UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

Luiza Maria Ferreira Dantas

**Uso de eletrodos de cobre e eletrodos
modificados como sensores
eletroquímicos**

Versão Corrigida

Luiza Maria Ferreira Dantas

**Uso de eletrodos de cobre e eletrodos
modificados como sensores eletroquímicos**

Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para a obtenção
do título de Doutor em Ciências (Química).

Orientador: Prof. Dr. Mauro Bertotti.

São Paulo/SP
2014

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Dantas, Luiza Maria Ferreira
D192u Uso de eletrodos de cobre e eletrodos modificados como
sensores eletroquímicos / Luiza Maria Ferreira Dantas. --
São Paulo, 2014.
143p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Bertotti, Mauro

1. Métodos eletroanalíticos : Química analítica I. T. II.
Bertotti, Mauro, orientador.

543.0871 CDD

*“Este trabalho é dedicado às pessoas que,
quando crianças, sonharam ser cientistas.”*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Mauro Bertotti, pela competente orientação e pela paciência dispensada durante esses anos.

À Prof. Dra. Susana Torresi e ao Prof. Dr. Jairo Pedrotti, pelas críticas e sugestões fornecidas durante meu exame de qualificação.

Ao Prof. Dr. Alcindo, por permitir a utilização de seu laboratório para síntese do biodiesel, e ao Ms. Marcos Archilha, pelos ensinamentos e acompanhamento desta síntese.

Ao Prof. Dr. Pedro Camargo, pela colaboração durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Dr. Drochss Pettry (DPV), por sua dedicação, coorientação no desenvolvimento deste trabalho e, especialmente, por sua inestimável amizade.

A todos os docentes do Instituto de Química da USP, por toda a instrução oferecida.

Ao Prof. Auro Tanaka por ter contribuído com minha formação e me estimulado a vir para São Paulo.

À Técnica Cristina, por toda a ajuda, diálogos e carinho.

Aos amigos do Laboratório de Sensores Eletroquímicos e Métodos Eletroanalíticos (LSEME), Alex, Ana Paula, Carla, Drochss, Gabriel, Juan, Lucas, Maiara, Pollyana e Roselyn, pela convivência e ajuda.

Meu agradecimento especial às "Meninas do Lab", pelos bons momentos que compartilhamos.

A todos os amigos e colegas do IQ-USP.

A todas as pessoas que me apoiaram durante esses anos aqui em São Paulo.

À minha mãe, Maria do Carmo, irmãs e sobrinhos, pelo apoio.

Ao Manoel Messias, por fazer parte da minha vida e pelo incentivo, desde o início da minha história acadêmica.

Ao CNPq, à CAPES e à Pró-Reitoria de Pós Graduação da USP, pelo suporte financeiro.

Muito obrigada!

RESUMO

Dantas, L.M.F., **Uso de eletrodos de cobre e eletrodos modificados como sensores eletroquímicos**. 2014. 143p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciências (Química). Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Este trabalho foi dividido em quatro etapas, além da introdução. A primeira parte consiste no estudo comparativo do comportamento eletroquímico de eletrodos de cobre em soluções tampão fosfato 0,10 mol L⁻¹ com valores de pH 4,5 e 7,8, e em solução de NaOH com valores de pH 13,0 e 14,0. Mostrou-se que as espécies formadas eletroquimicamente sobre a superfície do eletrodo são dependentes do valor de pH e do potencial aplicado. Os resultados experimentais obtidos estão de acordo com aqueles reportados na literatura.

A segunda parte da tese corresponde ao desenvolvimento de um sensor eletroquímico fabricado com microeletrodos de cobre para a determinação de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) em amostras comerciais de antissépticos bucais e clareadores dentais. Nas condições experimentais otimizadas (solução tampão fosfato 0,10 mol L⁻¹ (pH 7,0) e potencial de redução de -0,20 V), microeletrodos de cobre foram utilizados para a determinação de H₂O₂ sem a necessidade de etapas de extração, obtendo-se faixa linear de 0,015 a 6,4 mmol L⁻¹ e limite de detecção de 2,8 µmol L⁻¹. O método proposto mostrou-se reprodutível e a presença de interferentes na matriz da amostra analisada não alterou a resposta do sensor para H₂O₂.

Na terceira parte, a reação de eletro-oxidação de glicerol em superfícies de cobre em soluções de NaOH foi investigada utilizando a microscopia eletroquímica de varredura (SECM) no modo de geração pelo substrato de cobre / coleta no microeletrodo de platina (*tip*) (SG/TC). Os experimentos com a SECM mostraram a dependência da corrente com a distância entre o gerador e a *tip*, assim como a dependência com a concentração da solução de NaOH. Além disso, a corrente monitorada no microeletrodo diminuiu significativamente após a adição de glicerol. A atividade eletrocatalítica de eletrodos de cobre, no que diz respeito à oxidação de glicerol em meio alcalino, permitiu o desenvolvimento de um sensor amperométrico para a determinação de glicerol em amostra de biodiesel, com um intervalo

linear de 0,05 a 1,33 mmol L⁻¹ e limite de detecção de 20 µmol L⁻¹. A metodologia proposta foi aplicada para a determinação do analito em uma amostra de biodiesel de mamona.

A quarta parte descreve a síntese, caracterização eletroquímica e utilização de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NCPM) decorados com nanopartículas de paládio (Pd) para a modificação da superfície de eletrodo de carbono vítreo (CV) para a oxidação de metanol, etanol e glicerol em solução de KOH 1,0 mol L⁻¹. Os resultados mostraram que o NCPM/Pd é um bom catalisador para a eletro-oxidação de álcoois em meio alcalino e que maior atividade eletrocatalítica foi obtida para o glicerol. Em condições otimizadas, experimentos amperométricos foram realizados para o desenvolvimento do método analítico para a determinação de glicerol em biodiesel, obtendo-se um intervalo linear de 0,06 a 24 mmol L⁻¹ e limite de detecção 30 µmol L⁻¹. Amostras de biodiesel foram analisadas com sucesso por meio de curvas de adição de padrão utilizando o eletrodo CV/NCPM/Pd.

Palavras-chave: Microeletrodos de Cobre, Nanotubos de Carbono, Paládio, Glicerol, Peróxido de Hidrogênio, Métodos eletroanalíticos.

ABSTRACT

Dantas, L.M.F., **Use of copper and modified electrodes as electrochemical sensors**. 2014. 143p. PhD Thesis – graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

This thesis is divided into four parts, apart from a general introduction. Part 1 is concerned with a critical comparison of the electrochemical behaviour of copper electrodes, in 0.10 mol L⁻¹ phosphate buffer solution (pH 4.5 and 7.8), and in NaOH solution (pH 13.0 and 14.0). The electrochemical study showed that the species formed on the surface depends on both pH and the applied potential. The experimental results are in good agreement with those reported in the literature.

