Excesso superficial (Γ) da eletrodeposição de níquel em função da concentração de sulfato de níquel (Ni^{2+}) em solução tampão fosfato pH 6,5 com potencial de -1,3 V e tempo de 30 s.

É possível notar estas evidências na Figura 14, na qual é verificada a relação da concentração de sulfato de níquel (Ni^{+2}) utilizada no preparo das NiNPs com a atividade eletroquímica na redução dos aldeídos furânicos. Para o furfural, a corrente de pico catódico aumenta até o limite máximo de $7,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de níquel, havendo uma diminuição da corrente posteriormente. Contudo, HMF é mais sensível as nanopartículas preparadas em $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de níquel, obtendo melhor resposta da I_{pc} e em concentrações maiores a corrente de HMF diminui devido ao aumento do tamanho das nanopartículas.

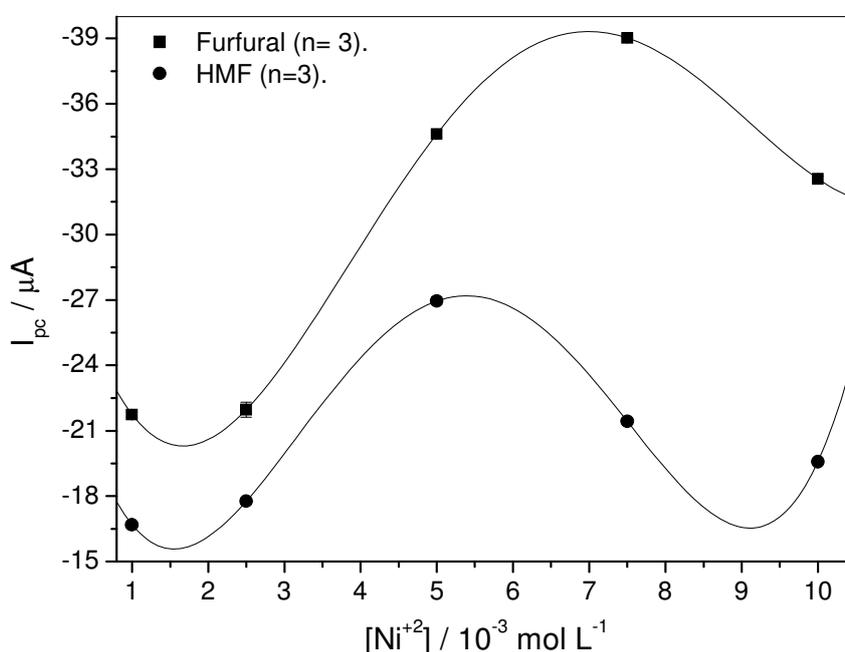


Figura 14 - Resposta da corrente de pico catódico (I_{pc}) do furfural $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e hidroximetilfurfural (HMF) $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{LiOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ por voltametria cíclica com velocidade de varredura 100 mV s^{-1} em nanopartículas preparadas com diferentes concentrações de níquel $[\text{Ni}^{+2}]$. Condições: solução tampão fosfato pH 6,5 com potencial de $-1,3 \text{ V}$ e tempo de 30 s.

Apesar de o furfural ter apresentado melhor resultado para a I_{pc} no eletrodo de carbono vítreo modificado com as nanopartículas de níquel preparadas com a solução precursora de sulfato de níquel $7,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, foi selecionado o eletrodo preparado com a solução precursora de $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de níquel por ter apresentado melhor atividade eletroquímica na redução do HMF.

4.3 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva

Nanopartículas de níquel foram eletrodepositadas nas placas de carbono vítreo com potencial constante de -1,3 V, tempo de deposição de 30 e 60 s com solução de sulfato de níquel $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato pH 6,5. Duas amostras nos tempos de 30 e 60 s foram passivadas em NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e outra amostra preparada no tempo 30 s não foi passivada.

Durante o processo de deposição das NiNPs na superfície do eletrodo GC é observado a formação de gás hidrogênio devido à aplicação do potencial -1,3 V. Essa produção de gás está relacionada à reação de desproporcionalamento do Ni (I) proveniente da redução de Ni (II), devido ao potencial aplicado ser muito negativo. Sob estas condições, pode ocorrer simultaneamente a reação do Ni (I) com a água, produzindo hidróxido de níquel (I) e hidrogênio, o que auxilia na distribuição uniforme das NPs sobre a superfície do GC sem aglomerações.⁶⁵

Na Figura 15 é observado que as NiNPs formadas possuem tamanho aproximadamente iguais sendo depositadas e distribuídas uniformemente sobre toda a superfície do GC, além disso, a eletrogeração das NPs com o acréscimo do tempo também aumenta o tamanho das NiNPs.

As nanopartículas de níquel formadas no tempo de 30 s sem passivação apresentam tamanho aproximado entre 20 e 50 nm, com forma esférica e algumas aglomerações que podem ser chamados de nanoclusters, Figura 15 (B).

Na Figura 15 (C) é observado maior tamanho das nanopartículas de óxido/hidróxido de níquel devido a passivação em NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com tempo eletrodeposição de 30 s. As NiNPs possuem tamanhos entre 20 e 100 nm, com formas esféricas, sextavada e paralelepipedal. Esta última forma pode surgir como uma consequência da adsorção de hidrogênio sobre o depósito níquel, assim, impedindo o crescimento de cristal normal, segundo Gómes et al (1992).⁶⁵ É verificado ainda, a formação de nanoclusters devido ao processo de dissolução das NPs de níquel e a formação das NPs de óxido/hidróxido de níquel ao mesmo tempo em que estão se nucleando para formar partículas maiores, Figura

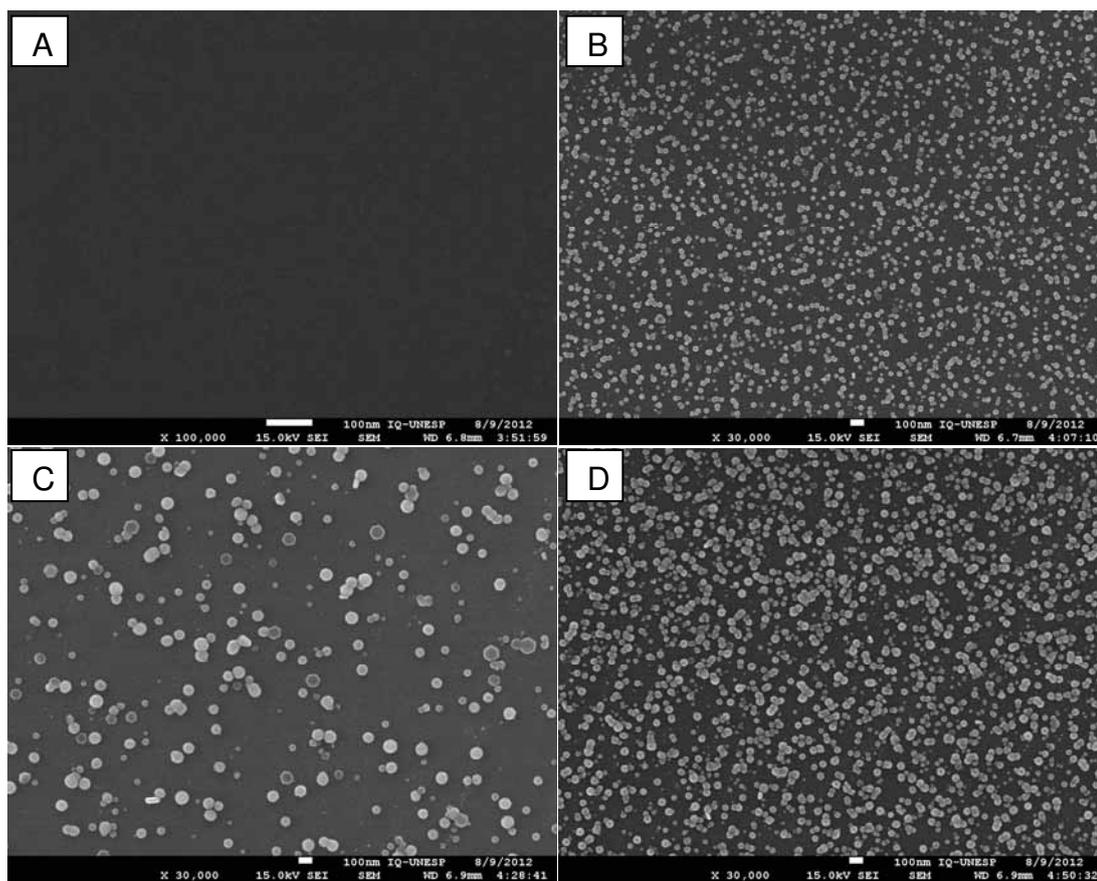


Figura 15 - Imagens de MEV com ampliação de 10 mil vezes para (A) GC sem modificação e ampliação de 30 mil vezes para NiNPs eletrodepositadas com tempo de 30 s sem passivação em NaOH 0,5 mol L⁻¹ (B), 30 s passivado em NaOH 0,5 mol L⁻¹ (C) e 60 s passivado em NaOH 0,5 mol L⁻¹ (D).

A formação, crescimento e recobrimento das NPs de óxido/hidróxido de níquel na superfície do eletrodo de GC são maiores com o tempo de 60 s, porém, as NPs apresentam diâmetros variando de 20 a 110 nm, maior quantidade de nanoclusters e com superfície espinhada devido ao crescimento e a mudanças de estruturas, Figura 15 (D). Portanto, baseado na relação superfície/volume, a qual aumenta com a diminuição do tamanho das NiNPs, foi selecionado o tempo de 30 s para preparo dos eletrodos modificados com as nanopartículas de níquel.

Nas Figuras 16 (A) e (B) é apresentada a área superficial do eletrodo GC/NiNPs, onde foi realizada a análise das NiNPs eletrodepositadas no tempo de 30 s sem passivação e o respectivo espectro de EDS. A amostra é composta 100% de níquel e apresenta três raias espectrais características do níquel, além de apresentar um pico de carbono proveniente do substrato de GC.

As nanopartículas de níquel preparadas por eletrodeposição nos tempos de 30 e 60 s com passivação, Figuras 17 e 18, apresentam picos de níquel e oxigênio devido à formação de óxido/hidróxido do metal.

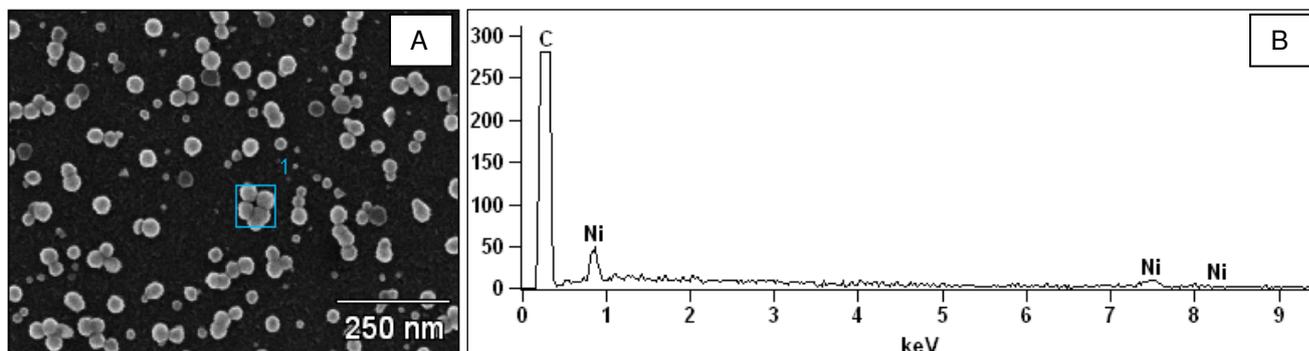


Figura 16 - (A) Imagem de MEV das NiNPs com tempo de deposição do níquel de 30 s sem passivação com ampliação 10 mil vezes e (B) Espectro de EDS para a área analisada.

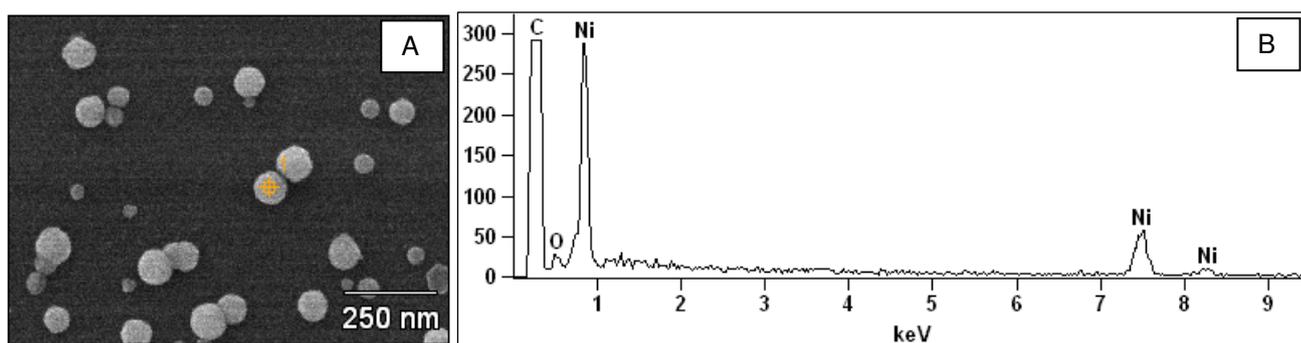


Figura 17 - (A) Imagem de MEV das NiNPs com tempo de deposição do níquel de 30 s com passivação e ampliação 10 mil vezes. (B) Espectro de EDS para a área analisada.

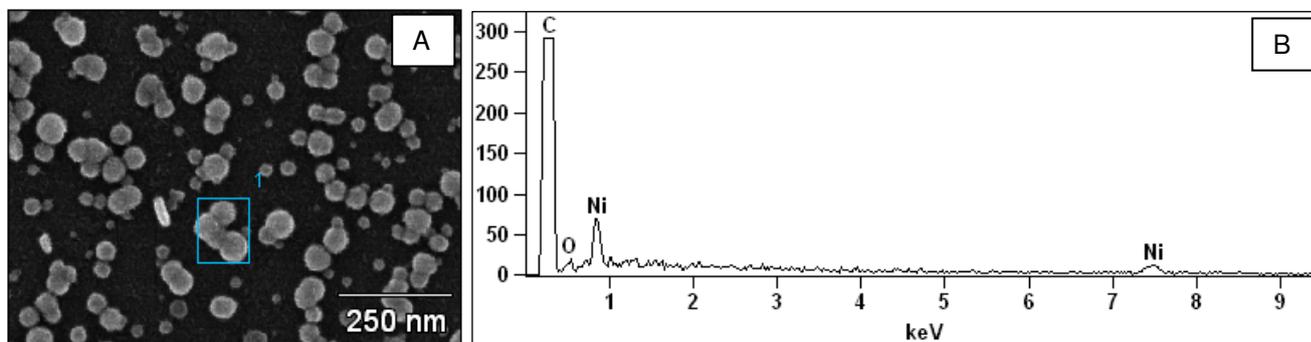


Figura 18 - (A) Imagem de MEV das NiNPs com tempo de deposição do níquel de 60 s com passivação e ampliação 12 mil vezes. (B) Espectro de EDS para a área analisada.

4.4 Comportamento eletroquímico do 2-furaldeído e 5-hidroximetil-2-furaldeído em eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de níquel

4.4.1 Voltametria cíclica

A atividade eletroquímica do eletrodo de carbono vítreo modificado com as nanopartículas de níquel preparados com sulfato de níquel em solução tampão fosfato pH 6,5 com potencial de eletrodeposição -1,3 V e tempo de eletrodeposição 30 s foi investigada sobre furfural e HMF nos eletrólitos suportes alcalinos LiOH e NaOH, ambos na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

O voltamograma do furfural em hidróxido de lítio apresenta cinco picos (Figura 19). O primeiro pico (I) é da oxidação do $\text{Ni}^{+2}/\text{Ni}^{+3}$ em 0,58 V. No ombro (II) ocorre a redução de $\text{Ni}^{+3}/\text{Ni}^{+2}$ em 0,41 V. O pico (III) pode ser a redução do óxido de níquel (IV) a hidróxido de níquel (II) em -0,72 V (Equação 10).⁶⁶ Furfural reduz a álcool furfurílico em -1,40 V (IV) e o ombro (V) é da oxidação de $\text{Ni}^0/\text{Ni}^{+2}$ em -0,22 V (Equação 11).⁶⁶

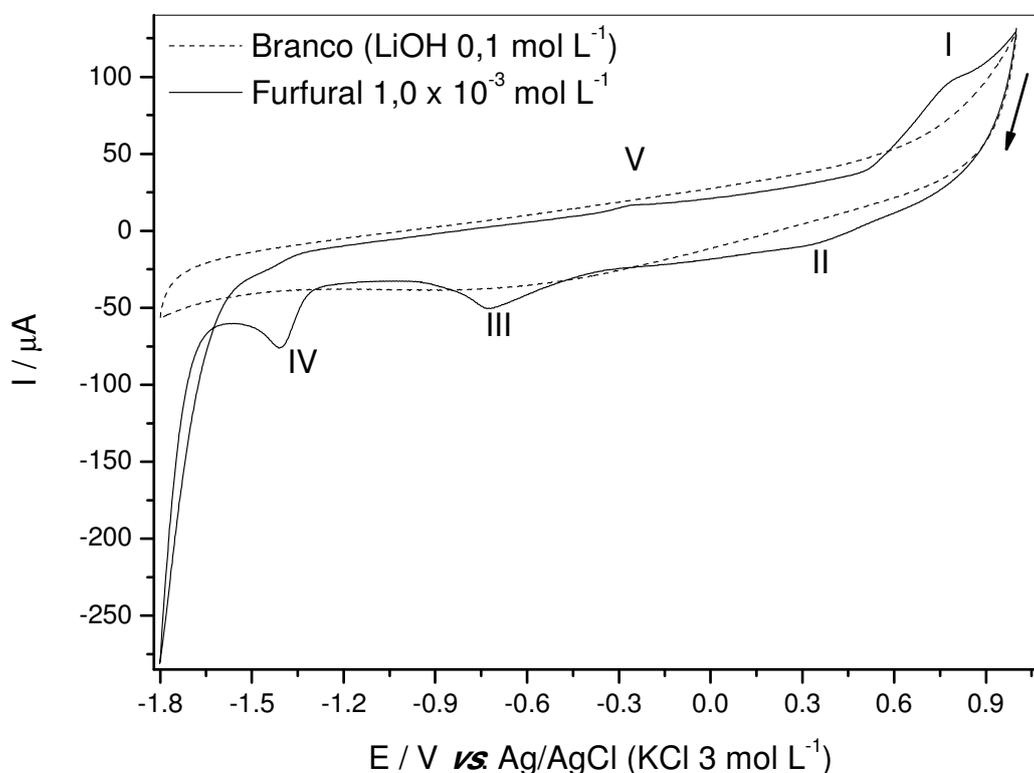


Figura 19 – Voltamograma cíclico de furfural em hidróxido de lítio (LiOH) com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .



Na Figura 20 são observados cinco picos para o hidroximetilfurfural em hidróxido de lítio. Os picos I, II e V são os mesmos já discutidos para a Figura 18. O pico (III) pode ser a redução do óxido de níquel (IV) a hidróxido de níquel (II) em $-0,58 \text{ V}$ (Equação 10)⁶⁶ e o pico (IV) é da redução do HMF a álcool 2,5-di-hidroximetil-furaldeído em $-1,37 \text{ V}$.

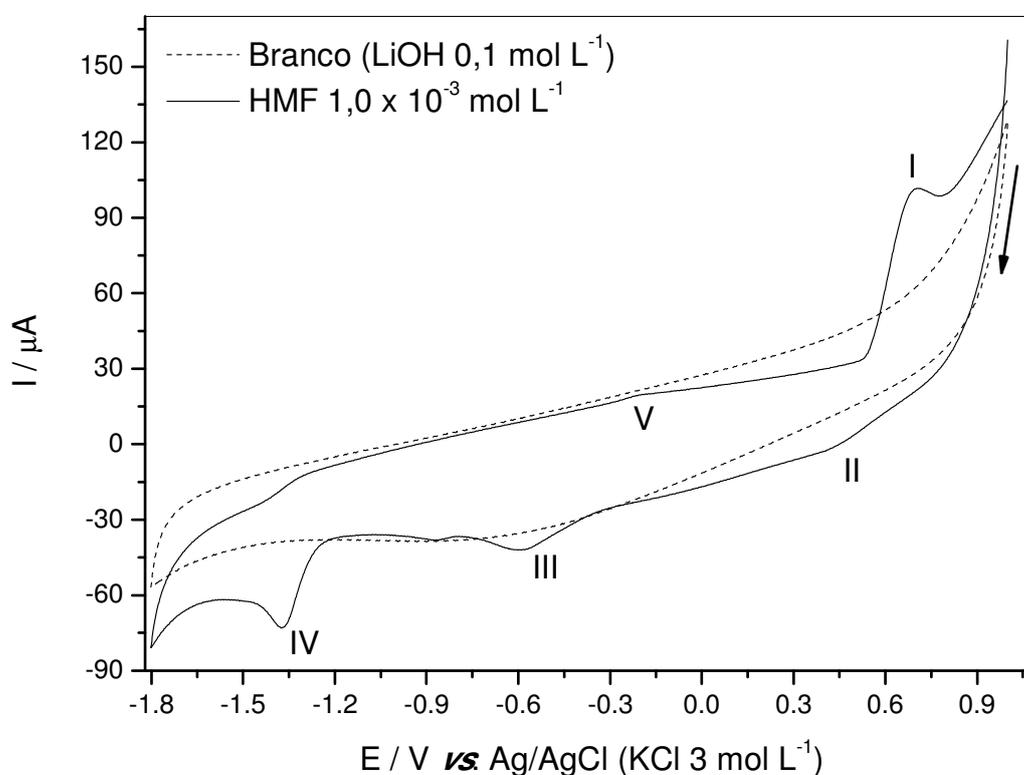


Figura 20 – Voltamograma cíclico de hidroximetilfurfural (HMF) em hidróxido de lítio (LiOH) com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .

Nos voltamogramas de furfural (Figura 21) e HMF (Figura 22) em hidróxido de sódio apresentam cinco picos cada um, os quais são os mesmo observados em hidróxido de lítio. Os potenciais de pico catódicos são $-1,39 \text{ V}$ para furfural e de $-1,38 \text{ V}$ para HMF. As correntes de picos catódicos dos aldeídos furânicos em hidróxido de lítio são de 35 e $27 \mu\text{A}$, e em hidróxido de sódio são de 33 e $28 \mu\text{A}$ para furfural e HMF, respectivamente.

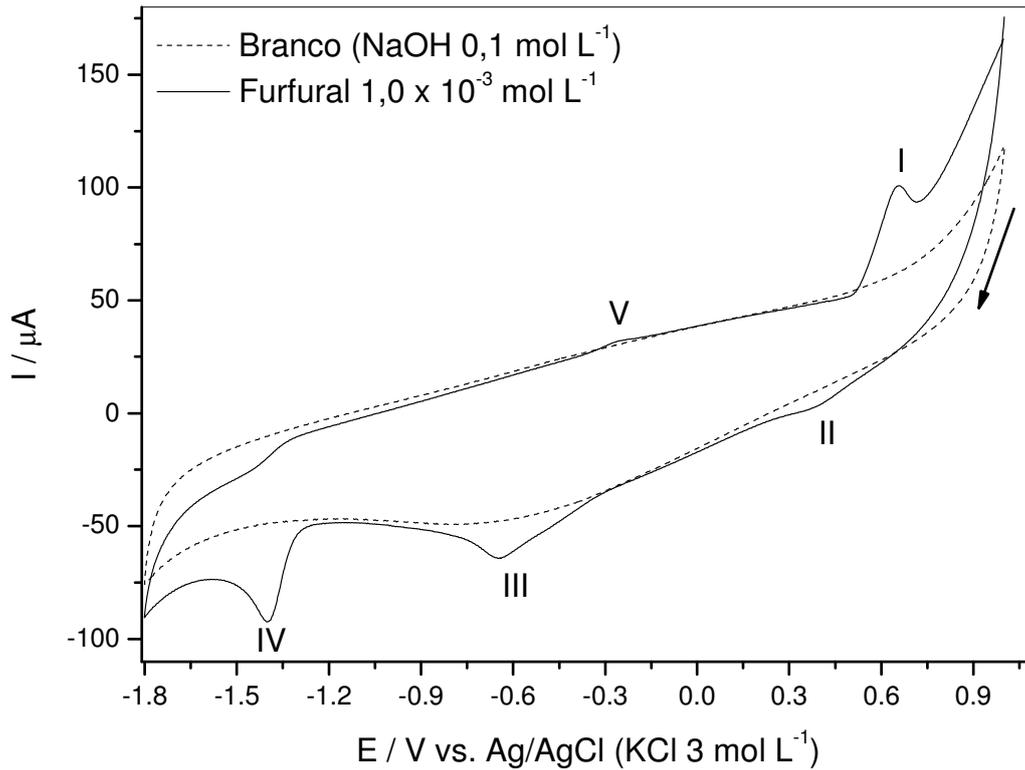


Figura 21 - Voltamograma cíclico de furfural em hidróxido de sódio (NaOH) com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .

