

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

RAELSON SANTOS COSTA

**DESENVOLVIMENTO DE SENSOR ELETROQUÍMICO A BASE DE GRAFITE
POLIURETANA MODIFICADO COM ZEÓLITA Ag-A PARA ANÁLISE DE Cl⁻ EM
ETANOL COMBUSTÍVEL**

SÃO LUÍS

2017

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

RAELSON SANTOS COSTA
Mestrando

**DESENVOLVIMENTO DE SENSOR ELETROQUÍMICO A BASE DE GRAFITE
POLIURETANA MODIFICADO COM ZEÓLITA Ag-A PARA ANÁLISE DE Cl⁻ EM
ETANOL COMBUSTÍVEL**

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

Orientador: Prof. Dr. Edmar Pereira Marques

São Luís
2017

RAELSON SANTOS COSTA

**DESENVOLVIMENTO DE SENSOR ELETROQUIMICO A BASE DE
GRAFITE POLIURETANA MODIFICADO COM ZEÓLITA Ag-A PARA ANALISE
DE Cl⁻ EM ETANOL COMBUSTÍVEL**

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

Aprovada em:

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Edmar Pereira Marques
Orientador

Prof. Dr. Flávio Santos Damos
Departamento
Membro examinador

Prof. Dr. Willian Cardoso
Departamento
Membro examinador

A minha mãe, Antônia Cristina Cruz Santos, por todo apoio, incentivo e confiança em mim depositados.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Edmar Pereira Marques, pela oportunidade de integrar o Laboratório de Pesquisa em Química Analítica no período de duração mestrado e que, com muita paciência e principalmente pela compreensão nos momentos de dificuldade, compreensão essa que tenho certeza que não encontraria na maioria das pessoas.

Ao Prof. Dr. Alex Rojas, por toda consultoria na área de materiais, e por está sempre pronto para ajudar.

Ao Programa de Pós Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão por possibilitar a formação de profissionais a nível de mestrado, bem como a CAPES, pela bolsa concedida e que possibilitou uma dedicação a pesquisa, sem a preocupação financeira normal que acarreta todos os cidadãos.

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

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

A minha mãe, mulher batalhadora, que assumiu o papel de mãe e pai, para me livrar da péssima realidade social que nos cerca e me guiar por um caminho muito correto, me tornando uma pessoa melhor que hoje colhe os frutos profissionais e pessoais dessa educação.

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

***“Que eu nunca perca a vontade de ter grandes amigos, mesmo sabendo que,
com as voltas do mundo, eles acabam indo embora de nossas vidas”***

Ariano Suassuna

RESUMO

Este trabalho apresenta o desenvolvimento de um sensor eletroquímico obtido a partir da modificação do eletrodo compósito de grafite poliuretana com zeólita Ag-A, um aluminosilicato de estrutura LTA modificado com Prata, e sua aplicação na determinação de íons cloreto, Cl^- , em amostras de etanol combustível. Os aluminosilicatos foram sintetizados através do método hidrotérmico e caracterizados por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura. Os materiais obtidos foram, então, utilizados como modificadores na proporção de 10% em eletrodos GPU, a fim de realizar-se uma comparação entre os eletrodos sem modificação e modificados com Na-A e Ag-A mediante a utilização da técnica de voltametria de cíclica. Os resultados mostraram que a incorporação do Ag aos poros do material promove uma melhora nas propriedades elétricas e analíticas do eletrodo. A resposta analítica do sensor na determinação do íon Cl^- , mostrou que o eletrodo GPU-Ag-A responde de maneira seletiva ao cloreto, em termos de diminuição de corrente de pico, comparado aos eletrodos GPU ou GPU-Na-A. A melhor resposta foi obtida com eletrodos modificados com 10% de Ag-A. Com esta composição percentual, as condições experimentais, potencial de deposição, tempo de deposição, potencial de escada, frequência e pH, foram otimizadas para análise por voltametria de onda quadrada, em uma célula eletroquímica contendo 2,0mL de etanol, 8,0mL de NaNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e uma concentração de Cl^- de $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. O sensor modificado com Ag-A foi então avaliado para determinação eletroanalítica de íons Cl^- em amostras de etanol combustível apresentando resposta linear. Bons resultados foram obtidos para o limite de detecção ($3,21 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$), limite de quantificação ($1,07 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), recuperação (87%) e linearidade (0,998). Íons Cu^{2+} e SO_4^{-2} , presentes na matriz de análise, não apresentaram interferência significativa na determinação do cloreto.

ABSTRACT

This work presents the development of an electrochemical sensor obtained from the modification of the polyurethane graphite composite electrode with Ag-A zeolite, an aluminosilicate of LTA structure modified with Silver, and its application in the determination of chloride ions, Cl^- , in samples of Fuel ethanol. The aluminosilicates were synthesized by the hydrothermal method and characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy. The obtained materials were then used as modifiers in the proportion of 10% in GPU electrodes, in order to make a comparison between the electrodes without modification and modified with Na-A and Ag-A using the technique of voltammetry of Cyclic. The results showed that the incorporation of Ag into the pores of the material promotes an improvement in the electrical and analytical properties of the electrode. The analytical response of the sensor in the determination of the Cl^- ion showed that the GPU-Ag-A electrode responds selectively to the chloride in terms of the decrease in peak current compared to the GPU or GPU-Na-A electrodes. The best response was obtained with electrodes modified with 10% Ag-A. With this percentage composition, the experimental conditions, deposition potential, deposition time, ladder potential, frequency and pH were optimized for analysis by square wave voltammetry in an electrochemical cell containing 2.0 mL of ethanol, 8.0 mL of NaNO_3 1.0 mol L^{-1} and a Cl^- concentration of 2.5×10^{-5} mol L^{-1} . The Ag-A modified sensor was then evaluated for electroanalytical determination of Cl^- ions in fuel ethanol samples presenting linear response. Good results were obtained for the detection limit ($3,21 \times 10^{-6}$ mol L^{-1}), quantification limit (1.07×10^{-5} mol L^{-1}), recovery (87%) and linearity (0.998). Cu^{+2} and SO_4^{-2} ions, present in the analysis matrix, did not present significant interference in chloride determination.

LISTA DE ABREVIÇÕES E SIGLAS

Ag-A	Zeólita A contendo prata como cátion de compensação
CV:	Coefficiente de variação
DRX:	Difração de Raios:X
E:	Potencial
EAC:	Etanol anidro combustível
E_{dep} :	Potencial de deposição
EDS:	Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)
EHC:	Etanol hidratado combustível
E_i :	Potencial Inicial
E_{step} :	Potencial de escada
f :	Frequência
GPU:	Grafite-poliuretana
IZA:	International Zeolite Association
LD:	Limite de detecção
LQ:	Limite de quantificação
MEV:	Microscopia Eletrônica de Varredura
Na-A	Zeólita A contendo sódio como cátion de compensação
PA:	Pureza analítica
Pró-Álcool:	Programa Nacional do Álcool
RANP:	Regulamento Técnico ANP
VC:	Voltametria cíclica
VOQ:	Voltametria de onda quadrada

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros eletroquímicos dos voltamogramas do eletrodo GPU/Ag-A em diferentes eletrólitos.....	47
Tabela 2. Parâmetros eletroquímicos dos voltamogramas do eletrodo GPU/Ag-A com diferentes porcentagens de modificador	48
Tabela 3. Parâmetros otimizados para a determinação de Cl^- em etanol/ NaNO_3 1 mol L ⁻¹ (1:4) pela técnica de voltametria de onda quadrada	58
Tabela 4. - Influência dos cátions metálicos K^+ , Cu^{2+} e ânions SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Br^- e I^- na determinação voltamétrica de Cl^- nas condições otimizadas	58
Tabela 5. Parâmetros estatísticos para determinação íons cloreto em etanol combustível por voltametria de onda quadrada	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura da Zeólita A.....	19
Figura 2. Fluxograma de síntese da zeólita A	33
Figura 3. Fluxograma do preparo do modificador Ag-A por processo de troca iônica.....	34
Figura 4. Fluxograma de construção do eletrodo GPU modificado e não modificado.....	36
Figura 5. Difractogramas: Zeólitas Na-A, Ag-A e padrão LTA.....	42
Figura 6. MEV da zeólita Na-A antes do processo de troca iônica (a) e após processo de troca iônica Ag-A (b)	43
Figura 7. EDS da zeólita Na-A antes do processo de troca iônica (a) e após processo de troca Ag-A (b).....	44
Figura 8. Voltamogramas cíclicos com eletrodos de GPU, GPU(Na-A), GPU (Ag-A), eletrólito suporte tampão BR 0,1 mol L ⁻¹ , pH= 1,8, velocidade de varredura = 50 mV/s.	45
Figura 9. Comparação dos eletrólitos suporte por voltametria cíclica, velocidade de varredura = 50 mV/s.	46
Figura 10. Voltamogramas cíclicos dos eletrodos GPU(Ag-A) com diferentes porcentagens de modificador; eletrólito NaNO ₃ 1 mol L ⁻¹ , velocidade de varredura = 50 mV/s.	47
Figura 11. Estudo do comportamento do eletrodo GPU (Ag-A) na ausência e presença de Cl ⁻ , com eletrólito suporte NaNO ₃ (a) e eletrólito suporte KNO ₃ (b).	49
Figura 12. Teste preliminar de determinação de cloreto por oxidação da prata em cloreto de prata	51
Figura 13. Teste preliminar de determinação de cloreto por diminuição do pico de oxidação da prata.	52
Figura 14. Resposta da variação da corrente de pico para Ag ⁺ em termos de frequência do meio na presença de 2,5×10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ de Cl ⁻ . Eletrólito suporte: NaNO ₃ 1 mol L ⁻¹	53
Figura 15. - Resposta da variação da corrente de pico para Ag ⁺ em termos do tempo deposição do meio na presença de 2,5×10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ de Cl ⁻ . Eletrólito suporte: NaNO ₃ 1 mol L ⁻¹ ; Edep = 0,1V.....	54
Figura 16. Resposta da variação da corrente de pico para Ag ⁺ em termos de frequência do meio na presença de 2,5×10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ de Cl ⁻ . Eletrólito suporte: NaNO ₃ 1 mol L ⁻¹ Edep = 0,1V, tdep = 75 s.....	55
Figura 17. - Resposta da variação da corrente de pico para Ag ⁺ em termos do potencial de escada do meio na presença de 2,5×10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ de Cl ⁻ . Eletrólito suporte: NaNO ₃ 1 mol L ⁻¹ ; Edep = 0,1V, tdep = 75 s, f = 30 Hz	56
Figura 18. - Resposta da variação da corrente de pico para Ag ⁺ em termos do pH do meio na presença de 2,5×10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ de Cl ⁻ . Eletrólito suporte: NaNO ₃ 1 mol L ⁻¹ ; Edep = 0,1V, tdep = 75 s, Estep = 4 mV, f = 30 Hz	57
Figura 19. voltamogramas para determinação de Cl ⁻ em etanol combustível (a) e curva de adição de padrão (b).....	60

SUMÁRIO

Capítulo 1-INTRODUÇÃO	14
1. INTRODUÇÃO.....	15
1.1 Sensores eletroquímicos.....	16
1.2 Eletrodos quimicamente modificados.....	16
1.3 Preparação de EQMs	17
1.4 Zeólitas.....	18
1.41 Zeólita A-Na.....	19
Capítulo 2-LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO.....	21
2. LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO	22
2.1 Métodos oficiais para a determinação de contaminantes em etanol.....	22
2.2 Métodos alternativos para a determinação eletroquímica de íons cloreto	23
2.3 Eletrodos compósitos de poliuretana.....	24
2.4 Aplicação de eletrodos modificados com zeólitas	26
Capítulo 3- OBJETIVOS	28
3. OBJETIVOS.....	29
3.1 Objetivo Geral.....	29
3.2 Objetivos Específicos	29
Capítulo 4- PARTE EXPERIMENTAL	30
4.1 Reagentes e soluções.....	31
4.2 Limpeza dos materiais	32
4.3 Sistema Eletroquímico	32
4.4 pHmetro.....	32
4.5 Banho Ultrassom	32
4.8 Síntese da zeólita A.....	33
4.9 Preparo do modificador.....	34
4.10 Caracterização dos materiais sintetizados	35
4.10.1 Difração de Raios-X (DRX).....	35
4.10.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	35
4.11 Confeção dos eletrodos.....	35
4.11.2 Eletrodo compósito de grafite poliuretana.....	35
4.12 Ensaio voltamétrico	37

4.12.1	<i>Preparo da superfície do eletrodo</i>	37
4.12.2	<i>Otimizações das condições experimentais</i>	37
4.12.3	<i>Medidas Voltamétricas Para determinação de Cl⁻ em amostras de etanol combustível</i>	37
4.12.4	<i>Estudo de interferentes</i>	38
4.13	Validação do Método Eletroanalítico	38
4.13.1	<i>Linearidade</i>	38
4.13.2	<i>Sensibilidade</i>	39
4.13.3	<i>Precisão do Método</i>	39
4.13.4	<i>Limite de Detecção</i>	40
4.13.5	<i>Limite de Quantificação</i>	40
4.13.6	<i>Exatidão</i>	40
Capítulo 5-	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1	Difração de Raios-X	42
5.2	Obtenção da zeólita Ag-A através do processo de troca iônica	43
5.3	Voltametria Cíclica	44
5.4	Estudo de eletrólito suporte	45
5.5	Estudo da porcentagem de modificador Ag-A em eletrodo GPU	47
5.6	Estudo eletroquímico do comportamento do eletrodo modificado na presença de Cl ⁻	48
5.7	Testes eletroanalíticos para determinação de Cl ⁻	50
5.8	Otimização das condições experimentais	52
5.8.1	<i>Potencial de deposição</i>	52
5.8.2	<i>Tempo de deposição</i>	53
5.8.3	<i>Frequência</i>	54
5.8.4	<i>Potencial de escada</i>	55
5.8.5	<i>pH do meio</i>	56
5.9	Estudo de interferentes	58
5.10	Determinação de Cl ⁻ em etanol combustível	60
Capítulo 6-	CONCLUSÃO	62
Capítulo 7-	Referências	64

Capítulo 1- **INTRODUÇÃO**

1. INTRODUÇÃO

O etanol, juntamente com o biodiesel constituem os dois principais bicomcombustíveis líquidos usados no Brasil. Apesar da possibilidade de obtenção deste combustível a partir de várias fontes vegetais, o Brasil produz etanol apenas de cana-de-açúcar uma vez que esta matriz fornece maiores vantagens energéticas e econômicas.¹ O balanço energético verificado na produção do álcool a partir da cana-de-açúcar é excelente, pois a relação entre a energia produzida e a de origem fóssil utilizada como insumo na cadeia de produção do etanol é de 8,3, que significa que, para cada unidade de energia empregada na produção do etanol, mais de oito unidades de energia são produzidas.² Este biocombustível foi inserido no mercado brasileiro através da criação do Proálcool em 1975, e veio como uma alternativa à volatilização do preço do petróleo, perdendo espaço no mercado após a estabilização do mercado mundial de petróleo em 1986. Entretanto, após o surgimento dos veículos Fuel Flex (bicomcombustíveis), este combustível recuperou sua importância.³

O uso do álcool como combustível (na proporção de 20% a 100%) é praticamente exclusivo do Brasil e dos Estados Unidos, enquanto o uso como aditivo (2% a 10%) ocorre nos EUA, Europa, Índia e China, entre outros países.⁴ O etanol vem se tornando cada vez mais relevante no mercado brasileiro de combustíveis devido ao crescimento gradativo de sua porcentagem na mistura com a gasolina, a qual chegou a 27,5% no segundo semestre de 2014.¹ Dada a importância do etanol no atual cenário econômico mundial, evidenciada pelo aumento significativo nos indicadores de produção e importação/exportação nos últimos anos, a qualidade deste combustível é regulamentada por intermédio de agências específicas de modo que, no Brasil, os parâmetros de qualidade do etanol anidro combustível (EAC), etanol hidratado combustível (EHC), assim como as normas técnicas aplicáveis na determinação de cada um dos parâmetros, são estabelecidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) através da Resolução nº19 de 15 de abril de 2015. Contaminantes como água, íons sulfato, acetato e cloreto são as principais impurezas encontradas no etanol normalmente associadas aos processos corrosivos em motores à explosão. Entre essas impurezas, o íon cloreto possui singular relevância, pois este íon possui comprovadamente um comportamento

corrosivo muito agressivo, e está diretamente ligado a corrosão localizada (corrosão por pite) que é o principal mecanismo de corrosão dos aços inoxidáveis.⁵