A second goal of the thesis was the development of an electrochemical sensor for hydrogen peroxide (H₂O₂) determination in commercial oral antiseptic and dental whitening samples using copper microelectrodes. With optimized experimental conditions (working potential applied = -0.20 V in 0.10 mol L⁻¹ phosphate buffer solution pH= 7.0), copper microelectrodes can be used to detect H₂O₂ without any previous extraction steps, in the range of 0.015 to 6.4 mmol L⁻¹ with a lower detection limit of 2.8 μmol L⁻¹. In addition, the electrode exhibited an excellent reproducibility and long-term stability as well as negligible interference from sorbitol, ethanol, glycerin and saccharin.

In the third part, the electrooxidation reaction of glycerol at copper surfaces in NaOH solutions was investigated using Scanning Electrochemical Microscopy (SECM) in a copper substrate generation / platinum microelectrode (tip) collection mode (SG/TC). The results showed the dependence of the current measured at the tip with respect to the distance between generator and the tip, as well as on the concentration of the NaOH solution. Other studies led to the conclusion that the current measured at the tip decreased significantly after addition of glycerol in the solution. The electrocatalytic activity of copper electrodes for the oxidation of glycerol in alkaline medium allowed the development of an amperometric method to determine glycerol in biodiesel samples in the range 0.05 to 1.33 mmol L⁻¹ with a detection limit of 20 μmol L⁻¹. The determination of the analyte in a castor biodiesel sample employing a single copper microelectrode was carried out.

The four part of this thesis shows results on the synthesis, electrochemical characterization and use of a glassy carbon (GC) electrode modified with multi-wall carbon nanotubes (MWCNT) decorated with palladium (Pd) for the electrochemical oxidation of methanol, ethanol and glycerol in 1.0 mol L⁻¹ KOH solution. The results showed that MWCNT/Pd is a good electrocatalyst for methanol, ethanol and glycerol oxidation in alkaline medium, with highest activity toward glycerol oxidation. With optimized experimental conditions, an amperometric method was developed for the determination of glycerol in biodiesel samples, in the range of 0.06 to 24 mmol L⁻¹ and detection limit of 30 μmol L⁻¹. Biodiesel samples were successfully analyzed by the standard addition method using the GC/MWCNT/Pd film electrode.

Keywords: Copper microelectrode, Carbon Nanotube, Palladium, Glycerol, Hydrogen Peroxide, Electroanalytical methods.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	13
LISTA DE FIGURAS	15
1. INTRODUÇÃO	21
1.1. Peróxido de hidrogênio	21
1.1.1. Determinação de peróxido de hidrogênio	22
1.2. Biodiesel	24
1.2.1. Processo de produção do biodiesel	25
1.2.1.1. Glicerol: Subproduto da reação de transesterificação	27
1.2.2. Determinação de glicerol em biodiesel	27
2. OBJETIVOS	31
3. PARTE EXPERIMENTAL	33
3.1. Reagentes	33
3.2. Instrumentação	34
3.3. Fabricação dos eletrodos	35
3.3.1. Eletrodo convencional	35
3.3.2. Microeletrodos	35
3.3.3. Eletrodos de referência	36
3.3.4. Eletrodos descartáveis	36
3.4. Preparação das amostras	37
3.4.1. Amostras comerciais contendo peróxido de hidrogênio	37
3.4.2. Preparação de biodiesel sob irradiação de micro-ondas	37
3.4.3. Amostra de biodiesel com concentração conhecida de glicerol	39
3.4.4. Extração do Glicerol para determinação amperométrica	39
3.5. Procedimento de referência	39
3.5.1. Determinação espectrofotométrica de glicerol	39
3.6. Síntese dos nanotubos de carbono decorados com paládio	40
3.6.1. Modificação do eletrodo de carbono vítreo	40
4. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO ELETRODO DE COBRE EM DIFERENTES VALORES DE pH	43
4.1. Eletrodo de cobre em solução aquosa	43

4.2. Comportamento voltamétrico do eletrodo de cobre em solução tampão fosfato	46
4.2.1. Solução tampão pH 4,5	47
4.2.2. Micrografia MEV e análise EDS em solução tampão pH 4,5	52
4.2.3. Solução tampão pH 7,8	54
4.2.4. Redução eletroquímica de $O_{2(g)}$ em solução tampão pH 7,8	55
4.3. Comportamento voltamétrico do eletrodo de cobre em solução de hidróxido de sódio	58
4.3.1. Solução de NaOH 1,0 mol L ⁻¹ (pH 14)	58
4.3.2. Solução de NaOH 0,10 mol L ⁻¹ (pH 13)	63
4.4. Conclusões Parciais	65
5. DETERMINAÇÃO DE H_2O_2 EM AMOSTRAS COMERCIAIS UTILIZANDO MICROELETRODO DE COBRE EM SOLUÇÃO TAMPÃO FOSFATO	69
5.1. Redução do H_2O_2 no eletrodo de cobre	69
5.2. Desenvolvimento de método analítico para a detecção de H_2O_2 em antissépticos bucais	71
5.2.1. Influência do pH na determinação de H_2O_2	72
5.2.2. Influência do potencial aplicado na determinação de H_2O_2	73
5.2.3. Influência do oxigênio na redução do H_2O_2	74
5.2.4. Curva analítica	75
5.2.5. Estudo de interferentes	76
5.2.6. Determinação de H_2O_2 em amostras comerciais	77
5.3. Conclusões Parciais	79
6. DETERMINAÇÃO DE GLICEROL EM BIODIESEL UTILIZANDO MICROELETRODOS DE COBRE EM MEIO BÁSICO	81
6.1. Oxidação do glicerol em meio básico	81
6.1.1. Oxidação do glicerol em meio alcalino no eletrodo de platina	81
6.1.2. Oxidação do glicerol em meio alcalino no eletrodo de cobre	84
6.1.3. Estudos com a Microscopia Eletroquímica de Varredura (SECM)	85
6.2. Avaliação da metodologia para aplicação do sensor eletroquímico	92
6.2.1. Aplicação da metodologia para determinação de glicerol em biodiesel	93
6.3. Conclusões Parciais	94
7. NANOESTRUTURAS BASEADAS EM PALÁDIO PARA APLICAÇÕES COMO SENSOR	96
7.1. Nanotubos de carbono	96
7.1.1. Síntese dos NTCs decorados com Pd	97