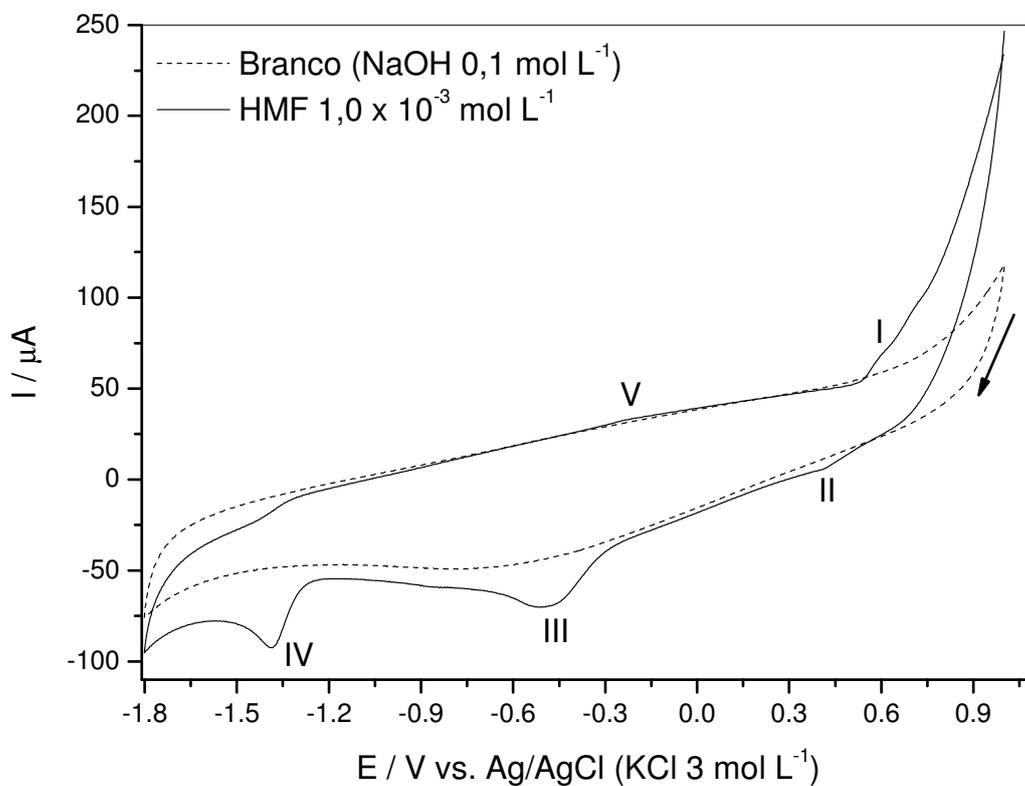


Figura 22 - Voltamograma cíclico hidroximetilfurfural (HMF) em hidróxido de sódio (NaOH) com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .

Devido a presença dos picos I e II nas Figuras 19, 20, 21 e 22 foi investigado a eletrooxidação do furfural e hidroximetilfurfural com o eletrodo GC/NiNPs (Figuras 23, 24 e 25). A eletrocatalise oxidativa do eletrodo modificado com nanopartículas de níquel foi avaliada na faixa de potencial entre 0,1 a 0,9 V (Figura 23).

Na Figura 23 é observado o deslocamento dos potenciais do par de picos ($\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ e $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$) para regiões de potencial mais positiva e o alargamento dos picos catódico e anódico com o aumento da concentração de furfural. Estas mudanças observadas nos voltamogramas estão relacionadas com a maior quantidade de espécies presente na solução que dificulta a transferência de elétrons e não a eletrooxidação de furfural.

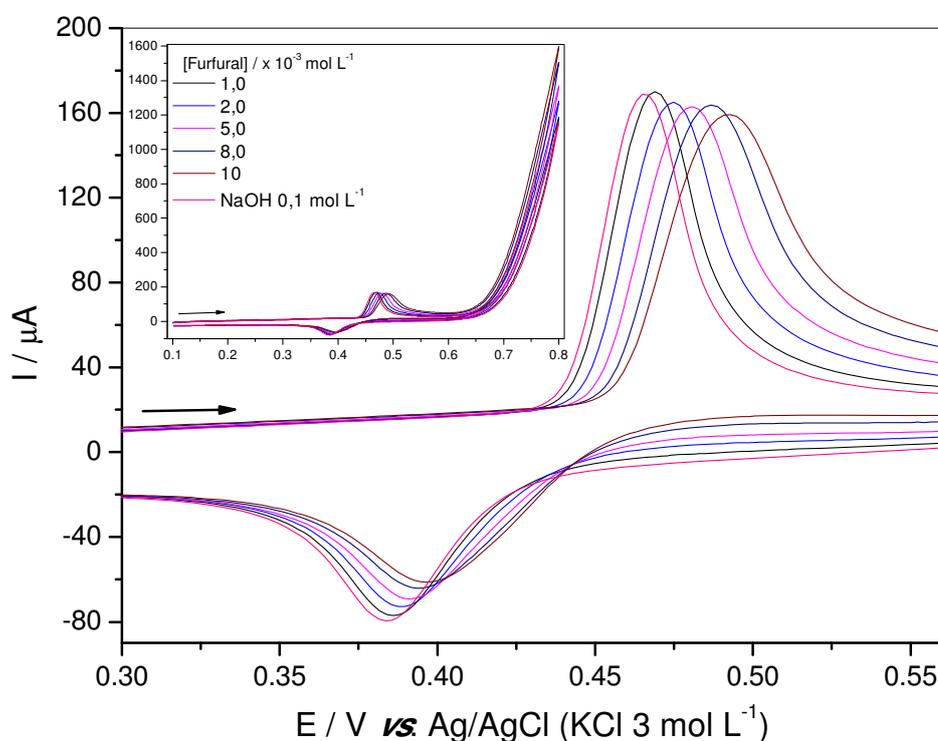


Figura 23 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo modificado com nanopartículas de níquel em solução aquosa de furfural com hidróxido de sódio (NaOH) a uma velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .

Quando a janela de potencial é fechada entre 0,1 a 0,6 V (Figura 24) é verificado apenas um pequeno deslocamento de potencial conforme a concentração de furfural aumenta e a corrente de pico anódico das NiNPs permanece praticamente constante, o que pode ser observado também na Figura 23 para as menores concentrações e também para o hidroximetilfurfural (Figura 25) na faixa de potencial entre -0,5 e 1,0 V. Portanto, pode ser verificado que as nanopartículas de níquel não tiveram atividade eletroquímica para oxidação do furfural e HMF, mas apresentaram atividade eletroquímica na redução destes aldeídos furânicos.

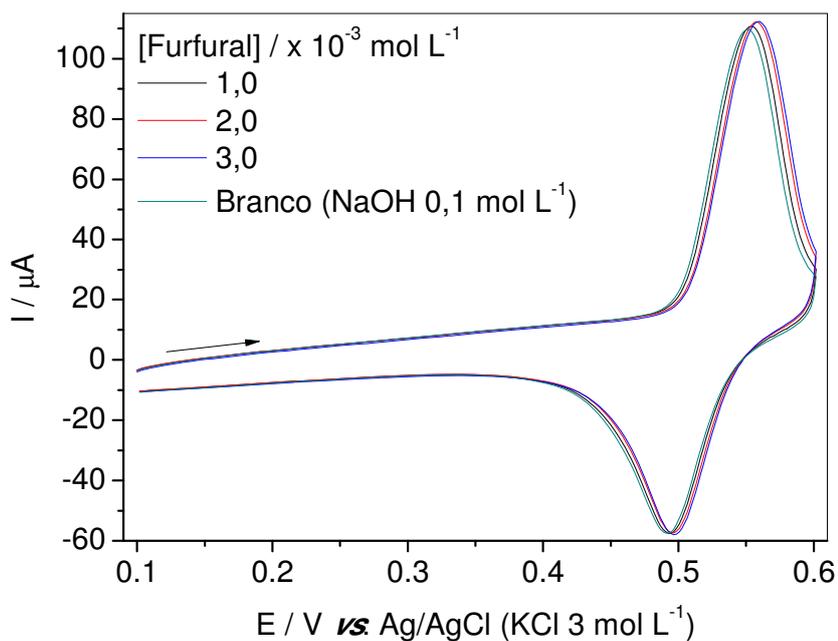


Figura 24 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo modificado com nanopartículas de níquel em solução aquosa de furfural em hidróxido de sódio (NaOH) a uma velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .

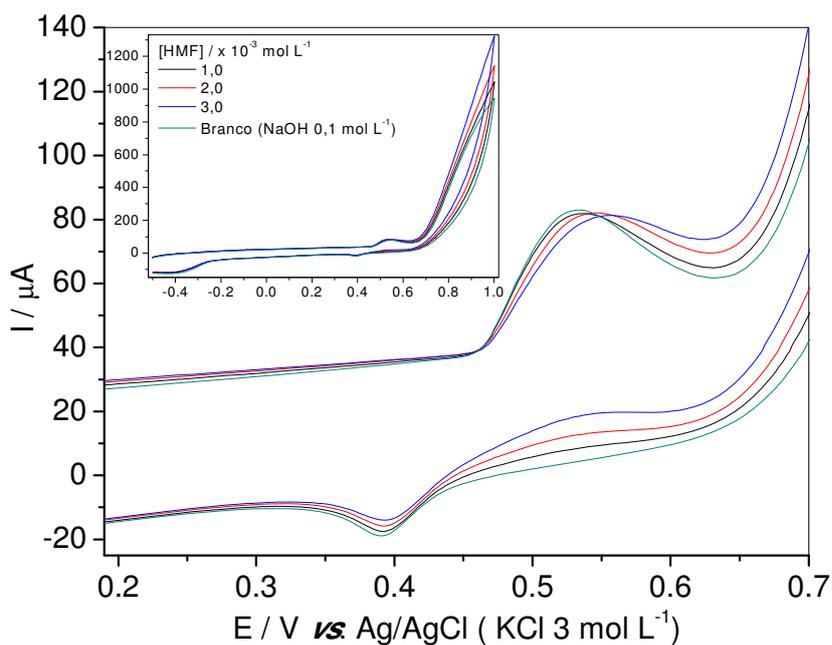


Figura 25 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo modificado com nanopartículas de níquel em solução aquosa de hidroximetilfurfural (HMF) com hidróxido de sódio (NaOH) a uma velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .

Nas Figuras 26 e 27 é verificado um ganho de corrente catódica de aproximadamente 6,7 e 1,6 vezes para furfural e HMF, respectivamente, no eletrodo modificado com as nanopartículas de níquel em relação ao eletrodo de carbono vítreo. Esse aumento na resposta

de corrente dos analitos e o deslocamento dos potenciais de redução estão relacionados com as nanopartículas de níquel.

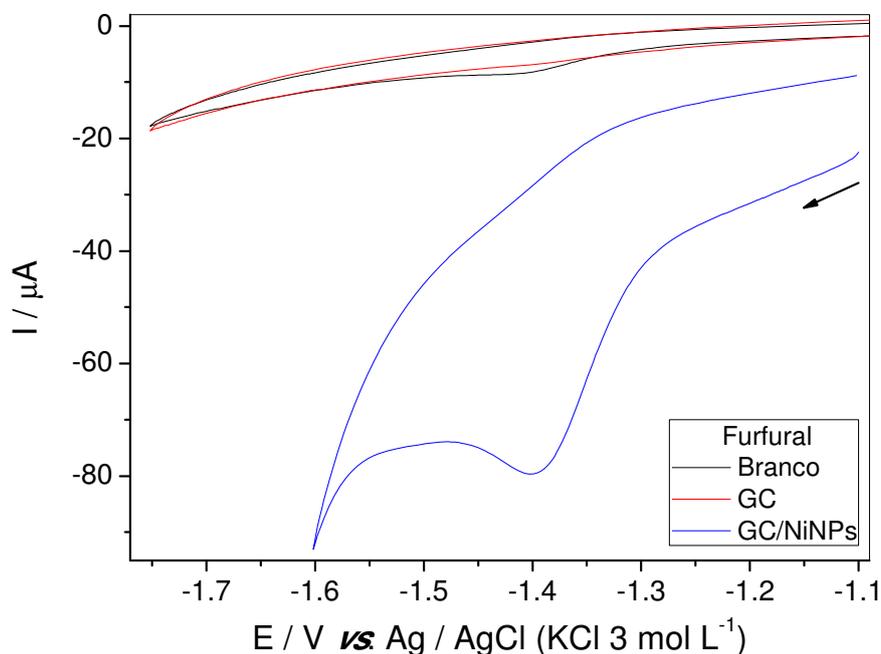


Figura 26 – Voltamogramas cíclicos do furfural $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{LiOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (Branco) nos eletrodos de carbono vítreo (GC) e carbono vítreo modificado com nanopartículas de níquel (GC/NiNPs) com velocidade de varredura (v) 100 mV s^{-1} .

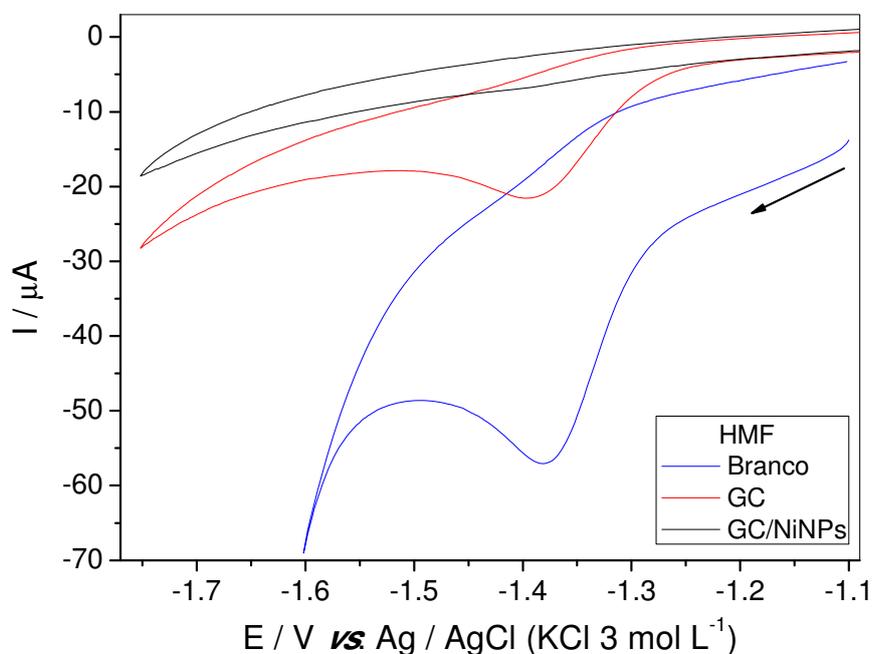
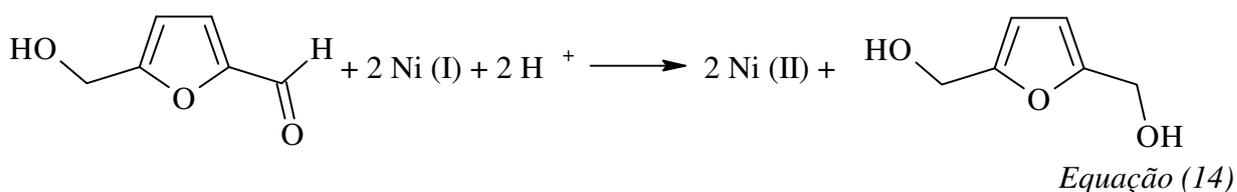
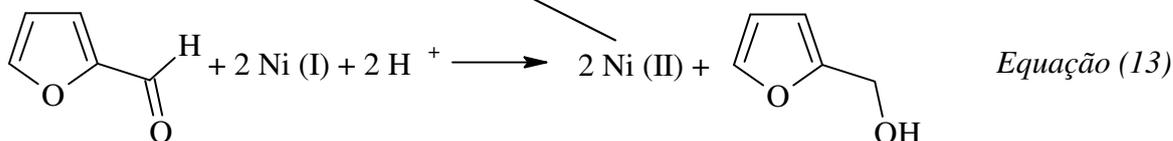


Figura 27 – Voltamogramas cíclicos do hidroximetilfurfural (HMF) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{LiOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (Branco) nos eletrodos de carbono vítreo (GC) e carbono vítreo modificado com nanopartículas de níquel (GC/NiNPs) com velocidade de varredura (v) 100 mV s^{-1} .

As reações químicas envolvidas na redução de furfural e hidroximetilfurfural com as nanopartículas de níquel são desconhecidas e abre a possibilidade de haver inúmeras hipóteses de como esses mecanismos podem ocorrer, no entanto, uma probabilidade mais promissora pode haver.

A redução de furfural e hidroximetilfurfural pode ocorrer da seguinte forma: as nanopartículas produzidas contém espécies de óxido/hidróxido de níquel (II/III) que ao sofrerem aplicação de potenciais negativos (-1,1 a -1,8 V) tendem a se reduzir, no entanto, as espécies orgânicas presentes na solução, no caso, os aldeídos furânicos, não permitem a total redução de níquel (II) a níquel (0) e estabilizam a espécie de níquel (I) (Equações 12, 13 e 14). Esta estabilização incomum do estado de oxidação de níquel (I) é observada por Lovecchio, Gore e Busch (1974)⁶⁷ para complexos de níquel com ligantes macrocíclicos e ainda de acordo com esses autores, as duplas ligações dos ligantes ajudam na estabilização do estado de oxidação.



A estabilização incomum de níquel (I) pode ser justificada através das duas explicações existentes para adsorção de moléculas de furfural sobre uma superfície metálica. Na primeira forma a molécula pode ser adsorvida numa forma planar, através dos grupos C = C do anel furano. Além disso, a molécula de furfural pode se aproximar da superfície do metal através do grupo C = O, sendo adsorvida no plano vertical sobre a geometria favorável para a formação do produto desejado, o álcool furfurílico. A adsorção preferencial de uma forma ou de outra depende das características do metal. A hidrogenação de α , β aldeídos

insaturados sugere que a adsorção competitiva dos grupos C = C e C = O é dependente da expansão radial dos orbitais d do metal. Assim, quanto maior a expansão dos orbitais d, maior será a repulsão eletrônica com a ligação C = C e, portanto, menor é a probabilidade de adsorção através de uma geometria plana, no entanto, as propriedades eletrônicas do níquel podem permitir que as moléculas de furfural se aproximem do metal através do anel furano,⁶⁸ estabilizando o níquel no estado de oxidação (I). A mesma explicação é estendida para redução da molécula de HMF.

A influência da velocidade de varredura nos parâmetros eletroquímicos do furfural e HMF foi investigada, Tabela 2. Assim como em eletrodo de carbono vítreo, no eletrodo modificado com as nanopartículas de níquel, os potenciais de redução dos analitos são deslocados para região mais negativa e as correntes de pico catódicos aumentam linearmente. A diferença entre o $|E_p - E_{p/2}|$, tende a aumentar e juntamente com o E_{pc} indicam que os dois analitos apresentam características de um processo irreversível.

Tabela 2 - Influência da velocidade de varredura (V) nos parâmetros eletroquímicos de 1×10^{-3} mol L⁻¹ do furfural e 5-hidroximetilfurfural (HMF) em LiOH 0,1 mol L⁻¹ com eletrodo GC/NiNPs.

$v / \text{mV s}^{-1}$	Furfural			HMF		
	E_{pc} / V	$I_{pc} / \mu\text{A}$	$E_p - E_{p/2} (\text{V})$	E_{pc} / V	$I_{pc} / \mu\text{A}$	$E_p - E_{p/2} (\text{V})$
10	-1,35	-7,41	-0,047	-1,38	-4,86	-0,048
50	-1,40	-14,6	-0,058	-1,41	-10,2	-0,051
100	-1,41	-21,3	-0,058	-1,42	-15,2	-0,053
150	-1,41	-26,0	-0,058	-1,42	-17,7	-0,055
200	-1,42	-29,3	-0,062	-1,42	-23,0	-0,055
250	-1,42	-33,1	-0,058	-1,43	-24,9	-0,058
300	-1,43	-34,3	-0,061	-1,43	-26,2	-0,057
350	-1,43	-35,7	-0,062	-1,43	-30,6	-0,055
400	-1,43	-38,9	-0,060	-1,43	-32,1	-0,055
500	-1,44	-43,9	-0,063	-1,44	-36,4	-0,058
600	-1,44	-48,2	-0,063	-1,44	-38,2	-0,057

A corrente catódica do furfural e HMF aumentam linearmente com o incremento da raiz quadrada da velocidade, no eletrodo modificado com as nanopartículas de níquel,

indicando que o transporte de massa é um processo controlado por difusão⁴¹ (Figura 28). As correntes de pico catódico respondem linearmente com o aumento da concentração das espécies em estudo (Figura 29).

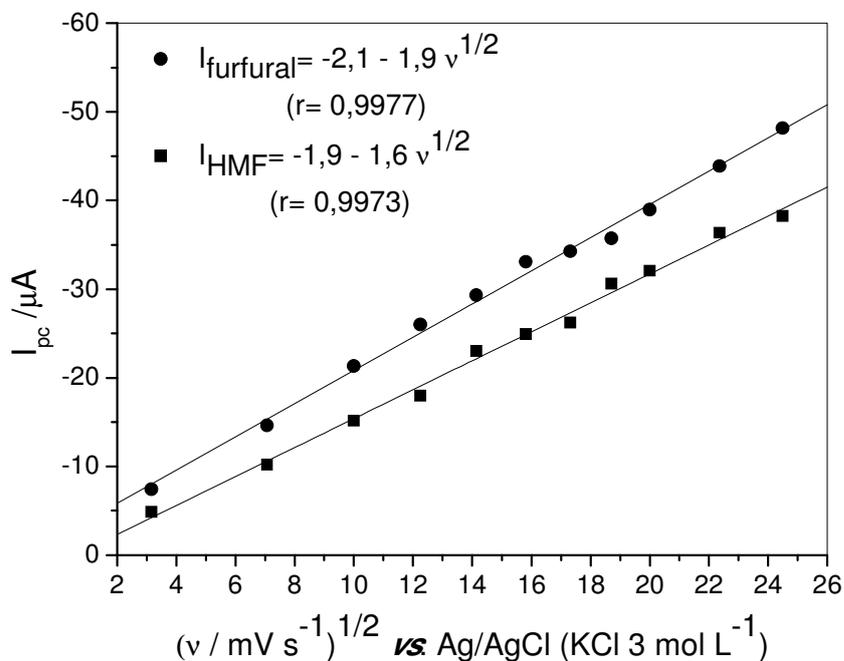


Figura 28 - Relação da corrente de pico catódico (I_{pc}) do furfural e hidroximetilfurfural (HMF) em LiOH 0,1 mol L⁻¹ com a raiz quadrada da velocidade ($v^{1/2}$).

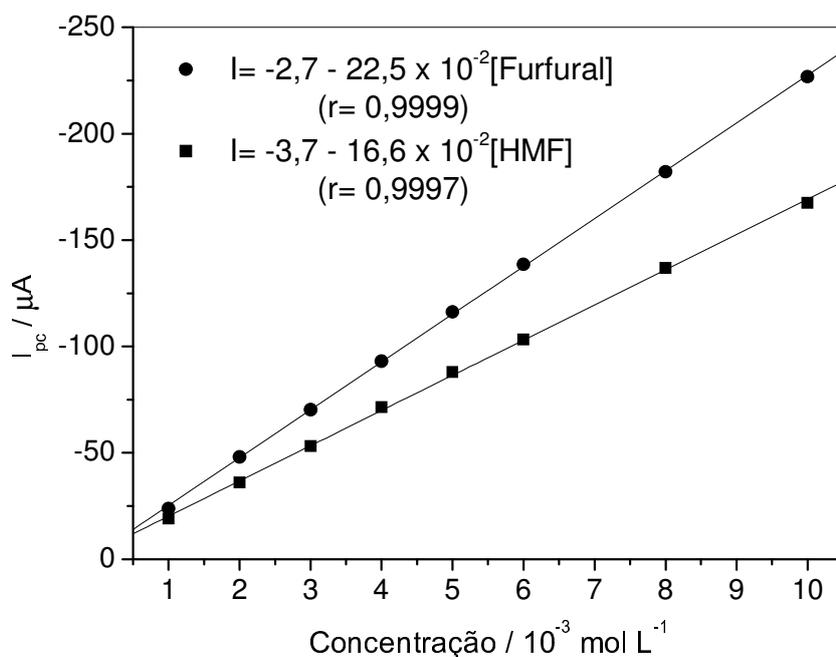


Figura 29 - Relação da corrente de pico catódico (I_{pc}) do furfural e hidroximetilfurfural (HMF) em LiOH 0,1 mol L⁻¹ com a concentração ($[]$) a uma velocidade de varredura (v) de 100 mV s⁻¹.

4.4.2 Voltametria de varredura linear

A voltametria de varredura linear constitui-se em uma técnica que se origina na polarografia e destaca-se pela simplicidade, onde uma variação de potencial é aplicada linearmente no intervalo de tempo estudado, possibilitando a aplicação de velocidades de varredura relativamente altas (até 1000 mV s^{-1}). Esta técnica tem sido extensivamente utilizada no estudo de cinética eletródica e mecanismos reacionais, no entanto, não tem limites de detecção muito baixos, sendo da ordem de 10^{-5} a $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.^{59;69}

Na Figura 30 é apresentando o voltamograma linear característico do furfural com potencial de pico de $-1,45 \text{ V}$ e corrente de pico catódico de $-22,2 \mu\text{A}$. O HMF tem potencial de pico de $-1,43 \text{ V}$ e corrente de $-14,7 \mu\text{A}$ (Figura 31).