1.1 Sensores eletroquímicos

Sensores químicos são dispositivos que permitem a coleta de dados e obtenção de informações com manipulação mínima do sistema estudado. Desta forma, os resultados obtidos podem ser analisados e correlacionados com outros parâmetros no ambiente em que estão inseridos. Estes dispositivos possuem características peculiares que os distinguem de métodos instrumentais de largo porte, os quais, por sua vez, são cada vez mais precisos, sensíveis e seletivos, mas não permitem a obtenção de informações *in situ* e em tempo real.⁶ Alinhando esse conceito às técnicas eletroquímicas, pode-se definir “sensor eletroquímico” como transdutores com capacidade de promover trocas de elétrons com espécies eletroativas presentes na interface eletrodo-solução, resultando em correntes de oxidação ou redução proporcionais à concentração das espécies, quando são aplicados no eletrodo potenciais adequados, ou seja, transformam a interação entre analito e um eletrodo em sinal analiticamente útil.^{7,8} Os sensores eletroquímicos geralmente podem ser categorizados como de condutividade / capacitância, sensores potenciométricos, amperométricos e voltamétricos. Os sensores amperométricos e voltamétricos são caracterizados pela sua relação de corrente-potencial com o sistema eletroquímico no qual são bem definidos.⁷ O desenvolvimento de sensores eletroquímicos é uma das áreas de maior e mais rápido crescimento dentro da química analítica. Esse destaque pode ser devido a características como sensibilidade e seletividade dos sensores aliadas à rapidez na detecção, simplicidade e baixo custo, além da possibilidade de portabilidade^{9,10}

1.2 Eletrodos quimicamente modificados

O termo eletrodo quimicamente modificado (EQM) foi introduzido no jargão eletroquímico por Murray e colaboradores em 1975 para designar eletrodos com espécies quimicamente ativas, deliberadamente imobilizadas em suas superfícies, com o objetivo de pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo/solução. A modificação deliberada da superfície do eletrodo sendo uma forma de impor e controlar sua reatividade e/ou seletividade, possibilita o desenvolvimento de eletrodos para vários propósitos e aplicações.¹¹

Os estudos com eletrodos quimicamente modificados veem sendo constantemente realizados durante a últimas décadas, e o desenvolvimento desses sensores com características diferenciadas é uma área em crescimento e de grande interesse da eletroanálise e eletrocatalise.¹² Talvez a maior vantagem dos EQMs seja sua utilização para diminuição de sobrepotenciais que alguns analitos requerem para se oxidar ou reduzir, na tentativa de minimizar os problemas de interferentes e estabilidades dos sensores durante as análises ¹³

O uretano (ou uretana) é produzido pela reação química entre um grupo Hidroxila e um grupo isocianato, e foi descoberto em 1848, por Würtz e Liebigs.¹⁴ A reação principal de produção de poliuretanos tem como reagentes um di ou poli-isocianato, disponível nas formas alifáticas ou aromáticas e um poliol ou um diol (como o etileno glicol, 1,4 butanodiol, dietileno glicol, glicerol), na presença de extensores de cadeia, agentes de expansão, agentes de cura, agentes tensoativos, catalisador, aditivos, cargas, entre outros.¹⁵

A resina poliuretana utilizada neste trabalho foi desenvolvida pelo Grupo de Química Analítica e Tecnologia de Polímeros (GQATP) – USP – São Carlos. Essa resina é derivada do óleo de mamona, conhecido também como óleo de rícino, (em inglês, “castor oil”), que é uma matéria prima renovável e de origem natural, contendo cerca de 95% (m/m) de ácido ricinoléico, da qual o Brasil é um dos maiores produtores mundiais ^{16,17}

A resina poliuretana produzida com matéria prima de origem vegetal tem como principais vantagens: alta hidrofobicidade, que previne inchamento quando usada em meio aquoso; sustentabilidade ambiental por ser derivado de fonte renovável, processo de cura à temperatura ambiente; bicomponente, o que confere facilidade na preparação; possibilidade de incorporação de modificadores, por simples homogeneização; facilidade de renovação de superfície; resistência a solventes orgânicos; facilidade de manuseio e moldagem, podendo ser usada em diferentes composições; redução de custo e dependência tecnológica, por ser produzida no Brasil. ¹⁸

1.3 Preparação de EQMs

Para o preparo de um EQMs dois pontos fundamentais devem ser definidos: o substrato base, ou seja, o material base para o eletrodo, cuja superfície sofrerá

modificação. Este substrato deve apresentar características químicas apropriadas. Entre os materiais convencionais estão o ouro, a platina, carbono vítreo, pasta de carbono entre outros. O outro fator é o método de imobilização do modificador, que pode acontecer basicamente de quatro formas. Adsorção (quimisorção), que foi o processo pioneiro e é a maneira mais simples de fixar um modificador ao substrato do eletrodo.¹³ Outras formas são:

Formação de compósitos - Consiste simplesmente de misturar o agente modificador com o substrato do eletrodo. Esta técnica é adequada para modificar eletrodos à base de carbono em pó (grafite, negro de carbono, etc.), tais como: eletrodos de pasta de carbono, de grafite-epóxi, “screen-printed” e pastilhas.

Formação de ligações covalentes– Neste caso, o modificador pode também ser ligado covalentemente ao substrato do eletrodo. São empregadas, por exemplo, reações de silanização, envolvendo organosilanos e óxidos presentes à superfície do eletrodo. Os eletrodos modificados via ligação covalente são mais estáveis em relação aos obtidos pelos demais métodos, entretanto são mais difíceis de preparar.

Filmes poliméricos- Trata-se de outra técnica bastante atrativa para a preparação de eletrodos modificados, e consiste basicamente do recobrimento da superfície do eletrodo com filmes poliméricos, que devem ser condutores ou permeáveis ao eletrólito de suporte e à espécie de interesse.¹³

1.4 Zeólitas

Historicamente, o termo zeólita abrangia somente aluminossilicatos cristalinos hidratados de estrutura aberta, constituídas de tetraedros SiO_4 e AlO_4 ligados entre si pelos átomos de oxigênio.¹⁹ Atualmente, zeólitas são definidas como toda substância cristalina com uma estrutura caracterizada por um arranjo tridimensional de tetraedros TO_4 , cada um consistindo de quatro átomos de oxigênio ligados a um átomo central T (Al, Si, Ge, Ti, etc). Esses arranjos originam cavidades abertas na forma de canais e gaiolas, normalmente ocupados por moléculas de água e cátions *extra-quadro* que atuam como compensadores de carga da estrutura, os quais em geral são trocáveis.²⁰

As zeólitas diferem entre si através de composições, propriedades, estruturas e até mesmo aplicações. É possível a obtenção de zeólitas hidrofílicas como também hidrofóbicas, ou então zeólitas com propriedades ácidas, básicas ou neutras;

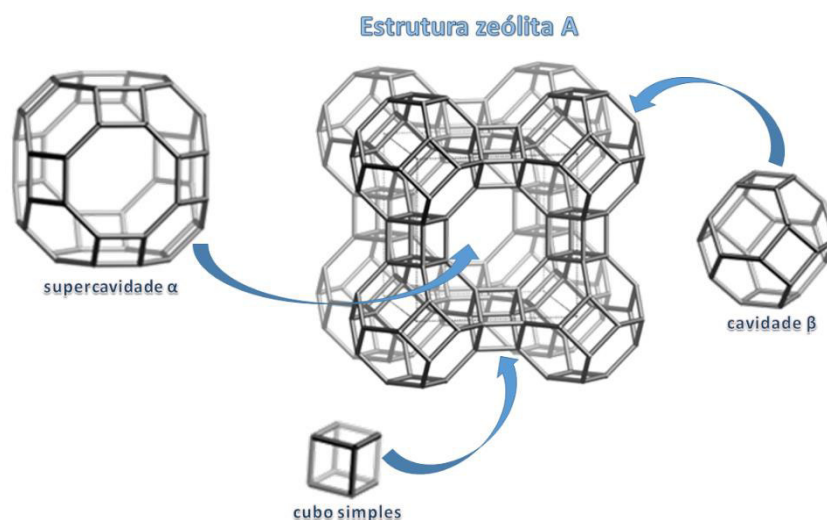
algumas podem apresentar alta capacidade de troca iônica enquanto outras não apresentam.²¹

Pela união de propriedades como troca iônica, sensibilidade e seletividade molecular (tamanho, forma e carga), as zeólitas apresentam propriedades analíticas atrativas para determinação eletroquímica de espécies orgânicas e inorgânicas, tais como cátions metálicos, drogas, proteínas, etc. Estes materiais podem ser aplicados como modificadores em eletrodos quimicamente modificados aumentando conseqüentemente sua resposta eletroquímica.²²

1.41 Zeólita A-Na

Dentre esses materiais, a zeólita A destaca-se devido a sua grande capacidade de troca iônica, além de possuir poros que podem ter seus tamanhos variados pelo simples processo de troca iônica.^{23,24} A estrutura cristalina da zeólita A pode ser descrita em termos de dois tipos de poliedros: enquanto um deles apresenta arranjo cúbico simples formado pela união de dois anéis de quatro tetraedros, a estrutura D4R, o outro apresenta-se como um octaedro truncado formado pela combinação de 24 tetraedros, chamado cavidade β ou cavidade sodalita. A união das cavidades sodalitas, por quatro de suas faces quadradas, com os anéis duplos de quatro tetraedros conduz a um poliedro, o qual encerra uma grande cavidade conhecida como “supercavidade α ” de diâmetro interno 11,4 Å (figura 1).²⁵

Figura 1. Estrutura da Zeólita A



Devido à sua alta capacidade de troca, a zeólita A é frequentemente aplicada em processos de adsorção de metais e gases,^{26,27} biosensores,²⁸ como agente antimicrobiano,²⁹⁻³¹ antibactericida³²⁻³⁴, fármaco antitumoral³⁵ e estudos que visam conhecer o comportamento eletroquímico de diferentes íons trocados.^{36,37} Nesses três últimos casos a prata tem grande destaque, devido a sua estabilidade em meio aquoso o que promove grande eficiência em sua inserção como novo cátion de compensação na zeólita A. Vários trabalhos publicados remetem-se ao estudo do comportamento eletroquímico do íon Ag^+ em zeólita A.³⁶⁻³⁸

No item posterior realizou-se um levantamento bibliográfico dos tópicos principais para o direcionamento e compreensão da relevância do desenvolvimento da metodologia proposta.

Capítulo 2–**LEVANTAMIENTO
BIBLIOGRÁFICO**

2. LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

O etanol (álcool etílico), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, é um líquido incolor, inflamável, com um odor característico. É um álcool, um grupo de compostos químicos cujas moléculas contêm um grupo hidroxila (OH), ligado a um carbono. Pode ser produzido a partir da sacarose da cana-de-açúcar no Brasil, da sacarina da beterraba, e do amido de milho nos Estados Unidos.³⁹ São duas as formas de utilização do produto: na forma de etanol anidro, como componente de mistura na formação da gasolina C; ou como etanol hidratado, comercializado em todo o país como um combustível acabado.¹

As espécies químicas inorgânicas investigadas oficialmente em etanol combustível são restritas a poucas espécies, como Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , Cu^{+2} , S e H_2O . O refinamento dos métodos instrumentais de análise nas últimas décadas, associado ao desenvolvimento de novas metodologias, tais como: espectrometria (absorção atômica e emissão), cromatografia (cromatografia líquida de alta eficiência, cromatografia gasosa), e eletroquímica (técnicas voltamétricas com pré-concentração, eletrodos quimicamente modificados), fez com que a detecção e quantificação de diversas espécies inorgânicas em etanol combustível fossem possíveis. Além do cobre, várias outras espécies, tais como chumbo, alumínio e cádmio, são desprovidas de legislação específica, e com o desenvolvimento de técnicas alternativas, agora podem também ser determinadas.⁴⁰

Apresenta-se a seguir, um breve resumo da literatura, referente aos métodos oficiais para a determinação de cloreto em etanol combustível e métodos alternativos apresentados na literatura para a determinação desse ânion nas mais diversas matrizes.

2.1 Métodos oficiais para a determinação de contaminantes em etanol

Através do Regulamento Técnico ANP, que é parte integrante da Resolução ANP Nº 19, DE 15.4.2015 - DOU 16.4.2015 – RETIFICADA DOU 20.4.2015⁴¹, é estabelecida a atual regulamentação oficial das especificações do etanol anidro combustível e do etanol hidratado combustível, além das obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas para garantir a comercialização do produto em todo o território nacional. Segundo esta regulamentação, a norma oficial brasileira, para a determinação de cloreto é a NBR 10894, através da técnica de cromatografia iônica.

Segundo a especificação atual (RANP No 02/2015), o cloreto é analisado em EAC (Etanol anidro combustível) e EHC (etanol hidratado combustível) cujo teor deste ametal não deve exceder a 1 mg Kg^{-1} . Considerando a densidade do EAC, que é em média, igual a $0,792 \text{ Kg L}^{-1}$, $1,00 \text{ Kg}$ de EAC corresponde a $1,24 \text{ L}$, e sendo a densidade do EHC em média $0,808 \text{ Kg L}^{-1}$. Com base nestes dados, a concentração molar de cloreto, correspondente ao limite estabelecido pela ANP, em EAC e EHC são de $2,27 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

2.2 Métodos alternativos para a determinação eletroquímica de íons cloreto

Arai et al, (1996)⁴², utilizou eletrodo de prata recoberto com membrana de diálise, para análise de cloreto e brometo em soro, e voltametria cíclica como técnica eletroquímica para a quantificação dos analitos. O intervalo linear para quantificação do íon cloreto foi entre 1×10^{-2} a $2,4 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, e um desvio padrão relativo de 1,9%.

PARHAM e ZARGAR, (2002)⁴³, produziram um novo método para análise de iodeto, brometo e cloreto utilizando sistema automatizado para titulação coulométrica e voltametria de onda quadrada. Um fio de prata foi utilizado como eletrodo de trabalho, um fio de Pt como auxiliar e o eletrodo de Ag/AgCl como referência. O método proposto pode determinar $2 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ para íons cloreto em amostras de água mineral, com uma eficiência de aproximadamente 99,5%.

Ferreira e colaboradores, em (2007)⁴⁴, realizaram a determinação de íons cloreto em amostras de etanol combustível, utilizando titulação potenciométrica e o eletrodo de gota pendente de mercúrio como eletrodo de trabalho. O método apresentou boa repetibilidade e erros relativamente pequenos, conseguindo limite de detecção $0,04 \text{ mg L}^{-1}$ e limite de quantificação de $0,13 \text{ mg L}^{-1}$, com um tempo de deposição de apenas 10 s.

TRNKOVA et al, (2008),⁴⁵ modificou eletrodos de pasta de carbono com AgNO_3 sólido, uma solução de AgNO_3 e partículas de prata sólidas, e utilizou-os para análise de cloreto em solução aquosa por voltametria de pulso diferencial, encontrando limites de detecção de $100 \mu\text{M L}^{-1}$, $100 \mu\text{M L}^{-1}$ e $10 \mu\text{M L}^{-1}$ respectivamente para os eletrodos citados. Observou-se que a melhor sensibilidade ao cloreto se deu com o eletrodo de pasta de carbono modificado com partículas de prata, levando os autores à miniaturização do sistema, construindo eletrodos

impressos, conseguindo com estes, limites de detecção de 500 nmol, utilizando tampão Britton-Robinson, pH 1,8, com coeficiente de correlação 0,9969 e desvio padrão relativo igual a 7,5%.

Quin et al (2011)⁴⁶, desenvolveu um eletrodo de platina modificado com nanofios de prata, para determinação simultânea e seletiva de íons cloreto, brometo e iodeto por voltametria cíclica em soluções aquosas. A determinação baseou-se na medição das correntes de pico de oxidação bem separadas dos respectivos halogenetos de prata formados na superfície da prata durante uma varredura de potencial anódico, conseguindo uma linearidade na faixa de concentração entre 200 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e 20,2 mmol L^{-1} para o cloreto e coeficiente de correlação de 0,999.

2.3 Eletrodos compósitos de poliuretana

Alguns autores^{18,47} têm utilizado eletrodo compósito de grafite-poliuretana em amostras de fármacos utilizando a voltametria de redissolução anódica no modo de pulso diferencial, concluindo que a composição ideal de grafite-poliuretana é de 60 % de grafite e 40 % do modificador.

Freitas e colaboradores (2006)⁴⁷ desenvolveram um sensor a base de eletrodo compósito de grafite-poliuretana verificando sua viabilidade na aplicação do eletrodo em amostra de etanol combustível, utilizando a técnica voltametria de varredura linear. Também foram estudadas diferentes composições do meio reacional, de 0% água (100% etanol) até 100% água (0% etanol). Foi considerado como meio otimizado a composição de 40% de água e 60% de etanol, visto esse meio oferecer o melhor conjunto de resultados, sem perda significativa de detectibilidade.

Okumura e colaboradores (2009)⁴⁸ utilizaram o eletrodo de grafite-poliuretana para a determinação de inseticidas utilizando a técnica de Voltametria de Redissolução Anódica no modo Onda Quadrada, encontrando o limite de detecção e o limite de quantificação de $1,00 \times 10^{-7}$ e $6,00 \times 10^{-6} \text{mol L}^{-1}$ respectivamente.