7.2. Comportamento eletroquímico do eletrodo de carbono vítreo modificado com NCPM-PVP-Pd	100
7.2.1. Influência da porcentagem de paládio na resposta do eletrodo CV/NCPM-PVP-Pd	101
7.2.2. Modificação da superfície de diferentes materiais eletródicos com NCPM-PVP-Pd 1	104
7.2.3. Oxidação de álcoois em eletrodo de carbono vítreo modificado com NCPM-PVP-Pd 1	106
7.3. Influência da velocidade de varredura sobre I_p	108
7.4. Otimização dos parâmetros analíticos para determinação de glicerol	110
7.4.1. Efeito da concentração de KOH na oxidação de glicerol	110
7.4.2. Efeito do número de camadas de NCPM-PVP-Pd na resposta do sensor	112
7.4.3. Efeito do potencial aplicado na corrente de oxidação do glicerol e da estabilidade do eletrodo CV/NCPM-PVP-Pd 1	113
7.4.4. Aplicação do sensor na determinação de glicerol	115
7.4.5. Análise em amostra real	116
7.5. Conclusões Parciais	118
8. CONCLUSÕES GERAIS	121
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	124

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	Sociedade Norte Americana de Normalização (do inglês American Society for Testing and Materials)
CEN	Comitê Europeu de Normalização (Comité Européen of Normalisation)
CV	Carbono Vítreo
Disp	Reação de desproporcionamento
DMF	Dimetilformamida
DPR	Desvio padrão relativo
EC	Eletroquímico-químico
ECE	Eletroquímico-químico-eletroquímico
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
EE	Eletroquímico-eletroquímico
E_p	Potencial de pico
FIA	Análises por injeção em fluxo (do inglês flow injection analysis)
HAADF	Imagem de campo escuro de alto ângulo (do inglês High Angle Annular Dark Field)
I_∞	Corrente monitorada no seio da solução
I_p	Corrente de pico
ITO	Óxido de estanho e índio
K_d	Constante de desproporcionamento

MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR	Norma Técnica Brasileira
NCPMs	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas
PVP	Polivinilpirrolidona
SECM	Microscopia eletroquímica de varredura (do inglês Scanning Electrochemical Microscopy)
SG-TC	Modo geração pelo substrato/coleta pela tip (do inglês sample generation-tip collection)
STEM	Microscópio eletrônico de transmissão em modo de varredura (do inglês Scanning Transmission Electron Microscope)
v	Velocidade de varredura

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Reação de transesterificação do triacilglicerol, onde R_n é a cadeia alquílica pertencente ao triacilglicerol e R é a cadeia alquílica pertencente ao álcool.	26
Figura 3.1: Produto da transesterificação por rota etílica do óleo de soja. Fase A, biodiesel; fase B, glicerol e L.I.	38
Figura 4.1: Diagrama de equilíbrio potencial-pH do sistema $Cu-PO_4^{3-}-H_2O$, a 25 °C gerado por um programa computacional [98]. O diagrama foi calculado considerando que as concentrações de Cu^{2+} e PO_4^{3-} em solução são 10^{-8} e $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. As espécies sólidas formadas são Cu, Cu_2O , CuO e Cu_2O_3	44
Figura 4.2: Voltamograma cíclico obtido com o eletrodo de cobre ($\varnothing = 2\text{mm}$) em solução tampão fosfato $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 4,5), com $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$	47
Figura 4.3: Voltamogramas cíclicos do eletrodo de cobre ($\varnothing = 2\text{mm}$) em solução tampão fosfato $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,5) em diferentes velocidades de varredura.	50
Figura 4.4: Dependência do potencial do pico II_c com o logaritmo da velocidade de varredura.	50
Figura 4.5: Micrografia de MEV mostrando a superfície de cobre antes (A) e após (B) a realização de 2 voltamogramas cíclicos em solução tampão fosfato (pH 4,5), com $v = 0,001 \text{ V s}^{-1}$	53
Figura 4.6: Análise EDS e imagem de uma placa de cobre após 30 voltamogramas cíclicos em solução tampão fosfato (pH 4,5), com $v = 0,001 \text{ V s}^{-1}$	53
Figura 4.7: Voltamograma cíclico obtido com o eletrodo de cobre ($\varnothing = 2\text{mm}$) em solução tampão fosfato $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 7,8), com $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$	54
Figura 4.8: Voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo de cobre ($d = 2\text{mm}$) realizados em tampão fosfato $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ pH (7,8) em solução: na ausência de O_2 (A), em condições ambientes (B) saturada com $O_{2(g)}$ (C), com $v = 0,005 \text{ V s}^{-1}$	55
Figura 4.9: Voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo de cobre ($\varnothing = 2\text{mm}$) em solução NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, com $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$	58
Figura 4.10: Voltamograma cíclico obtido com o eletrodo de cobre ($\varnothing = 2\text{mm}$) em solução de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ($v = 0,10 \text{ V s}^{-1}$). As imagens (1) e micrografias MEV (2) correspondem à superfície de uma placa de cobre antes da aplicação de potencial (A), após realizar uma varredura linear entre $-0,95$ a $-0,05 \text{ V}$ (B) e após um voltamograma cíclico entre $-0,95$ a $-0,8 \text{ V}$ (C) em solução NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ($v = 0,005 \text{ V s}^{-1}$).	59

Figura 4.11: Micrografia de MEV mostrando a superfície de cobre em solução NaOH 1,0 mol L⁻¹ após: voltametria cíclica entre -0,90 a 0,80 V, $v = 0,001 \text{ V s}^{-1}$ (A), voltametria linear entre -0,90 a -0,05 V, $v = 0,001 \text{ V s}^{-1}$ (B), cronoamperometria em -0,1 V por 800 s (C) e cronoamperometria em 0,60 V por 800 s (D).....62

Figura 4.12: Análise de EDS para a placa de cobre após: voltametria cíclica entre -0,90 a 0,80 V, $v = 0,001 \text{ V s}^{-1}$ (A), voltametria linear entre -0,90 a -0,05 V, $v = 0,001 \text{ V s}^{-1}$ (B), cronoamperometria em -0,1 V por 800 s (C) e cronoamperometria em 0,60 V por 800 s (D). As imagens inseridas na figura correspondem à placa de cobre antes (1) e após (2) o procedimento eletroquímico.62

Figura 4.13: Voltamograma cíclico do eletrodo de cobre ($\phi = 2\text{mm}$) em solução NaOH 0,10 mol L⁻¹ (pH = 13), com $v = 0,10 \text{ V s}^{-1}$63