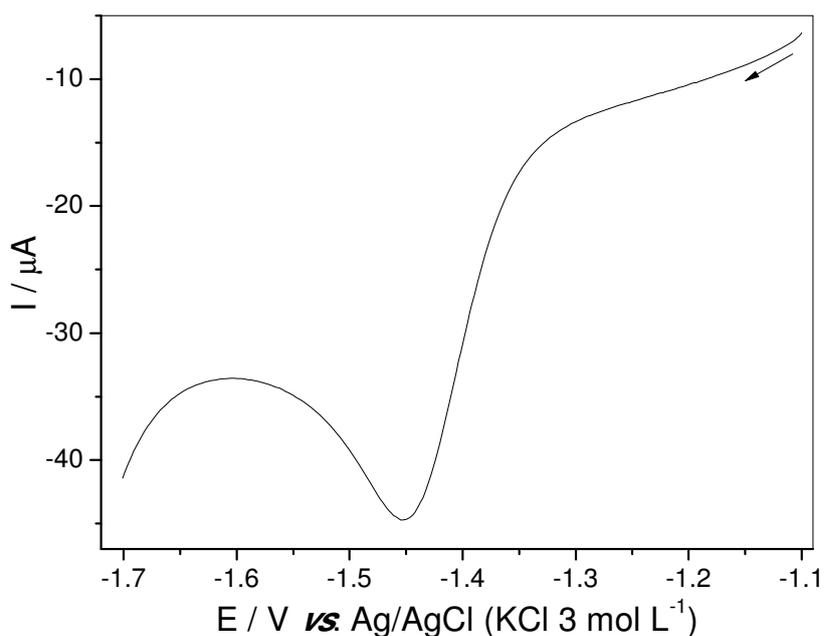


Figura 30 - Voltamograma de voltametria de varredura linear de furfural $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em LiOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com velocidade de varredura 100 mV s^{-1} .

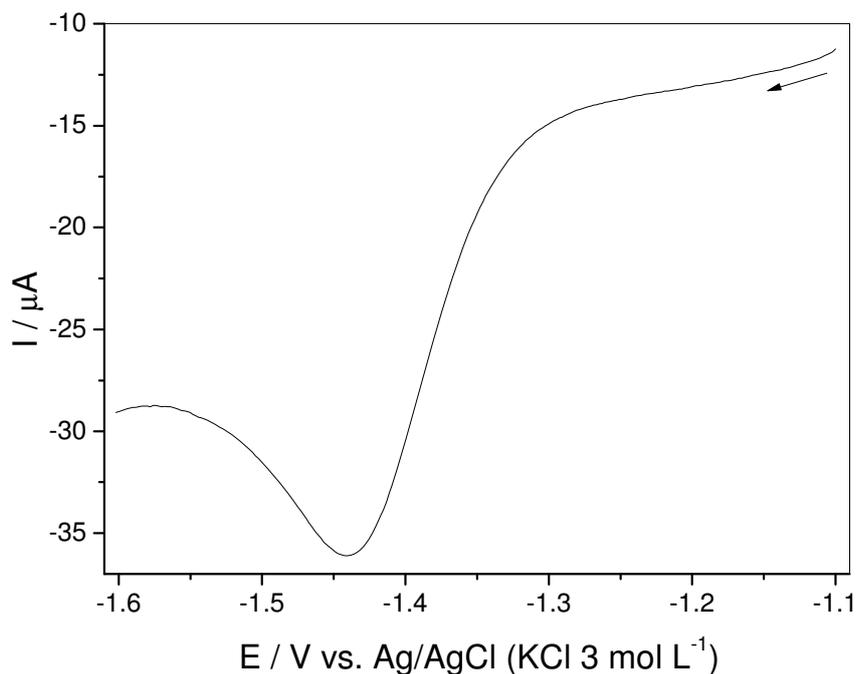


Figura 31 - Voltamograma de voltametria de varredura linear de hidroximetilfurfural (HMF) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em LiOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com velocidade de varredura (v) 100 mV s^{-1} .

Na Tabela 3 encontram-se os parâmetros eletroquímicos referentes ao estudo da influência da velocidade de varredura sobre a redução do furfural e HMF. É observado que os potenciais de pico catódico sofrem deslocamento para região mais negativa com o incremento da velocidade de varredura para os dois analitos. A relação $|E_p - E_{p/2}|$ tem uma tendência de aumentar de forma geral e afastando-se da reversibilidade, a qual deveria ser igual ou próxima de $56,5 \text{ mV s}^{-1}/n$, assim como na voltametria cíclica, indica que os processos são irreversíveis.

Tabela 3 – Influência da velocidade de varredura (v) sobre os parâmetros eletroquímicos de furfural e hidroximetilfurfural (HMF) em voltametria de varredura linear (LSV).

$v / \text{mV s}^{-1}$	Furfural				HMF			
	E_{pc} / V	$I / \mu\text{A}$	$W_{1/2}$	$E_p - E_{p/2} (\text{V})$	E_{pc} / V	$I / \mu\text{A}$	$W_{1/2}$	$E_p - E_{p/2} (\text{V})$
10	-1,41	-6,72	0,103	-0,043	-1,39	-4,01	0,105	-0,047
50	-1,44	-13,5	0,109	-0,046	-1,42	-10,6	0,115	-0,050
100	-1,45	-22,2	0,115	-0,048	-1,43	-14,7	0,115	-0,050
150	-1,45	-26,2	0,117	-0,048	-1,43	-17,6	0,115	-0,052
200	-1,46	-30,7	0,119	-0,047	-1,45	-20,3	0,115	-0,050
250	-1,46	-34,7	0,121	-0,050	-1,45	-21,6	0,115	-0,050
300	-1,47	-37,9	0,121	-0,051	-1,45	-23,9	0,115	-0,050
350	-1,47	-40,0	0,121	-0,052	-1,46	-25,5	0,113	-0,049
400	-1,47	-44,8	0,123	-0,050	-1,46	-27,1	0,113	-0,051
450	-1,47	-47,6	0,125	-0,051	-1,47	-28,4	0,113	-0,056
500	-1,48	-49,5	0,123	-0,050	-1,47	-29,6	0,111	-0,053

O aumento da velocidade de varredura provoca um alargamento do pico à meia altura ($W_{1/2}$) para o furfural, causando maior distorção do pico. Ao contrário do que ocorre com o furfural, o pico catódico do HMF não sofre distorções com o aumento da velocidade, esse aumento de velocidade provoca apenas um aumento de $W_{1/2}$ entre 10 e 50 mV s^{-1} , tornando constante de 50 a 300 mV s^{-1} , posteriormente, a $W_{1/2}$ começa a diminuir, (Tabela 3). Isto pode ser explicado através das estruturas moleculares e poder de ressonância de cada molécula, pois o furfural apresenta apenas o grupo químico aldeído além da sua estrutura cíclica aromática com heteroátomo, enquanto o HMF apresenta dois grupos funcionais, aldeído e hidroxila e a estrutura aromática, o que lhe pode conferir maior estabilidade.

As correntes de picos catódicos dos analitos não são proporcionais a velocidade de varredura (Tabela 3), mas são função da raiz quadrada da velocidade (Figura 30), indicando que os processos são controlados por difusão.

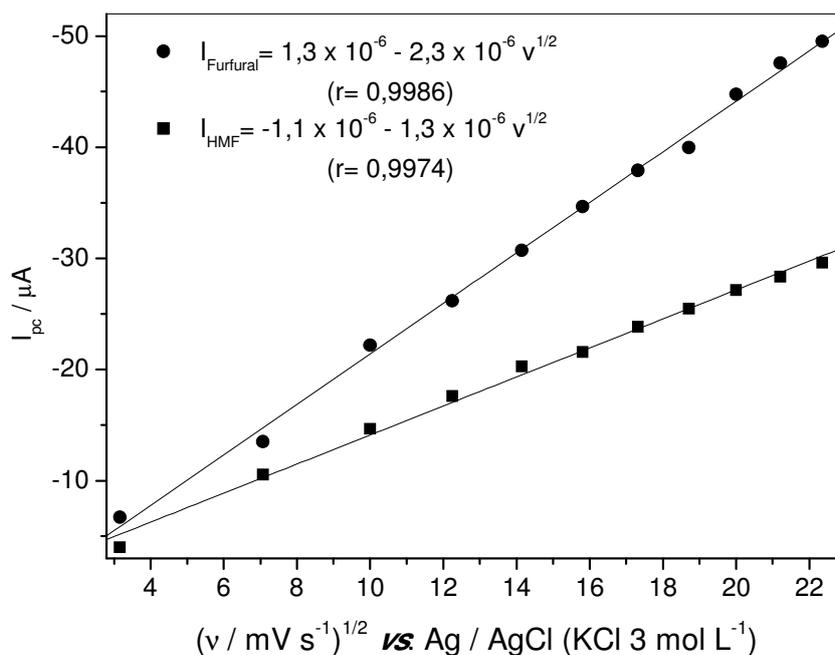


Figura 32 - Relação entre a corrente de pico catódico (I_{pc}) do Furfural e Hidroximetilfurfural (HMF) com a raiz quadrada da velocidade ($v^{1/2}$).

Na Tabela 4 são apresentados os parâmetros eletroanalíticos obtidos nas curvas analíticas para redução de furfural e HMF (Figuras 33 e 34, respectivamente). O limite de detecção (LOD – Limit of detection) é a mais baixa concentração de um analito que o processo analítico pode detectar com confiança, mas não necessariamente quantificada (Equação 15).⁷⁰⁻⁷¹

$$\text{LOD} = 3 \text{ SD}/b \quad (\text{Equação 15})$$

Onde SD e b são os desvio padrão e coeficiente angular da curva analítica, respectivamente. O limite de quantificação (LOQ – Limit of quantification) refere-se a menor concentração ou massa que pode ser analisada quantitativamente com uma confiabilidade razoável, por um dado procedimento (Equação 16).⁷⁰⁻⁷¹

$$\text{LOQ} = 10 \text{ SD}/b \quad (\text{Equação 16})$$

A sensibilidade amperométrica (SA) é a capacidade do método em distinguir, com determinado nível de confiança, duas concentrações próximas. Sob o ponto de vista prático, a sensibilidade constitui o coeficiente angular (b) da curva analítica expresso como:⁷⁰

$$SA = dy/dx$$

(Equação 17)

Em métodos sensíveis, uma pequena diferença na concentração do analito causa grande variação no valor do sinal analítico medido. Esse critério expressa a capacidade do procedimento analítico gerar variação no valor da propriedade monitorada ou medida, causada por pequeno incremento na concentração ou quantidade do analito.⁷⁰

Na tabela 4 é observado que furfural apresenta valores menores para o LOD e a faixa linear em comparação com HMF. O LOQ tem o mesmo valor para os analito e a sensibilidade amperométrica do método é maior para furfural.

Tabela 4 – Parâmetros eletroanalíticos obtidos para redução de furfural e hidroximetilfurfural (HMF) por voltametria de varredura linear (LSV) com velocidade de varredura 100 mV s^{-1} .

Analito	Faixa Linear / mol L^{-1}	LOD / mol L^{-1}	LOQ / mol L^{-1}	SA / $\text{A mol}^{-1} \text{ L}$	Correlação Liner (R)
Furfural	$3,0 \times 10^{-4}$ a $1,5 \times 10^{-2}$	$4,9 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-4}$	$-15,7 \times 10^{-3}$	0,9995
HMF	$6,0 \times 10^{-4}$ a $1,5 \times 10^{-2}$	$5,1 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-4}$	$-11,5 \times 10^{-3}$	0,9995

LOD= Limite de detecção; LOQ= Limite de quantificação; SA= Sensibilidade amperométrica.

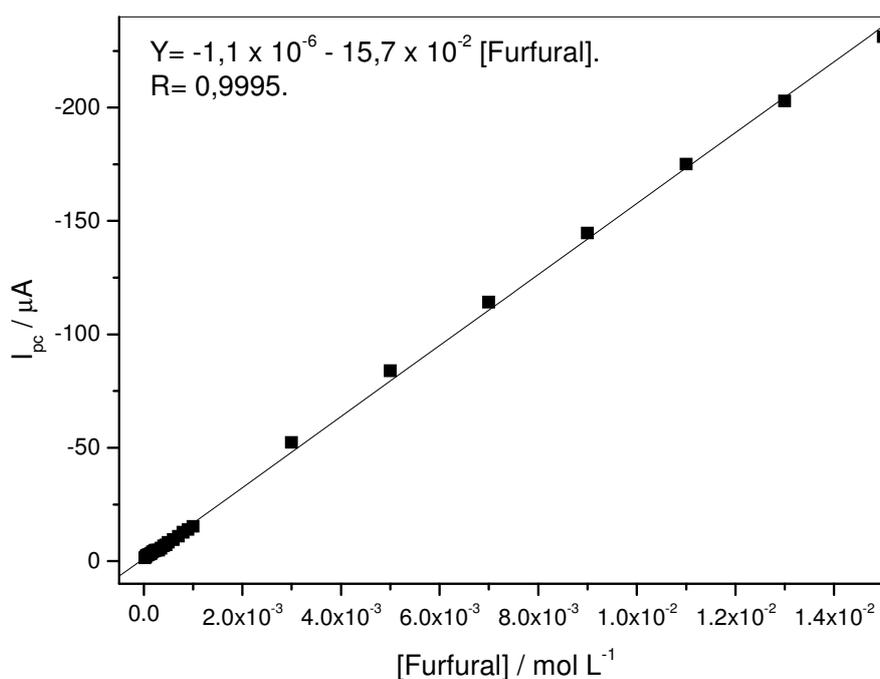


Figura 33 – Curva analítica para determinação de furfural em $\text{LiOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ por voltametria de varredura linear com velocidade de varredura (v) de 100 mV s^{-1}

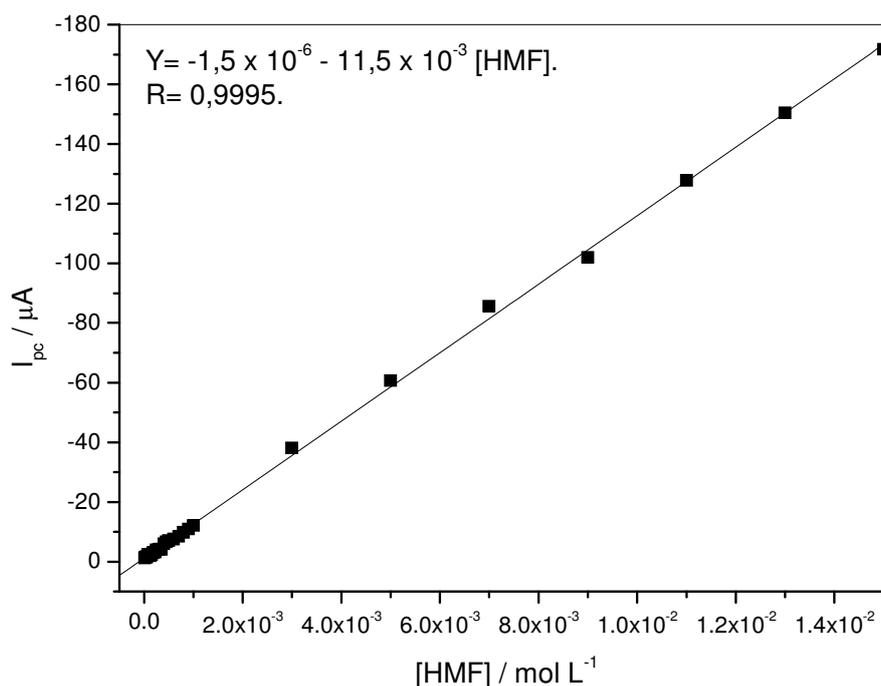


Figura 34 – Curva analítica para determinação de hidroximetilfurfural (HMF) em LiOH 0,1 mol L⁻¹ por voltametria de varredura linear com velocidade de varredura (v) de 100 mV s⁻¹

4.4.3 Voltametria de onda quadrada

A voltametria de onda quadrada do inglês "Square Wave Voltammetry" (SWV) é uma das técnicas eletroanalíticas mais rápidas e sensíveis, além disso, possui variadas aplicações em estudos cinéticos e mecanismos das reações químicas. Os limites de detecção podem chegar à ordem de 10⁻⁸ a 10⁻⁷ mol L⁻¹.^{69;72}

Como se faz a amostragem de corrente em ambos os pulsos, positivo e negativo, os picos correspondendo à oxidação ou à redução das espécies eletroativas na superfície do eletrodo podem ser obtidos na mesma experiência. As medidas de corrente são feitas ao final dos pulsos diretos e reversos e o sinal obtido, após derivação, é dado como uma intensidade da corrente resultante (ΔI), e apresenta excelente sensibilidade.^{69;73}

Nas Figuras 35 e 36 são apresentados os voltamogramas das varreduras diretas, reversas e resultantes para o furfural e HMF, respectivamente. É observado que os picos catódicos bem definidos nos voltamogramas resultantes, possuem maiores contribuições dos voltamogramas das varreduras diretas, onde os analitos apresentam picos catódicos. E nas varreduras reversas os analitos não apresentam picos anódicos que contribuam nas correntes totais dos voltamogramas resultantes. Essas características indicam que o furfural e o HMF apresentam processos irreversíveis.⁵⁹⁻⁶⁰

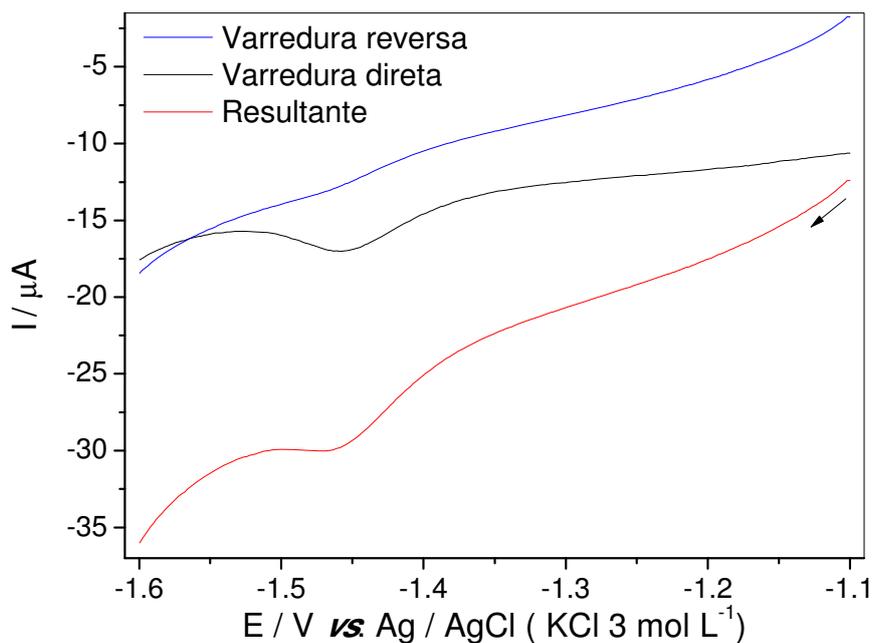


Figura 35 - Voltamogramas de Furfural nas concentrações de $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{LiOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ obtidos com $f = 60\text{Hz}$, $\Delta E_p = 20 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$.

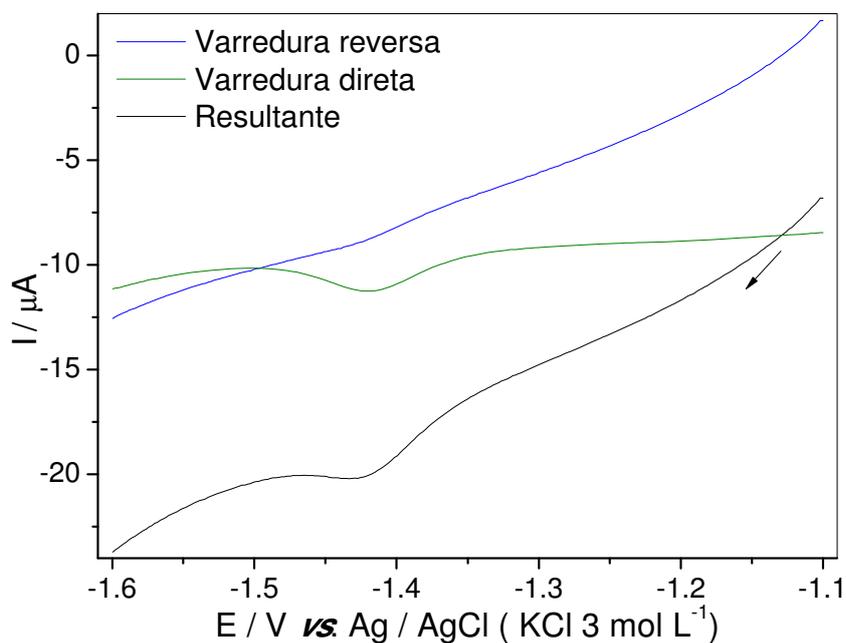


Figura 36 - Voltamogramas de Hidroximetilfurfural (HMF) na concentração de $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{LiOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ obtidos com $f = 60\text{Hz}$, $\Delta E_p = 20 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$.

A frequência (f) de aplicação dos pulsos de potencial é o parâmetro que mais influência nas respostas voltamétricas durante as medidas de SWV e levando em consideração este fator, este parâmetro foi o primeiro parâmetro a ser avaliado. A I_{pc} do furfural apresenta

uma tendência à linearização e aumentar com o incremento da f , indicando que o sistema é irreversível (Figura 37). A mesma observação é verificada para HMF (Figura 38). Ambos analitos possuem desvios de linearidade que podem ter ocorrido devido a ruídos do circuito eletrônico, pois em velocidades baixas interferem nas respostas voltamétricas.⁷²

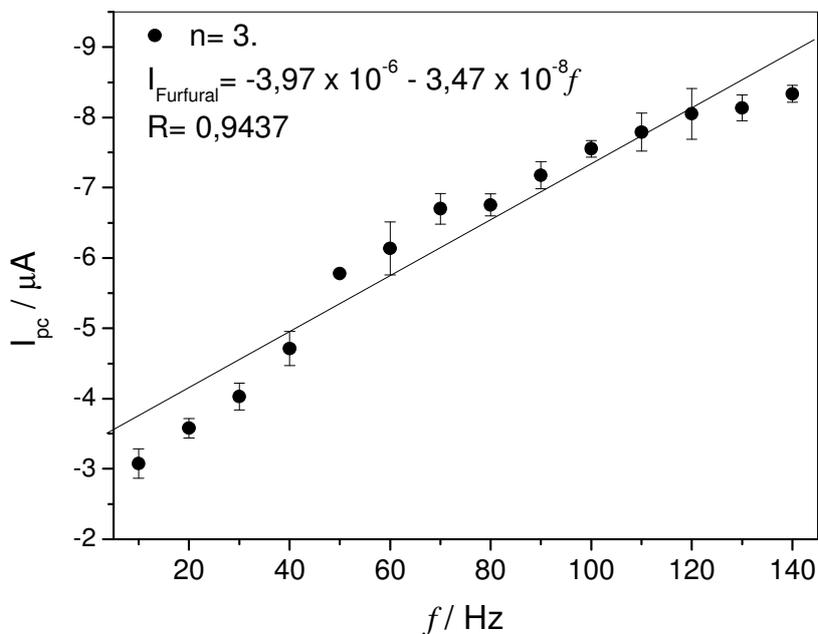


Figura 37 – Influência da frequência (f) de aplicação dos pulsos de potencial na corrente de pico catódico do furfural $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{LiOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

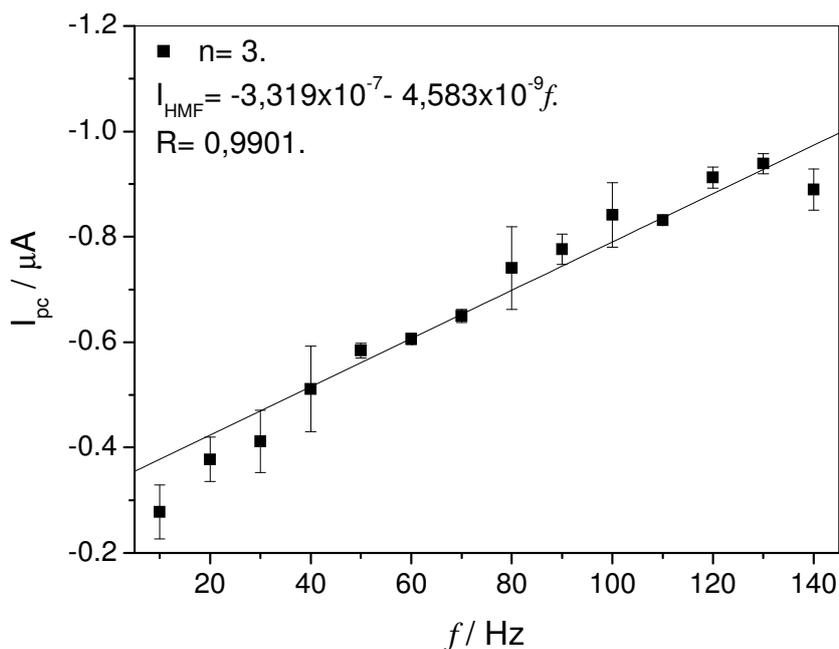


Figura 38 – Influência da frequência (f) de aplicação dos pulsos de potencial na corrente de pico catódico do hidroximetilfurfural (HMF) $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{LiOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Nas Figuras 39 e 40, furfural e HMF, respectivamente, apresentam uma relação linear entre os potenciais de pico (E_p) e o logaritmo da frequência (f) indicam que os sistemas reacionais dos analitos no eletrodo GC/NiNPs são irreversíveis.⁷² Utilizando a inclinação de $\Delta E / \Delta \log f = -2,3RT / \alpha nF$ ou $-59 / \alpha n$ mV por década é possível obter informações sobre o número de elétrons envolvidos no processo redox e, até mesmo, do coeficiente de transferência eletrônica para reações não simétricas ($\alpha \neq 0,5$). Os valores αn encontrados para o furfural e HMF foram de 1,34 e 1,41, respectivamente.