Cesarino e colaboradores (2010)⁴⁹ determinaram simultaneamente cádmio, chumbo, cobre e mercúrio em amostra de água, utilizando o eletrodo compósito grafite-poliuretana modificado com SBA15 organofuncionalizado e KCl 0,10 mol L^{-1} pH 3, usando Voltametria de Redissolução Anódica no modo Onda Quadrada. Neste

trabalho, foi utilizada uma proporção de 60% de grafite, 35% de poliuretana e 5% de modificador, para o eletrodo compósito.

Santos e colaboradores (2011)⁵⁰ aplicaram o eletrodo compósito modificado com nanotubos de carbono e polímero para a determinação e quantificação do propranolol em tampão BR pH 7,4, utilizando a técnica de Voltametria de Redissolução Anódica, tanto no modo pulso diferencial quanto no modo de onda quadrada. Neste estudo, foi verificado que com a incorporação do modificador acontece uma melhora nas respostas eletroquímicas, com isso, um aumento na corrente de pico.

Neto e colaboradores (2015)⁵¹ aplicaram o eletrodo compósito grafite-poliuretana modificado com sílica mesoporosa Ni/SBA-15 para a determinação e quantificação de íons Cu^{2+} em etanol combustível utilizando como eletrólito suporte o sulfato de amônio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, em pH 3. A técnica empregada foi a de Voltametria de Redissolução Anódica no modo onda quadrada, obtendo-se um valor médio de $6,07 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ para a concentração de Cu^{2+} e uma recuperação de 91%.

Semaan e colaboradores (2008)⁵² utilizaram eletrodo grafite-poliuretana para determinação do fármaco furosemida em amostras farmacêuticas por oxidação anódica. Empregou-se as técnicas de voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica para caracterizar o processo de eletrooxidação. Para a quantificação foram utilizadas a voltametria cíclica, voltametria diferencial de pulso e voltametria de onda quadrada. Foi encontrada faixa linear em até $21 \mu\text{mol L}^{-1}$ com voltametria cíclica e $0,15 \mu\text{mol L}^{-1}$ por voltametria diferencial de pulso.

Santos e Cavalheiro (2014)⁵³ utilizaram um eletrodo grafite-poliuretana modificado com um complexo de base de Schiff do tipo tetradentada simétrica, N,N'-bis(salicilideno) etilenodiamino de cobre(II) ([Cu(II)Salen]) para a determinação de dopamina em formulações farmacêuticas. O resultado foi comparado com o método oficial (cromatografia líquida de alta eficiência, HPLC) concordando em um nível de 95% de confiança de acordo com o teste *t-student*.

Toledo e colaboradores (2015)⁵⁴ utilizaram eletrodo compósito-poliuretana para determinação de imipramine (fármaco antidepressivo). Foi utilizado tampão Britton Robinson, como eletrólito de suporte ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0) e voltametria de onda quadrada. O limite de detecção obtido (LD) e o limite de quantificação (LQ) foram $24 \mu\text{g L}^{-1}$ e $100 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

2.4 Aplicação de eletrodos modificados com zeólitas

EJHIEH e MASOUDIPOUR (2010)⁵⁵ desenvolveram um eletrodo seletivo para fosfato baseado em zeólita Na-Y modificado com surfactante (SMZ) suportados em pasta de carbono. Tal eletrodo foi usado como eletrodo indicador na titulação potenciométrica de fosfato. O eletrodo apresentou resposta constante na faixa de pH de 4 a 12, intervalo linear entre $1,58 \times 10^{-5}$ e $1,00 \times 10^{-2}$. Ótimos resultados também foram conseguidos no coeficiente de correlação (0,999), no desvio padrão (entre 1 e 2,1%) e no limite de detecção ($1,28 \times 10^{-5}$).

NOROOZIFAR et al (2011)⁵⁶ modificaram um eletrodo de carbono víteo com zeólitanatrolítica dopada com íons de ferro (FeNAZ), para efetuar determinação simultânea de ácido ascórbico (AA), dopamina (DA), ácido úrico (UA) e triptofano (Trp). As medições foram realizadas utilizando voltametria cíclica em solução tampão pH 1. A corrente de pico catalítica obtida foi linearmente dependente μM e os das concentrações de AA, DA, UA e Trp, nas faixas de concentração entre 7,77-833 μM ; 7,35-833 μM ; 0,23-83,3 μM e 0,074-34,5 μM , com limites de detecção para AA, DA, UA e Trp foram 1,11, 1,05, 0,033 e 0,011 μM , respectivamente. As análises foram realizadas em amostras de soro humano e urina.

ARVAND, VAZIRI e VEJDANI, (2010)⁵⁷descreveram o comportamento eletroquímico do atenolol (ATN) na superfície de um eletrodo de pasta de carbono modificado com zeólito de mordenita, obtendo uma onda anódica acentuada utilizando o elétrodo modificado. Para tal investigação, foram utilizadas as voltametrias cíclica e de pulso diferencial, e tampão acetato pH 5 como eletrólito suporte. Uma resposta voltamétrica linear para ATN foi obtida na faixa de concentração de 0,4 a 80 μM com uma inclinação de 0,676 $\mu\text{A} / \mu\text{M}$. O LOD e o LOQ do método foram de 0,1 μM (26,6 $\mu\text{g L}^{-1}$) e 0,35 μM (93,1 $\mu\text{g L}^{-1}$), respectivamente.

RAOOF et al(2011)⁵⁸ descreveram um novo método para a síntese da zeólita ZSM-5 incorporado com níquel. Essa zeólita, sintetizada foi utilizada como modificador de um eletrodo de pasta de carbono, para a oxidação eletroquímica do metanol,

utilizando as técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria. O efeito de alguns parâmetros como a velocidade de varredura do potencial, concentração de metanol, quantidade de Ni (II) –zeólita, foram investigados na oxidação do metanol neste eletrodo.

Capítulo 3- **OBJETIVOS**

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Desenvolver, caracterizar e aplicar um sensor eletroquímico à base de compósito de grafite e poliuretana modificado com zeólita Ag-A para determinação de íons cloreto em amostras comerciais de etanol combustível.

3.2 Objetivos Específicos

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

- Sintetizar o aluminossilicato não modificado (Na-A) e modificados com prata (Ag-A)
- Caracterizar as zeólitas sintetizadas por meio das técnicas DRX, MEV e EDS;
- Confeccionar os eletrodos compósitos de grafite poliuretana incorporando-se os materiais sintetizados como modificadores;
- Estudar a viabilidade e a estabilidade dos eletrodos confeccionados para determinação de Cl^- em meio etanólico;
- Comparar os eletrodos compósito modificados com a zeólita Ag-A com os eletrodos não modificado e modificado com a zeólita Na-A;
- Aplicar o sensor na determinação de Cl^- em amostra de etanol combustível.

Capítulo 4- **PARTE**
EXPERIMENTAL

4. PARTE EXPERIMENTAL

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

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

4.1 Reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados no desenvolvimento desta pesquisa foram de grau analítico. As soluções aquosas utilizadas foram preparadas com água duplamente destilada e deionizada, com resistividade de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ obtida a partir de um sistema NANOPURE™ modelo D11901 (BARNSTEAD). As soluções padrão foram preparadas diariamente a partir da diluição apropriada de soluções estoque dos seguintes sais: KCl, KBr, KI e K_2SO_4 (MERCK) em meio aquoso.

Para obtenção das zeólitas, foram utilizados os seguintes reagentes: NaOH (MERCK), Na_2SiO_3 (Aldrich), Al_2O_3 (Aldrich).

Para confecção do eletrodo compósito de grafite poliuretana, foram utilizados os seguintes reagentes: Pó de grafite (Aldrich; diâmetro da partícula de 1-2 μm), cola epóxi de prata (EPO-TEK 41E; Epoxy Technology), resina de epóxi e resina de poliuretana composta por Polioli (B-471) e Pré-polímero (A-249).

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

4.2 Limpeza dos materiais

Todos os materiais e vidrarias utilizados nos experimentos foram previamente lavados com água de torneira e com uma solução de Extran[®] diluído a 10% v/v, removendo-se assim os resíduos orgânicos destes materiais. Posteriormente, os mesmos materiais foram lavados com água destilada e então deixados em contato, por no mínimo 24 h, em uma solução de HNO₃ 10% v/v e, em seguida, lavados com água deionizada.

4.3 Sistema Eletroquímico

As medidas voltamétricas foram realizadas em um analisador voltamétrico Autolab (Metrohm) modelo PGSTAT 302 acoplado a um computador Celeron D Intel, controlado pelo software Gpes 4.9 (Metrohm). Para a determinação do Cl⁻, foi utilizada a técnica Voltametria de Redissolução Anódica no modo onda quadrada (ASV/SW) e, para a caracterização dos eletrodos modificados, foi utilizada a técnica Voltametria Cíclica (CV).

Todas as medidas foram feitas em uma célula de vidro com capacidade total de 25 mL, contendo o eletrodo compósito modificado e não modificado em zeólita Ag-A (trabalho), o eletrodo de platina (contra eletrodo) e o eletrodo de referência Ag/AgCl, ligados ao potenciostato. Assim, todos os potenciais foram lidos com relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl.

4.4 pHmetro

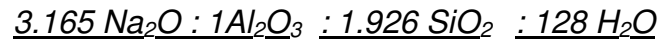
As medidas de pH foram realizadas em um pHmetro digital Metrohm modelo 744, com eletrodo combinado de vidro à uma temperatura de 25°C.

4.5 Banho Ultrassom

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

4.8 Síntese da zeólita A

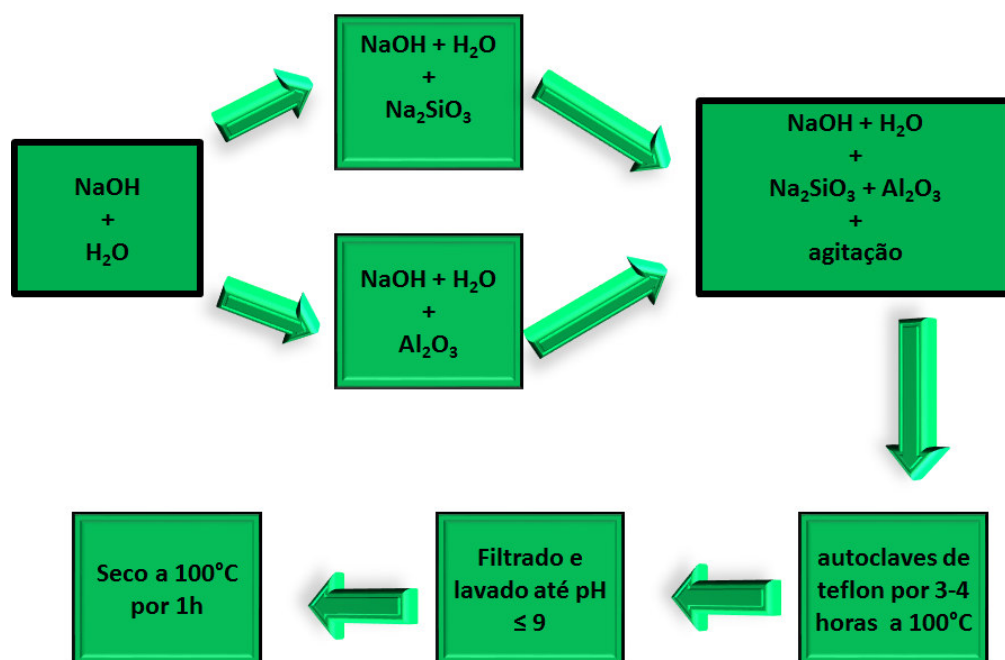
O Na-A foi obtido mediante síntese hidrotérmica, procedimento padrão adotado pela IZA, utilizando-se Na_2SiO_3 como fonte de silício, Al_2O_3 como fonte de alumínio e Hidróxido de Sódio (NaOH) como direcionador, obedecendo a seguinte razão molar⁵⁹



Para tanto, solubilizou-se o NaOH em água e dividiu-se em duas partes iguais. A primeira foi usada para dissolver o Al_2O_3 , e a segunda para dissolver o Na_2SiO_3 . Logo após, misturou-se a solução de silicato na solução de aluminato rapidamente; observou-se a formação de um gel espesso. Agitou-se vigorosamente a mistura até que essa ficasse com aspecto homogêneo.

Após este processo, o gel obtido foi colocado em autoclaves de teflon, os quais foram levados à estufa, onde permaneceram por 3-4 horas a temperatura de 100 °C. O material obtido foi filtrado a vácuo, lavado com água em abundância até que o pH do filtrado estivesse abaixo de 9 e em seguida seco em estufa a 100 °C por uma hora.⁵⁹

Figura 2. Fluxograma de síntese da zeólita A

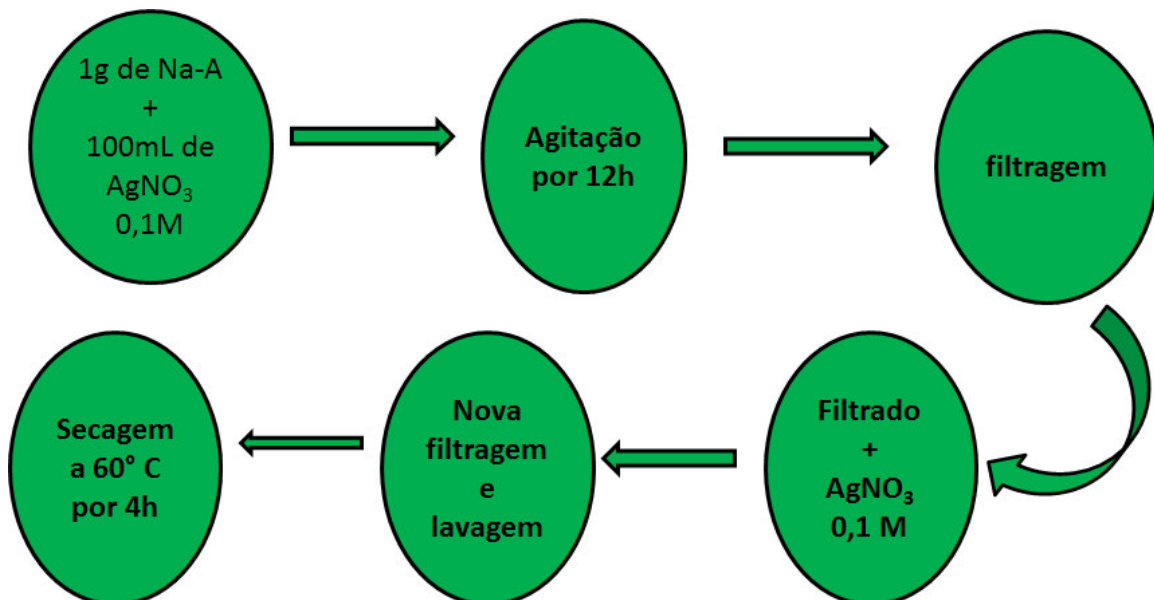


4.9 Preparo do modificador

A obtenção da zeólita Ag-A a partir da zeólita Na-A foi realizada através do processo de troca iônica. Para tanto, misturou-se de 1 g da zeólita Na-A com 100 mL de solução 0,1 mol L⁻¹ de nitrato de prata (AgNO₃), deixando-se o sistema sob agitação magnética na ausência de luz por um período de 12 horas. Em seguida, o material foi filtrado e o sólido retido foi submetido a um novo processo de troca iônica utilizando-se uma nova solução de AgNO₃ 0,1 mol L⁻¹, permanecendo sob as mesmas condições mencionadas anteriormente a fim de promover-se a máxima substituição do Na⁺, presente nos poros, por Ag⁺. Após esta etapa, a amostra foi filtrada, lavada e seca em estufa a uma temperatura de 60 °C, por um período de 4 h, antes de ser utilizada para o preparo da pasta de carbono.²⁹

A comprovação da eficácia do processo de troca foi realizada por técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada ao Sistema de Energia Dispersiva (EDS). Essa técnica possui caráter qualitativo e semi-quantitativo na determinação da composição química elementar de uma amostra sólida.⁶⁰

Figura 3. Fluxograma do preparo do modificador Ag-A por processo de troca iônica



4.10 Caracterização dos materiais sintetizados

4.10.1 Difração de Raios-X (DRX)

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

4.10.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para análise morfológica e quantitativa do material, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS), respectivamente, foram realizadas em um microscópio de varredura de bancada PhenomProX.