Figura 4.14: Variação do potencial de pico (E_p) com o potencial de inversão (E_{inv}) para os voltamogramas cíclicos do eletrodo de cobre ($\phi = 2\text{mm}$) em solução NaOH 0,10 mol L⁻¹, com $v = 0,10 \text{ V s}^{-1}$65

Figura 4.15: Reações do cobre em solução tampão fosfato 0,10 mol L⁻¹ (pH 4,5)66

Figura 4.16: Reações do cobre em solução tampão fosfato 0,10 mol L⁻¹ (pH 7,8).....67

Figura 5.1: Voltamogramas cíclicos obtido com o microeletrodo de cobre ($r = 7,5 \mu\text{m}$) realizados em solução tampão fosfato 0,10 mol L⁻¹ pH 7,0 (A) na ausência e (B) presença de H₂O₂ 0,50 mmol L⁻¹, com $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$ 70

Figura 5.2 (A) Sinais amperométricos obtidos para adições de H₂O₂ no intervalo de concentração de 0,1 a 0,5 mmol L⁻¹. (B) Curvas analíticas obtidas com os dados das curvas amperométricas. Experimentos realizados em diferentes valores de pH: 5 (—), 6 (—), 7 (—), 8 (—). Tampão fosfato 0,10 mol L⁻¹, $E = -0,20 \text{ V}$72

Figura 5.3: (A) Curvas de analíticas construídas utilizando diferentes potenciais: -0,50 V (—), -0,40 V (—), -0,30 V (—), -0,20 V (—) e -0,10 V (—). (B) Sinais amperométricos obtidos após adições de H₂O₂ à célula eletroquímica em solução tampão fosfato 0,10 mol L⁻¹ pH 7,0.73

Figura 5.4: (A) Amperogramas obtidos com microeletrodo de cobre na presença (—) e ausência (—) de O₂, após adições de solução padrão de H₂O₂. (B) Curva de calibração com dados obtidos dos amperogramas. Tampão fosfato 0,10 mol L⁻¹, pH 7,0, $E = -0,20 \text{ V}$75

Figura 5.5: Curva analítica obtida com os dados extraídos do experimento amperométrico. Tampão fosfato 0,10 mol L⁻¹ pH 7,0, $E = -0,20 \text{ V}$76

Figura 5.6: Resposta amperométrica para adição de H₂O₂ na concentração de 0,5 mmol L⁻¹ em solução tampão fosfato 0,10 mol L⁻¹ (pH 7,0) e efeito da adição de 5,0 mmol L⁻¹ de sorbitol, glicerina, etanol e sacarina sódica. $E = -0,20 \text{ V}$77

Figura 5.7: Resposta amperométrica e curva de adição de padrão para as amostras de (A) Colgate plax whitening, (B) Listerine whitening, (C) Oral B – 3D White whitestrips e (D) White Class 4%. Tampão fosfato 0,10 mol L ⁻¹ , pH 7,0. E = -0,20 V.....	78
Figura 6.1: Principais produtos da oxidação do glicerol [93].	82
Figura 6.2: Voltamogramas cíclicos realizados em solução de NaOH 0,10 mol L ⁻¹ utilizando eletrodos de platina (ϕ = 3 mm), com ν = 0,05 V s ⁻¹ (10 ^o ciclo).	82
Figura 6.3: Voltamogramas cíclicos realizados em solução de NaOH 0,10 mol L ⁻¹ antes (—) e após (—) a adição de glicerol (0,4 g L ⁻¹ = 4,35 mmol L ⁻¹), utilizando eletrodos de Pt (ϕ = 3 mm), com ν = 0,05 V s ⁻¹	83
Figura 6.4: Voltamogramas cíclicos realizados em solução de NaOH 0,10 mol L ⁻¹ antes (—) e após (—) a adição de glicerol (0,4 g L ⁻¹ = 4,35 mmol L ⁻¹), utilizando eletrodos de Cu (ϕ = 3 mm), com ν = 0,05 V s ⁻¹	85
Figura 6.5: Curva de aproximação normalizada obtida com uma <i>tip</i> de Pt (r = 5 μm) em substrato de cobre, em solução contendo 20 mmol L ⁻¹ de MV ²⁺ + 0,10 mol L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ como o mediador redox. E _{tip} = -0,80 V, ν = 1 μm s ⁻¹ , L = relação entre a distância substrato/ <i>tip</i> e o raio do microeletrodo.	87
Figura 6.6: Esquema ilustrativo do experimento com a SECM no modo SG-TC.	87
Figura 6.7: (A) Voltamograma cíclico obtidos com o eletrodo descartável de Cu e (B) resposta do microeletrodo de Pt (r = 5 μm) posicionado a 25μm do substrato em solução de NaOH 1,0 mol L ⁻¹ . Distância substrato/ <i>tip</i> : 25 μm, E _{tip} : 0,20 V, ν = 10 mV s ⁻¹	88
Figura 6.8: Voltamograma cíclico e resposta da <i>tip</i> obtidos usando um substrato de Cu e um microeletrodo de Pt (r = 5μm) posicionado a 25, 50 e 100 μm do substrato em soluções de NaOH: 0,10 mol L ⁻¹ (A) e 1,0 mol L ⁻¹ (B). E _{tip} = 0,20 V, com ν = 10 mV s ⁻¹	89
Figura 6.9: Respostas da <i>tip</i> (A) e voltamogramas cíclicos (B) obtidos antes e após a adição de glicerol utilizando um substrato de Cu e um microeletrodo de Pt (r = 5μm) em solução de NaOH 1,0 mol L ⁻¹ . Distância substrato/ <i>tip</i> : 25 μm, E _{tip} : 0.2 V, ν: 10 mV s ⁻¹ . A figura ao lado corresponde à ampliação da resposta do microeletrodo.	90
Figura 6.10: Curva analítica construída com os dados extraídos do experimento amperométrico. E = 0,60 V, solução de NaOH 0,10 mol L ⁻¹	92
Figura 6.11: Curva de adição de padrão (A) e resposta amperométrica (B) para amostra de biodiesel de mamona. E = 0,60 V, solução estacionária de NaOH 0,10 mol L ⁻¹	93
Figura 7.1: (A) Nanotubos de carbono de parede única ou simples (NCPS) e (B) Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NCPM).	97