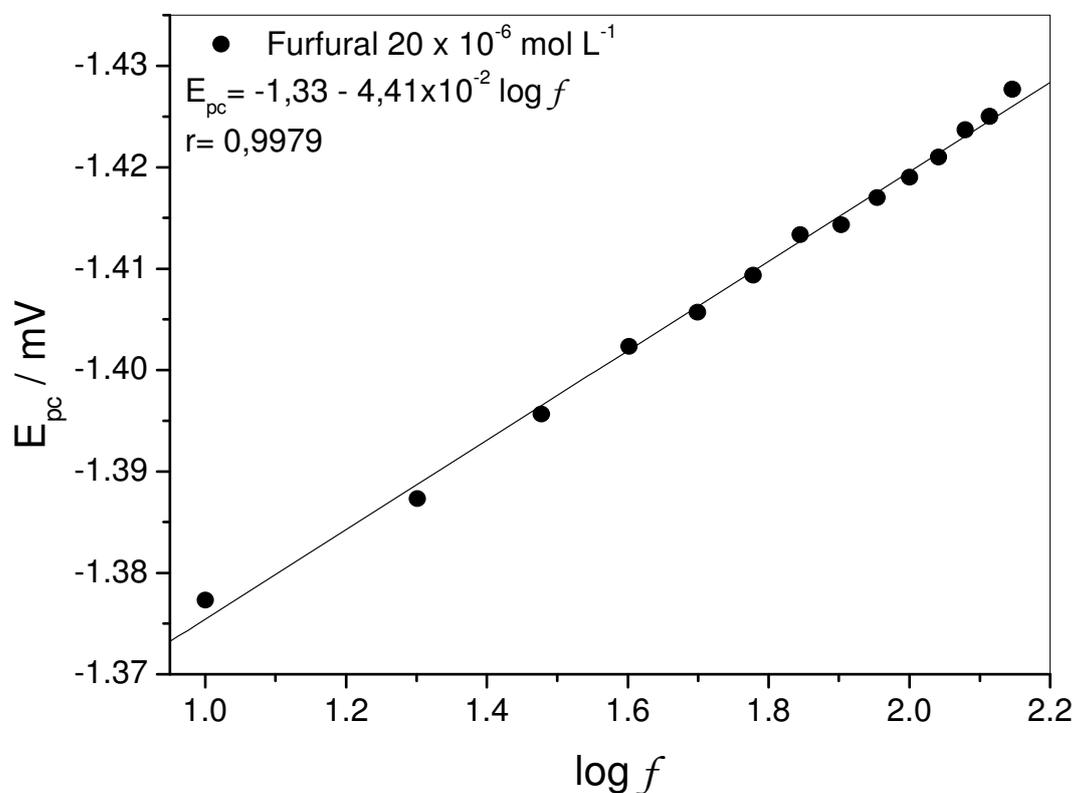


Figura 39 - Relação entre os potenciais de picos catódicos (E_{pc}) do Furfural $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em LiOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com o logaritmo da frequência ($\log f$).

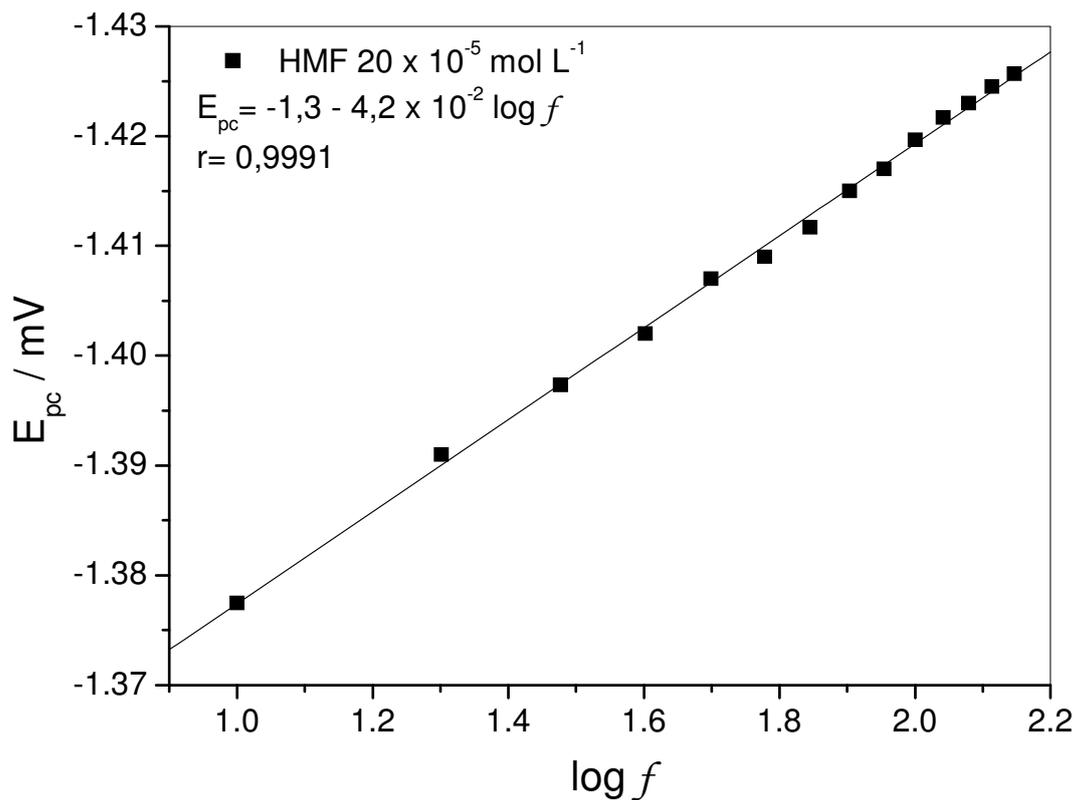


Figura 40 - Relação entre os potenciais de picos catódicos (E_{pc}) do Hidroximetilfurfural (HMF) $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em LiOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com o logaritmo da frequência ($\log f$).

O incremento da amplitude do pulso de potencial (ΔE_p) provoca um aumento nas correntes de picos catódicos dos analitos até 30 mV, posteriormente esta corrente mantém-se praticamente constante durante o aumento da ΔE_p para furfural e HMF, ocorre uma diminuição da I_{pc} e ficando estável até 60 mV, onde ocorre diminuição da corrente e se estabilizando a partir de 70 mV (Figura 41).

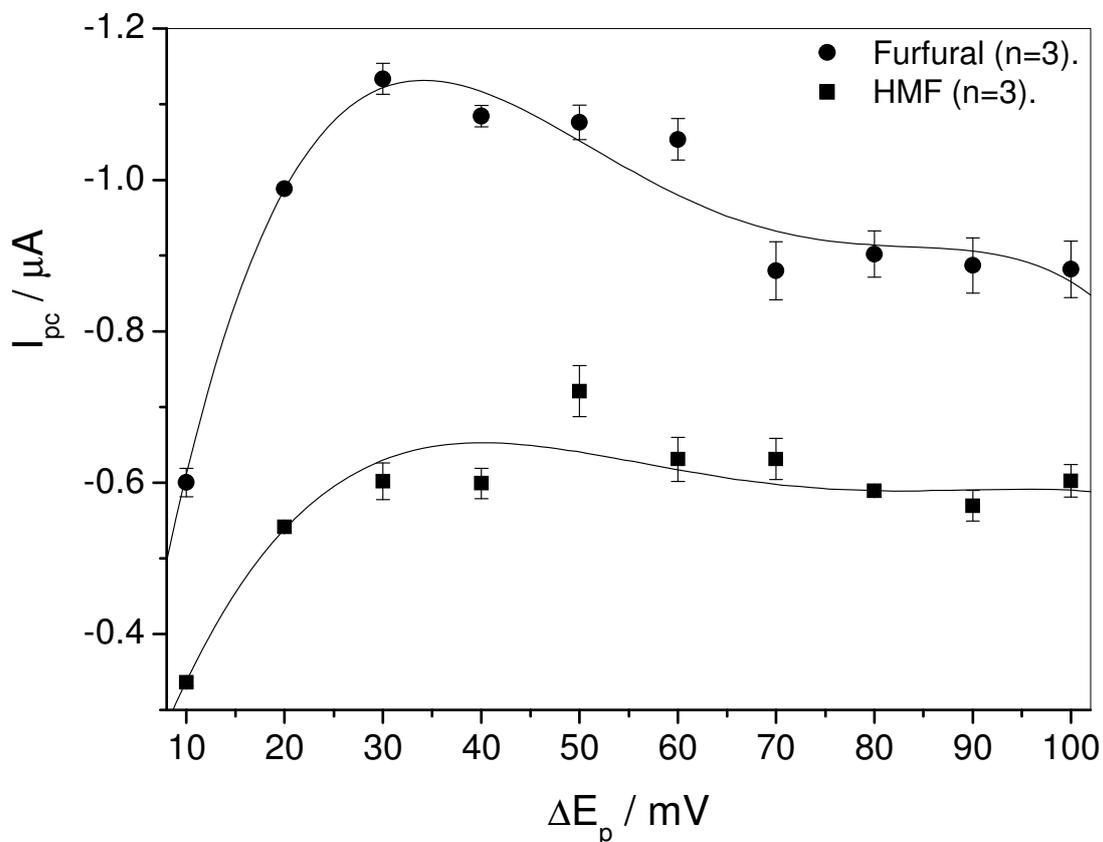


Figura 41 – Influência da amplitude de potencial de pulso (ΔE_p) com as correntes de picos catódicos (I_{pc}) do furfural e hidroximetilfurfural (HMF) $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em LiOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. $f = 60\text{Hz}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$.

A largura de meia altura do pico ($W_{1/2}$) dos analitos são constantes em baixas amplitudes, 10 a 20 mV. Com o aumento de ΔE_p a $W_{1/2}$ do furfural tem um leve aumento e depois começa a diminuir e então se estabiliza. É observado quase o mesmo comportamento para o HMF, no entanto, a $\Delta E_{p/2}$ deste analito aumenta até 40 mV, mantém estável e começa a diminuir em 60 mV até ficar praticamente estável a partir de 70 mV (Figura 42).

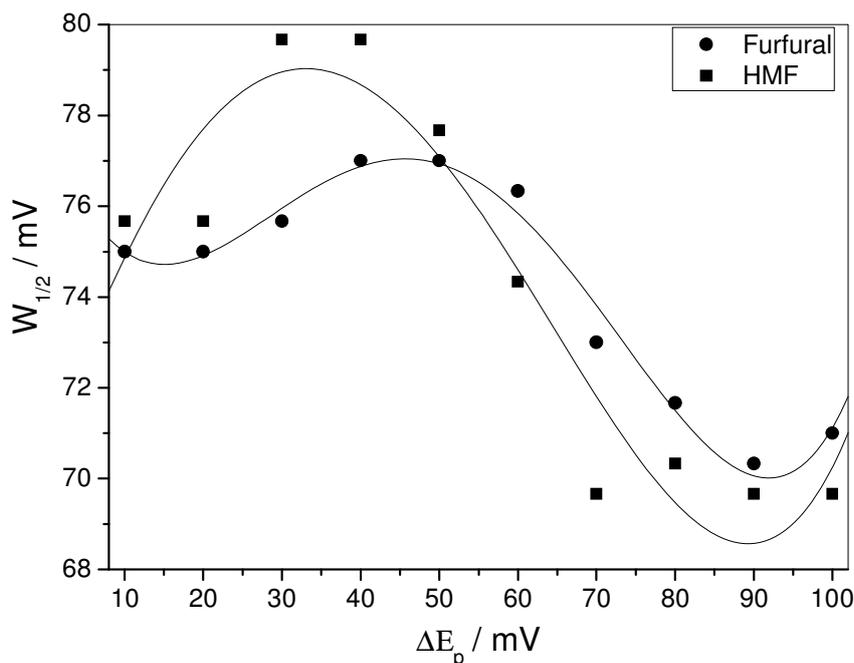


Figura 42 – Relação da largura de meio pico ($W_{1/2}$) do furfural e hidroximetilfurfural (HMF) $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em LiOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. $f = 60\text{Hz}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$.

O incremento de varredura de potencial (ΔE_s) proporciona um aumento linear nas correstes de pico catódicos do furfural e HMF, indicando que nos sistemas podem estar ocorrendo adsorção dos reagentes produzidos nas reações de redução dos aldeídos furânicos na superfície do eletrodo de GC/NiNPs (Figura 43).⁷²

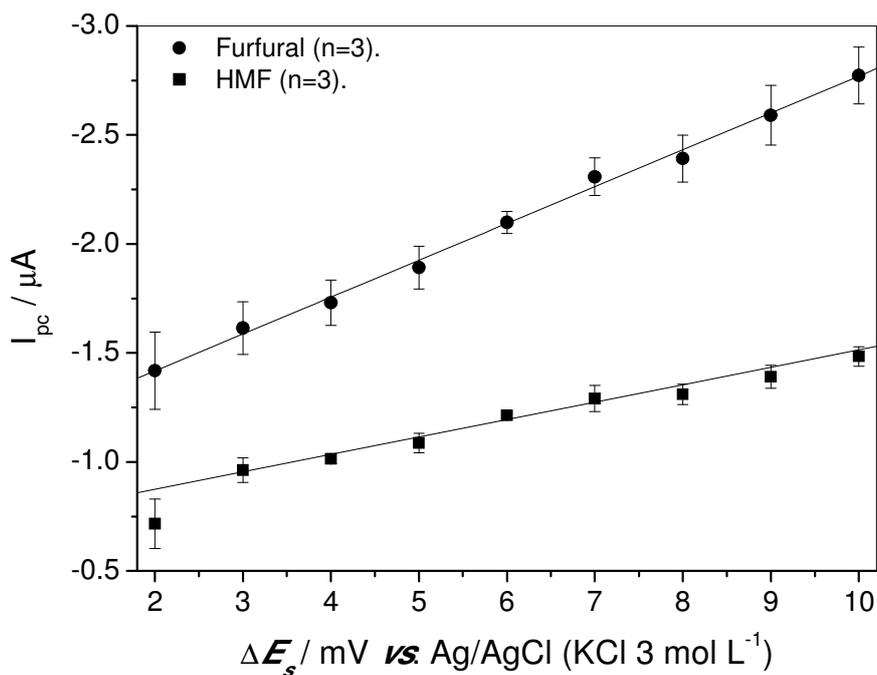


Figura 43 – Influência do incremento de varredura de potencial (ΔE_s) nas correntes de pico catódicos (I_{pc}) do furfural e HMF $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em LiOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. $f = 60\text{Hz}$ e $\Delta E_p = 20 \text{ mV}$.

Os melhores resultados obtidos para furfural e HMF foram com frequência 60 Hz, amplitude do pulso de potencial 20 mV e incremento de varredura de potencial 2 mV. Estes valores foram utilizados na investigação dos parâmetros eletroanalíticos dos aldeídos furânicos (Tabela 5) obtidos a partir das relações lineares de furfural e HMF (Figuras 44 e 45, respectivamente) com as concentrações.

HMF apresenta menores LOD e LOQ em comparação com HMF, e a sensibilidade amperométrica do método é maior para HMF. Os aldeídos furânicos apresentam a mesma faixa linear de concentração com correlação linear fortíssima (Tabela 6).

Tabela 5 – Parâmetros eletroanalíticos obtidos para redução de furfural e hidroximetilfurfural (HMF) por voltametria de onda quadrada (SWV). Condições: $f = 60\text{Hz}$, $\Delta E_p = 20\text{ mV}$ e $\Delta E_s = 2\text{ mV}$.

Analito	Faixa Linear / mol L^{-1}	LOD / mol L^{-1}	LOQ / mol L^{-1}	SA / $\text{A mol}^{-1} \text{L}$	Correlação Liner (R)
Furfural	$1,0 \times 10^{-5}$ a $3,0 \times 10^{-4}$	$6,9 \times 10^{-6}$	$1,4 \times 10^{-4}$	$-23,8 \times 10^{-3}$	0,9997
HMF	$1,0 \times 10^{-5}$ a $3,0 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-6}$	$3,1 \times 10^{-5}$	$-53,1 \times 10^{-3}$	0,9993

LOD= Limite de detecção; LOQ= Limite de quantificação; SA= Sensibilidade amperométrica.

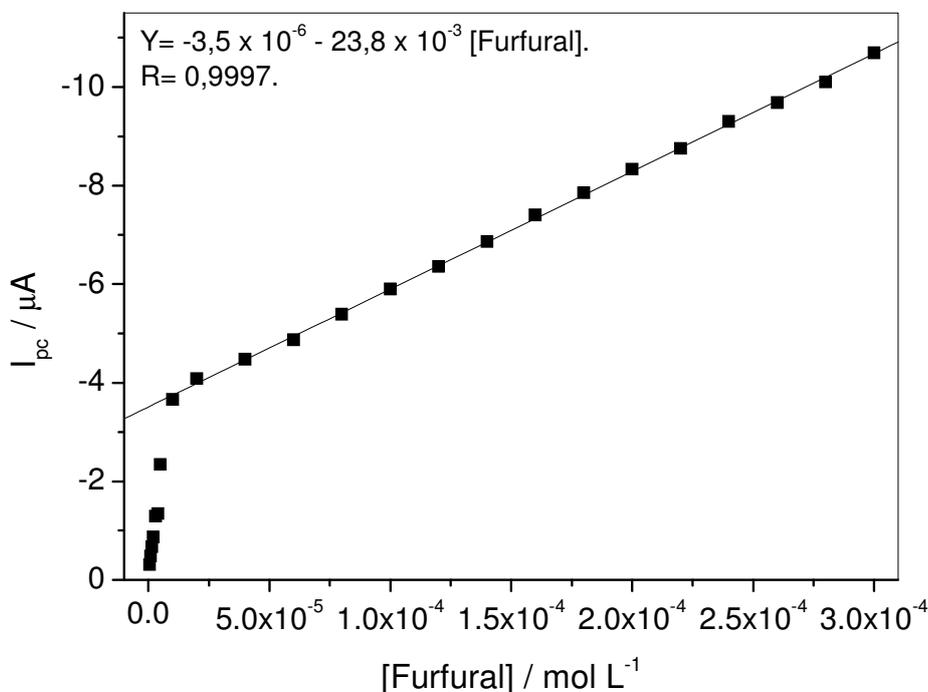


Figura 44 – Curva analítica para determinação de furfural em $\text{LiOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ por voltametria de onda quadrada. Condições: $f = 60\text{Hz}$, $\Delta E_p = 20\text{ mV}$ e $\Delta E_s = 2\text{ mV}$.

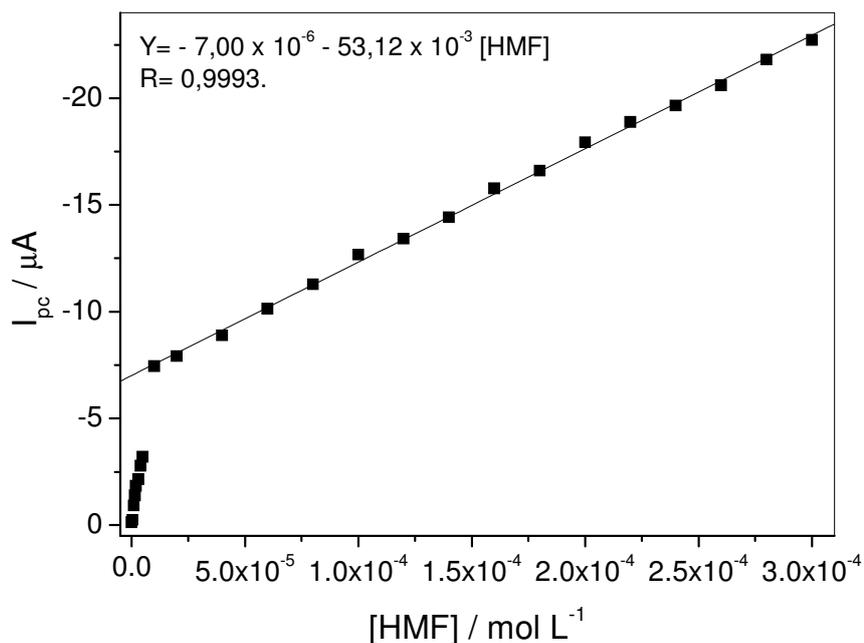


Figura 45 – Curva analítica para determinação de hidroximetilfurfural (HMF) em LiOH 0,1 mol L⁻¹ por voltametria de onda quadrada. $f = 60\text{Hz}$, $\Delta E_p = 20\text{ mV}$ e $\Delta E_s = 2\text{ mV}$.

4.4.4 Voltametria de pulso diferencial

Na voltametria de pulso diferencial (DPV), pulsos de igual amplitude são aplicados sobre uma rampa linear de potencial, a corrente é medida antes e depois da aplicação do pulso de potencial. Estas correntes são subtraídas, já que a primeira é a contribuição da corrente capacitiva e a segunda é a contribuição da corrente faradaica e, então, graficadas contra o potencial da rampa linear, gerando um voltamograma de pulso diferencial, com a forma de uma curva gaussiana. A altura correspondente à corrente de pico é proporcional à concentração da espécie oxidada/reduzida.⁷²

A voltametria de pulso diferencial fornece picos bem definidos e apresenta uma sensibilidade significativamente maior que os métodos voltamétricos clássicos, isto porque ela possibilita a minimização da contribuição da corrente capacitiva no sinal obtido (pois a corrente capacitiva não depende da concentração da espécie em estudo), chegando a obter um limite de detecção na faixa de 10^{-7} a 10^{-8} mol L⁻¹.^{69, 72}

Inicialmente foi otimizado a velocidade de varredura (v) entre 1 e 10 mV s⁻¹, pois em velocidades maiores que 10, as etapas de potencial são longas, podendo não haver registros dos picos dos analito, afetando a intensidade e a resolução dos voltamogramas, consequentemente, comprometendo as correntes dos picos.

O voltamograma característico do furfural tem potencial de pico (E_{pc}) de aproximadamente -1,40 V com uma corrente de pico catódico de -1,91 μA e largura de meio pico ($W_{1/2}$) de 63 mV (Figura 46). O hidroximetilfurfural (HMF) apresenta E_{pc} próximo de -1,40 V, I_{pc} -1,61 μA e $W_{1/2}$ 63 mV em seu voltamograma (Figura 47).

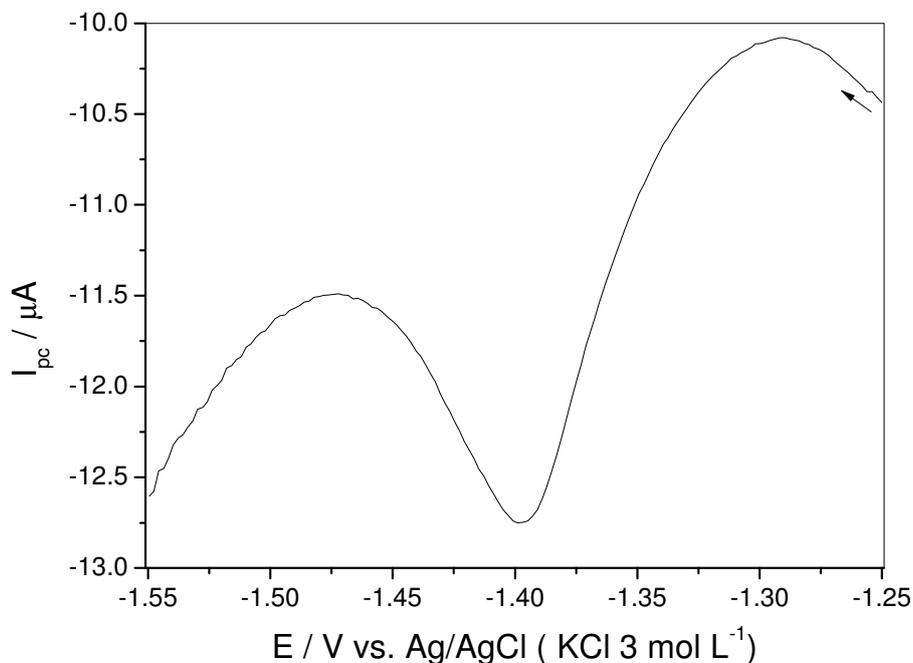


Figura 46 – Voltamograma característico de $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Furfural em $\text{LiOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$, $\tau = 50 \text{ ms}$ e $\Delta E_p = 50 \text{ mV}$.

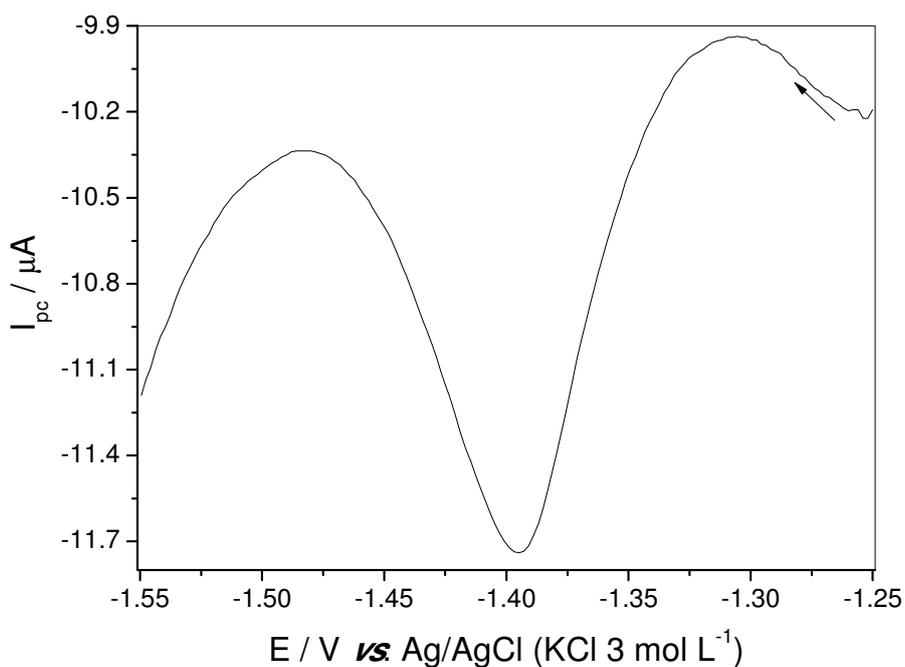


Figura 47 – Voltamograma característico de $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Hidroximetilfurfural (HMF) em $\text{LiOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$, $\tau = 50 \text{ ms}$ e $\Delta E_p = 50 \text{ mV}$.