4.11 Confeção dos eletrodos

4.11.2 Eletrodo composto de grafite poliuretana

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

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

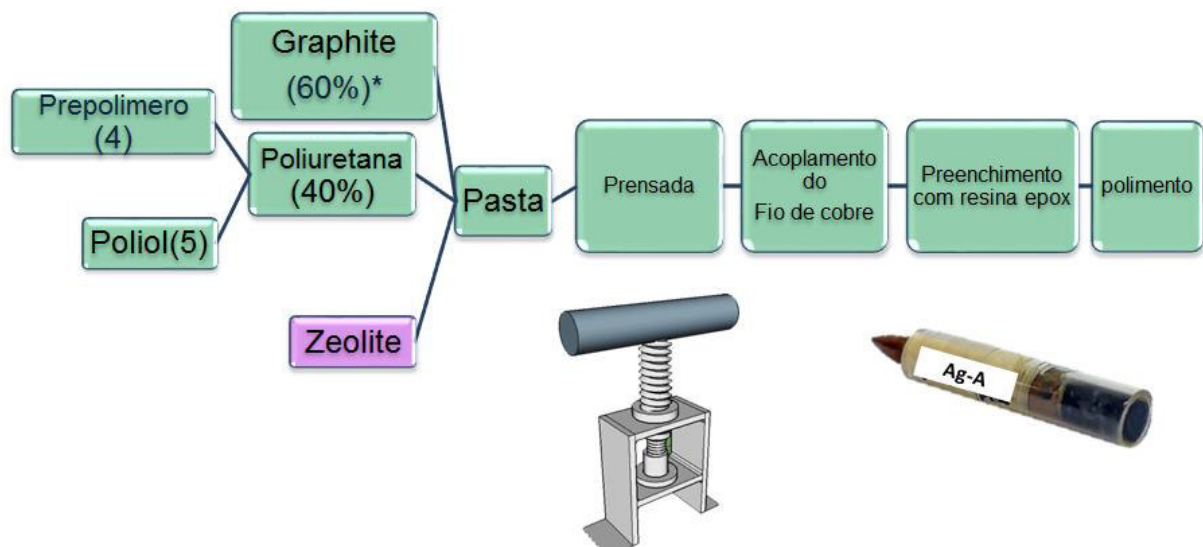
Os eletrodos modificados com as zeólitas foram confeccionados substituindo-se parcialmente o grafite da pasta por zeólitas Na-A e Ag-A sintetizadas, mantendo-se a quantidade de resina fixa em 40% (m/m). Esta mistura foi homogeneizada por, aproximadamente, cinco minutos em um almofariz de vidro, compactada em uma prensa manual, resultando em tarugos de 3 mm de diâmetro. O processo de

preparo, desde a mistura dos componentes da resina até a extrusão da pasta, foi realizado em um tempo máximo de dez minutos, respeitando-se o tempo de cura da resina de poliuretana. Os tarugos obtidos permaneceram em repouso por 24 horas, para completa secagem da resina.

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

Após a acoplagem dos fios de cobre aos tarugos, esperou-se 24 horas para completa secagem da cola e enrolou-se uma fita isolante nas hastes de cobre para manter os tarugos centralizados no interior dos tubos de vidro. Os conjuntos foram então inseridos nos tubos de vidro, os quais foram cuidadosamente preenchidos com resina de epóxi, evitando-se a formação de bolhas de ar, e deixados em repouso na posição vertical por 24 horas, em temperatura ambiente, para completa solidificação da resina.¹³ Esse passo a passo no preparo do eletrodo pode ser visualizado de maneira mais simples na figura 4 abaixo.

Figura 4. Fluxograma de construção do eletrodo GPU modificado e não modificado



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

4.12 Ensaios voltamétricos

4.12.1 Preparo da superfície do eletrodo

A superfície do eletrodo de trabalho foi renovada antes de cada medida eletroquímica através de polimento manual com suspensão de diamante 1 μm (Bioanalytical Systems Inc.), seguido de lavagem com água deionizada e imersão em banho no ultrassom por 30 segundos, para remoção de possíveis resíduos.

4.12.2 Otimizações das condições experimentais

Antes da determinação de Cl^- por voltametria de redissolução anódica no modo onda quadrada foi necessário determinar as melhores condições de operação para melhor desempenho do sensor eletroquímico em termos de sensibilidade. Os fatores estudados foram os seguintes: pH, Tempo de deposição, potencial de deposição, potencial de escada, frequência e amplitude.

4.12.3 Medidas Voltamétricas Para determinação de Cl^- em amostras de etanol combustível

A otimização dos parâmetros instrumentais citados acima para a análise de cloreto por voltametria de onda quadrada se deu como a seguir: variou-se um parâmetro de cada vez, enquanto todos os outros eram mantidos constantes. As otimizações foram realizadas em uma cela contendo 10,0 mL de NaNO_3 1,0 mol L^{-1} na presença de uma alíquota de 25,0 μL de solução 1,0 $\times 10^{-3}$ mol L^{-1} de Cl^- .

Após a otimização das condições experimentais, a análise voltamétrica de Cl^- foi realizada na presença de etanol combustível. Os ensaios eletroquímicos foram conduzidos em uma célula contendo 8,0 mL de eletrólito NaNO_3 1,0 mol L^{-1} e 2,0 mL da amostra de etanol.

Em seguida, um potencial de deposição foi aplicado simultaneamente com agitação mecânica. Após esta etapa, a agitação foi cessada e, transcorridos os 15 s de equilíbrio, a varredura de potencial foi realizada no sentido anódico (positivo) para obtenção dos correspondentes voltamogramas. Foram feitas adições de solução padrão estoque 1,0 $\times 10^{-3}$ mol L^{-1} de Cl^- , em volume adequado para obtenção da concentração final desejada na célula.

4.12.4 Estudo de interferentes

Os íons metálicos K^+ e Cu^{2+} e os íons ametálicos SO_4^{-2} , PO_4^{-3} , Br^- e I^- foram estudados em relação ao sinal analítico do Cl^- . Esse estudo foi realizado em mistura 8:2 de solução $NaNO_3$ e álcool nas condições já otimizadas. Para fazer este teste, inicialmente foi adicionado 50 μL do padrão de Cl^- , em uma célula eletroquímica que já continha 10 mL de mistura 8:2 de solução $NaNO_3$ e álcool e em seguida, a solução foi desaerada por 5 min. A concentração dos interferentes variou de $4,99 \times 10^{-6}$ a $2,47 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em cinco adições consecutivas.

4.13 Validação do Método Eletroanalítico

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

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

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

4.13.1 Linearidade

A linearidade corresponde à capacidade do método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração da substância em exame, dentro de uma determinada faixa de aplicação. É recomendado que a linearidade seja determinada pela análise em concentrações diferentes, no mínimo cinco concentrações diferentes. O critério mínimo aceitável de correlação deve ser de aproximadamente 0,99 para elementos-traço.⁶¹

4.13.2 Sensibilidade

A sensibilidade é um parâmetro que demonstra a variação da resposta em função da concentração do analito. A sensibilidade depende da natureza do analito e da técnica de detecção utilizada. Outro fator que pode contribuir é a inclinação da curva de regressão linear de calibração. A sensibilidade é representada na equação da reta pelo valor de b , sendo assim, quanto maior o valor de b , maior será o ângulo de inclinação da reta, e mais sensível será o método. ⁶²

4.13.3 Precisão do Método

Precisão é um termo geral para avaliar a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, em condições definidas. É normalmente determinada para circunstâncias específicas de medição e as formas mais comuns de expressá-la são por meio da repetitividade e a reprodutibilidade, sendo usualmente expressa pelo desvio padrão. ⁶²

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

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

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

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

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

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

Os métodos que quantificam compostos em macro quantidades requerem um CV de 1 a 2%. Já para métodos que analisam a níveis de traço é aceitável um CV de até 25%. ⁶³

4.13.4 Limite de Detecção

O LD corresponde à menor quantidade de um analito detectada. Na prática, é determinado como a menor concentração do analito a qual pode ser diferenciada do ruído do sistema, com segurança.⁶⁴

O LD pode ser expresso como:

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

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

4.13.5 Limite de Quantificação

O Limite de Quantificação (LQ), algumas vezes também denominado “Limite de Determinação”, é a menor concentração do analito que pode ser determinada com um nível aceitável de precisão e exatidão.⁶⁵

O limite de quantificação para determinação Cl^- foi determinado também pelas medidas do branco através da seguinte equação:

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

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

4.13.6 Exatidão

A exatidão de um método analítico é verificada quando são obtidos resultados muito próximos em relação ao valor verdadeiro, ou seja, é o grau de concordância entre os resultados individuais encontrados em um determinado ensaio e o valor de referência. A exatidão é calculada como porcentagem de recuperação da quantidade conhecida do analito adicionado à amostra, ou como a diferença percentual entre as médias e o valor verdadeiro aceito, acrescida dos intervalos de confiança. Os procedimentos utilizados para avaliar a exatidão de um método são: uso de materiais de referência, comparação de métodos, utilização de ensaios de recuperação e método de adição de padrão.⁶⁶ Neste estudo, para avaliar a exatidão das análises, foi utilizado o método de recuperação com a fortificação de Cl^- a nível de $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

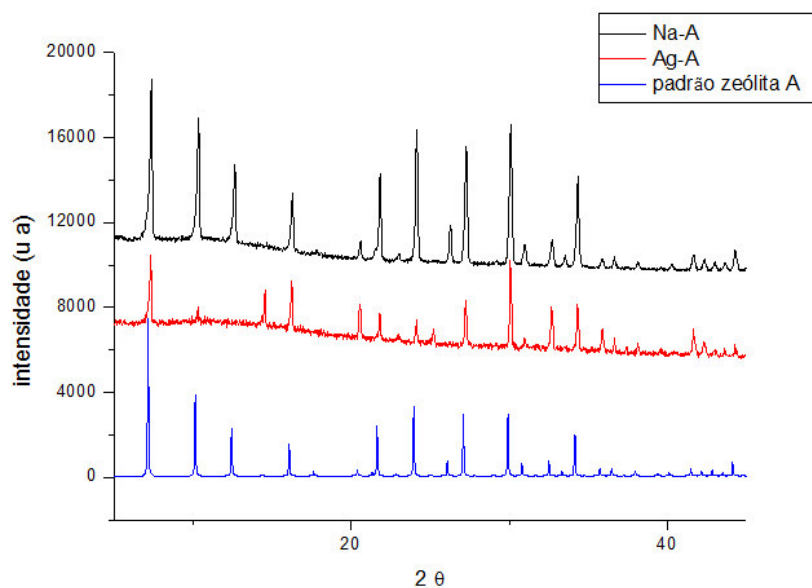
Capítulo 5- **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Difração de Raios-X

Tendo em vista que a difração de raios X é uma técnica padrão para caracterizar a estrutura cristalina dos materiais, foram obtidos os difratogramas apresentados na figura 5. Nestes, é possível verificar que não há diferença expressiva entre as reflexões das zeólitas Na-A e Ag-A e padrão difratográfico LTA, e a estrutura está obedecida pela zeólita A. Na difração da zeólita Ag-A, em aproximadamente 12° essa citação de teta está errada, é observado o desaparecimento de um pico de refração característico da difração da estrutura da zeólita. Este desaparecimento significa uma pequena perda de cristalinidade, porém, como a maioria dos picos de reflexão se repetem, pode-se afirmar que a estrutura em questão é referente a zeólita A. Já os dois picos adicionais observados em 15° e 25° , são referentes ao óxido de prata⁶⁷, formado após o processo de troca iônica, mais precisamente no processo de secagem do material após a filtragem do mesmo. A prata, que possivelmente sofre oxidação, encontra-se adsorvida na superfície da zeólita, já que não há relatos na literatura da oxidação da prata que se encontra nos canais da zeólita como cátion de compensação, na temperatura de 60°C . Esses resultados demonstram que o material usado como modificador trata-se realmente da zeólita

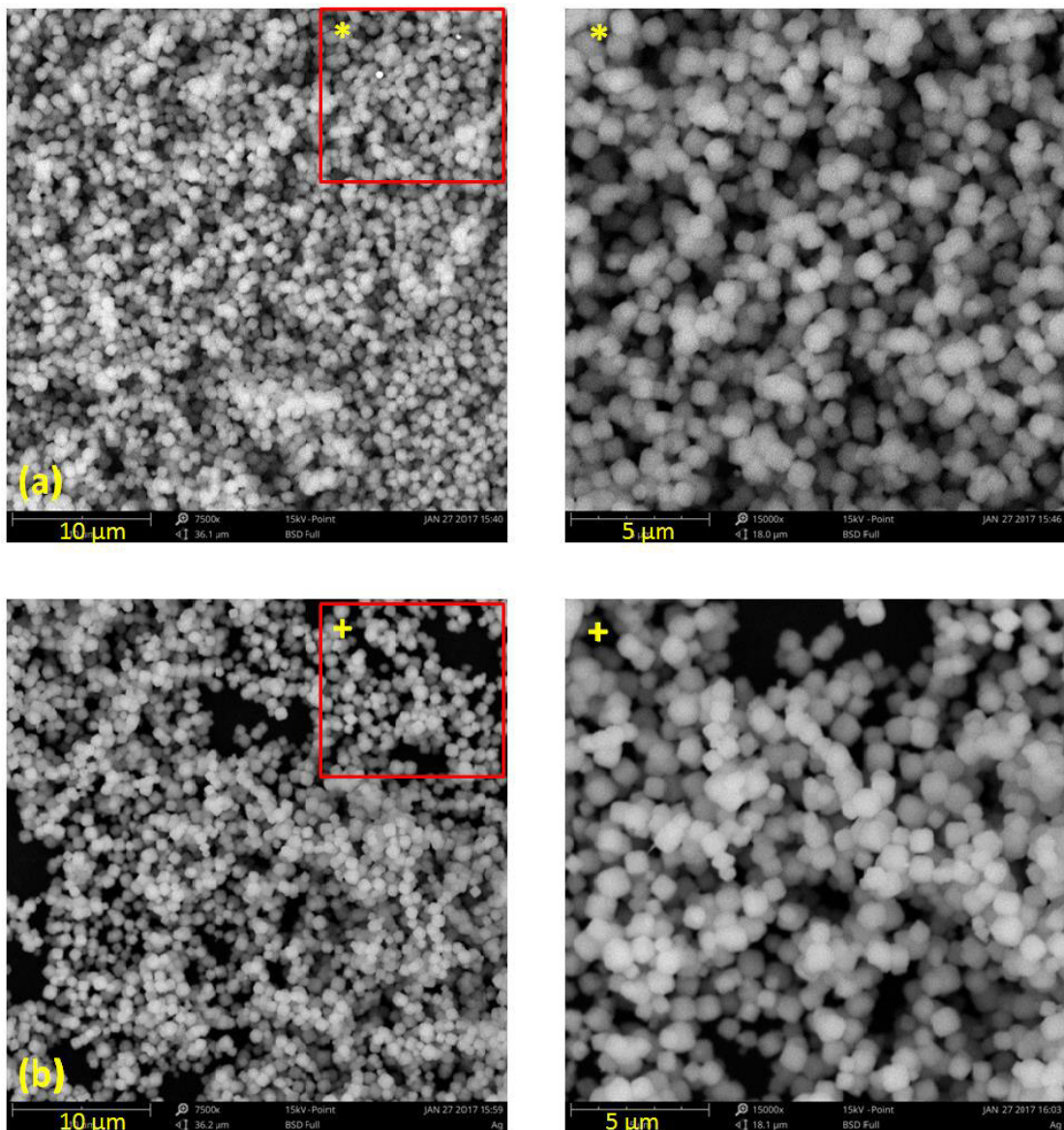
Figura 5. Difratogramas: Zeólitas Na-A, Ag-A e padrão LTA



5.2 Obtenção da zeólita Ag-A através do processo de troca iônica

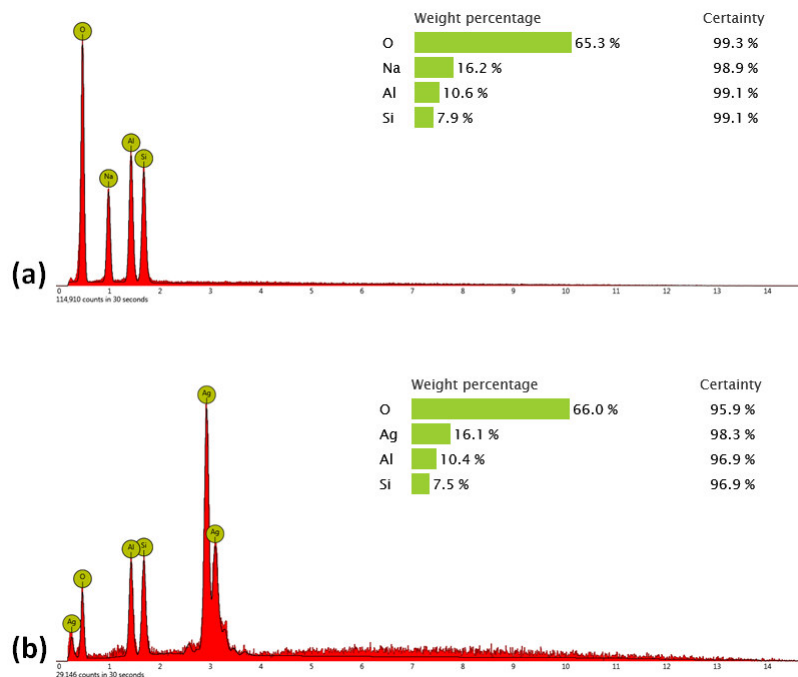
Através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectrometria de Raio-X por dispersão de Energia (EDS) foi possível comprovar que o cátion de compensação da zeólita Na-A, o íon sódio (Na^+), foi eficientemente trocado pelo íon prata, tornando-o novo cátion de compensação da zeólita A (A-Ag), sem causar nenhuma modificação na morfologia do material. Na figura 6, é possível notar que mesmo após o processo de troca iônica a zeólita Ag-A (fig. 6 b) mantém o mesmo padrão de forma da zeólita Na-A (fig. 6a), ratificando que o processo de troca não causa modificações na morfologia do material.