Figura 7.2: Imagem MEV dos NCPM-PVP-Pd obtidos após a primeira (A), segunda (B) e terceira etapa de deposição de Pd (amostras NCPM-PVP-Pd 1, NCPM-PVP-Pd 2 e NCPM-PVP-Pd 3, respectivamente).....	99
Figura 7.3: Voltamograma cíclico dos eletrodo de CV/NCPM-PVP-Pd 1 em solução de KOH 1,0 mol L ⁻¹ , com $v = 0,005 \text{ V s}^{-1}$	100
Figura 7.4: Micrografia de MEV mostrando a superfície de eletrodo de CV modificado com NCPM-PVP-Pd 1 (A), NCPM-PVP-Pd 2 (B) e NCPM-PVP-Pd 3 (C) contendo 2,8%, 9,0% e 28,7% de paládio, respectivamente.	101
Figura 7.5: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de CV/NCPM-PVP-Pd 1 (—), 2 (—) e 3 (—) contendo 2,8, 9,0 e 28,7% de paládio, respectivamente. Condições: solução de KOH 1,0 mol L ⁻¹ , com $v = 0,005 \text{ V s}^{-1}$	102
Figura 7.6: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de CV/NCPM-PVP-Pd 1 (A), 2 (B) e 3 (C) contendo 2,8%, 9,0% e 28,7% de paládio, respectivamente em solução de KOH 1,0 mol L ⁻¹ na ausência (—) e na presença de etanol 1,0 mol L ⁻¹ (—), com $v = 0,005 \text{ V s}^{-1}$	103
Figura 7.7: Voltamogramas cíclicos do eletrodo de ouro (A), platina (B) e carbono vítreo (C) modificados com NCPM decorados com nanopartículas de Pd (NCPM-PVP-Pd 1) em solução de KOH 1,0 mol L ⁻¹ , com $v = 0,005 \text{ V s}^{-1}$	105
Figura 7.8: Voltamogramas cíclicos para o eletrodo de carbono vítreo modificado com NCPM-PVP-Pd 1 em solução KOH 1,0 mol L ⁻¹ na presença de glicerol 0,10 mol L ⁻¹ (A), metanol (B) e etanol (C). Velocidade de varredura: 0,005 V s ⁻¹	106
Figura 7.9: Produtos obtidos da eletro-oxidação de (a) metanol; (b) etanol e (c) glicerol em eletrodo de Pd [93, 211, 233, 236].	107
Figura 7.10: Voltamogramas cíclicos de uma solução de glicerol 0,10 mol L ⁻¹ em KOH 1,0 mol L ⁻¹ em diferentes velocidades de varredura.....	109
Figura 7.11: Dependência da corrente dos picos XIII _a e XIV _a com (A) velocidade de varredura e (B) raiz quadrada da velocidade de varredura para a reação de eletro-oxidação do glicerol.	110
Figura 7.12: Voltamogramas cíclicos para a oxidação de glicerol na concentração de 0,10 mol L ⁻¹ em eletrodo CV/NCPM-PVP-Pd 1 em solução contendo KOH em diferentes concentrações.	111
Figura 7.13: Voltamogramas cíclicos do eletrodo de carbono vítreo modificado com (—) 1, (—) 2, (—) 3 e (—) 5 camadas de 1,5 µL de suspensão de NCPM-PVP-Pd 1 registrados em solução de glicerol 0,10 mol L ⁻¹ + KOH 1,0 mol L ⁻¹ , com $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$	112

- Figura 7.14:** Voltamogramas cíclicos do eletrodo de CV modificado com 3 camadas de (—) 1,5 e (—) 1 μL de suspensão de NCPM-PVP-Pd 1 em solução de glicerol 0,10 mol L^{-1} + KOH 1,0 mol L^{-1} , com $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$ 113
- Figura 7.15:** Efeito do potencial na corrente de oxidação de glicerol 0,25 mol L^{-1} em KOH 1,0 mol L^{-1} 114
- Figura 7.16:** Cronoamperograma do eletrodo CV/NCPM-PVP-Pd 1 em KOH 1,0 mol L^{-1} antes (curva preta) e após adição de glicerol para se obter uma concentração final de 0,25 mol L^{-1} (curva vermelha). $E_{\text{fixo}} = -0,05\text{V}$ 115
- Figura 7.17:** Resposta amperométrica (A) e curva de calibração (B) construída com adições de solução padrão de glicerol em solução de KOH 1,0 mol L^{-1} , $E = -0,05 \text{ V}$ 116
- Figura 7.18:** Curva de adição de padrão (A) e resposta amperométrica (B) obtidas com eletrodo CV/NCPM-PVP-Pd 1 para amostra de biodiesel em solução de KOH 1,0 mol L^{-1} , $E = -0,05 \text{ V}$ 117
- Figura 7.19:** Curvas de adição de padrão obtidas com (A) microeletrodo de cobre em solução de KOH 1,0 mol L^{-1} , $E = 0,60 \text{ V}$, (B) Método espectrofotométrico. 117

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Sensores eletroquímicos têm sido amplamente utilizados para a obtenção de informações sobre a concentração de espécies em diferentes meios. Este fato deve-se principalmente à maneira simples, rápida e de baixo custo com a qual é possível obter essas informações.

O uso dos microeletrodos como sensores é particularmente interessante devido à capacidade de miniaturização destes dispositivos sem comprometer os limites de detecção, pois a difusão das espécies químicas é facilitada devido à difusão radial e queda ôhmica desprezível [1-2]. O eficiente processo difusional possibilita o rápido transporte das espécies eletroativas à superfície do eletrodo e, conseqüentemente, há pouca interferência de efeitos hidrodinâmicos sobre o sinal de corrente [3].

A utilização de eletrodos quimicamente modificados como sensores é um aspecto de fundamental importância, pois permite controlar a reatividade da interface eletrodo/solução buscar maior sensibilidade e seletividade nas determinações analíticas [4].

A seguir são apresentadas algumas informações relativas à importância da determinação de peróxido de hidrogênio e glicerol.

1.1. Peróxido de hidrogênio

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) faz parte dos cem compostos mais importantes do mundo, segundo Myers [5]. Este composto foi sintetizado pela primeira vez pelo químico francês Louis Jacques Thenard em 1818 [6-7]. Em 1885, o H_2O_2 já era produzido em grande escala por meio da reação entre o óxido de bário e um ácido, como por exemplo: HNO_3 , H_3PO_4 , HCl e H_2SO_4 [5], de acordo com a equação 1.1.

Inicialmente, acreditava-se que a molécula de H_2O_2 era instável nas condições de armazenamento. Entretanto, em trabalhos posteriores, mostrou-se que a instabilidade do H_2O_2

era devido à presença de impurezas de íons metálicos, como traços de ferro ou cobre, que levavam à sua decomposição [5, 8].