As correntes de picos catódicos dos analitos possuem a tendência de diminuir com velocidades mais altas, indicando que os dois sistemas apresentam melhores resultados em velocidades baixas (Figura 48). A $W_{1/2}$ dos picos do furfural diminuem com o aumento da v e depois a tendência é ficar estável a partir de 5 mV s^{-1} (Figura 49). Para o HMF, a $W_{1/2}$ aumenta até 2 mV s^{-1} , fica estável entre 2 e 3 mV s^{-1} , voltando a crescer entre 3 e 4 mV s^{-1} e posteriormente fica praticamente estável com o acréscimo da velocidade (Figura 49).

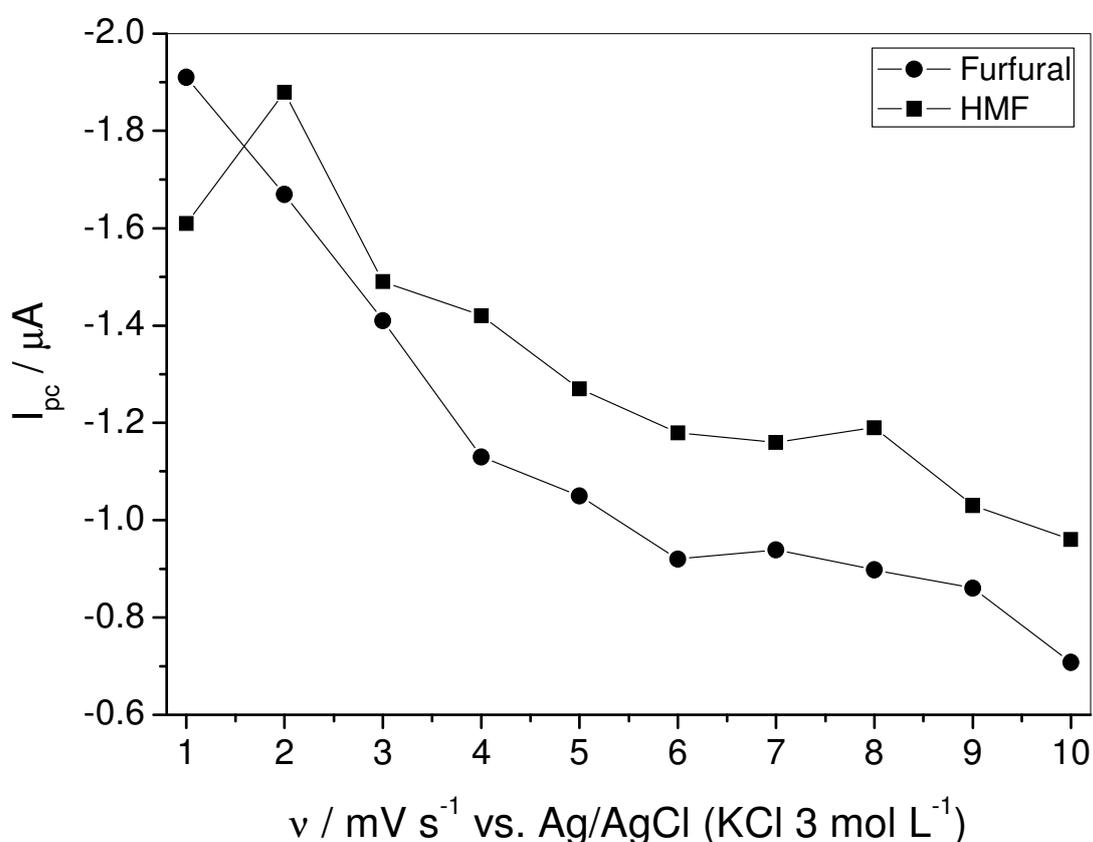


Figura 48 – Influência da velocidade de varredura (v) sobre as correntes de picos catódicos (I_{pc}) do furfural e hidroximetilfurfural (HMF) $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em LiOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. $\tau = 50 \text{ ms}$ e $\Delta E_p = 50 \text{ mV}$.

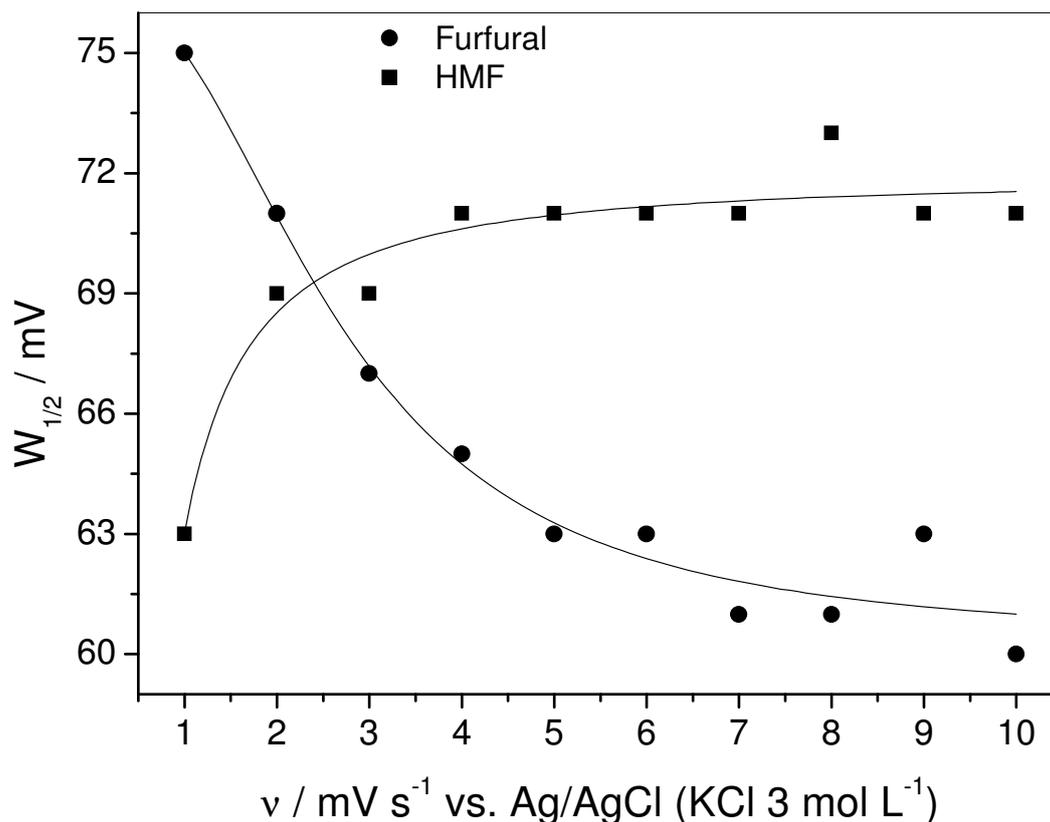


Figura 49 – Influência da velocidade de varredura (v) sobre a largura de meia altura ($W_{1/2}$) do picos catódicos do furfural e hidroximetilfurfural (HMF) $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{LiOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. $\tau = 50 \text{ ms}$ e $\Delta E_p = 50 \text{ mV}$.

Outro parâmetro importante avaliado foi o tempo de pulso uma vez que influencia a resolução dos voltamogramas, e as correntes de picos catódicos dos analitos que tem a tendência de diminuir conforme o tempo de pulso aumenta.

Apesar das I_{pc} dos aldeídos furânicos diminuírem com o tempo de pulso (τ) aplicado (Figura 50), a largura de meio pico ($W_{1/2}$) do furfural é praticamente estável, tendo valores mais altos em tempos de pulsos menores, ao contrario do HMF que diminuem $W_{1/2}$ entre 10 e 20 ms, aumenta a partir de 30 ms e fica estável entre 40 e 60 ms, onde volta a diminuir novamente (Figura 51).

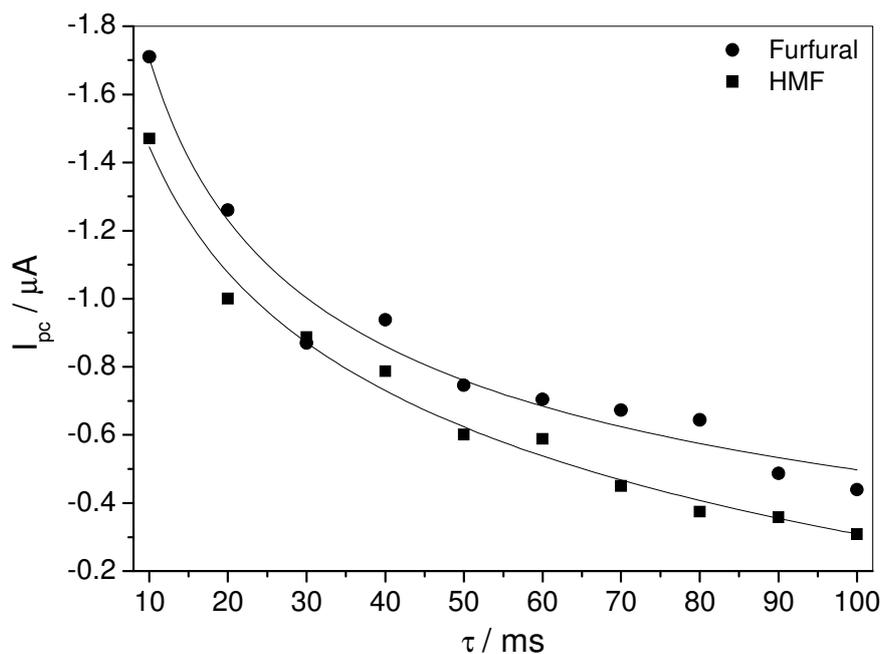


Figura 50 – Influência do tempo de pulso (τ) nas correntes de picos catódicos (I_{pc}) do furfural e hidroximetilfurfural (HMF) $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em LiOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$ e $\Delta E_p = 50 \text{ mV}$.

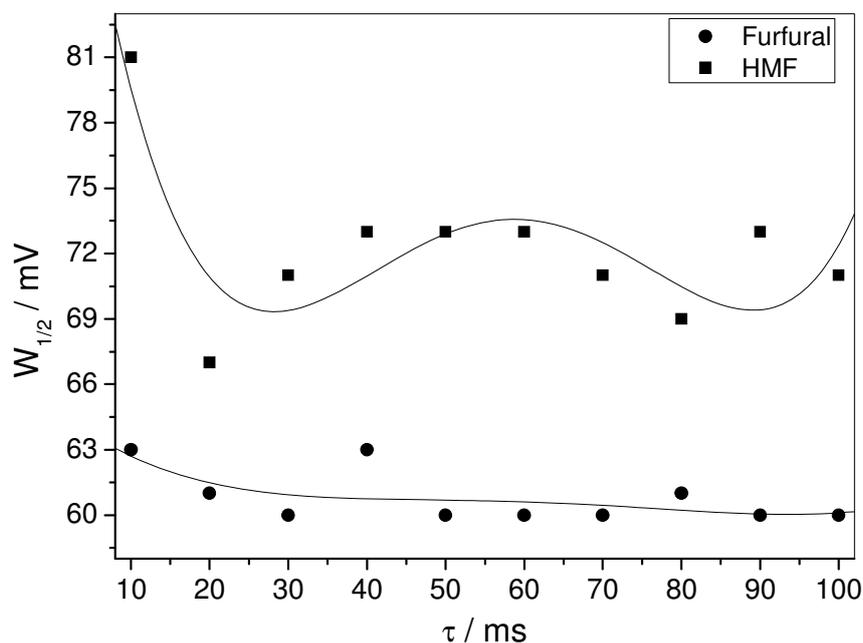


Figura 51 – Influência do tempo de pulso (τ) na largura de meio pico ($W_{1/2}$) do furfural e hidroximetilfurfural (HMF) $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em LiOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$ e $\Delta E_p = 50 \text{ mV}$.

As correntes de picos catódicos dos analitos aumentam linearmente com o incremento da amplitude de potencial de pulso (ΔE_p), permitindo uma maior sensibilidade do método desenvolvido (Figura 52). Entretanto, esperava-se que o aumento da ΔE_p provocasse um

aumento na largura do pico, no entanto, foi verificada uma diminuição da $W_{1/2}$ até 80 mV e posteriormente ocorre o seu aumento (Figura 53). Para o HMF, a $W_{1/2}$ aumenta até 20 mV, onde começa a diminuir até 40 mV e em seguida aumenta, diminuindo a definição dos voltamogramas (Figura 53).

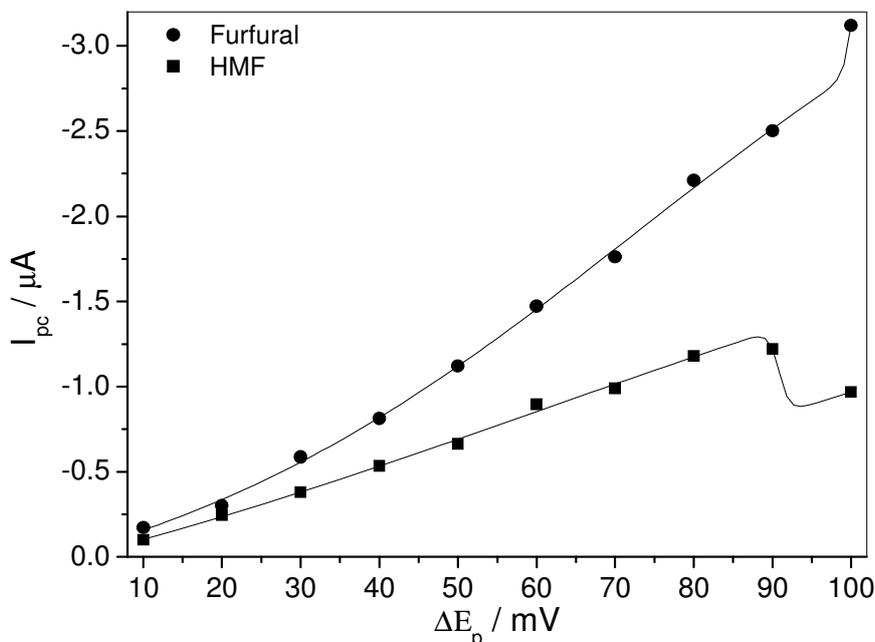


Figura 52 – Influência da amplitude de potencial de pulso (ΔE_p) nas correntes de picos catódicos (I_{pc}) do furfural e hidroximetilfurfural (HMF) $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em LiOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. $v=2 \text{ mV s}^{-1}$ e $\tau=40 \text{ ms}$.

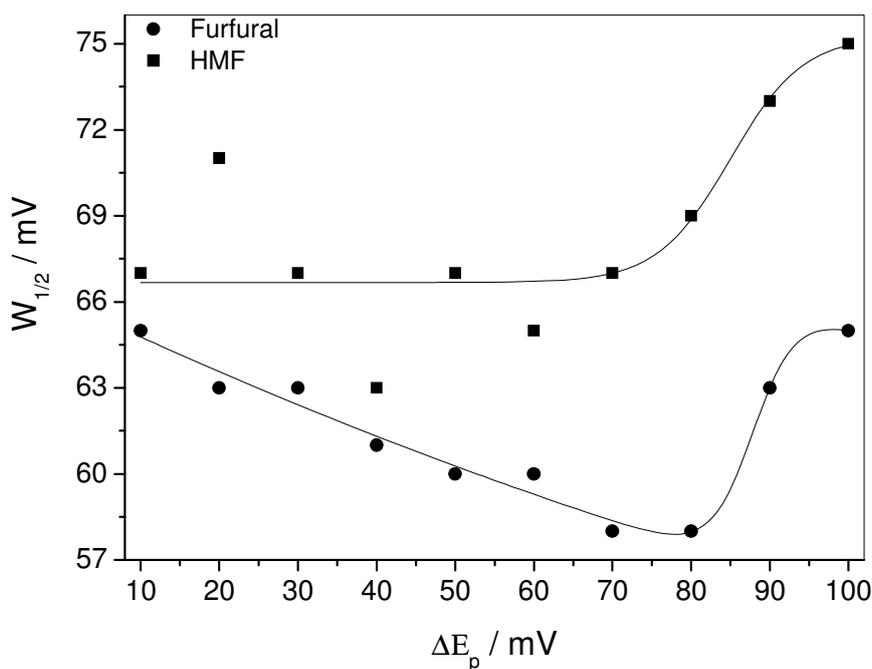


Figura 53 – Influência da amplitude de potencial de pulso (ΔE_p) na largura de meio pico ($W_{1/2}$) do furfural e hidroximetilfurfural (HMF) $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em LiOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. $v=2 \text{ mV s}^{-1}$ e $\tau=40 \text{ ms}$.

A metodologia desenvolvida apresentou os melhores resultados com velocidade de varredura 2 mV s^{-1} , tempo de pulso 40 ms e amplitude de potencial de pulso de 60 mV. Estes valores foram utilizados na investigação dos parâmetros eletroanalíticos dos aldeídos furânicos (Tabela 6) obtidos a partir das relações lineares de furfural e HMF (Figuras 54 e 55, respectivamente) com as concentrações.

Furfural apresenta maiores LOD e LOQ em comparação com HMF. A sensibilidade amperométrica do método é aproximadamente iguais para os aldeídos furânicos e apresentam a mesma faixa linear de concentração com correlação linear fortíssima (Tabela 6).

Tabela 6 – Parâmetros eletroanalíticos obtidos para redução de furfural e hidroximetilfurfural (HMF) por voltametria de pulso diferencial (DPV). Condições: $v= 2 \text{ mV s}^{-1}$, $\tau= 40 \text{ ms}$ e $\Delta E_p= 60 \text{ mV}$.

Analito	Faixa Linear / mol L^{-1}	LOD / mol L^{-1}	LOQ / mol L^{-1}	SA / $\text{A mol}^{-1} \text{ L}$	Correlação Liner (R)
Furfural	$5,0 \times 10^{-6}$ a $3,0 \times 10^{-4}$	$2,5 \times 10^{-6}$	$7,5 \times 10^{-6}$	$-14,0 \times 10^{-3}$	0,9998
HMF	$5,0 \times 10^{-6}$ a $3,0 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-6}$	$6,0 \times 10^{-6}$	$-14,2 \times 10^{-3}$	0,9994

LOD= Limite de detecção; LOQ= Limite de quantificação; SA= Sensibilidade amperométrica.

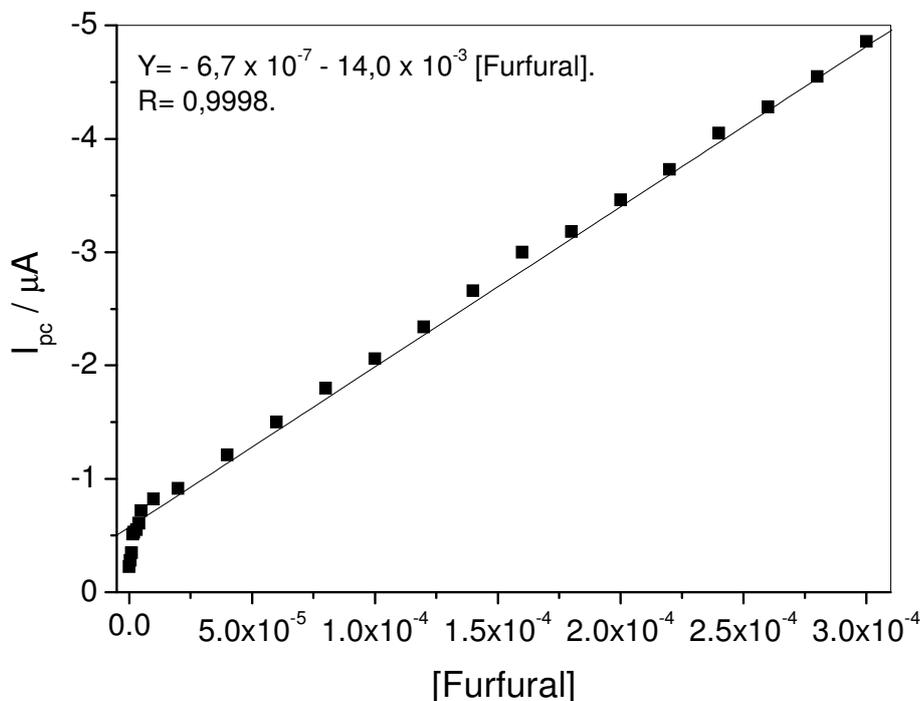


Figura 54 – Curva analítica para determinação de furfural em $\text{LiOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ por voltametria de pulso diferencial. $v= 2 \text{ mV s}^{-1}$, $\tau= 40 \text{ ms}$ e $\Delta E_p= 60 \text{ mV}$.

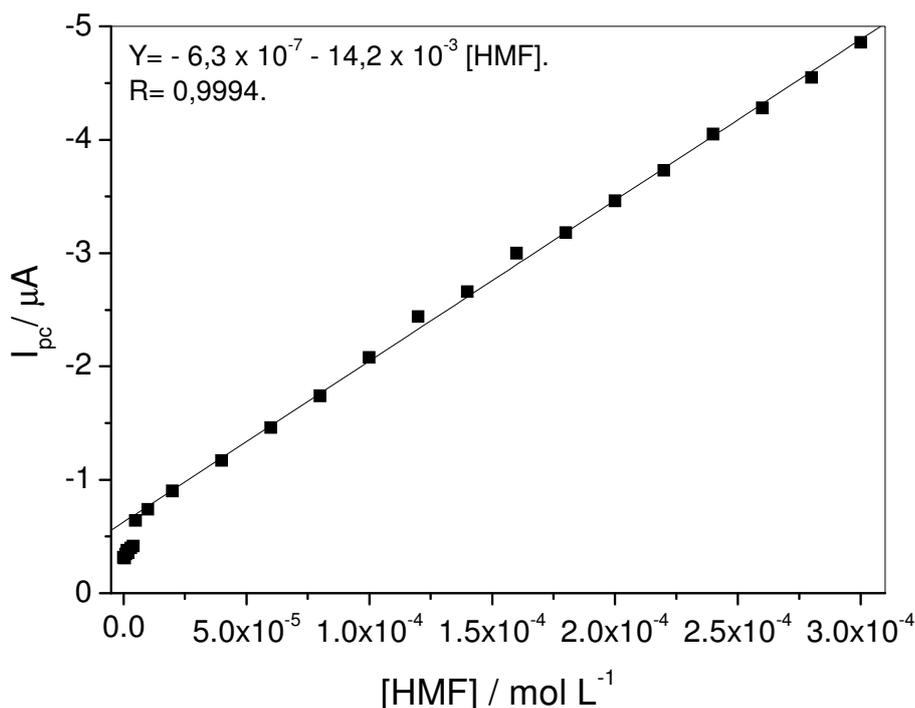


Figura 55 – Curva analítica para determinação de hidroximetilfurfural (HMF) em LiOH 0,1 mol L⁻¹ por voltametria de pulso diferencial. $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$, $\tau = 40 \text{ ms}$ e $\Delta E_p = 60 \text{ mV}$.

4.5 Determinação de furfural em amostra de bagaço de cana-de-açúcar

As metodologias desenvolvidas por voltametria de varredura linear (LSV), voltametria de onda quadrada (SWV) e voltametria de pulso diferencial (DPV) foram utilizadas para determinação de furfural extraído com diclorometano (solvente extrator seletivo para este analito) da amostra hidrolisada do bagaço de cana-de-açúcar usando o método de adição padrão e avaliar a recuperação dos métodos desenvolvidos.

O método de adição padrão consiste na adição de quantidades conhecidas da substância de interesse que está sendo analisada a quantidades conhecidas da amostra. Estas amostras com o padrão incorporado são utilizadas para a obtenção dos voltamogramas. Constrói-se uma curva analítica relacionando as quantidades da substância adicionada à amostra com as respectivas correntes obtidas. O ponto onde a reta corta o eixo das ordenadas corresponde à corrente de pico da substância que está sendo determinada, sem qualquer adição do padrão. A extrapolação da reta define, no eixo das abscissas, a concentração da substância na amostra analisada. O método de adição padrão é especialmente importante quando a amostra é muito complexa, quando as interações com a matriz são significativas e quando houver dificuldade de encontrar um padrão interno adequado ou uma matriz isenta da substância de interesse.⁷⁴

O ensaio de recuperação constitui o método mais utilizado para validação de processos analíticos. A recuperação está relacionada com a exatidão, pois reflete a quantidade de determinado analito, recuperado no processo, em relação à quantidade real presente na amostra. A exatidão é expressa como erro sistemático percentual, inerente ao processo. O erro sistemático ocorre pela perda da substância devido à baixa recuperação da extração, medidas volumétricas imprecisas ou substâncias interferentes na amostra (entre outros).⁷⁰

O estudo da recuperação consiste na "fortificação" da amostra, ou seja, na adição de soluções com diferentes concentrações do analito de interesse seguida pela determinação da concentração do analito adicionado.⁷⁰ Calcula-se a quantidade percentual recuperada pelo processo usando a Equação (18), na qual Rec % é a recuperação obtida para n repetições e 100 é igual a recuperação percentual desejada.

$$Rec \% = \frac{Valor\ obtido}{Valor\ real} \times 100 \quad \text{Equação (18)}$$

Nas medidas de LSV foi utilizado velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹ e 1 mL do substrato extraído com diclorometano que estava dissolvido em LiOH 0,1 mol L⁻¹ e foi diluído em balão volumétrico de 10 mL com hidróxido de lítio 0,1 mol L⁻¹. Adições foram feitas sucessivamente com alíquotas de 1 µL do padrão de furfural 11,9 mol L⁻¹ (Figura 45).