Figura 6. MEV da zeólita Na-A antes do processo de troca iônica (a) e após processo de troca iônica Ag-A (b)



Na figura 7, são apresentados os EDS com respectivas tabelas de discriminação dos elementos, das zeólitas Na-A (a) e zeólita Ag-A (b). Como pode notado, na figura 7(a), antes do processo de troca iônica não há presença de prata no material, havendo uma quantidade relevante de sódio no mesmo. Porém, após o material ser submetido ao processo de troca iônica ocorre o desaparecimento dos espectros referentes ao sódio e o aparecimento de espectros referentes à prata 7(b). Esses resultados são confirmados pelas tabelas de discriminação dos elementos, que mostram o desaparecimento do sódio e o aparecimento da prata, comprovando a eficácia do processo, principalmente pela grande quantidade de prata inserida no material.

Figura 7. EDS da zeólita Na-A antes do processo de troca iônica (a) e após processo de troca Ag-A (b)

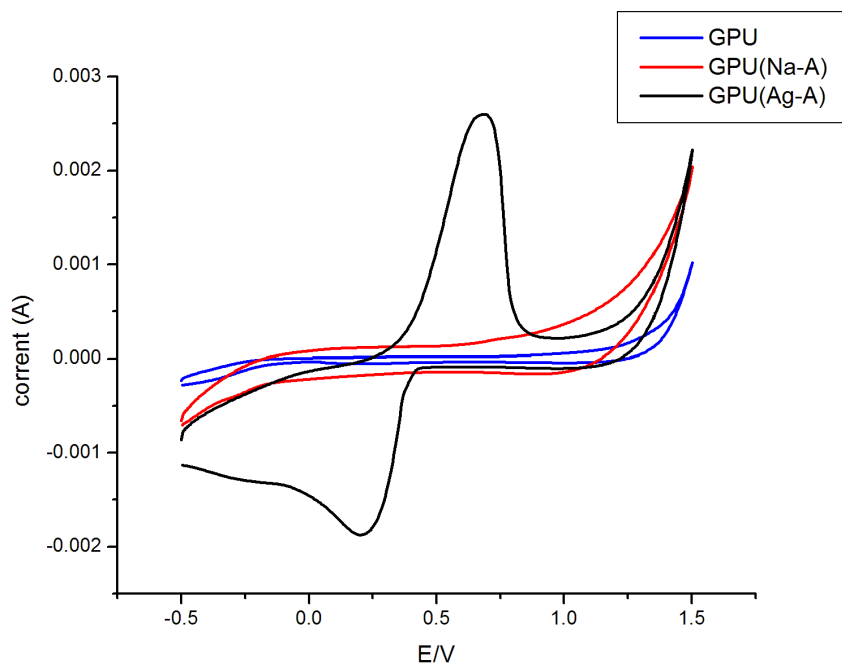


5.3 Voltametria Cíclica

Fez-se a utilização da voltametria cíclica para comprovar eletroquimicamente a incorporação da prata na zeólita A. Na figura 8, é possível observar as respostas voltamétricas para os eletrodos de poliuretana modificados com Na-A, Ag-A e sem

modificação. As varreduras foram realizadas em tampão BR (pH 1.8) como eletrólito suporte, velocidade de varredura de 50 mV/s, no intervalo de potencial de -0,5V a 1,5V, sendo -0,5 o potencial inicial, com varredura em sentido anódico. Foram realizados três ciclos, salvando-se sempre o último ciclo. No presente estudo, observou-se, na varredura anódica, um pico em aproximadamente 0,58V vs eletrodo de referência Ag/AgCl, e na varredura catódica, há um pico de redução em aproximadamente 0,25V. Ambos os picos foram observados somente no eletrodo GPU/Ag-A, não estando presentes nos eletrodos GPU e GPU/Na-A. Este resultado reafirma a presença de prata no modificador Ag-A, uma vez que o comportamento do par redox Ag/Ag⁺ presente na zeólita é bem estabelecido na literatura.^{68,69}

Figura 8. Voltamogramas cíclicos com eletrodos de GPU, GPU(Na-A), GPU (Ag-A), eletrólito suporte tampão BR 0,1 mol L⁻¹, pH= 1,8, velocidade de varredura = 50 mV/s.



Fonte: Elaborado pelo autor

5.4 Estudo de eletrólito suporte

Foi estudado por voltametria cíclica o comportamento do eletrodo GPU modificado com Ag-A na presença de quatro eletrólitos suportes diferentes, foram eles: nitrato

de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e Tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Observa-se na figura 9, que o melhor desempenho do eletrodo GPU/Ag-A ocorre em NaNO_3 como eletrólito suporte. Essa afirmação pode ser feita baseada na comparação das correntes de pico, na razão entre as correntes de pico anódica e catódica (I_{pa}/I_{pc}), na diferença de potencial entre as correntes de pico anódica e catódica (Q_{pa}/Q_{pc}) e na largura de pico à meia altura, como mostrado na tabela 1 abaixo. Todos esses resultados comprovam que o comportamento voltamétrico do eletrodo GPU/Ag-A é melhor em NaNO_3 como eletrólito suporte.

Figura 9. Comparação dos eletrólitos suporte por voltametria cíclica, velocidade de varredura = 50 mV/s .

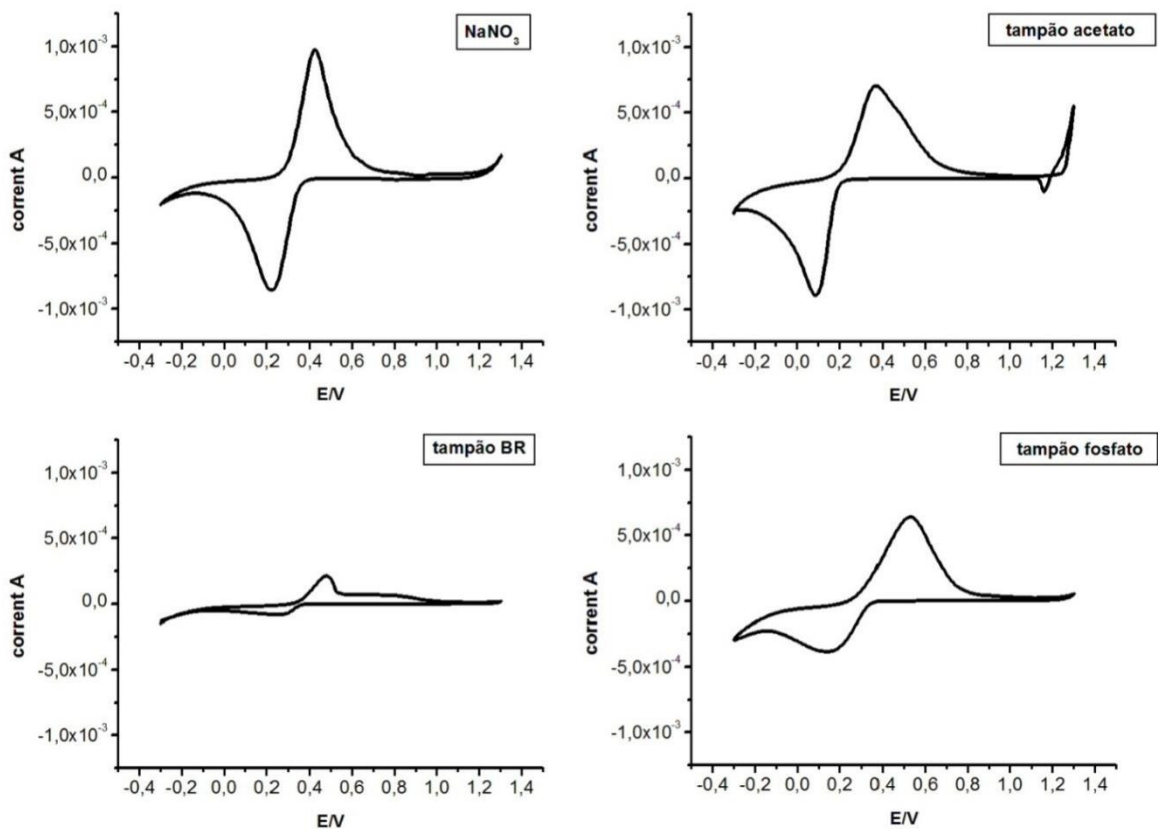


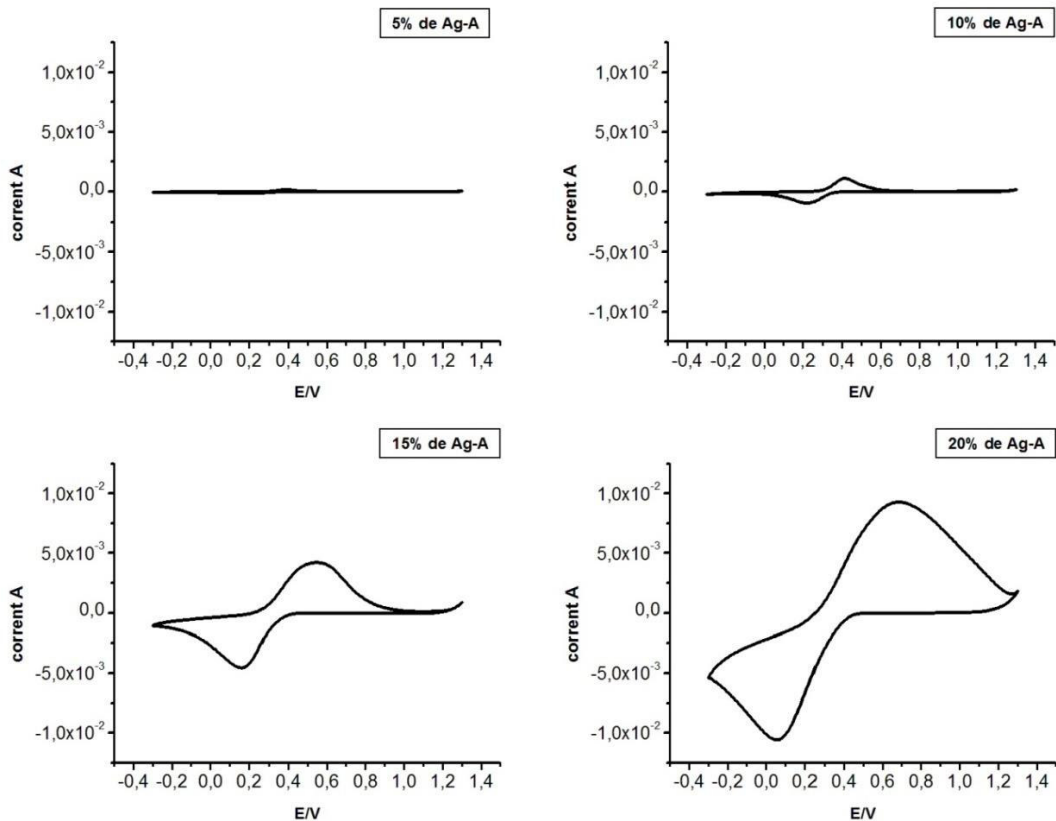
Tabela 1. Parâmetros eletroquímicos dos voltamogramas do eletrodo GPU/Ag-A em diferentes eletrólitos

Eletrólito suporte	Ipa μA	Ipc μA	$ I_{pa}/I_{pc} $	Epa	Epc	Epa-Epc/1	Width (1/2) anódico e catódico
Nitrato	$9,79 \times 10^2$	$-8,52 \times 10^2$	1,149	0,425	0,223	0,202	0,157 e 0,173
Acetato	$7,16 \times 10^2$	$-8,15 \times 10^2$	0,87	0,372	0,091	0,281	0,26 e 0,161
Fosfato	$6,62 \times 10^2$	$-2,88 \times 10^2$	2,30	0,528	0,166	0,362	0,272 e 0,272
BR	$1,77 \times 10^2$	-60,60	2,7	0,479	0,264	0,215	0,107 e 0,222

5.5 Estudo da porcentagem de modificador Ag-A em eletrodo GPU

O estudo de composição do eletrodo foi realizado com o objetivo de se determinar a melhor proporção de modificador no eletrodo GPU. Este estudo foi realizado usando-se eletrodos modificados com 5, 10, 15 e 20% de modificador Ag-A. Realizaram-se três ciclos, sendo 50mV a velocidade de varredura e salvando-se sempre o último ciclo (figura 10).

Figura 10. Voltamogramas cíclicos dos eletrodos GPU(Ag-A) com diferentes porcentagens de modificador; eletrólito NaNO_3 1 mol L^{-1} , velocidade de varredura = 50 mV/s.



De acordo com os dados mostrados na tabela 2, o melhor comportamento voltamétrico foi encontrado para o eletrodo modificado com 10% de zeólita Ag-A, pois possui menor distância entre os potenciais dos picos anódicos e catódicos (comportamento mais reversível), menor largura de pico à meia altura (melhor definição de pico) e diferença entre corrente de pico anódica e catódica mais próxima de 1, que significa um sistema totalmente reversível. A partir desses resultados, utilizou-se eletrodo GPU modificado com 10% de modificador Ag-A em todos os estudos realizados posteriormente.

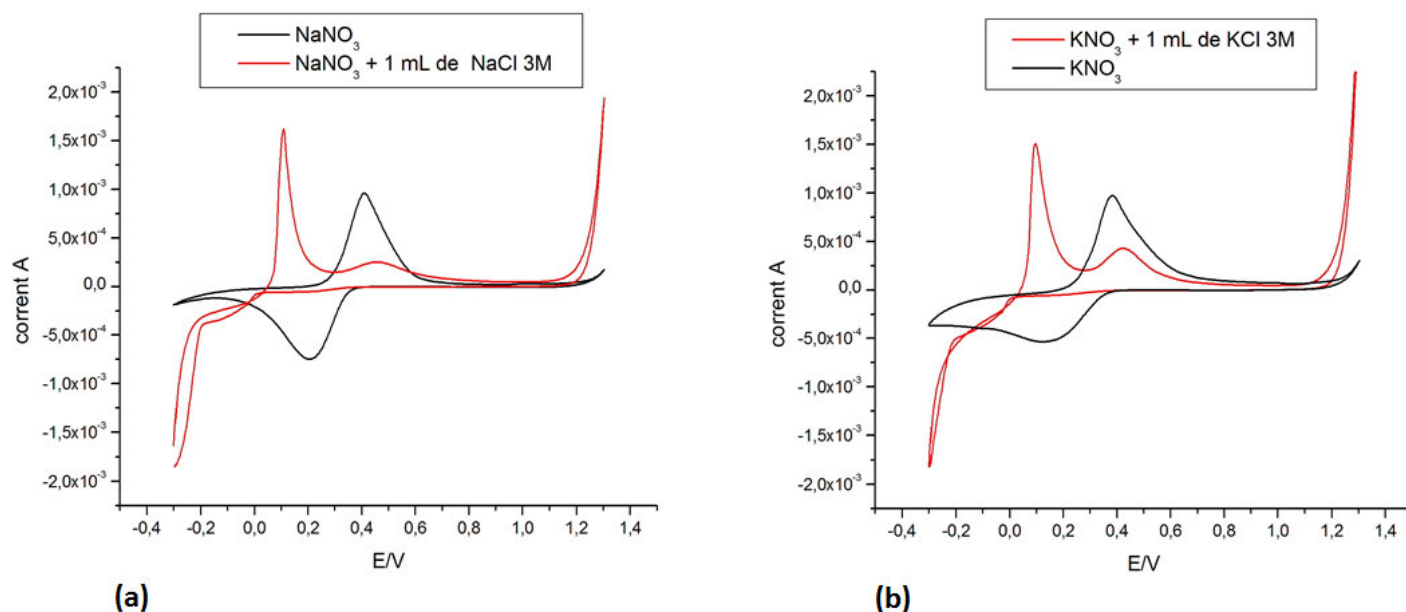
Tabela 2. Parâmetros eletroquímicos dos voltamogramas do eletrodo GPU/Ag-A com diferentes porcentagens de modificador

Porcentagem de modificador	I_{pa} μA	I_{pc} μA	$ I_{pa}/I_{pc} $	E_{pa}	E_{pc}	$E_{pa}-E_{pc}/1$	Width (1/2) anódico e catódico
5% de Ag-A	$1,97 \times 10^2$	-90,34	2,109	0,339	0,203	0,136	0,107 e 0,26
10% de Ag-A	$1,13 \times 10^3$	$-8,88 \times 10^2$	1,27	0,405	0,211	1,84	0,152 e 0,181
15% de Ag-A	$3,46 \times 10^3$	$-2,81 \times 10^3$	1,23	0,483	0,24	0,243	0,231 e 0,198
20% de Ag-A	$1,15 \times 10^4$	$-8,53 \times 10^3$	1,35	0,648	0,124	0,524	0,412 e 0,334

5.6 Estudo eletroquímico do comportamento do eletrodo modificado na presença de Cl^-

Com o objetivo de comprovar da interação entre o eletrodo compósito A-Ag e o íon cloreto, foram realizados testes voltamétricos, utilizando a voltametria cíclica para observação do comportamento do eletrodo na presença e na ausência de cloreto (figura 11). Esse estudo foi realizado conforme apresentado na parte experimental.