O H_2O_2 se tornou um item comercial significativo a partir de 1910, quando suas propriedades para clareamento dentário [8] e antissépticas [9] foram descobertas. Na indústria química o H_2O_2 é utilizado diretamente ou após transformação em ácido peroxycarboxílico, na fabricação de muitos produtos orgânicos e inorgânicos, como por exemplo, hidrazina, cianogênio, cloreto de cianogênio, ácido iódico, sulfato férrico de alta pureza, perboratos e percarbonatos [7, 10-16]. É utilizado também na indústria de celulose, no branqueamento de papel [7, 17-18], fios e tecidos [19]. Em mineração, o H_2O_2 é utilizado como reagente para extração e purificação de metais, incluindo a purificação do urânio, a recuperação de ouro, a extração e separação de cromo, cobre, cobalto, tungstênio, molibdênio, entre outros [7]. O H_2O_2 também é empregado na indústria alimentícia [20] e farmacêutica [21] por ser um poderoso bactericida.

O H_2O_2 é um forte agente oxidante e quando misturado com algumas substâncias orgânicas em determinadas proporções, pode-se formar um componente explosivo bastante perigoso [22]. O H_2O_2 também é utilizado na produção de explosivos como o triperóxido triacetona (TATP) e triperóxido de hexametilenodiamina (HMTD) [23]. Soluções de H_2O_2 em concentração maiores do que 91% (m/v) são empregadas como propulsores de foguetes [24].

A determinação do H_2O_2 em baixas concentrações tem recebido grande atenção em estudos atmosféricos, porque se acredita que esta espécie contribui com a chuva ácida [25-26]. Óxidos de enxofre (SO_x) e óxidos de nitrogênio (NO_x), descartados em áreas industriais, são as principais causas da chuva ácida. Estas espécies são oxidadas a íon sulfato e íon nitrato por H_2O_2 (normalmente formado por uma reação com radicais $\text{HO}_2^\bullet$ livres) [25-26].

1.1.1. Determinação de peróxido de hidrogênio

Devido à utilização do H_2O_2 em muitas áreas, como mencionado no item anterior, sua detecção é de grande importância. Assim, novos métodos para a determinação de H_2O_2 , que sejam rápidos, econômicos e confiáveis, estão sendo desenvolvidos.

Vários métodos têm sido utilizados para a determinação de H_2O_2 , a exemplo da volumetria [27-29], da quimiluminescência [30], da espectrofotometria [28, 31-33], da

fluorimetria [23] e da cromatografia líquida de alta eficiência [23, 34]. Essas técnicas tipicamente têm influência de espécies interferentes e geralmente exigem o tratamento das amostras, tornando-as, assim, demoradas. A quantificação eletroquímica do H_2O_2 tem recebido atenção significativa, uma vez que essas técnicas oferecem características vantajosas, como a detecção rápida com alta precisão, limites de detecção baixos (da ordem de $0,1 \mu\text{mol L}^{-1}$), não sofrem interferências da coloração da amostra e, além disso, a utilização de eletrodos modificados quimicamente ou eletroquimicamente reduz o efeito de espécies interferentes [24, 35].

Um dos pré-requisitos para o desenvolvimento de um método eletroquímico para a determinação de H_2O_2 é a diminuição do sobrepotencial de oxidação/redução, para, com isso, diminuir o efeito dos interferentes presentes na amostra [24]. A modificação da superfície eletródica possibilita o aumento da atividade catalítica para redução/oxidação do H_2O_2 , pois o filme modificado age como mediador de elétrons entre o eletrodo e o H_2O_2 presente em solução. Com o objetivo de evitar a influência de interferentes, um grande número de metais e eletrodos modificados têm sido utilizados para catalisar o processo de redução/oxidação de H_2O_2 [36]. Destes, o cobre é particularmente interessante, porque é relativamente barato e possibilita a redução do H_2O_2 em potenciais próximos de 0,0 V [36-38]. A Tabela 1.1 apresenta alguns exemplos de metodologias eletroanalíticas desenvolvidas para a quantificação de peróxido de hidrogênio.

Tabela 1.1: Alguns exemplos de detecção amperométrica de H_2O_2 .

Eletrodo	Modificação	Intervalo Linear (mmol L^{-1})	LD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Ref.
Carbono vítreo	Óxido de rutênio de hexacianoferrato/NCPM	0,1-10	4,7	[39]
Carbono vítreo	poli-azul de metileno/NCPM	0,1 a 3	21,7	[40]
Carbono vítreo	Hexacianoferrato de Cobalto	0,005-1,1	0,0625	[41]
Pasta de carbono	Nanopartículas de Cu em silício poroso	0,5-3,78	0,27	[42]
Carbono vítreo	Fe_3O_4 /Óxido de grafeno	0,10-6	3,2	[43]

Eletrodo	Modificação	Intervalo Linear (mmol L⁻¹)	LD (μmol L⁻¹)	Ref.
Carbono vítreo	CoO/Óxido de grafeno	2×10 ⁻⁵ -0,22	0,02	[44]
Eletrodo de ouro	Óxido de grafeno decorados com nanopartículas de Ag	0,1–20	1,9	[45]
Carbono vítreo	NCPM-PVP-Pt	0,002-3,8	0,7	[46]
Microeletrodo de cobre	Cu	0,015-1,82	2,8	[47]*

* Este trabalho.

1.2. Biodiesel

De acordo com a Lei nº 11.097/2005, o biodiesel é definido como um “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente os combustíveis de origem fóssil”.

A possibilidade de emprego de combustíveis de origem agrícola em motores do ciclo diesel é bastante atrativa, tendo em vista o aspecto ambiental, pois são oriundos de fonte renovável de energia e o seu desenvolvimento permite a diminuição da dependência de importação de petróleo [48-50]. O biodiesel é quimicamente diferente do diesel fóssil, pois consiste principalmente de ésteres, enquanto o diesel fóssil apresenta caráter parafínico e aromático [50-51]. Como resultado da diferença na composição química, o biodiesel possui algumas características vantajosas sobre os combustíveis derivados do petróleo, tais como: baixa toxicidade [49], ausência de enxofre e de compostos aromáticos [49], maior número de cetano, maior viscosidade, maior ponto de fulgor e menor emissão de material particulado [51].

O biodiesel pode ser usado puro ou misturado ao diesel de petróleo [51]. Para identificar a proporção da mistura de biodiesel ao diesel de petróleo, definiu-se uma nomenclatura que se baseia nas proporções do biodiesel e diesel. Quando se tem uma mistura de 5% de biodiesel e 95% de diesel, esta recebe o nome de B5, e quando o combustível é apenas biodiesel, é chamado de B100. O nome biodiesel é muitas vezes confundido com a mistura diesel +

biodiesel, disponível em alguns postos de combustível. No entanto, a designação correta para a mistura vendida nos postos deve ser precedida pela letra B (do inglês Blend) [49].