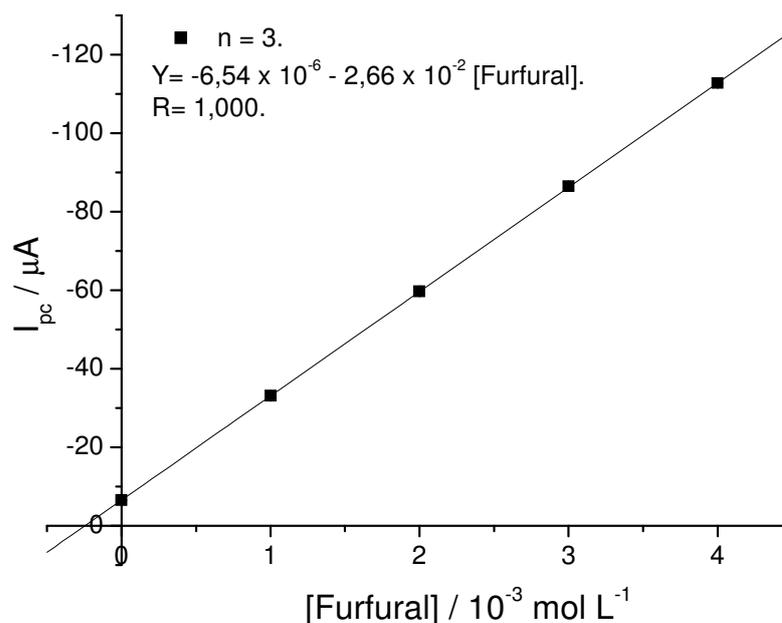


Figura 56 - Curva de adição padrão por voltametria de varredura linear com velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹.

A recuperação dos padrões foi de $97,7 \pm 0,62 \%$ e está dentro do intervalo de recuperação (80 a 110%) aceito para concentrações do analito no intervalo de $\geq 1,0 \times 10^{-3}$ - $\geq 1,0 \times 10^{-5}$.⁷⁰ A concentração de furfural determinada na amostra foi $12,87 \pm 0,49 \mu\text{g} / \text{mg}$ de bagaço seco (Figura 45).

Na técnica de voltametria de onda quadrada foi utilizado frequência 60 Hz, incremento de varredura de potencial 20 mV e amplitude do potencial de pulso 2 mV no método de análise do furfural.

Uma alíquota de 250 μL do substrato dissolvido em LiOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi adicionada em 10 mL de LiOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na célula eletroquímica. Foram realizadas adições subsequentes de 50 μL do padrão de furfural $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em LiOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. As medidas foram executadas no intervalo de potencial de -1,1 a -1,7 V (Figura 46).

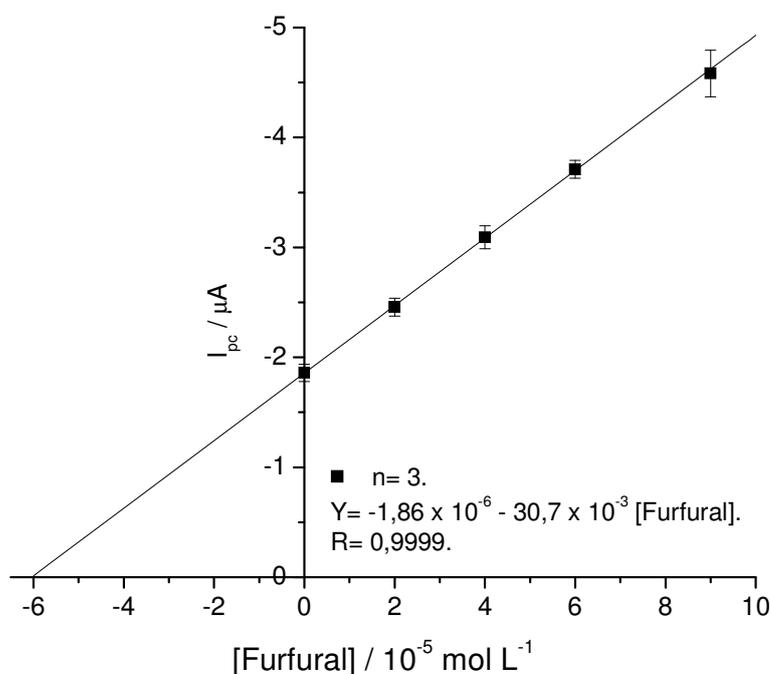


Figura 57 - Curva de adição padrão por voltametria de onda quadrada. $f = 60\text{Hz}$, $\Delta E_p = 20 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$.

O método desenvolvido com o eletrodo de carbono vítreo modificado com as nanopartículas de níquel utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada apresentou recuperação de $103,7 \pm 4,20 \%$ para o furfural e a quantidade do analito detectado na amostra foi de $13,08 \pm 0,21 \mu\text{g} / \text{mg}$ do bagaço seco de cana-de-açúcar.

No método utilizando voltametria de pulso diferencial para análise do furfural utiliza velocidade de varredura de 2 mV s^{-1} , tempo de pulso de 40 ms e amplitude do potencial de pulso 60 mV. Uma alíquota de 250 μL do substrato dissolvido em LiOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi

adicionada em 10 mL de LiOH 0,1 mol L⁻¹ na célula eletroquímica. Foram realizadas adições sucessivas de 50 µL do padrão de furfural 4,0 x 10⁻³ mol L⁻¹ em LiOH 0,1 mol L⁻¹. As medidas foram executadas no intervalo de potencial de -1,1 a -1,7 V (Figura 47).

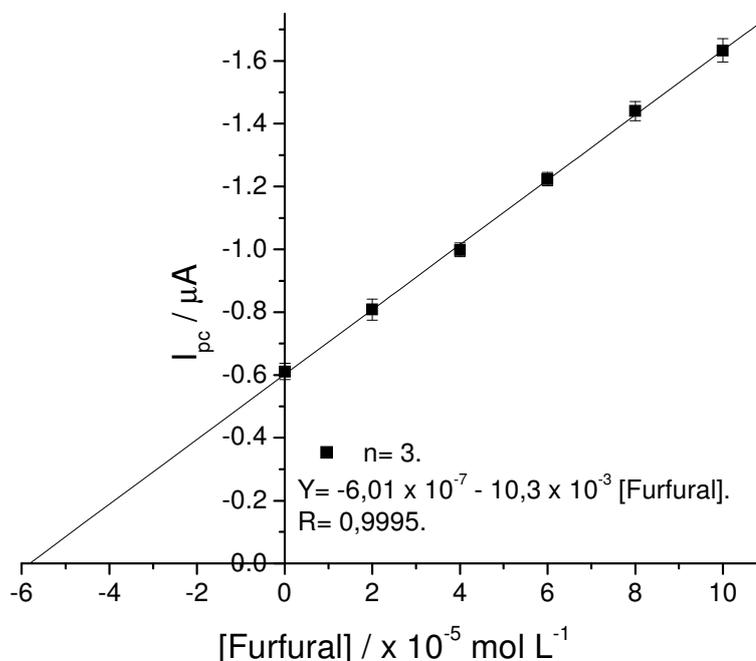


Figura 58 - Curva de adição padrão por voltametria de pulso diferencial. $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$, $\tau = 40 \text{ ms}$ e $\Delta E_p = 60 \text{ mV}$.

A recuperação do método foi de $99,1 \pm 3,69 \%$ e a quantidade de furfural determinada na amostra foi de $12,32 \pm 0,56 \text{ µg / mg}$ do bagaço seco de cana-de-açúcar por voltametria de pulso diferencial utilizando o eletrodo de carbono vítreo modificado com as nanopartículas de níquel.

4.6 Determinação de 2-furaldeído e 5-hidroximetil-2-furaldeído por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção amperométrica pulsada

Na otimização de métodos de análise por cromatografia, uma das metas é o equilíbrio entre o menor tempo de análise e uma melhor resolução. A resolução, R_s , é a medida quantitativa da separação de dois picos adjacentes, sendo calculada a partir da Equação 16:⁷⁵

$$R_s = 2\Delta t / (tw_1 + tw_2) \quad \text{Equação (16)}$$

onde: Δt é a medida da separação dos máximos de dois picos adjacentes; e tw_1 e tw_2 são as larguras das bases dos picos, obtidas tangenciando-se as gaussianas até que interceptem a linha base. Quando $R_s = 1,0$, os dois picos estão, razoavelmente, separados e quanto maior o valor de R_s , melhor será a separação entre picos de substâncias que eluem seguidamente.⁷⁵

Na Figura 59 existe dois cromatogramas registrados com os eletrodos de trabalho GC e GC/NiNPs. No cromatograma registrado com o eletrodo de GC não é observado nenhum pico dos aldeídos furânicos e no cromatograma registrado utilizando o eletrodo GC/NiNPs é observado dois picos, um do furfural e outro de HMF com tempo de retenção (t_r) de 2,55 e 2,01 min, respectivamente e largura da base de pico de 0,30 para ambos os analito que fornece uma resolução entre os picos de 0,9.

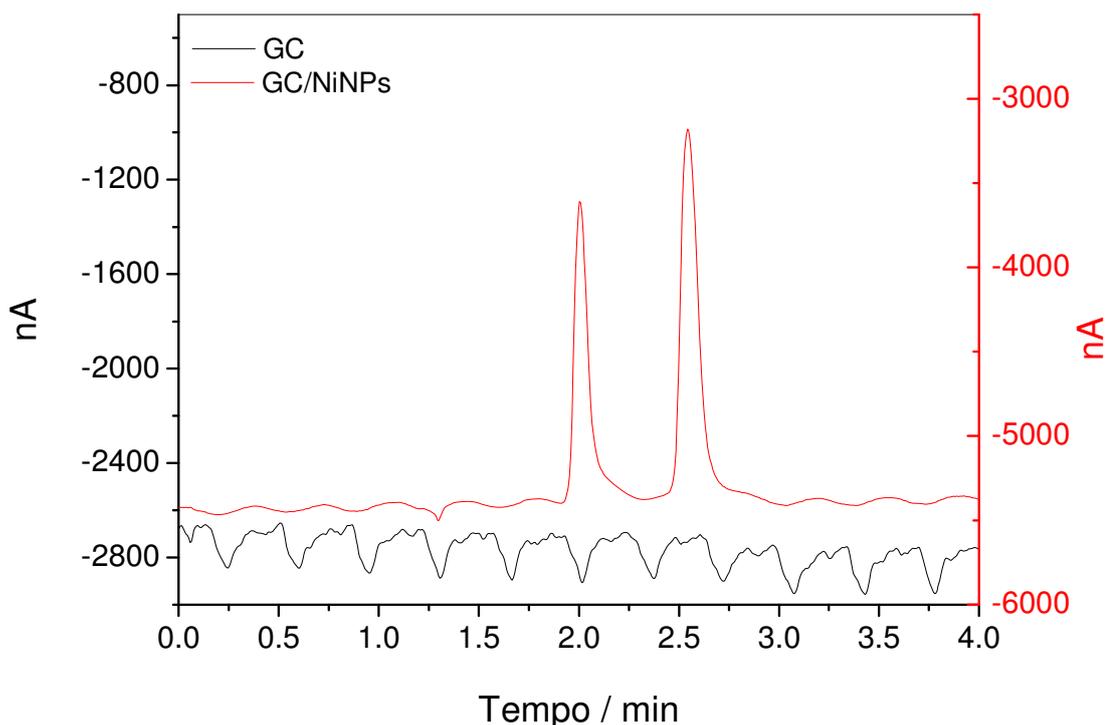


Figura 59 – Cromatogramas de furfural e hidroximetilfurfural (HMF) $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ com detecção amperometria pulsada utilizando eletrodos de trabalho carbono vítreo (GC) e carbono vítreo modificado com nanopartículas de níquel (GC/NiNPs). Condições: Potencial de detecção -50 mV versus Pd, fluxo de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ e solvente acetonitrila/água (1:9).

A corrente amperométrica monitorada durante a aplicação de cada pulso de potencial é governada por dois componentes de corrente: a corrente faradaica, I_F (devido ao processo de transferência de carga no eletrodo) e a corrente capacitiva, I_C (originária do carregamento da

dupla camada elétrica quando um pulso de potencial é aplicado). A participação da I_F na corrente amperométrica total depende da presença de espécies eletroativas que podem ser oxidadas ou reduzidas na superfície do eletrodo, sob o pulso de potencial aplicado.⁷⁶

Ao aplicar um pulso de potencial na presença de material eletroativo, os processos faradaico (I_F) e capacitivo (I_C) ocorrerão simultaneamente. A componente I_C é alta no início da aplicação do pulso de potencial, mas diminui rapidamente (de forma exponencial) com o tempo da aplicação do pulso ($I_C \propto e^{-t}$). Para uma solução que contém um analito eletroativo, a dependência da componente I_F com o tempo de aplicação do pulso depende da velocidade do transporte de massa do analito ao eletrodo. Sob condições estacionárias, I_F diminui mais lentamente que a I_C em função do tempo de aplicação do pulso de potencial ($I_F \propto t^{-1/2}$). Desta forma, quanto maior o tempo de aplicação do pulso de potencial, menor será a contribuição da I_C para a corrente total monitorada, uma vez que a aquisição de corrente é realizada próximo do final do pulso de potencial.⁷⁶

Para obter a melhor programação de potencial da sequência de pulsos utilizada para a determinação de furfural e HMF, inicialmente, foi realizada a otimização dos pulsos aplicados na detecção amperométrica pulsada e os valores dos parâmetros selecionados foram utilizados para os experimentos seguintes (Tabela 7).

O primeiro pulso influencia diretamente na intensidade dos picos, resolução e detecção dos aldeídos furânicos. O segundo pulso influencia no ruído da linha base que aumenta com potenciais aplicados abaixo de -1,5 V e não há detecção de furfural e HMF. No terceiro pulso ocorre a diminuição da intensidade dos picos e aumenta o ruído da linha base em potenciais abaixo de -0,7 V e acima de -0,8 V há uma diminuição na intensidade dos picos. E no quarto pulso ocorre o alargamento dos picos e a diminuição na resolução em potenciais maiores que -0,030 V (Tabela 7).

Tabela 7 – Parâmetros investigados para programação da sequência de pulsos aplicados na detecção amperométrica pulsada e os valores selecionados para as análises de furfural e hidroximetilfurfural (HMF).

Parâmetro	Faixa Estudada / V vs. Pd	Valor Selecionado / V
1º pulso	-0,010 a -0,10	-0,050
2º pulso	-1,0 a -2,0	-1,9
3º pulso	0,10 a 1,0	0,7
4º pulso	-0,010 a -0,21	-0,030

Na Figura 60 é apresentando um ciclo do pulso aplicado nas análises dos aldeídos furânicos e na Tabela 8 é apresentada a programação de pulso descrita a seguir:

1º pulso – A duração deste pulso é de 300 ms e o potencial aplicado é de -0,050 V. Os primeiros 150 ms é utilizado para o condicionamento do eletrodo GC/NiNPs, e os outros 150 ms são utilizados para detecção dos aldeídos furânicos e aquisição dos dados;

2º pulso – É aplicado um pulso de -1,90 V por 10 ms para redução total de todas as espécies que estão na superfície do eletrodo, além de levar a formação das espécies de níquel que estão atuando na redução dos analito;

3º pulso – A duração deste pulso é de 10 ms com potencial positivo de 0,070 V para oxidar todas as espécies de níquel na superfície do eletrodo, e;

4º pulso – É aplica o potencial de -0,030 V por 60 ms para iniciar a estabilização do eletrodo e reduzir as espécies orgânicas que possuem potencial de redução menor do que os aldeídos furânicos.

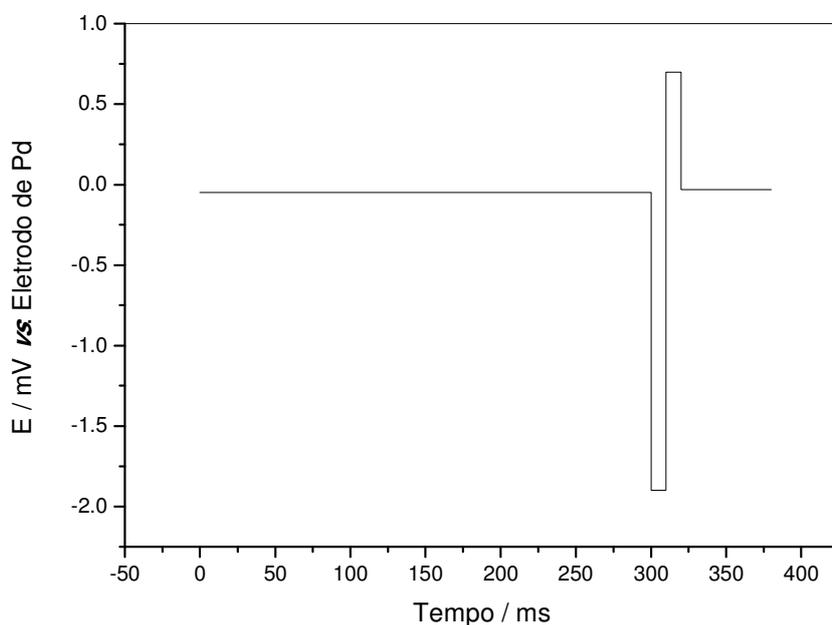


Figura 60 – Sequência de pulsos otimizada para análise de furfural e hidroximetilfurfural (HMF) com detecção amperométrica pulsada.

Tabela 8 – Sequência de pulsos aplicados na análise de furfural e hidroximetilfurfural (HMF) com detecção amperométrica pulsada.

Tempo / ms	Potencial / V	Integração
0	-0,050	
150	-0,050	Início
300	-0,050	Final
310	-1,90	
320	0,70	
380	-0,030	

O potencial utilizado no pulso amperométrico é de fundamental importância para o monitoramento dos aldeídos furânicos, pois influencia diretamente na resolução dos cromatogramas. Na Figura 61 é observado a influência do potencial de análise nos cromatogramas de furfural e HMF. Note que as áreas dos picos aumentam com o acréscimo dos potenciais, no entanto, o ruído da linha base também aumenta, conforme o potencial aumenta.

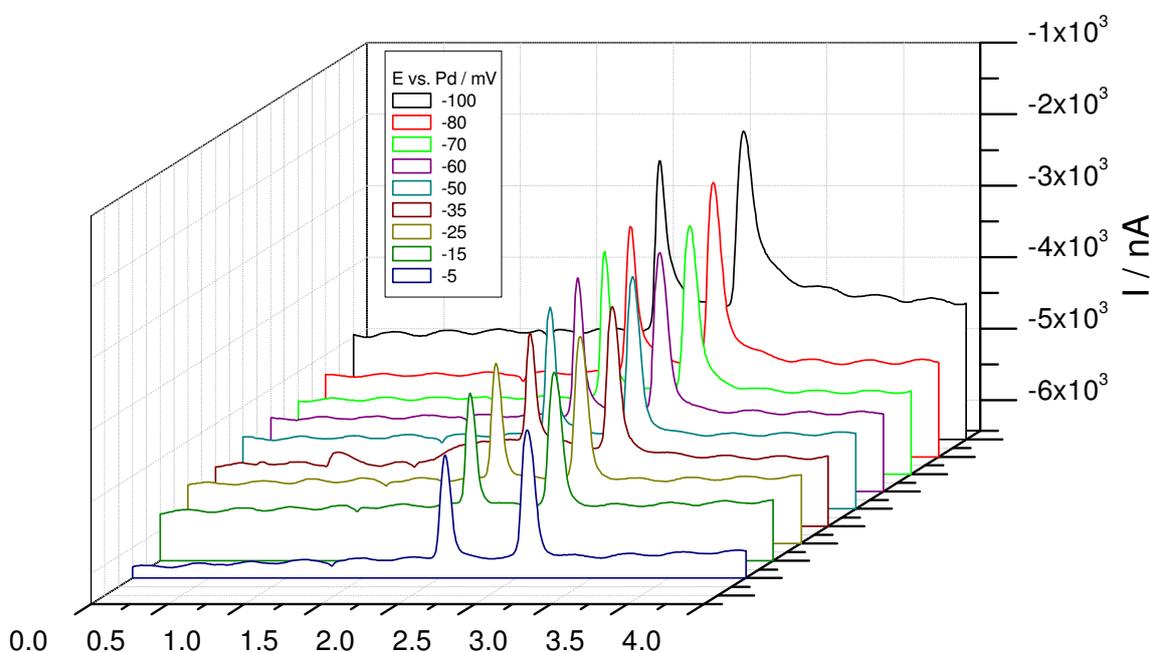


Figura 61 – Cromatogramas de furfural e hidroximetilfurfural (HMF) $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ com detecção amperometria pulsada utilizando carbono vítreo modificado com nanopartículas de níquel (GC/NiNPs) em diferentes potenciais (E) de detecção versus paládio (Pd). Condições: Fluxo de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ e solvente acetonitrila/água (1:9).

A influência dos potenciais nas correntes de pico dos aldeídos furânicos foi investigada com eletrodo de trabalho GC/NiNPs, e eletodos de referência paládio (Pd) e prata/cloreto de prata/solução saturada de cloreto de potássio ($\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$). Na Figura 62 é observado um máximo das correntes de pico do HMF em -50 mV para ambos eletrodos de referência, em seguida, as correntes diminuem. A mesma tendência observada para o HMF foi verificada para o furfural (Figura 63), portanto foi selecionado o potencial de -50 mV para realização das detecções.

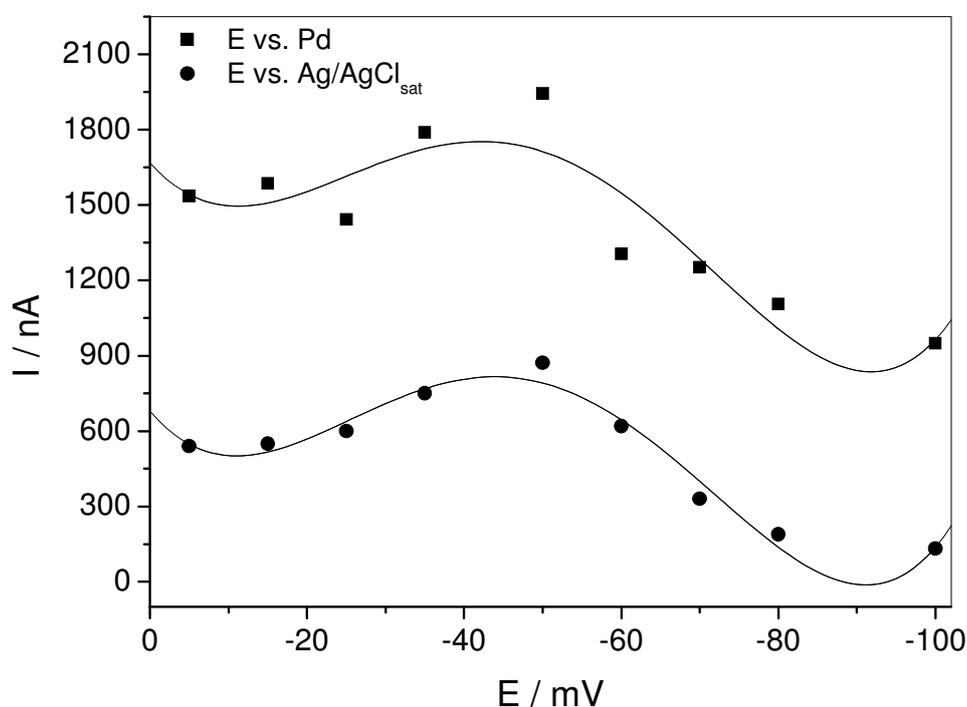


Figura 62 – Influência do potencial (E) na corrente (I) de hidroximetilfurfural (HMF) com eletrodos de trabalho carbono vítreo modificado com nanopartículas de níquel (GC/NiNPs) e referência paládio (Pd) ou prata/cloreto de prata/solução saturada de cloreto de potássio ($\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$). Condições: Fluxo de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ e solvente acetonitrila/água (1:9).

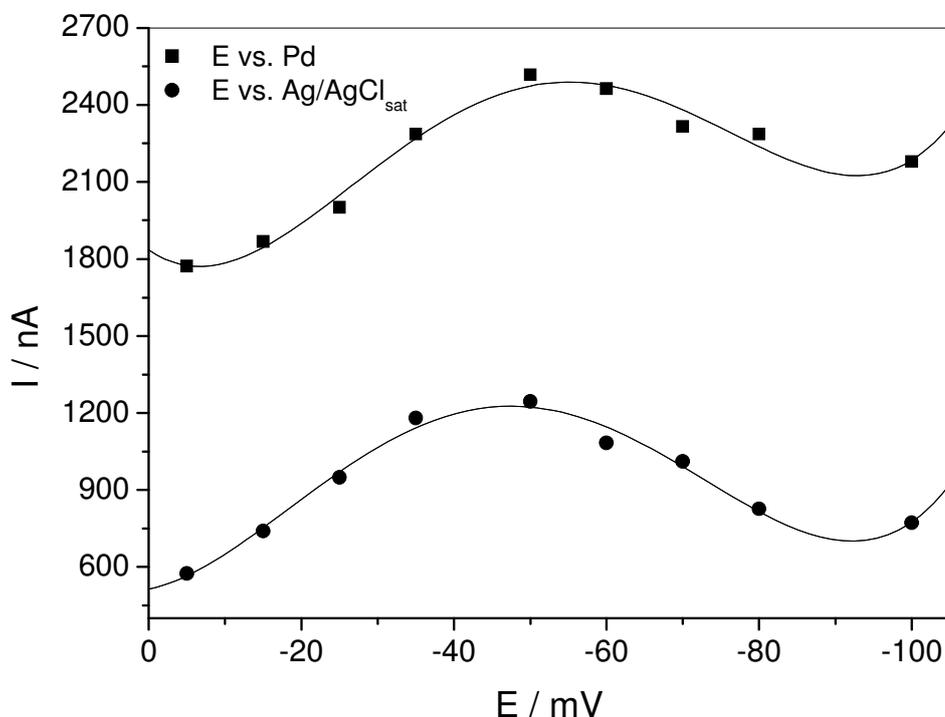


Figura 63 – Influência do potencial (E) na resposta da corrente (I) de hidroximetilfurfural (HMF) com eletrodos de trabalho carbono vítreo modificado com nanopartículas de níquel (GC/NiNPs) e referência paládio (Pd) ou prata/cloreto de prata/solução saturada de cloreto de potássio (Ag/AgCl_{sat}). Condições: Fluxo de 1,0 mL min⁻¹ e solvente acetonitrila/água (1:9).