Figura 11. Estudo do comportamento do eletrodo GPU (Ag-A) na ausência e presença de Cl⁻, com eletrólito suporte NaNO₃(a) e eletrólito suporte KNO₃ (b).



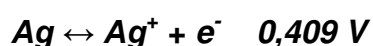
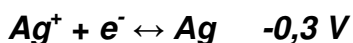
Nos voltamogramas obtidos usando-se NaNO₃ como eletrólito suporte, observam-se dois picos bem visíveis em 0,409 e 0,207 V vs Ag/AgCl característicos da oxirredução da prata contida no modificador. Porém, a adição de cloreto de sódio no sistema promove uma mudança no comportamento voltamétrico, ocasionando uma diminuição dos picos de oxirredução da prata, e o surgimento de um novo pico em aproximadamente 0,1V como podem ser observados na figura 11 (a). Essa interação tem como agente o íon cloreto, uma vez que a adição de Na⁺ não promove modificações no voltamograma, dada a alta concentração deste íon, já presente no eletrólito suporte.

Para a certificação de que o comportamento apresentado após a adição de cloreto de sódio era realmente devido à presença de cloreto, um novo teste foi realizado. Dessa vez, utilizou-se nitrato de potássio como eletrólito suporte. Novamente, após a adição de Cl⁻ observa-se a diminuição dos picos referentes à prata, e o aparecimento de um novo pico em potencial aproximadamente 0,1V como mostrado na figura 11 (b). Assim como no primeiro teste, o sal adicionado foi o cloreto de potássio, uma vez que este sal continha o íon K⁺ que já estava presente no eletrólito suporte, permitindo, assim, observar-se a interação específica dos íons cloreto com a prata presente no modificador. A literatura⁴³ sugere que os picos formados em 0,1V referem-se ao cloreto de prata, formado após a adição de íons cloreto ao

sistema. Com isso, percebem-se dois comportamentos bem definidos: a diminuição do pico de oxidação da prata livre na saída dos poros da zeólita (divisa eletrodo/solução); e o aparecimento de um pico referente ao cloreto de prata (AgCl) formado na superfície do eletrodo quando na presença de cloreto em solução. Tais comportamentos podem ser utilizados para a análise eletroquímica de íons cloreto com o eletrodo GPU/Ag-A.

Baseado na observação do comportamento de oxidação distinto da prata na presença e na ausência de cloreto propõe-se o mecanismo abaixo para explicar a diferença de potencial de oxidação da espécie nas duas situações: antes e após a adição de cloreto.

Antes da adição de cloreto, a prata está livre na saída dos canais da zeólita como Ag^+ , essa prata é reduzida com o valor do potencial inicial (-0,3 V) e novamente oxidada em 0,409 V gerando um pico de oxidação bem visível.



Porém, após a adição de íons cloreto na oxidação da prata ocorre em menor potencial, pois a formação do cloreto de prata (reação espontânea) facilita a oxidação da prata, permitindo que a liberação de elétrons para o sistema ocorra em potencial menor, como proposto abaixo.



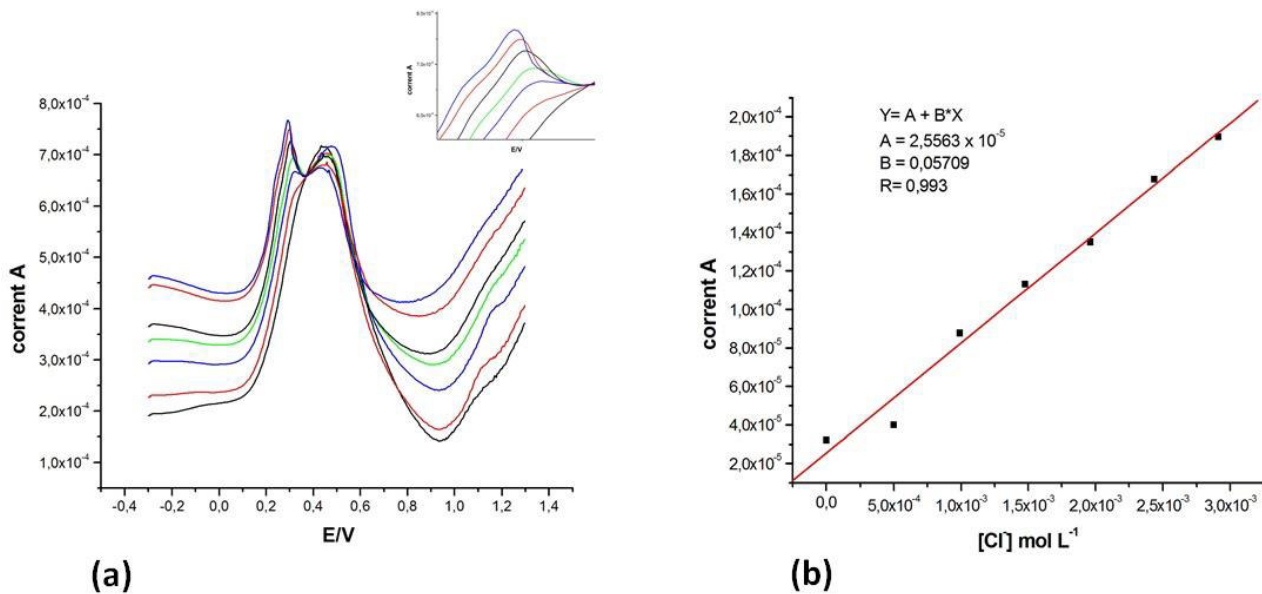
5.7 Testes eletroanalíticos para determinação de Cl^-

Baseados nos dados descritos no tópico anterior realizou-se testes eletroquímico para a análise de cloreto em etanol, para verificação de qual dos métodos teria o melhor desempenho, a diminuição do pico da prata livre ou o crescimento do pico referente ao cloreto de prata formado. Para isso, usou-se a técnica de voltametria de redissolução anódica, no modo onda quadrada. Foram adicionados de 10 em 10 μL de solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl, em uma célula contendo 2 ml de álcool anidro e 8 mL de eletrólito $NaNO_3 \text{ } 1 \text{ mol L}^{-1}$.

O primeiro teste foi realizado visando a leitura da corrente de pico do cloreto de prata formado, figura 12. O pico relacionado ao AgCl só foi detectado após a adição de 50 μL de solução do analito. Além de apresentar resposta somente em

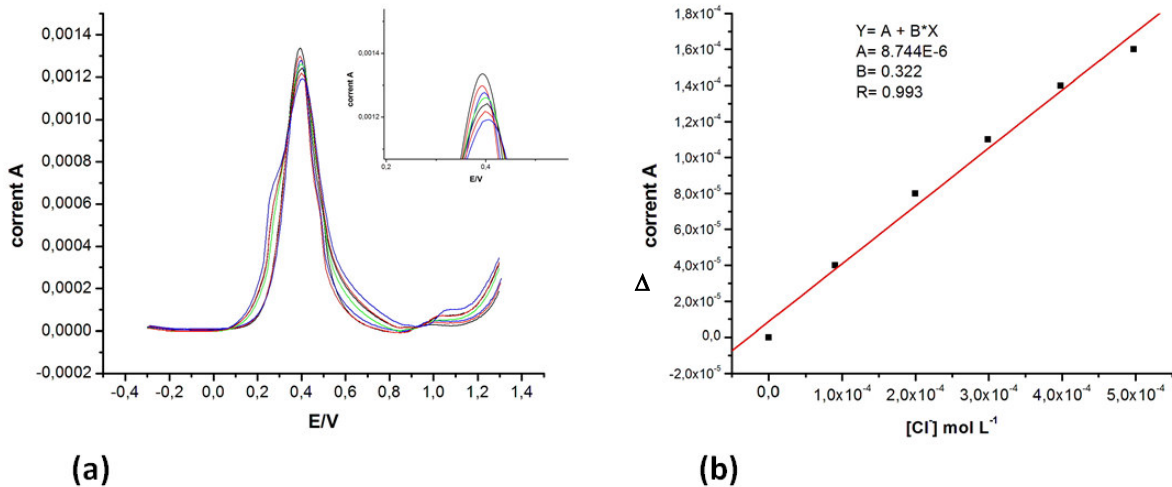
concentração alta, a análise do cloreto de prata apresentou baixa sensibilidade como pode ser visto na figura 12 (b).

Figura 12. Teste preliminar de determinação de cloreto por oxidação da prata em cloreto de prata



Um novo teste foi realizado, dessa vez visando a quantificação da diminuição do pico oxidação da prata causada pela presença do cloreto, figura 13. Pode-se verificar que a análise de cloreto é mais viável se realizada em função da diminuição da corrente da prata, pois o eletrodo começa a responder a partir da primeira adição do analito na célula eletroquímica, além de apresentar maior sensibilidade $b=0,322$, do que a análise anterior.

Figura 13. Teste preliminar de determinação de cloreto por diminuição do pico de oxidação da prata.



Com isso, a análise de cloreto em função da diminuição do pico da prata foi preferida em relação ao outro método apresentado (leitura do cloreto de prata), e foi utilizada para otimização de parâmetros analíticos, testes de interferentes, curva de calibração e teste de recuperação

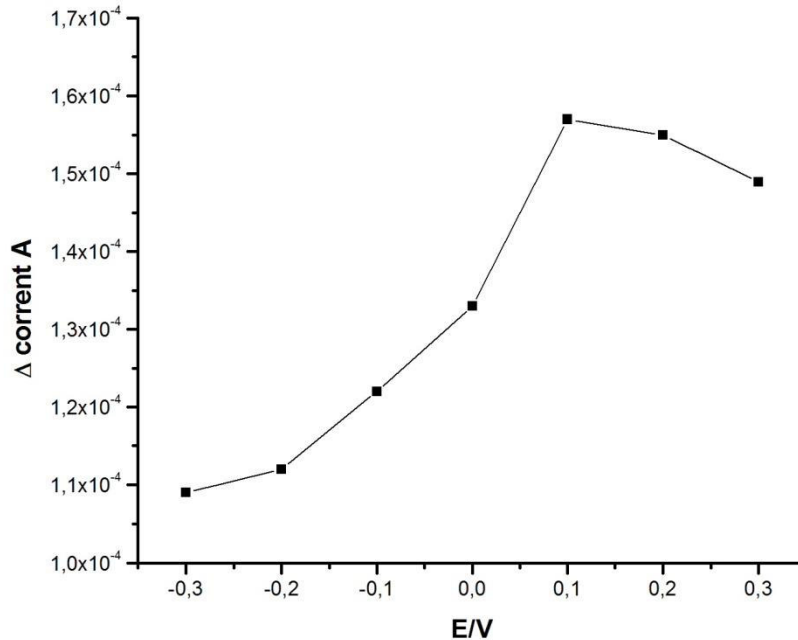
5.8 Otimização das condições experimentais

5.8.1 Potencial de deposição

O potencial de deposição é um dos parâmetros que mais influenciam na determinação por voltametria de quadrada. Geralmente é aplicado para que haja a oxidação ou redução do analito na superfície do eletrodo, porém, no presente trabalho, o potencial de deposição pode ser entendido como um “potencial de aproximação”, já que visa simplesmente a aproximação do analito à superfície do eletrodo, formando um gradiente de maior concentração desse analito nessa região, tendo em vista que a reação entre o analito e o modificador é espontânea.

Neste estudo, foram avaliados os potenciais de deposição entre -0,3 e 0,3V, variando-se os valores de potencial em 0,1 V entre uma análise e outra. Os resultados obtidos são apresentados na Figura13.

Figura 14. Resposta da variação da corrente de pico para Ag^+ em termos de frequência do meio na presença de $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Cl^- . Eletrólito suporte: NaNO_3 1 mol L^{-1}



Fonte: Elaborado pelo autor

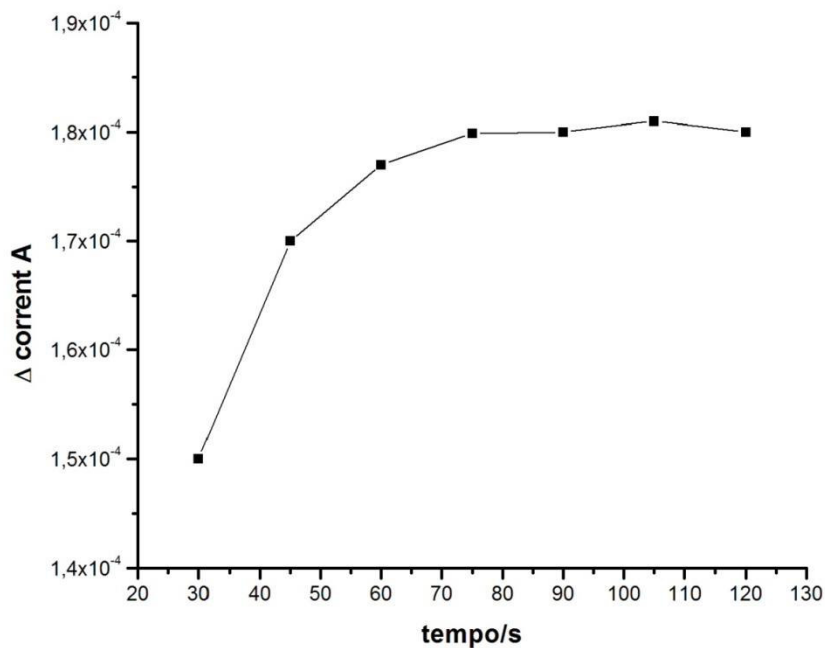
Com base nos resultados de análise, é possível verificar um aumento dos valores de variação de corrente de pico conforme ocorre um aumento nos valores de potencial de deposição, entre -0,3 e 0,1 V. A partir deste valor tem-se uma pequena queda nos valores de variação de corrente de pico, apontando o valor de 0,1 V como o melhor potencial de deposição.

5.8.2 Tempo de deposição

O tempo de deposição (tempo de aproximação para essa análise) corresponde ao período de duração da aplicação de um potencial constante no eletrodo de trabalho, favorecendo, assim, a acumulação dos íons analisados na superfície deste. O estudo desta variável é fundamental para garantir a máxima concentração da espécie analisada na superfície eletrodo/solução, inclusive, pelo fato da mesma influir diretamente no tempo de duração das análises.

Neste estudo, foram avaliados os tempos de deposição entre 30 e 120 s, variando-se os valores do tempo em 30 s entre uma análise e outra. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 15.

Figura 15. - Resposta da variação da corrente de pico para Ag^+ em termos do tempo deposição do meio na presença de $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Cl^- . Eletrólito suporte: NaNO_3 1 mol L^{-1} ; $E_{\text{dep}} = 0,1\text{V}$.



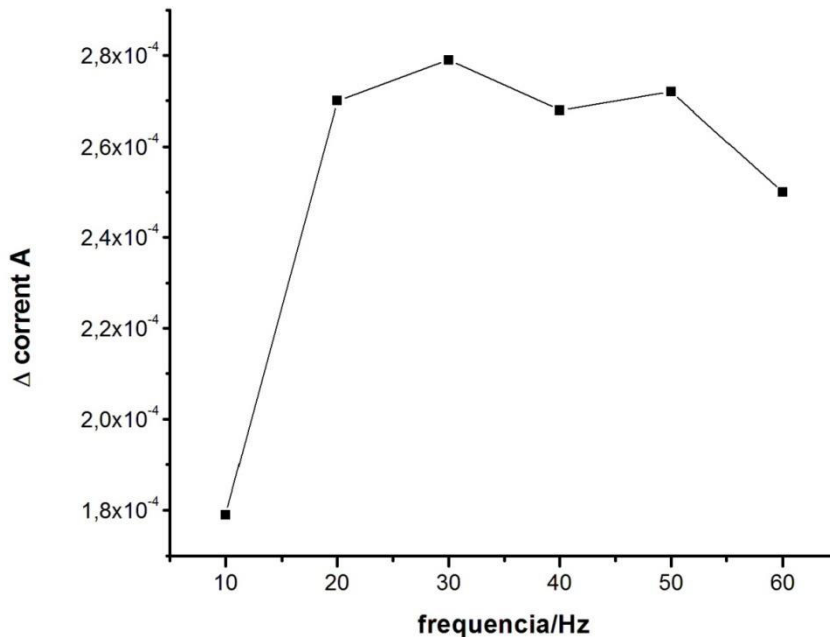
Verifica-se, com base no gráfico apresentado, um aumento gradativo dos valores de variação de corrente de pico em função do tempo de deposição, indicando um aumento na sensibilidade do método no intervalo de 30 a 125 s. No entanto, verifica-se uma variação pouco expressiva nos valores de corrente a partir do tempo de 75 s, provavelmente ocasionada pela saturação da superfície do eletrodo. Assim sendo, optou-se por operar com tempo de deposição de 75 s, precedendo a saturação do eletrodo GPU modificado.