No Brasil, atualmente, é obrigatório a adição de 6% de biodiesel ao diesel (mistura B6), e, de acordo com a Lei nº 13.033/2014, o óleo diesel comercializado passará a conter 7% de biodiesel a partir de 1º de novembro de 2014. Esta medida, além de fortalecer a indústria nacional e reduzir a participação do diesel mineral na matriz energética nacional, visa também escoar a produção nacional de biodiesel. As especificações do B100, a ser misturado ao diesel, foram estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), por meio do Regulamento Técnico ANP nº 3/2014. O controle de qualidade exigido neste regulamento foi constituído com base nas normas ASTM D6751 (American Society of Testing and Materials) e EN 14214 do Comitê Europeu de Normalização (Comité Européen of Normalisation- CEN).

1.2.1. Processo de produção do biodiesel

O biodiesel é um combustível alternativo importante, constituído de uma mistura de ésteres metílicos e/ou etílicos de ácidos graxos [48, 51-52]. O processo mais comum para a sua produção é por meio da reação de transesterificação de triacilgliceróis presentes em óleos (óleo de soja, milho, girassol, etc.) ou gordura animal, com álcoois de cadeia curta (etanol ou metanol), na presença de um catalisador [51, 53]. O catalisador é geralmente um ácido ou uma base forte, que acelera consideravelmente a reação de transesterificação [49]. Para esta reação é necessária a utilização de etanol anidro, pois a presença de água leva à formação de emulsões [49]. A conversão completa dos triacilgliceróis em ésteres envolve três passos consecutivos, sendo o biodiesel e o glicerol (1,2,3-propanotriol) os produtos desta reação [49, 54], conforme visto na Figura 1.1.

Durante o processo de transesterificação, monoacilglicerol e diacilglicerol são formados, permanecendo quantidades apreciáveis destes após o término da reação. Junto com estas substâncias, podem ainda permanecer em solução triacilglicerol que não reagiu, resíduos de glicerol, álcool residual, resíduo de catalisador ou até mesmo sabão, fruto de uma reação indesejada [55-56]. Após a reação de transesterificação é necessário remover as impurezas por meio de separação e purificação da fase orgânica, que contém o biodiesel. A purificação é realizada por meio de várias lavagens com água a fim de eliminar glicerol e

outras impurezas indesejáveis [56-57]. Todavia, pequenas quantidades de glicerol podem ainda permanecer nesta fase.

Figura 1.1: Reação de transesterificação do triacilglicerol, onde R_n é a cadeia alquílica pertencente ao triacilglicerol e R é a cadeia alquílica pertencente ao álcool.

Altas concentrações de glicerol no biodiesel podem causar problemas de estocagem, formação de depósitos, entupimento dos bicos injetores e baixo desempenho do motor [49, 51]. Além disso, durante a combustão o glicerol presente no biodiesel pode conduzir à emissão de acroleína, uma substância altamente tóxica para o ambiente [51, 58-59]. Portanto, a quantidade de glicerol no combustível deve ser determinada. Tanto no Brasil, quanto na Europa e nos Estados Unidos, o teor máximo permitido de glicerol livre no biodiesel é de 0,02% (m/m, 200 mg kg⁻¹), para o biodiesel tipo B100.

O glicerol combinado, que inclui mono-, di- e triacilglicerol, é proveniente da reação incompleta dos triacilglicerois [51], logo, esse é um importante parâmetro que pode ser utilizado para avaliar a eficiência da conversão de óleos e gorduras em biodiesel. A soma da concentração do glicerol livre com o glicerol combinado é denominada como glicerol total. Quanto ao teor de glicerol total, a norma brasileira e a européia estabelecem um limite máximo de 0,25% (m/m), enquanto nos Estados Unidos o limite é de 0,24% (m/m).

1.2.1.1. Glicerol: Subproduto da reação de transesterificação

Um grande desafio na produção de biodiesel, hoje, é encontrar mercado para o glicerol que está sendo formado em grande quantidade, como um dos principais subprodutos da reação de transesterificação [59-60]. O glicerol é atualmente empregado nas indústrias de alimentos e tabaco e na fabricação de cosméticos, produtos farmacêuticos, resinas, tintas, entre outras aplicações [60-61]. O aumento da produção de biodiesel tem criado um excedente de glicerol no mercado, tornando o glicerol uma possível matéria-prima para a fabricação de produtos químicos de valor agregado, como por exemplo a acroleína, utilizada para a síntese de ácido acrílico e acrilatos, que são amplamente utilizados nas indústrias têxtil e de resina, [59-60], e o 1,3 propanodiol, que pode ser utilizado na fabricação de cosméticos, alimentos, lubrificantes e produtos farmacêuticos [61], entre outros.

1.2.2. Determinação de glicerol em biodiesel

A determinação de glicerol em biodiesel serve como parâmetro para avaliar a eficiência do processo de purificação do biodiesel, assim como para garantir o bom funcionamento nos motores a diesel. A determinação de glicerol é realizada por métodos cromatográficos EN ISO 14105 e EN ISO 14106, estabelecidos pela norma européia, e o método ASTM D6584, pela norma americana, sendo estes adotados pela norma brasileira. Para a determinação de glicerol em biodiesel de mamona, entretanto, a ANP recomenda os métodos NBR 15341, 15342 e 15344.

Pesquisas que buscam o desenvolvimento de novas técnicas analíticas que sejam rápidas, precisas e de baixo custo para a determinação de glicerol em biodiesel têm sido propostas [54, 57-58, 62-68]. Dentre os procedimentos analíticos utilizados para a determinação de contaminantes em biodiesel, os cromatográficos e espectrofotométricos são os que mais se destacam [58, 65-66, 68].

Bondioli e Bella [65] desenvolveram um método espectrofotométrico para a determinação de glicerol livre em biodiesel. O método desenvolvido é baseado na oxidação do glicerol a formaldeído, utilizando o metaperiodato de sódio, seguido da reação de Hantzsch com acetilacetona em presença de amônia, a uma temperatura de 70 °C por 1 min sob agitação manual, a qual permite a formação do composto 3,5-diacetil-1,4-diidrolutidina. O

produto da reação foi monitorado por espectrofotometria em 410 nm. Os valores de recuperação obtidos oscilaram entre 89 e 100% para as 5 amostras analisadas [65]

O teor de glicerol no biodiesel também pode ser determinado por volumetria [69]. Os métodos volumétricos em geral apresentam como vantagens o fato de não necessitarem de equipamentos caros. No entanto, estes procedimentos apresentam como desvantagem a utilização de elevadas quantidades de reagentes, maiores limites de detecção, e maior tempo para a análise.