Como o tempo de eluição e a separação dos picos dos analito são fatores relevantes nas análises cromatográficas foi investigada a força de eluição da composição da fase móvel e a velocidade do fluxo. Na Figura 64 é apresentada a influência da força de eluição da composição de acetonitrila (ACN) sobre o tempo de retenção de furfural e HMF. É observado que o t_r diminui com o aumento da proporção de acetonitrila (ACN), além disso, a separação entre os dois analitos é melhorada com o acréscimo de ACN até 10%, posteriormente a essa concentração, os analitos eluem muito rápido e ficam muito próximos ao tempo morto da coluna e na proporção de 2%, furfural e HMF saíram coeluídos, portanto, a melhor separação dos picos em menor tempo de análises ocorreu com a proporção de 10% de ACN.

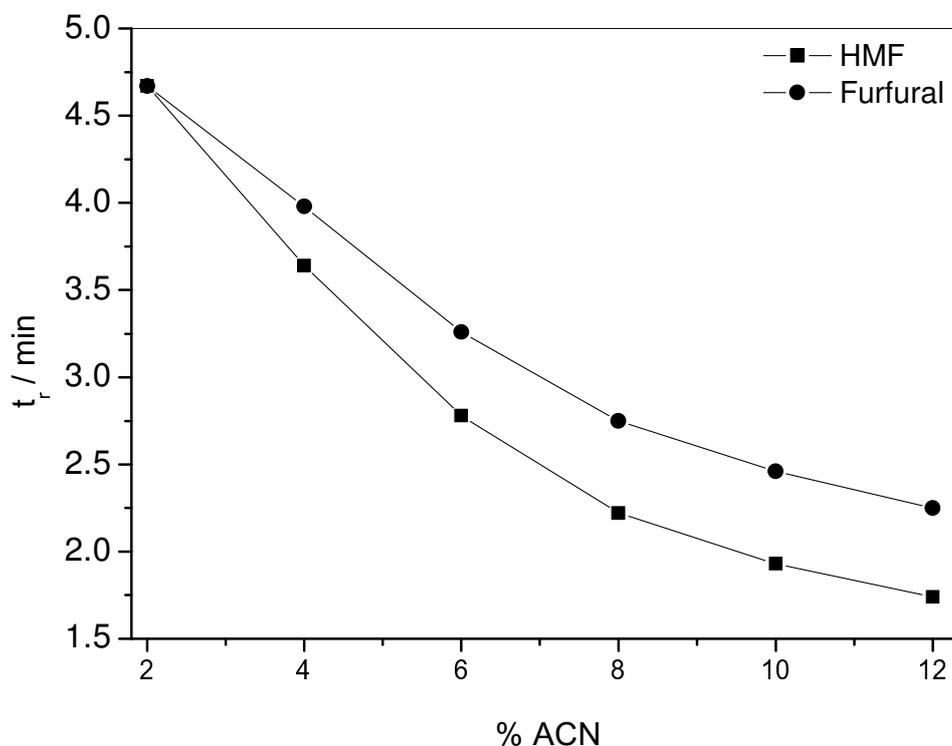


Figura 64 – Influência da composição da fase móvel nos tempos de retenção (t_r) de furfural e hidroximetilfurfural (HMF) com fluxo de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ e potencial de detecção -50 mV versus paládio (Pd).

A velocidade do fluxo da fase móvel influencia diretamente no tempo de retenção dos analitos, pois permite que haja uma maior ou menor interação com a fase estacionária. A Figura 65 apresenta a influência do fluxo nos tempos de retenções de furfural e HMF, onde é verificado que os t_r diminuem com o incremento do fluxo. E as correntes de pico dos aldeídos furânicos diminuem com o aumento do fluxo até $1,0 \text{ mL min}^{-1}$, posteriormente as correntes ficam constantes (Figura 66), portanto, foi selecionado o fluxo de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ para realização das análises.

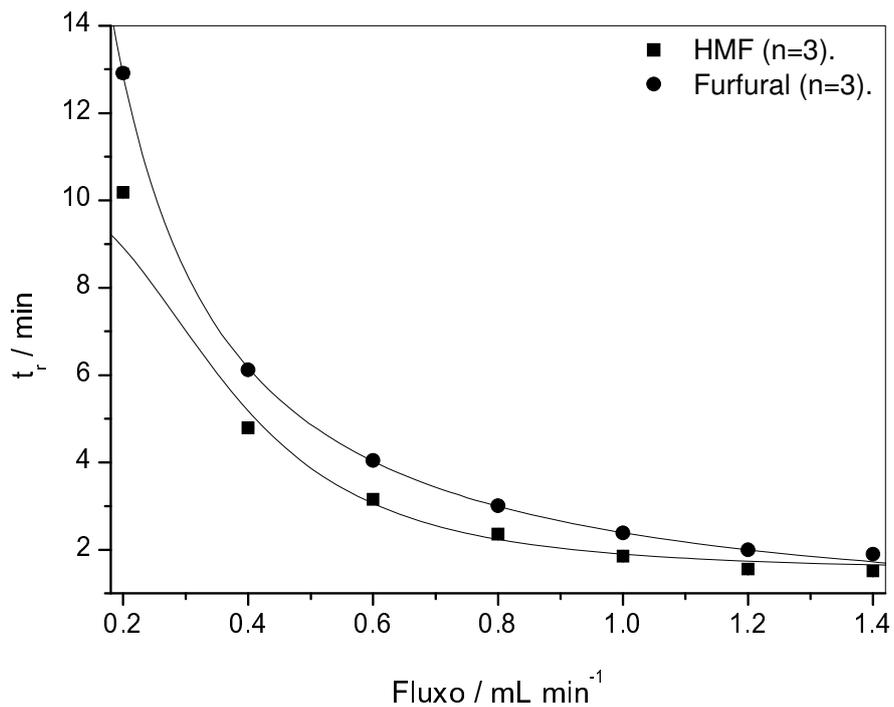


Figura 65 – Influência do fluxo nas correntes de furfural e hidroximetilfurfural (HMF). Solvente acetonitrila/água (1:9) e potencial de detecção -50 mV versus paládio (Pd).

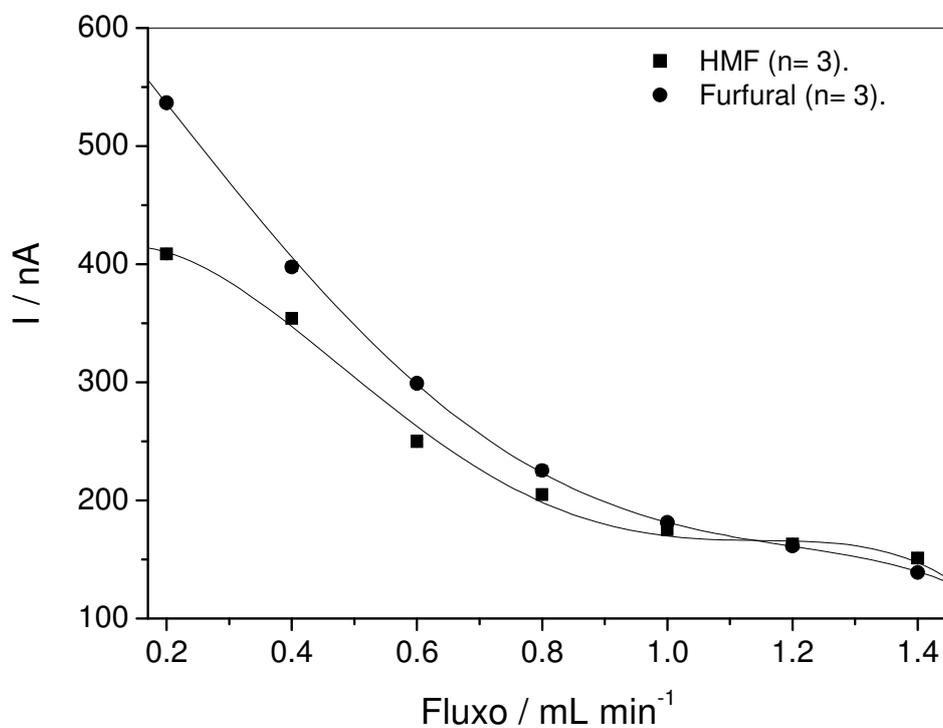


Figura 66 – Influência do fluxo nas correntes (I) de furfural e hidroximetilfurfural (HMF). Solvente acetonitrila/água (1:9) e potencial de detecção -50 mV versus paládio (Pd).

A metodologia desenvolvida apresentou melhores resultados para os aldeídos furânicos com fase móvel acetonitrila/água (1:9) com fluxo de 1,0 mL min⁻¹ e potencial de detecção -50 mV. Estes valores foram utilizados na investigação dos parâmetros eletroanalíticos dos aldeídos furânicos (Tabela 9), obtidos a partir das relações lineares de furfural e HMF com as concentrações (Figuras 67 e 68, respectivamente).

As curvas analíticas de furfural e HMF (Figuras 67 e 68, respectivamente) apresentaram duas regiões lineares. A primeira região de concentração mais baixa tem sensibilidade amperométrica menor do que a segunda região de concentração mais alta, no entanto, devido às concentrações dos aldeídos furânicos serem altas na amostra de bagaço da cana-de-açúcar foi selecionada a região de concentrações mais altas para continuar os estudos de adição padrão na amostra. As curvas analíticas na região de concentrações maiores apresentaram LOD, LOQ, sensibilidade amperométrica e a faixa de concentração são aproximadamente iguais para furfural e HMF, com correlação linear fortíssima (Tabela 9).

Tabela 9 – Parâmetros eletroanalíticos obtidos para determinação de furfural e hidroximetilfurfural (HMF) por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção amperométrica pulsada. Condições: Potencial de detecção -50 mV versus Pd, fluxo de 1,0 mL min⁻¹ e solvente acetonitrila/água (1:9).

Analito	Faixa Linear / mol L ⁻¹	LOD / mol L ⁻¹	LOQ / mol L ⁻¹	SA / A mol ⁻¹ L	Correlação Liner (R)
Furfural	2,5 x 10 ⁻⁸ a 8,0 x 10 ⁻⁷	1,7 x 10 ⁻⁷	5,7 x 10 ⁻⁷	4,04 x 10 ⁷	0,9837
	8,0 x 10 ⁻⁷ a 1,0 x 10 ⁻⁵	4,0 x 10 ⁻⁷	1,3 x 10 ⁻⁶	2,23 x 10 ⁶	0,9994
HMF	2,5 x 10 ⁻⁸ a 8,0 x 10 ⁻⁷	1,3 x 10 ⁻⁷	4,4 x 10 ⁻⁷	5,08 x 10 ⁷	0,9904
	8,0 x 10 ⁻⁷ a 1,0 x 10 ⁻⁵	4,3 x 10 ⁻⁷	1,4 x 10 ⁻⁶	2,65 x 10 ⁶	0,9994

LOD= Limite de detecção; LOQ= Limite de quantificação; SA= Sensibilidade amperométrica.

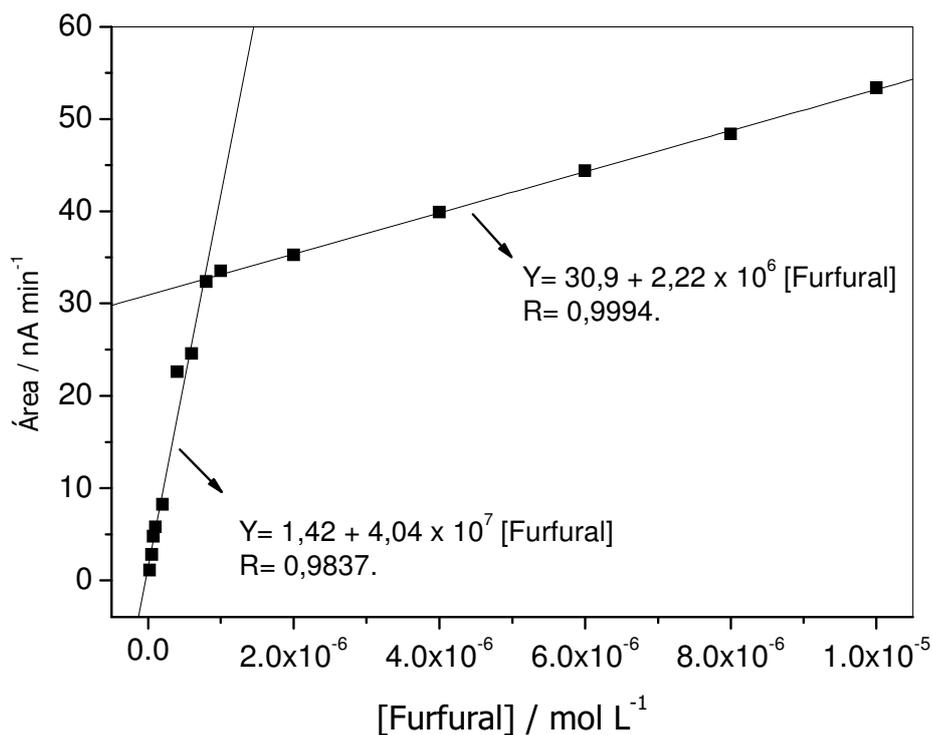


Figura 67 – Curva analítica para determinação de fuufural por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção amperometrica pulsada. Condições: Potencial de detecção -50 mV versus Pd, fluxo de 1,0 mL min⁻¹ e solvente acetonitrila/água (1:9).

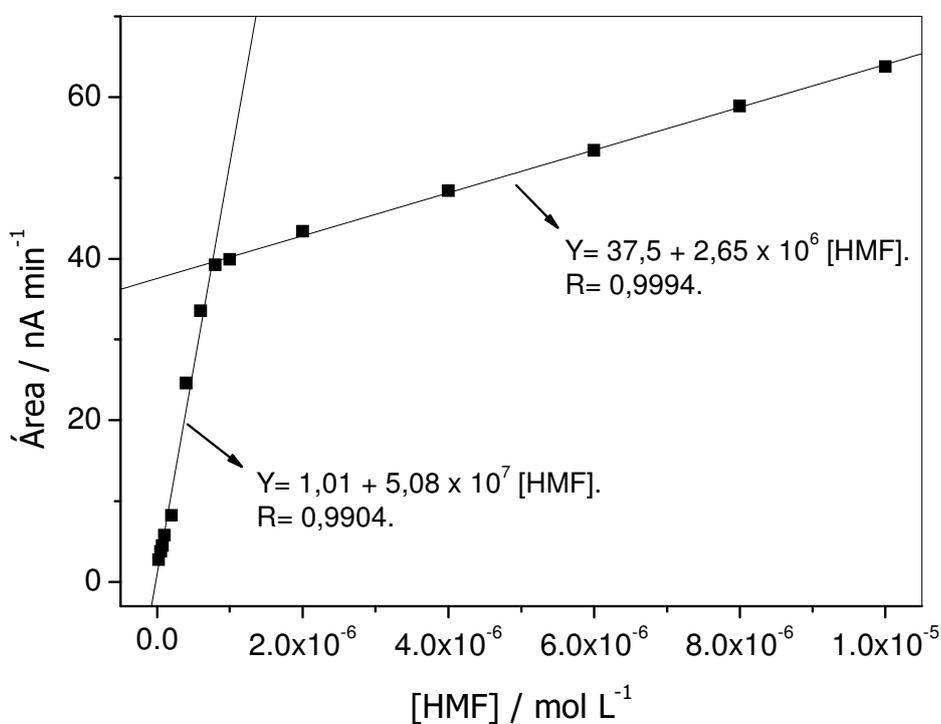


Figura 68 – Curva analítica para determinação de hidroximetilfurfural (HMF) por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção amperometrica pulsada. Condições: Potencial de detecção -50 mV versus Pd, fluxo de 1,0 mL min⁻¹ e solvente acetonitrila/água (1:9).

Os aldeídos furânicos foram quantificados simultaneamente no hidrolisado ácido de bagaço de cana-de-açúcar pelo método de adição padrão (Figuras 69 e 70). As concentrações encontradas no bagaço de cana-de-açúcar foram de $1,5 \pm 0,02 \mu\text{g}$ de HMF e $11,5 \pm 0,21 \mu\text{g}$ de furfural por miligrama de bagaço seco de cana-de-açúcar.

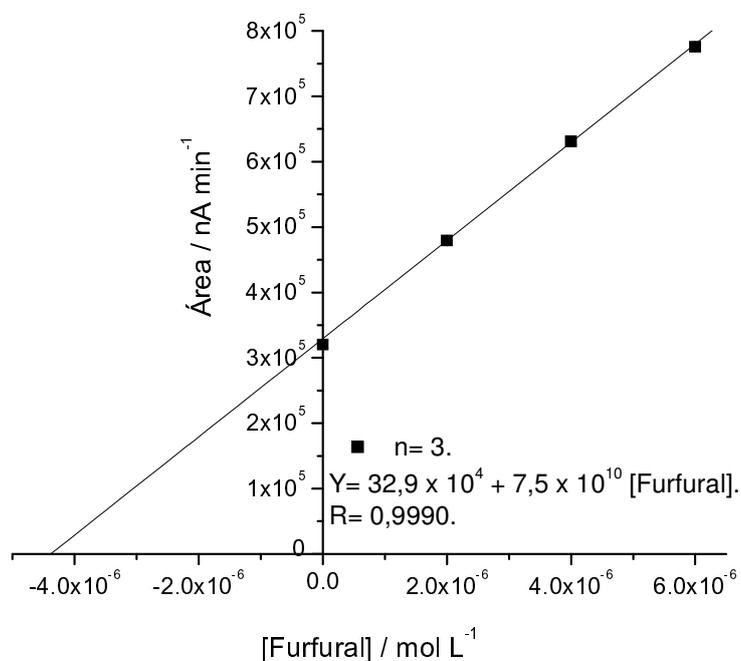


Figura 69 – Curva de adição padrão para determinação de furfural em bagaço de cana-de-açúcar por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção amperométrica pulsada.

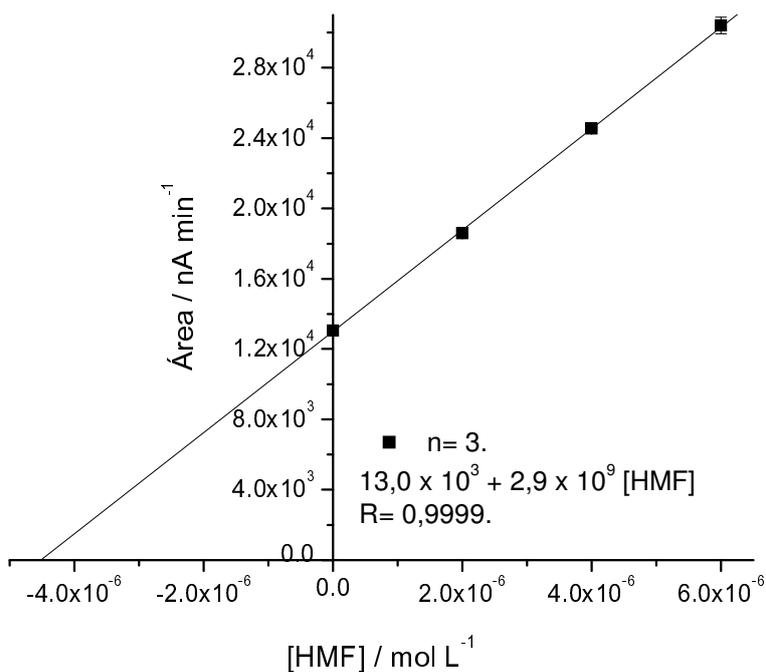


Figura 70 – Curva de adição padrão para determinação de hidroximetilfurfural (HMF) em bagaço de cana-de-açúcar por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção amperométrica pulsada.

4.7 Determinação de 2-furaldeído e 5-hidroximetil-2-furaldeído por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção arranjo de diodos

O método desenvolvido por Gouveia et al (2009),⁶ para caracterização de bagaço de cana-de-açúcar com a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência com detecção arranjo de diodos (HPLC-DAD) foi utilizada como método comparativo para determinação dos aldeídos furânicos em amostras de bagaço de cana-de-açúcar hidrolisado com ácido sulfúrico e furfural extraído do hidrolisado ácido com diclorometano.

Soluções padrões de furfural e HMF foram estudadas em soluções individuais e em mistura para verificar a resolução em coluna C8 (Figura 71). HMF tem tempo de retenção 2,4 minutos e furfural 3,3 minutos nas soluções individuais e na solução contendo os dois padrões. A largura da base dos picos é 0,8 para ambos os analito que fornece uma resolução entre os picos de 1 (Equação 16), portanto, os dois picos estão bem separados e os cromatogramas podem ser utilizados para quantificação de furfural e HMF.

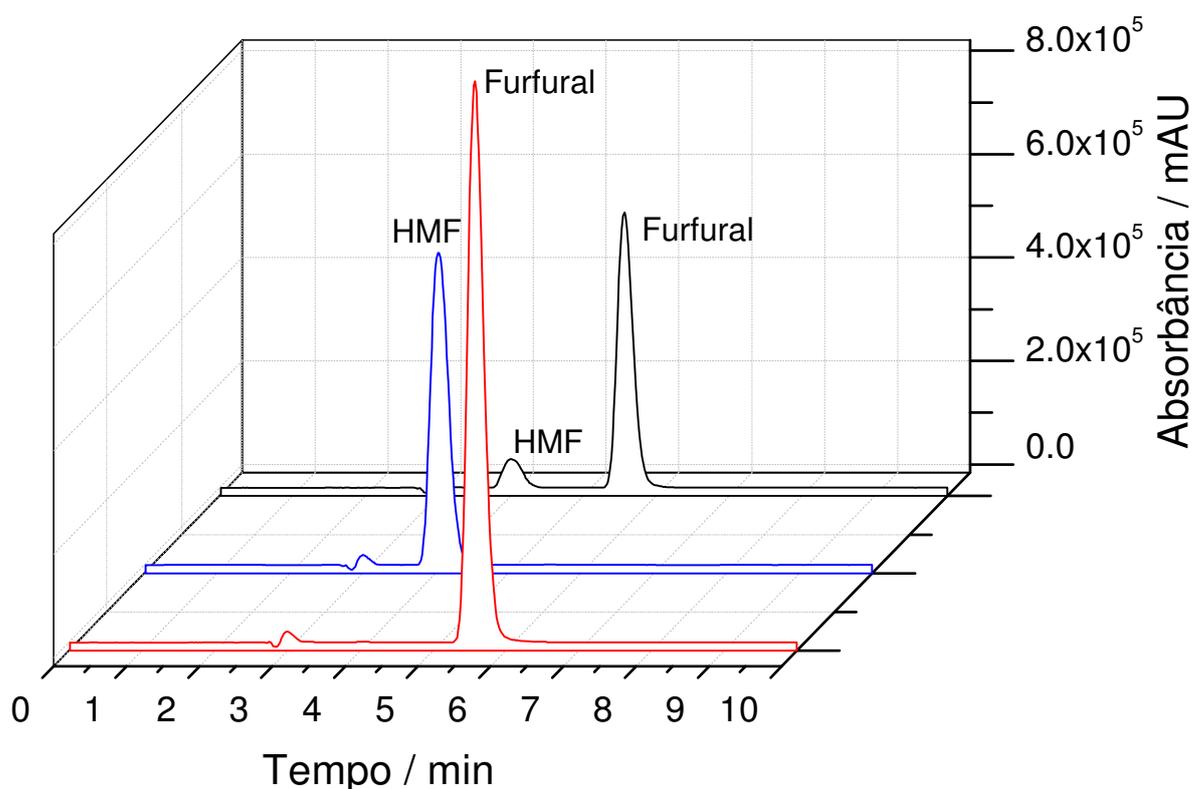


Figura 71 – Cromatogramas dos padrões de furfural e hidroximetilfurfural (HMF) em solução de acetonitrila / água com 1% de ácido acético (1:9) por cromatografia líquida de alta eficiência com detector arranjo de diodos (HPLC-DAD).

Os aldeídos furânicos foram quantificados simultaneamente no hidrolisado ácido de bagaço de cana-de-açúcar utilizando o método da curva analítica (Figuras 72 e 73). As concentrações encontradas no bagaço de cana-de-açúcar foram de $2,8 \pm 0,10 \mu\text{g}$ de HMF e $15,8 \pm 0,43 \mu\text{g}$ de furfural por miligrama de bagaço seco de cana-de-açúcar.

O teor de furfural encontrado no substrato extraído com diclorometado e determinado por adição padrão apresenta valor de $12,8 \pm 0,51 \mu\text{g}$ por miligrama de bagaço seco de cana-de-açúcar, (Figura 74).