5.8.3 Frequência

Na voltametria de onda quadrada o estudo da frequência é importante, pois é nesta que ocorre a aplicação do pulso. O efeito da frequência foi avaliado no intervalo de

10 a 60 Hz, com variações sucessivas de 10 Hz, conforme apresentado na Figura 16.

Figura 16. Resposta da variação da corrente de pico para Ag^+ em termos de frequência do meio na presença de $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Cl^- . Eletrólito suporte: NaNO_3 1 mol L^{-1} Edep = $0,1\text{V}$, tdep = 75 s



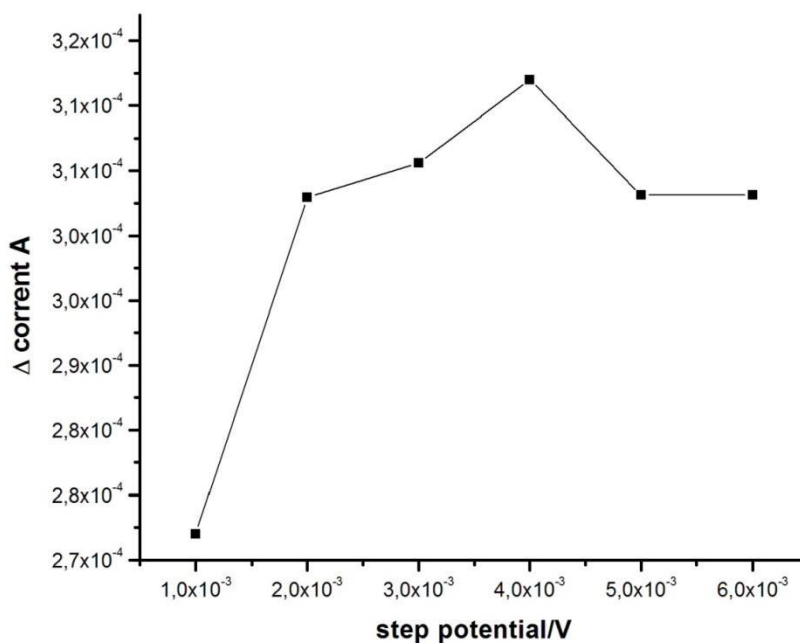
Na figura 16 nota-se um aumento do valor da variação da corrente até 30 Hz, a partir desse ponto há um decréscimo da corrente, podendo ser ocasionado pelo alto valor de velocidade. Escolheu-se então a frequência de 30 Hz por apresentar a maior variação do valor de corrente e um pico bem definido.

5.8.4 Potencial de escada

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

No que diz respeito a este estudo, foram avaliados potenciais de escada variando entre 1 e 6 mV. A Figura 17 apresenta a dependência dos valores de corrente de pico com esta variante.

Figura 17. - Resposta da variação da corrente de pico para Ag^+ em termos do potencial de escada do meio na presença de $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Cl^- . Eletrólito suporte: NaNO_3 1 mol L^{-1} ; $E_{\text{dep}} = 0,1\text{V}$, $t_{\text{dep}} = 75 \text{ s}$, $f = 30 \text{ Hz}$

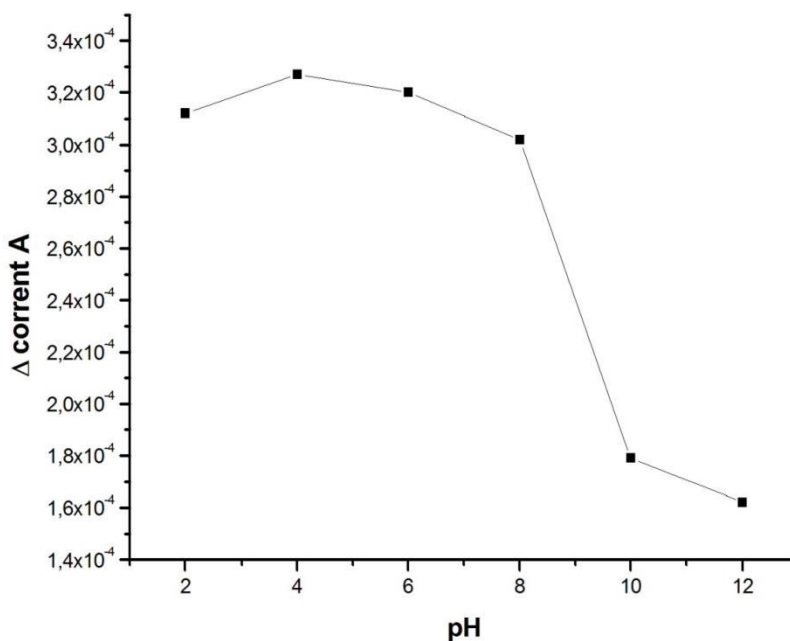


Verifica-se um gradativo aumento dos valores da variação da corrente de pico em função do potencial de escada entre 1 e 4 mV. Nota-se uma queda significativa no valor da corrente de pico em 5 mV, seguido de uma queda bem menos expressiva. Levando-se em consideração esses resultados, optou-se por operar com o potencial de escada igual a 4 mV, o qual forneceu o maior valor de variação de corrente de pico sem que houvesse o comprometimento da resolução do mesmo.

5.8.5 pH do meio

O pH do meio pode afetar a resposta voltamétrica das moléculas ou íons em estudo na maioria das determinações analíticas tanto de compostos orgânicos como inorgânicos, sendo a avaliação deste parâmetro de suma importância. O efeito do pH do eletrólito suporte na análise de Cl^- foi estudado na faixa ácida e básica, entre 2,0 e 12,0, conforme mostrado na Figura 18.

Figura 18. - Resposta da variação da corrente de pico para Ag^+ em termos do pH do meio na presença de $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Cl^- . Eletrólito suporte: NaNO_3 1 mol L^{-1} ; Edep = $0,1\text{V}$, tdep = 75 s , Estep = 4 mV , $f = 30 \text{ Hz}$



Este estudo demonstrou que os valores de variação de corrente são bastante sensíveis às variações de pH, aumentando quando se varia o pH de 2 para 4 e diminuindo significativamente com o aumento do pH do meio a partir daí. A melhor resposta em termos de corrente e resolução de pico foi obtida com $\text{pH} = 4$, o qual foi escolhido para a determinação voltamétrica de Cl^- . Em meio básico há uma alteração significativa no comportamento voltamétrico da prata, possivelmente pela formação do óxido de prata, o que dificulta muito a leitura dos picos de oxidação e redução deste metal.

A tabela 3 resume todas as condições do sistema e dos parâmetros instrumentais otimizados para determinação do Cl^- , os quais foram aplicados para os demais ensaios voltamétricos realizados a partir de então.

Tabela 3. Parâmetros otimizados para a determinação de Cl^- em etanol/ NaNO_3 1 mol L⁻¹ (1:4) pela técnica de voltametria de onda quadrada

Parâmetro	Intervalo estudado	Melhor resposta
Potencial de deposição (V)	-0,3 a 0,3	0,1
Tempo de deposição (s)	30 a 120	75
Potencial de escada (mV)	1 a 6	4
Frequência (Hz)	10 a 60	30
pH	2 a 12	4

5.9 Estudo de interferentes

Para a avaliação de interferentes considerou-se a amostra de etanol combustível seguindo-se o procedimento abaixo. Foi estudado a influência dos íons SO_4^{2-} , Br^- , I^- na análise de Cl^- , através de diferença de potencial causada na corrente de pico da prata contida no modificador em relação às adições de alíquotas de 25 μL de soluções estoque 10^{-3} mol L⁻¹ de cada ânion, resultando em concentrações finais na ordem de 10^{-5} e 10^{-4} na célula. Esse estudo foi realizado separadamente para cada um dos íons ametálicos. Na Tabela 4, são mostrados os resultados obtidos.

Tabela 4. - Influência dos cátions metálicos K^+ , Cu^{2+} e ânions SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Br^- e I^- na determinação voltamétrica de Cl^- nas condições otimizadas

Interferente	$\Delta I_P \text{Cl}^-$ inicial (A)	$[\text{Me}^{2+}]$ (mol L ⁻¹)	$\Delta I_P \text{Cl}^-$ final (A)	Variação percentual (%)
K^+	$1,23 \times 10^{-4}$	$4,99 \times 10^{-6}$	$1,19 \times 10^{-4}$	3,25
		$9,95 \times 10^{-6}$	$1,16 \times 10^{-4}$	5,69
		$1,49 \times 10^{-5}$	$1,13 \times 10^{-4}$	8,15
		$1,98 \times 10^{-5}$	$1,12 \times 10^{-4}$	8,94
		$2,47 \times 10^{-5}$	$1,10 \times 10^{-4}$	10,57
Cu^{2+}	$1,12 \times 10^{-4}$	$4,99 \times 10^{-6}$	$1,10 \times 10^{-4}$	1,79
		$9,95 \times 10^{-6}$	$1,09 \times 10^{-4}$	2,68
		$1,49 \times 10^{-5}$	$1,07 \times 10^{-4}$	4,46
		$1,98 \times 10^{-5}$	$1,06 \times 10^{-4}$	5,36
		$2,47 \times 10^{-5}$	$1,03 \times 10^{-4}$	8,04
SO_4^{2-}	$1,10 \times 10^{-4}$	$4,99 \times 10^{-6}$	$1,12 \times 10^{-4}$	1,81
		$9,95 \times 10^{-6}$	$1,12 \times 10^{-4}$	1,81

		$1,49 \times 10^{-5}$	$1,13 \times 10^{-4}$	2,73
		$1,98 \times 10^{-5}$	$1,14 \times 10^{-4}$	3,64
		$2,47 \times 10^{-5}$	$1,13 \times 10^{-4}$	2,73
		$4,99 \times 10^{-6}$	$1,39 \times 10^{-4}$	0
		$9,95 \times 10^{-6}$	$1,36 \times 10^{-4}$	2,16
PO₄³⁻	$1,39 \times 10^{-4}$	$1,49 \times 10^{-5}$	$1,37 \times 10^{-4}$	1,44
		$1,98 \times 10^{-5}$	$1,35 \times 10^{-4}$	2,88
		$2,47 \times 10^{-5}$	$1,36 \times 10^{-4}$	2,16
		$4,99 \times 10^{-6}$	$1,71 \times 10^{-4}$	20,42
		$9,95 \times 10^{-6}$	$1,99 \times 10^{-4}$	40,14
Br⁻	$1,42 \times 10^{-4}$	$1,49 \times 10^{-5}$	$2,25 \times 10^{-4}$	58,45
		$1,98 \times 10^{-5}$	$2,54 \times 10^{-4}$	78,87
		$2,47 \times 10^{-5}$	$2,84 \times 10^{-4}$	101,41
		$4,99 \times 10^{-6}$	$1,61 \times 10^{-4}$	21,05
		$9,95 \times 10^{-6}$	$1,9 \times 10^{-4}$	42,63
I⁻	$1,33 \times 10^{-4}$	$1,49 \times 10^{-5}$	$2,19 \times 10^{-4}$	64,51
		$1,98 \times 10^{-5}$	$2,45 \times 10^{-4}$	84,29
		$2,47 \times 10^{-5}$	$2,74 \times 10^{-4}$	106,09

Conforme os dados da Tabela 4, o Br⁻ e o I⁻ apresentaram grande influência na corrente de pico da prata, interferência esta, no sentido de diminuição de pico (ou aumento da diferença de corrente). Essa interferência é causada pelo fato de os íons halogênios possuírem um comportamento semelhante quanto à reatividade com a prata (com exceção do fluoreto que forma um sal solúvel)⁷⁰. Tanto o brometo quanto iodeto capturam os íons Ag⁺ contida na saída dos canais do modificador, gerando uma diminuição no pico de oxidação. Porém essa interferência pode ser desconsiderada, pois não há relatos da presença desses dois contaminantes em etanol combustível.

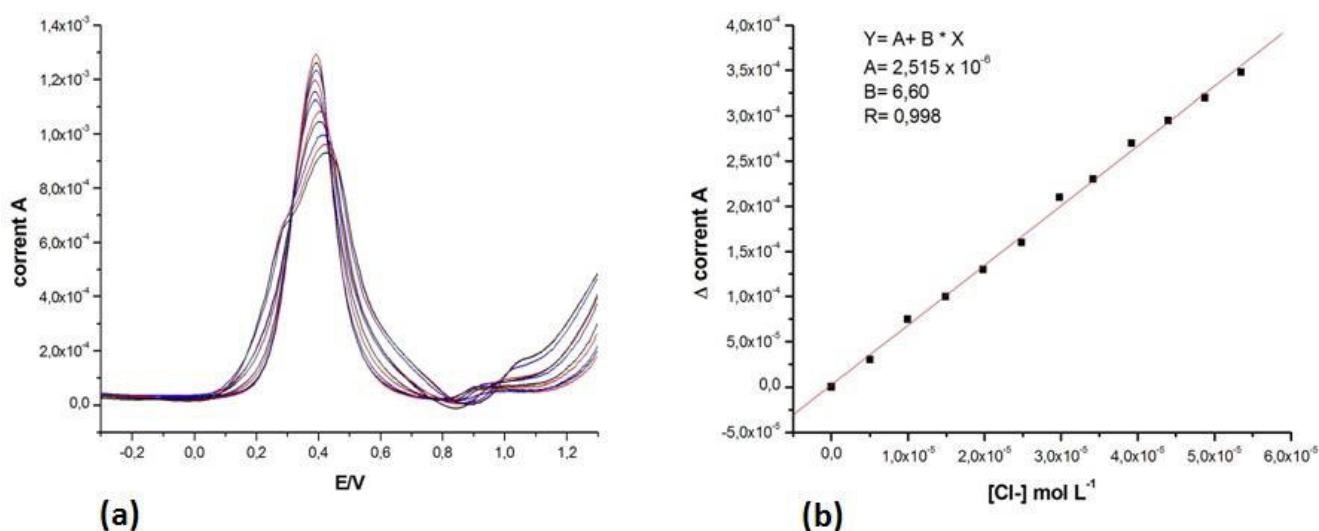
Já o íon sulfato e o íon Cu²⁺ contaminantes constantemente presentes na matriz em questão, não apresentaram interferência significativa na determinação Cl⁻, o que demonstra a viabilidade da quantificação deste íon, mesmo na presença desses íons no momento de análise, dispensando pré-tratamento da amostra.

5.10 Determinação de Cl^- em etanol combustível

Com o intuito de avaliar a aplicabilidade do eletrodo de grafite poliuretana modificado com zeólita Ag-A, o Cl^- foi analisado em uma amostra real de etanol combustível com todos os parâmetros otimizados de acordo com a Tabela 3 acima.

Na figura 18 observa-se as respostas voltamétricas para essa determinação, mostrando picos bem definidos próximos de 0,4V vs Ag/AgCl, que corresponde ao íon Ag^+ contido no modificador, e a diminuição da corrente causada pela adição de Cl^- a amostra. As análises foram feitas em triplicatas, e o procedimento mostrou-se viável e adequado no ponto de vista analítico, apresentando boa linearidade, 0,998, e sensibilidade ($b= 6,60\text{A L mol}^{-1}$), no intervalo de concentração entre $4,98 \times 10^{-6}$ e $3,85 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 19. voltamogramas para determinação de Cl^- em etanol combustível (a) e curva de adição de padrão (b)



Por fim, a exatidão do método foi avaliada por meio de testes de adição, e recuperação de Cl^- nas amostras de etanol combustível. Foram adicionados 100 μL de solução $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Cl^- (concentração resultante $1,98 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), cuja variação de corrente associada a essa concentração de acordo com a curva de calibração a cima (fig. 19b) foi de $1,3 \times 10^{-4} \text{ A}$. A variação de corrente recuperada foi de $1,13 \times 10^{-4} \text{ A}$ alcançando-se nível de recuperação de 87% referente ao analito em estudo, comprovando a viabilidade da metodologia proposta.

Os resultados expostos na tabela 5 mostram que o sensor apresentou um bom desempenho na análise de íons cloreto em amostras de etanol combustível, o que pode ser verificado através dos valores de coeficiente de correlação e desvio padrão, assim como baixos limites de detecção e quantificação e bom nível de recuperação.

Tabela 5. Parâmetros estatísticos para determinação íons cloreto em etanol combustível por voltametria de onda quadrada

Parâmetro	Valor obtido
Desvio padrão	$7,07 \times 10^{-6}$
Sensibilidade (A L mol ⁻¹)	6,60
Limite de Detecção (mol L ⁻¹)	$3,21 \times 10^{-6}$
Limite de Quantificação (mol L ⁻¹)	$1,07 \times 10^{-5}$
Recuperação (%)	87%

Capítulo 6– CONCLUSÃO

Com base na proposta deste trabalho, pode-se concluir que a incorporação de prata como cátion de compensação da zeólita A foi conduzida com sucesso através do processo de troca iônica, sem que houvesse alterações na estrutura cristalina do material, conforme comprovado pelas técnicas de DRX, reforçado pelas técnicas de MEV e EDS.

Quanto aos testes voltamétricos, o eletrodo GPU/Ag-A apresentou bom comportamento, tanto na técnica de voltametria cíclica, quanto na voltametria de onda quadrada, apresentando bom sinal do modificador, e boa interação com o analito alvo do trabalho, e boa estabilidade na amostra de interesse.

No que diz respeito à seletividade do método, observou-se, por meio do estudo de interferência realizado, que os íons Br^- e I^- possuem grande influência nos valores de variação de corrente do modificador, pois possuem comportamento semelhante ao íon cloreto. Porém, essa influência pode ser relevada, pois não há relatos da presença de ambos os íons na matriz de análise. Já íons que estão presentes na matriz, como cobre e sulfato, não possuem influência relevante no sinal analítico do cloreto, demonstrando uma boa seletividade da metodologia proposta.

A validação do procedimento para uso do sensor na análise de Cl^- em etanol combustível forneceu os seguintes resultados obtidos por meio de avaliação estatística: sensibilidade (coeficiente angular da curva analítica): $6,60 \mu\text{AL mol}^{-1}$; limite de detecção: $3,21 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; limite de quantificação: $1,07 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e exatidão (teste de recuperação): 87%.

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

Capítulo 7-Referências

- 1 <http://www.anp.gov.br>, acessada em Janeiro de 2016.
- 2 DE CARVALHO CHAVES, Maria Cecília; GOMES, Carlos Francisco Simões; PEREIRA, Eliane Ribeiro. Avaliação de biocombustíveis utilizando o apoio multicritério à decisão. **Production**, v. 24, n. 3, p. 495-507, 2014.
- 3 LIMA, Nilton César; DE SOUZA, Gustavo Henrique Silva. A demanda do etanol e sua caracterização no mercado brasileiro de combustíveis. **Organizações Rurais & Agroindustriais**, v. 16, n. 4, 2015.
- 4 BASTOS, Valéria Delgado. Etanol, álcoolquímica e biorrefinarias. **BNDES Setorial, Rio de Janeiro**, n. 25, p. 5-38, 2007.
- 5 MA, Fong-Yuan. **Corrosive effects of chlorides on metals**. INTECH Open Access Publisher, 2012
- 6 LOWINSOHN, Denise; BERTOTTI, Mauro. Sensores eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1318-1325, 2006.
- 7 NETO, SAKAE YOTSUMOTO. SENSOR ELETROQUÍMICO À BASE DE Ni/SBA-15 PARA DETERMINAÇÃO DE COBRE EM ETANOL COMBUSTÍVEL, 2013.
- 8 HULANICKI, Adam; GLAB, Stanislav; INGMAN, FOLKE. Chemical sensors: definitions and classification. **Pure and Applied Chemistry**, v. 63, n. 9, p. 1247-1250, 1991.
- 9 FREIRE, Renato S. et al. Emprego de monocamadas auto-organizadas no desenvolvimento de sensores eletroquímicos. **Química Nova**, v. 26, n. 3, p. 381-389, 2003.
- 10 WANG, You et al. Electrochemical sensors for clinic analysis. **Sensors**, v. 8, n. 4, p. 2043-2081, 2008.
- 11 MAFTALE, T. J.; NYOKONG, T.; Electrocatalytic oxidation of cysteine by molybdenum (V) phthalocyanine complexes. *J. Electroanal. Chem.*, v.408, p.213., 1996.
- 12 LOWINSOHN, Denise; BERTOTTI, Mauro. Sensores eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1318-1325, 2006.
- 13 SOUZA, Maria de Fátima Brito. Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: uma breve abordagem. **Química nova**, v. 20, n. 2, p. 191-195, 1997
- 14 CANGEMI, J. M.; CLARO-NETO, S.; CHIERICE, G. O.; SANTOS, A. M. Study of the biodegradation of a polymer derived from castor oil by

- scanning electron microscopy, thermogravimetry and infrared spectroscopy. **Polímeros**, v. 16, p. 129-135, 2006
- 15 BAYER, W. G. The ICI polyurethane book. New York: John Wiley, p. 432, 1987
 - 16 CLARO-NETO, S. Caracterizações físico-químicas de um poliuretano derivado de óleo de mamona utilizado para implantes ósseos. 1997. 153f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997
 - 17 BRUINS, P. F. Polyurethane technology. New York: Interscience Publishers, 1969. p. 289.55) VILAR, W.D. Química e tecnologia dos poliuretanos. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria Técnica, p. 340, 1999
 - 18 CERVINI, P. Aplicação de Eletrodos Compósitos a Base de Poliuretano-Grafite. 2006. 191p. Tese (doutorado) Instituto de química de São Carlos Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006
 - 19 Breck, D. W.; Zeolite Molecular Sieves, Wiley, Nova Iorque, 1974.
 - 20 SILVA, Weber Lara Lima; DE OLIVEIRA, Silze Pires; VIANA, Rúbia Ribeiro. Síntese de zeólita A a partir de uma nova ocorrência de caulim da região de Bom Jardim de Goiás-GO. **Scientia Plena**, v. 8, n. 11 (b), 2013.
 - 21 ZICOVICH-WILSON, C. M.; GÁNDARA, F.; MONGE, A.; CAMBLOR, M. A. *In Situ* Transformation of TON Silica Zeolite into the Less Dense ITW: Structure Direction Overcoming Framework Instability in the Synthesis of SiO₂ Zeolites. **Journal of the American Chemical Society**, 132, pp. 3461-3471, 2010.
 - 22 MURESAN, L. M. Zeolite modified electrodes with analytical applications. **Pure and Applied Chemistry**, 82, pp. 325-343, 2011.
 - 23 MELO, C. R.; RIELLA, H. G. Síntese de zeólita tipo NaA a partir de caulim para obtenção de zeólita 5A através de troca iônica. **Cerâmica**, v. 56, n. 340, p. 340-346, 2010
 - 24 MONTANARI, Tania padronizar se; SALLA, Isabel; BUSCA, Guido. Adsorption of CO on LTA zeolite adsorbents: An IR investigation. **Microporous and mesoporous materials**, v. 109, n. 1, p. 216-222, 2008
 - 25 . RIGO, Reus Tiago et al. Um novo procedimento de síntese da zeólita A empregando argilas naturais. **Química nova. São Paulo. Vol. 32, n. 1 (2009), p. 21-25**, 2009

- 26 . SILVA, Liliane Nogueira da. Desenvolvimento de processos de síntese de sodalita a partir de rejeitos de caulins da região Amazônica. 2013.
- 27 MONTANARI, Tania; SALLA, Isabel; BUSCA, Guido. Adsorption of CO on LTA zeolite adsorbents: An IR investigation. **Microporous and mesoporous materials**, v. 109, n. 1, p. 216-222, 2008.
- 28 . AZIZI, SeyedNaser et al. Preparation of Ag/NaA zeolite modified carbon paste electrode as a DNA biosensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 181, p. 319-325, 2013.
- 29 KWAKYE-AWUAH, B. et al. Antimicrobial activity of silver-zeolite Ita on heavily-contaminated underground Ghanaian waters. **International Journal of Science and Research**, v. 2, n. 11, p. 26-31, 2013.
- 30 BEDI, Rajwant S. et al. Hydrophilic and antimicrobial Ag-exchanged zeolite a coatings: A year-long durability study and preliminary evidence for their general microbiocidal efficacy to bacteria, fungus and yeast. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 151, p. 352-357, 2012
- 31 DEMIRCI, Selami et al. Antimicrobial properties of zeolite-X and zeolite-A ion-exchanged with silver, copper, and zinc against a broad range of microorganisms. **Applied biochemistry and biotechnology**, v. 172, n. 3, p. 1652-1662, 2014.
- 32 TOP, Ayben; ÜLKÜ, Semra. Silver, zinc, and copper exchange in a Na-clinoptilolite and resulting effect on antibacterial activity. **Applied Clay Science**, v. 27, n. 1, p. 13-19, 2004
- 33 MATSUMURA, Yoshinobu et al. Mode of bactericidal action of silver zeolite and its comparison with that of silver nitrate. **Applied and environmental microbiology**, v. 69, n. 7, p. 4278-4281, 2003.
- 34 KHORSHIDI, Alireza; HEIDARI, Behrooz; INANLU, Hamidreza. Anisotropic silver nanoparticles deposited on zeolite A for selective Hg²⁺ colorimetric sensing and antibacterial studies. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 779-787, 2015
- 35 YOUSSEF, H. F. et al. Novel Synthesis Method of Micronized Ti-Zeolite Na-A and Cytotoxic Activity of Its Silve
- 36 LI, Jian-wei; PFANNER, Klaus; CALZAFERRI, Gion. Silver-zeolite-modified electrodes: an intrazeolite electron transport mechanism. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 7, p. 2119-2126, 1995.

- 37 MELÉNDEZ, Angel M.; LIMA, Enrique; GONZÁLEZ, Ignacio. Influence of the cation Na/Ca/Ag ratio on the ion exchange rate in zeolite A-modified carbon paste electrodes. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 44, p. 17206-17213, 2008
- 38 SUN, Tao; SEFF, Karl. Silver clusters and chemistry in zeolites. **Chemicalreviews**, v. 94, n. 4, p. 857-870, 1994.
- 39 JORDAN FILHO, C. A.; PESSANHA, Francisco SA. Otimização dos métodos tradicionais e busca de novas alternativas de obtenção de etanol visando a sua viabilidade. **Bolsista de Valor**, v. 2, n. 1, p. 245-252, 2012
- 40 NETO, SAKAE YOTSUMOTO. SENSOR ELETROQUÍMICO À BASE DE Ni/SBA-15 PARA DETERMINAÇÃO DE COBRE EM ETANOL COMBUSTÍVEL, 2013.
- 41 RESOLUÇÃO ANP Nº 19, DE 15.4.2015 - DOU 16.4.2015 - REPUBLICADA DOU 17.4.2015 - REPUBLICADA DOU 20.4.2015 disponível
<emfile:///C:/Users/acer/Desktop/parametros%20ANP%20para%20etanol%20combustivel.html>
- 42 ARAI, Kensuke et al. Selective determination of chloride and bromide ions in serum by cyclic voltammetry. **Analytical biochemistry**, v. 240, n. 1, p. 109-113, 1996.
- 43 PARHAM, H.; ZARGAR, B. Simultaneous coulometric determination of iodide, bromide and chloride in a mixture by automated coupling of constant current chronopotentiometry and square wave voltammetry. **AnalyticaChimicaActa**, v. 464, n. 1, p. 115-122, 2002.
- 44 FERREIRA, Heitor Breno Pereira; DE LIMA, Tatiana Aparecida Fernandes; BARBEIRA, Paulo Jorge Sanches. Voltammetric determination of chloride ion in automotive fuel ethanol. **Electroanalysis**, v. 20, n. 4, p. 390-395, 2008.
- 45 TRNKOVA, Libuse et al. Amperometric sensor for detection of chloride ions. **Sensors**, v. 8, n. 9, p. 5619-5636, 2008
- 46 QIN, Xia et al. Synthesis of silver nanowires and their applications in the electrochemical detection of halide. **Talanta**, v. 84, n. 3, p. 673-678, 2011.
- 47 FREITAS, L. et al. **Development of an electroanalytical sensor for copper determination in alcohol fuel using composite electrode based**

- on polyurethane graphite**, Instituto de Química de Araraquara- UNESP, 2006.
- 48 OKUMURA, Fabiano. **Estudo voltamétrico e desenvolvimento de metodologia eletroanalítica para determinação do inseticida fipronil utilizando o eletrodo composto de grafite-poliuretano**. 2009. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
 - 49 CESARINO, Ivana; CAVALHEIRO, Eder TG; BRETT, Christopher. Simultaneous Determination of Cadmium, Lead, Copper and Mercury Ions Using Organofunctionalized SBA-15 Nanostructured Silica Modified Graphite–Polyurethane Composite Electrode. **Electroanalysis**, v. 22, n. 1, p. 61-68, 2010.
 - 50 DOS SANTOS, Sidney Xavier. **Preparação, caracterização e aplicação de eletrodos compostos à base de nanotubos de carbono e polímeros**. 2011. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
 - 51 NETO, Sakae Y. et al. Electrode Based on Nickel-containing SBA-15 for the Determination of Copper in Ethanol Biofuel. **Electroanalysis**, 2015.
 - 52 SEMAAN, Felipe S. et al. A Graphite-Polyurethane Composite Electrode for the Analysis of Furosemide. **Electroanalysis**, v. 20, n. 21, p. 2287-2293, 2008
 - 53 SANTOS, Sidney X. dos; CAVALHEIRO, Éder TG. Using of a graphite-polyurethane composite electrode modified with a Schiff base as a bio-inspired sensor in the dopamine determination. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 6, p. 1071-1077, 2014.
 - 54 DE TOLEDO, R. A. et al. Electroanalytical Determination of Imipramine in Reconstituted Serum with a Graphite-Polyurethane Composite Electrode. **INTERNATIONAL JOURNAL OF ELECTROCHEMICAL SCIENCE**, v. 10, n. 9, p. 6975-6985, 2015.
 - 55 EJHIEH, AlirezaNezamzadeh; MASOUDIPOUR, Neda. Application of a new potentiometric method for determination of phosphate based on a surfactant-modified zeolite carbon-paste electrode (SMZ-CPE). **AnalyticaChimicaActa**, v. 658, n. 1, p. 68-74, 2010.
 - 56 NOROOZIFAR, Meissam et al. Simultaneous and sensitive determination of a quaternary mixture of AA, DA, UA and Trp using a modified GCE by iron ion-doped natrolite zeolite-multiwall carbon nanotube. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 28, n. 1, p. 56-63, 2011.
 - 57 ARVAND, Majid; VAZIRI, Maryam; VEJDANI, Maryam. Electrochemical study of atenolol at a carbon paste electrode modified with mordenite type zeolite. **Materials Science and Engineering: C**, v. 30, n. 5, p. 709-714, 2010.

- 58 RAOOF, Jahan Bakhsh et al. Synthesis of ZSM-5 zeolite: electrochemical behavior of carbon paste electrode modified with Ni (II)–zeolite and its application for electrocatalytic oxidation of methanol. **international journal of hydrogen energy**, v. 36, n. 20, p. 13295-13300, 2011.
- 59 .<http://www.iza-online.org/synthesis>, acessado em 2 de fevereiro de 2016
- 60 DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovanna. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. EdiPUCRS, 2007
- 61 RIBANI, Marcelo et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química nova**, v. 27, p. 771-780, 2004.
- 62 DE ACREDITAÇÃO, Coordenação Geral. **Orientação sobre Validação de métodos analíticos**. DOQ-CGCRE-008-Revisão 03–Fev, 2010
- 63 VOGEL, Arthur Israel; AFONSO, Júlio Carlos. **Análise química quantitativa**. Grupo Gen-LTC, 2000.
- 64 SKOOG, D. HJ and Crouch, S. 2006.”. **Principles of Instrumental Analysis”**. Thomson Brooks-Cole: Belmont, USA.
- 65 ALBANO, Filipe de Medeiros; RAYA-RODRIGUEZ, Maria Teresa. Validação e garantia da qualidade de ensaios laboratoriais. **Porto Alegre: RedeMetrológica**, 2009.
- 66 PEREZ, Mary Ângela Fávaro. Validação De Métodos Analíticos: Como Fazer? Por que ela é importante? **Boletim de Tecnologia e desenvolvimento de embalagens**, v. 22, n. 3, p. 1–9, 2010
- 67 RODRIGUES, ELOISE CRISTINA DE SOUZA. UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE–UERN PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA MESTRADO EM FÍSICA, 2011.
- 68 GUADAGNINI, Lorella; TONELLI, Domenica. Carbon electrodes unmodified and decorated with silver nanoparticles for the determination of nitrite, nitrate and iodate. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 188, p. 806-814, 2013
- 69 . MANEA, Florica et al. Simultaneous electrochemical determination of nitrate and nitrite in aqueous solution using Ag-doped zeolite-expanded graphite-epoxy electrode. **Talanta**, v. 83, n. 1, p. 66-71, 2010
- 70 LEE, John David et al. **Química inorgânica não tão concisa**. Edgard Blucher, 1999.