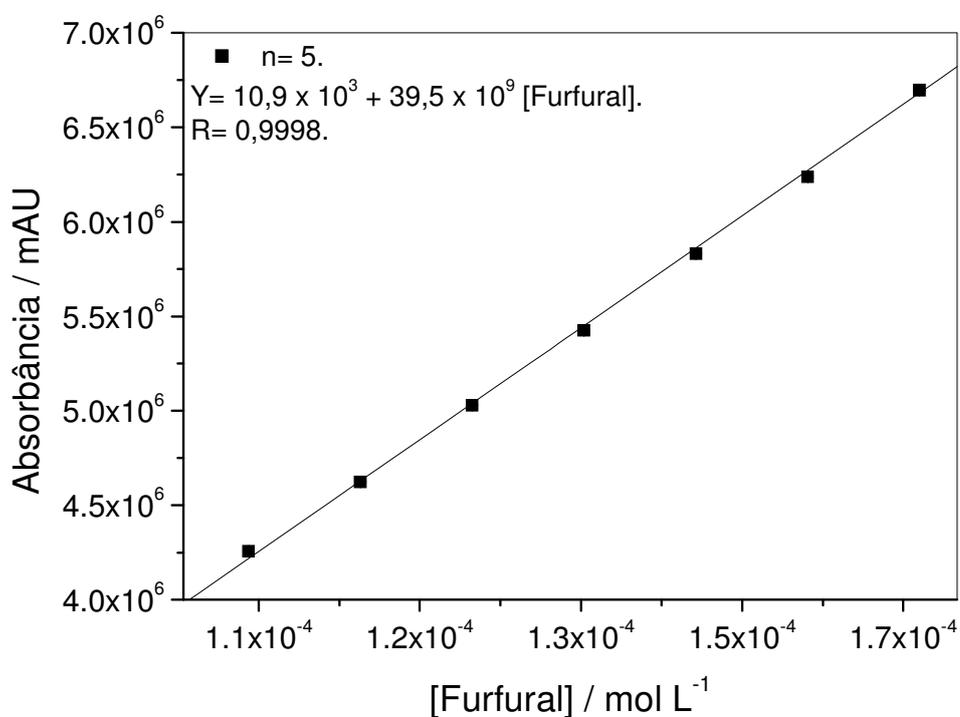


Figura 72 – Curva analítica para quantificação de furfural por cromatografia líquida de alta eficiência com detector arranjo de diodos (HPLC-DAD).

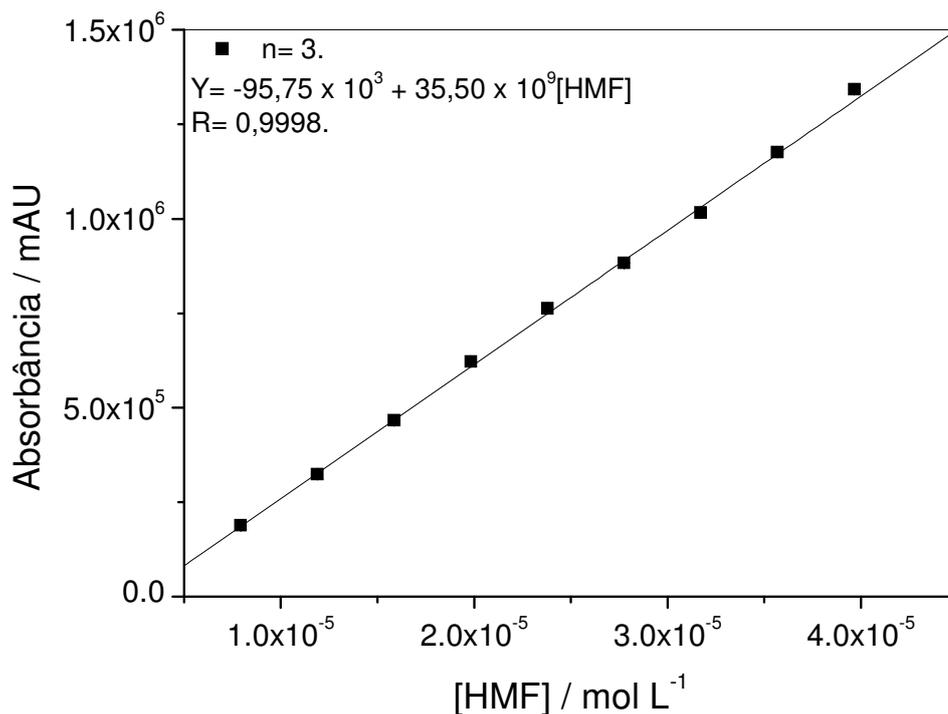


Figura 73 – Curva analítica para determinação de hidroximetilfurfural (HMF) por cromatografia líquida de alta eficiência com detector arranjo de diodos (HPLC-DAD).

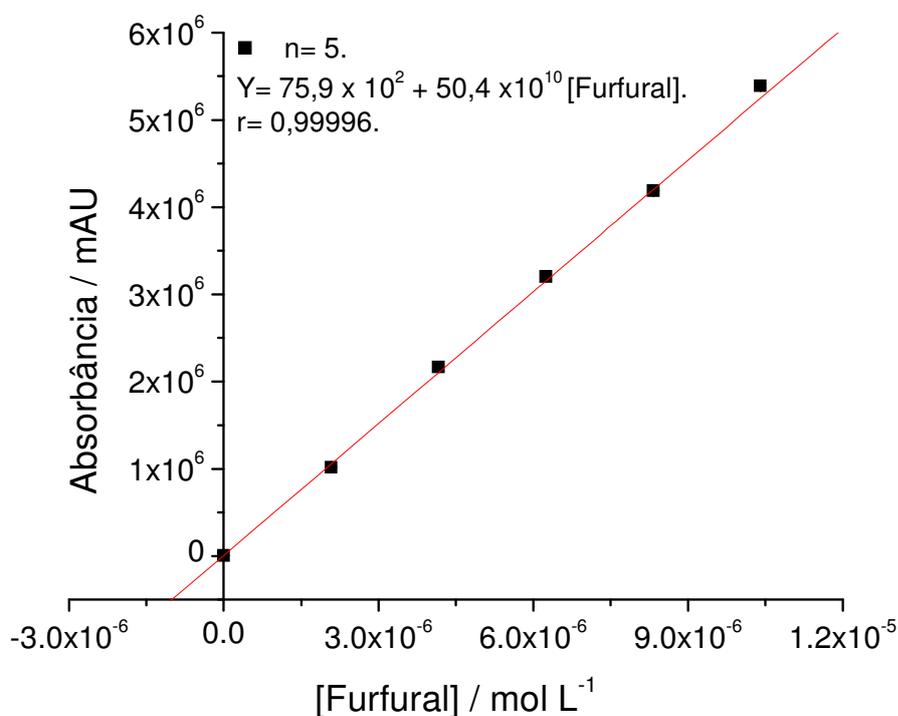


Figura 74 – Curva de adição padrão de furfural extraído com diclorometano por cromatografia líquida de alta eficiência com detector arranjo de diodos (HPLC-DAD).

5 CONCLUSÕES

O eletrodo de carbono vítreo modificado com as nanopartículas de níquel apresentou melhor atividade eletroquímica na redução de furfural e hidroximetilfurfural do que o eletrodo de carbono vítreo sem modificação.

As condições tampão fosfato pH (6,5), potencial de redução -1,3 V, tempo de deposição de 30 s e concentração de sulfato de níquel $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ apresentaram as melhores características de formação das nanopartículas de níquel e atividade eletroquímica para furfural e hidroximetilfurfural.

Os métodos de análise desenvolvidos para determinação do furfural com o eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de níquel utilizando as técnicas de voltametria de varredura linear, onda quadrada e pulso diferencial apresentaram limite de detecção $4,9 \times 10^{-5}$, $6,9 \times 10^{-6}$ e $2,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, limite de quantificação $1,5 \times 10^{-4}$, $2,1 \times 10^{-5}$ e $7,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e sensibilidade amperométrica $-15,7 \times 10^{-3}$, $-23,8 \times 10^{-3}$ e $-14,0 \times 10^{-3} \text{ A / mol L}^{-1}$, respectivamente. A recuperação do método foi de $97,7 \pm 0,62$, $103,7 \pm 4,20$ e $99,1 \pm 3,69$ e no hidrolisado ácido do bagaço de cana-de-açúcar foi encontrada as concentrações de $12,87 \pm 0,49$, $13,08 \pm 0,21$ e $12,32 \pm 0,56 \mu\text{g}$ do furfural por miligrama do bagaço seco de cana-de-açúcar por LSV, SWV e PDV, respectivamente.

Os métodos desenvolvidos para determinação de hidroximetilfurfural apresentaram limite de detecção $5,1 \times 10^{-5}$, $1,1 \times 10^{-6}$ e $2,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, limite de quantificação $1,5 \times 10^{-4}$, $3,1 \times 10^{-5}$ e $6,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e sensibilidade amperométrica $-11,5 \times 10^{-3}$, $-53,1 \times 10^{-3}$ e $-14,2 \times 10^{-3} \text{ A / mol L}^{-1}$ para as técnicas de voltametria de varredura linear, onda quadrada e pulso diferencial, respectivamente, com o eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de níquel.

As melhores condições para o desenvolvimento do método por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção eletroquímica foram fluxo de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$, composição da fase móvel acetonitrila/água (1:9) e potencial de -50 mV para redução dos analitos. Nas amostras foram encontradas as concentrações de $1,5 \pm 0,02 \mu\text{g}$ de hidroximetilfurfural e $11,5 \pm 0,21 \mu\text{g}$ furfural por miligrama do bagaço seco e no método comparativo foi encontrado $2,8 \pm 0,10 \mu\text{g}$ de hidroximetilfurfural e $15,8 \pm 0,43 \mu\text{g}$ de furfural por miligrama de bagaço seco. Portanto, o método desenvolvido com o sensor apresenta-se eficiente na análise dos aldeídos furânicos no hidrolisado ácido do bagaço de cana-de-açúcar.

REFERÊNCIAS

- 1 RODRIGUES, J. A. R. Do engenho à biorrefinaria. A usina de açúcar como empreendimento industrial para a geração de produtos bioquímicos e biocombustíveis. **Quim. Nova**, v. 34, n. 7, p. 1242-1254, 2011.
- 2 BRANCO, R. F. **Produção enzimática de xilitol utilizando sistema de regeneração de coenzima como alternativa às vias química e microbiológica de obtenção**. 2010. 133 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2010.
- 3 AQUINO, F. W. B. et al. Determinação de marcadores de envelhecimento em cachaças. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, v. 26, n. 1, p. 145-149, 2006.
- 4 COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento de safra brasileira: cana-de-açúcar, primeiro levantamento, abril/2013**. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>>. Acesso em 07 jun. 2013.
- 5 NORONHA, L. L. et al. Utilização de diferentes tipos de policloreto de alumínio para purificação de hidrolisado de bagaço de cana através da técnica de coagulação e floculação. **Quim. Nova**, v. 33, n. 8, p. 1698-1702, 2010.
- 6 GOUVEIA, E. R. et al. Validação de metodologia para a caracterização química de bagaço de cana-de-açúcar. **Quím. Nova**, v. 32, n. 6, p. 1500-1503, 2009.
- 7 CARVALHO, R. J. et al. Avaliação do sistema combinado de tratamento do hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana-de-açúcar com carvão ativo e resinas de troca iônica para sua utilização como meio de fermentação. **Rev. Analytica**, n. 18, p. 48-55, 2005.
- 8 MUSSATTO, S. I.; ROBERTO, I. C. Produção biotecnológica de xilitol a partir da palha de arroz. **Biotecnologia Cien. Desenvolv.**, n. 28, p. 34-39, 2002.
- 9 FERRAZ, F. O. **Influência de diferentes métodos de destoxificação sobre a composição e fermentabilidade do hidrolisado de bagaço de cana-de-açúcar à xilitol e etanol**. 2010. 89 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2010.
- 10 SANTOS, V. T. O. **Composição e digestibilidade enzimática do bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado com ácido sulfúrico diluído em reator estático**. 2010. 101 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2010.
- 11 CANILHA, L. et al. Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar in natura, extraído com etanol ou ciclohexano/etanol. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 47., 2007, Natal. Anais... Rio de Janeiro: ABQ, 2007. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2007/trabalhos/11/11-570-713.htm>>. Acesso em: 08 ago. 2011.

- 12 CANILHA, L. O. **Produção de xilitol no hidrolisado hemicelulósico de palha de trigo**. 2006. 153 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia Industrial) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2006.
- 13 SILVA, G. M. **Pré-tratamento do bagaço de cana de açúcar com amônia aquosa para a produção de etanol**. 2011. 104 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.
- 14 NORONHA, L. L.; FARIA, L. F. F. Purificação de hidrolisado de bagaço de cana através da técnica de coagulação e precipitação usando diferentes tipos de policloreto de alumínio. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 8., 2009, Uberlândia. **Anais...** São Paulo: ABEQ, 2009. Disponível em: < <http://www.cobeqic2009.feq.ufu.br/uploads/media/111319191.pdf> >. Acesso em: 05 ago. 2011.
- 15 NASCIMENTO, R. F. et al. Comparação dos métodos oficiais de análise e cromatográficos para a determinação dos teores de aldeídos e ácidos em bebidas alcoólicas. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, v.18, n. 3, p. 350-356, 1998.
- 16 CARVALHO, G. B. M. et al. Estudo do hidrolisado de eucalipto em diferentes concentrações utilizando evaporação a vácuo para fins fermentativos. **Rev. Analytica**, n. 14, p. 54-57, 2005.
- 17 ANDRADE, M. V. A. S. et al. Determinação de hidroximetilfurfural (HMF) em mel por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 31., 2008, Águas de Lindóia. **Resumos...** São Paulo: SBQ, 2008. Disponível em: < <http://sec.sbq.org.br/cdrom/31ra/resumos/T0536-1.pdf> >. Acesso em: 08 ago. 2011.
- 18 BARBOSA, C. R.; CÂNDIDO, E. J.; SILVA, J. B. A. Caracterização dos compostos inibidores do hidrolisado hemicelulósico de palha de cevada utilizado para produção biotecnológica de xilitol. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 6., 2005, Campinas. **Anais...** São Paulo: ABEQ, 2005. Disponível em: < <http://www.feq.unicamp.br/~cobeqic/rBT12.pdf> >. Acesso em: 08 ago. 2011.
- 19 SOUZA, L. M. et al. Teores de compostos orgânicos em cachaças produzidas na região Norte Fluminense – Rio de Janeiro. **Quim. Nova**, v. 32, n. 9, p. 2304-2309, 2009.
- 20 ANDRADE, M. V. A. S. et al. Análise de hidroximetilfurfural em soros anticoagulantes. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 46., 2006, Salvador. **Anais...** Rio de Janeiro: ABQ, 2006. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2006/trabalhos2006/4/815-993-4-T1.htm>>. Acesso em: 08 ago. de 2010.
- 21 TAMANINI, C. et al. Avaliação da casca de aveia para produção biotecnológica de xilitol. **Acta Sci. Technol.**, v. 26, n. 2, p. 117-125, 2004.
- 22 AQUINO, F. W. B. et al. Determinação de aditivos, aldeídos furânicos, açúcares e cafeína em bebidas por cromatografia líquida de alta eficiência: validação de metodologias. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, v. 24, n. 1, p. 32-38, 2004.

- 23 NASCIMENTO, R. F. et al. Avaliação do tratamento térmico na composição química e na qualidade da cajuína. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, v. 23, n. 2, p. 217-221, 2003.
- 24 KERMASHA, S. et al. Analyses of phenolic and furfural compounds in concentrated and non-concentrated apple juices. **Food Res. Int.**, v. 28, n. 3, p. 245-252, 1995.
- 25 SACZK, A. A. et al. Determination of aldehydes and ketones in fuel ethanol by high-performance liquid chromatography with electrochemical detection. **Chromatographia**, v. 63, n. 1/2, p. 45-51, 2006.
- 26 RIBEIRO, J. S. et al. Uso de perfis cromatográficos de voláteis de cafés arábicas torrados para a diferenciação das amostras segundo o sabor, o aroma e a qualidade global da bebida. **Quim. Nova**, v. 33, n. 9, p. 1897-1904, 2010.
- 27 SCHMIDT, L. et al. Características físico-químicas de aguardentes produzidas artesanalmente na região do Vale do Taquari no Rio Grande do Sul. **Alim. Nutr.**, v. 20, n. 4, p. 539-551, 2009.
- 28 SANDI, D. et al. Correlações entre características físico-químicas e sensoriais em suco de maracujá-amarelo (*Passiflora edulis* VAR. *flavicarpa*) durante o armazenamento. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, v. 23, n. 3, p. 355-361, 2003.
- 29 MASSON, J. et al. Parâmetros físico-químicos e cromatográficos em aguardentes de cana queimada e não queimada. **Ciênc. Agrotec.**, v. 31, n. 6, p. 1805-1810, 2007.
- 30 JORDÃO, A. M. Teores em taninos elágicos e compostos voláteis presentes na madeira de carvalho da espécie *Quercus pyrenaica* Willd. Utilizada na indústria de tanoaria. **Silva Lus.**, v. 15, n. 2, p. 201-213, 2007.
- 31 SILVA, P. H. A. et al. Avaliação cromatográfica de compostos voláteis de cachaças produzidas com leveduras de diferentes procedências. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, v. 29, n. 1, p. 100-106, 2009.
- 32 PAULA, M. P. et al. Hidrólise ácida de celulose de sisal: estudos visando obtenção de nanofibras e de bioetanol. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 10., 2009, Foz do Iguaçu. **Anais...** São Carlos: ABPol, 2009.
- 33 MELO, W. C. et al. Produção de etanol a partir de torta de mamona (*Ricinus communis* L.) e avaliação da letalidade da torta hidrolisada para camundongos. **Quim. Nova**, v. 31, n. 5, p. 1104-1106, 2008.
- 34 NASCIMENTO, E. A.; MORAIS, S. A. L.; ROCHA, R. S. Constituintes voláteis de cafés “gourmet” e mole do cerrado do triângulo mineiro em função da torra. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, v. 23, n. 2, p. 282-284, 2003.
- 35 DEGANI, A. L.; CASS, Q. B.; VIEIRA, P. C. Cromatografia: um breve ensaio. **Quím. Nova na Esc.** n. 7, p. 21-25, 1998.

- 36 TONHI, E. et al. Fases estacionárias para cromatografia líquida de alta eficiência em fase reversa (CLAE-FR) baseadas em superfícies de óxidos inorgânicos funcionalizados. **Quim. Nova**, v. 25, n. 4, p. 616-623, 2002.
- 37 AGUIAR, A. C. R. **Preparação, caracterização e utilização de eletrodos de óxidos de níquel na eletrooxidação do furfural**. 2006. 82 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2006.
- 38 SILVA, V. F. N. **Estudos de pré-tratamento e sacarificação enzimática de resíduos agroindustriais como etapas no processo de obtenção de etanol celulósico**. 2009. 116 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.
- 39 COSTA, M. J. C. C. et al. Avaliação da eficácia da suplementação com melação na dieta de ratos normais e depletados. **Arch. Latinoam. Nutr.**, v. 50, n. 4, p. 341-345, 2000.
- 40 ZACARONI, L. M. et al. Caracterização e quantificação de contaminantes em aguardentes de cana. **Quim. Nova**, v. 34, n. 2, p. 320-324, 2011.
- 41 SACZK, A. A. et al. Voltammetric behavior of 2-furfuraldehyde reduction in ethanol using glassy carbon electrode. **Eclat. Quím.**, v. 27, p. 141-151, 2002. Número especial.
- 42 LUCHO, A. M. S. **Síntese, análise e caracterização do filme polimérico da eletrorredução do furfural sobre platina em acetona nitrila**. 2003. 132 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.
- 43 LUND, T.; LUND, H. Electrochemical reduction of furan derivatives derived from biomass. **Acta Chem. Scand. B**, v. 39, n. 6, p. 429-435, 1985.
- 44 PARPOT, P. et al. Electrochemical investigations of the oxidation–reduction of furfural in aqueous médium application to electrosynthesis. **Electrochim. Acta**, v. 49, n. 3, p. 397-403, 2004.
- 45 PAIM, L. L. **Desenvolvimento de sensores baseados em eletrodos modificados com pentacianonitrosilferratos para determinação de compostos sulfurados em gás natural**. 2011. 202 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2011.
- 46 LABUDA, J. et al. Development in voltammetric analysis with chemically modified electrodes and biosensors. **Chem. Papers**, v. 54, n. 2, p. 95-103, 2000.
- 47 DURST, R. A. et al. Chemically modified electrodes: recommended terminology and definitions (IUPAC Recommendations 1997). **Pure & Appl. Chem.**, v. 69, n. 6, p. 1317-1323, 1997.
- 48 CARMO, D. R.; SILVA, R. M.; STRADIOTTO, N. R. Electrocatalysis and determination of ascorbic acid through graphite paste electrode modified with iron nitroprusside. **Port. Electrochim. Acta**, v. 22, n. 2, p. 71-79, 2004.

- 49 MURRAY, R. W.; EWING, A. G.; DURST, R. A. Chemically modified electrodes molecular design for electroanalysis. **Anal. Chem.**, v. 59, n. 5, p. 379-390, 1987.
- 50 BALDWIN, R. P.; THOMSEN, K. N. Chemically modified electrodes in liquid chromatography detection: a review. **Talanta**, v. 38, n. 1, p. 1-16, 1991.
- 51 CHENG, Q. et al. Electrochemical tuning the activity of nickel nanoparticle and application in sensitive detection of chemical oxygen demand. **J. Phys. Chem. C**, v. 115, n. 46, p. 22845-22850, 2011.
- 52 CAMPBELL, F. W.; COMPTON, R. G. The use of nanoparticles in electroanalysis: an updated review. **Anal. Bioanal. Chem.**, v. 396, n. 1, p. 241-259, 2010.
- 53 WELCH, C. M.; COMPTON, R. G. The use of nanoparticles in electroanalysis: a review. **J. Appl. Electrochem.**, v. 384, n. 3, p. 601-619, 2006.
- 54 MOHANTY, U. S. Electrodeposition: a versatile and inexpensive tool for the synthesis of nanoparticles, nanorods, nanowires, and nanoclusters of metals. **J. Appl. Electrochem.**, v. 41, n. 3, p. 257-270, 2011.
- 55 ORIÑÁKOVÁ, R. et al. Recent developments in the electrodeposition of nickel and some nickel-based alloys. **J. Appl. Electrochem.**, v. 36, n. 9, p. 957-972, 2006.
- 56 SLUITER, A. et al. **Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass.** Technical Report NREL/TP-510-42618, 2011. Disponível em: <http://www.nrel.gov/biomass/analytical_procedures.html>. Acesso em: 10 jun. 2013.
- 57 RIBEIRO, P. R. et al. Furfural – da biomassa ao laboratório de química orgânica. **Quim. Nova**, v. 35, n. 5, p. 1046-1051, 2012.
- 58 REYES-SALAS, E. O. et al. Direct electrochemical determination of hydroxymethylfurfural (HMF) and its application to honey samples. **Anal. Lett.**, v. 39, n. 1, p. 161-171, 2006.
- 59 BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications.** 2nd ed. New York: Wiley, 2001. 833 p.
- 60 SACZK, A. A. **Desenvolvimento de metodologia para determinação de contaminantes orgânicos em álcool combustível utilizando a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência com detenção eletroquímica.** 2005. 188 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005.
- 61 VOGEL, A. I. **Química analítica qualitativa.** 5. ed. São Paulo: Mestre Jou, 1981. 665 p.
- 62 GIOVANELLI, D. et al. Electrochemical determination of sulphide at nickel electrodes in alkaline media: a new electrochemical sensor. **Sens. Actuators, B**, v. 88, n. 3, p. 320-328, 2003.

- 63 SALIMI, A. et al. Direct voltammetry and electrocatalytic properties of hemoglobin immobilized on a glassy carbon electrode modified with nickel oxide nanoparticles. **Electrochem. Commun.**, v. 8, n. 9, p. 1499-1508, 2006.
- 64 HUTTON, L. A. et al. Electrodeposition of nickel hydroxide nanoparticles on boron-doped diamond electrodes for oxidative electrocatalysis. **J. Phys. Chem. C**, v. 115, n. 5, p. 1649-1658, 2011.
- 65 GÓMEZ, E. et al. Electrodeposition of nickel on vitreous carbon: influence of potential on deposit morphology. **J. Appl. Electrochem.**, v. 22, n. 9, p. 872-876, 1992.
- 66 VANÝSEK, P. Electrochemical series. In: HAYNES, W. M. **CRC Handbook of chemistry and physics**. 94th ed. Boca Raton: CRC Press, 2013-2014. Disponível em: < <http://www.hbcpnetbase.com> >. Acesso em: 5 ago. 2013.
- 67 LOVECCHIO, F. V.; GORE, E. S.; BUSCH, D. H. The Oxidation and reduction behavior of macrocyclic complexes of nickel. Electrochemical and electron spin resonance studies. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 96, n. 10, p. 3109-3118, 1974.
- 68 VETERE, V. et al. Transition metal-based bimetallic catalysts for the chemoselective hydrogenation of furfuraldehyde. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 21, n. 5, p. 914-920, 2010.
- 69 ROSA, T. F. et al. Determinação voltamétrica do nedocromil de sódio utilizando eletrodo de carbono vítreo. **Ecl. Quím.**, v. 28, n. 2, p. 63-68, 2003.
- 70 BRITO, N. M. et al. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. **Pesticidas: R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, v. 13, p. 129-146, 2003.
- 71 MOCÁK, J. et al. A statistical overview of standard (IUPAC and ACS) and new procedures for determining the limits of detection and quantification: application to voltammetric and stripping techniques. **Pure & Appl. Chem.**, v. 69, n. 2, p. 297-328, 1997.
- 72 SOUZA, D.; AVACA, L. A.; MACHADO, S. A. S. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos. **Quím. Nova**, v. 26, n. 1, p. 81-89, 2003.
- 73 SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 836 p.
- 74 RIBANI, M. et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Quim. Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.
- 75 ARAGÃO, N. M. et al. Efeito da acidez e de modificadores orgânicos na determinação de metilxantinas: um experimento de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) empregando otimização uni e multivariada. **Quím. Nova**, v. 32, n. 9, p. 2482-2486, 2009.
- 76 SANTOS, W. T. P. et al. Análise por injeção em fluxo com detecção amperométrica de múltiplos pulsos: potencialidades e aplicações. **Quim. Nova**, v. 34, n. 10, p. 1753-1761, 2011.