A necessidade de procedimentos mais versáteis para o monitoramento tem estimulado a produção de uma grande variedade de métodos analíticos. Dentre estes, o uso das técnicas eletroanalíticas tem crescido acentuadamente nos últimos anos devido à simplicidade, rapidez e precisão. A Tabela 1.2 apresenta algumas metodologias eletroanalíticas desenvolvidas com o objetivo de detectar glicerol em biodiesel.

Tabela 1.2: Alguns exemplos de métodos eletroanalíticas para a determinação de glicerol em biodiesel.

Eletrodo	Modificação	Técnica	Intervalo Linear (mmol L⁻¹)	LD (μmol L⁻¹)	Ref.
Carbono vítreo	Ni(OH) ₂ /(NiOOH)	Voltametria cíclica	0,05-0,035	30	[53]
Platina	Óxido de Platina	FIA	0,16-1,6	25	[54]
Ouro	---	FIA	0,001-0,3	0,5	[70]
Compósito à base de grafite	Nanocristais de Níquel	Voltametria de pulso diferencial	0,5-12,0	33	[71]
ITO	Nanopartículas de Au/SiO ₂	Voltametria de pulso diferencial	0,01-0,8	1,5	[72]
Diamante dopado com boro	---	Voltametria cíclica	1-19	149	[73]
Microeletrodo de cobre	Cu	Amperometria	0,05-1,33	20	[62]*

* Este trabalho.

Tendo em vista a necessidade de desenvolver métodos de análise eficientes, este trabalho teve como objetivo principal propor um procedimento alternativo para a determinação de peróxido de hidrogênio utilizando microeletrodo de cobre, e desenvolver também métodos para a determinação de glicerol em biodiesel utilizando microeletrodo de cobre e eletrodo modificado com nanotubos de carbono decorados com paládio.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral, desenvolver métodos eletroanalíticos para a determinação de peróxido de hidrogênio em amostras comerciais de antissépticos bucais e glicerol em amostras de biodiesel.

Os objetivos específicos para o desenvolvimento de um método eletroanalítico utilizando microeletrodo de cobre como sensor para peróxido de hidrogênio e glicerol foram:

- Estudar o comportamento eletroquímico do eletrodo de cobre em diferentes valores de pH.
- Estudar a redução do H_2O_2 sobre microeletrodo de cobre em solução tampão fosfato.
- Otimizar os parâmetros analíticos para o desenvolvimento de um método amperométrico para a quantificação de H_2O_2 ;
- Estudar a eletro-oxidação de glicerol no eletrodo de cobre em solução de hidróxido de sódio.
- Otimizar os parâmetros analíticos para o desenvolvimento de um método amperométrico para a quantificação de glicerol em amostras de biodiesel;

Para o desenvolvimento do método eletroanalítico para a determinação de glicerol, utilizando nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NCPMs) decorados com nanopartículas de paládio, os objetivos específicos foram:

- Síntetizar e avaliar o comportamento eletroquímico dos NCPMs decorados com nanopartículas de Pd em diferentes porcentagens para a oxidação álcoois em meio alcalino.
- Estudar a eletro-oxidação de glicerol sobre eletrodo modificado com NCPMs decorados com nanopartículas de Pd.
- Otimizar os parâmetros analíticos para o desenvolvimento de um método amperométrico para a quantificação de glicerol em amostras de biodiesel;

CAPÍTULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

3. PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo descreve-se o procedimento experimental, instrumentos utilizados nas medidas, soluções e metodologias envolvidas na preparação e modificação dos eletrodos.

3.1. Reagentes

Todos os reagentes utilizados nos experimentos foram de pureza analítica (PA) e a procedência dos mesmos é apresentada na Tabela 3.1. Todas as soluções foram preparadas pela dissolução dos reagentes sólidos ou diluição de soluções concentradas em água desionizada (processada em sistema Nanopure Infinity, Barnstead–18M Ω cm). As soluções de peróxido de hidrogênio de concentração 30% foram preparadas e padronizadas segundo procedimento descrito na literatura[74].

Tabela 3.1: Reagentes e procedência dos reagentes utilizados.

Reagentes	Fórmula química	Procedência
Ácido metanossulfônico	CH ₃ SO ₃ H	Aldrich
Cloreto de potássio	KCl	Merck
Etanol (96%)	C ₂ H ₆ O	Merck
Ferricianeto de potássio	K ₄ [Fe(CN) ₆]	Baker
Fosfato monobásico de potássio	KH ₂ PO ₄	Merck
Glicerol (99,9%)	C ₃ H ₈ O ₃	Merck
Hexano	C ₆ H ₁₄	Merck
Hidróxido de potássio	KOH	Merck
Hidróxido de sódio	NaOH	Synth
Periodato de potássio	KIO ₄	Merck

Reagentes	Fórmula química	Procedência
N-N-Dimetilformamida	C_3H_7NO	Merck
Metanol	CH_4O	Merck
Metil viologênio	$C_{12}H_{14}Cl_2N_2$	Sigma-Aldrich
NCPMs	C	Merck
Nafion	$C_7HF_{13}O_5S.C_2F_4$	Aldrich
N-metil-2-pirrolidona	C_5H_9NO	Aldrich
Peróxido de Hidrogênio	H_2O_2	Merck
Polivinilpirrolidona (PVP)	$(C_6H_9NO)_n$	Sigma-Aldrich
Sulfato de Magnésio	$MgSO_4$	Synth
Tetracloropalladato potássio (II)	K_2PdCl_4	Merck

3.2. Instrumentação

Os experimentos eletroquímicos foram realizados utilizando o bipotenciostato da Autolab PGSTAT 30 e o potenciostato da Autolab PGSTAT 128N (Eco Chimie) equipados com o módulo ECD para baixas correntes, empregando-se um sistema de 3 eletrodos: eletrodo de referência (Ag/AgCl/KCl_{sat}), eletrodo auxiliar (fio de platina); eletrodo de trabalho (microeletrodo e eletrodos de tamanho convencional de cobre, platina e eletrodo de carbono vítreo).

Os experimentos com o microscópio eletroquímico foram realizados com o bipotenciostato acoplado a um microscópico eletroquímico Sensolytics GmbH Bochum (Germany), empregando-se um sistema de quatro eletrodos: um microeletrodo de platina utilizado como *tip* ($r = 5\mu m$), um substrato de cobre (eletrodo descartável), um eletrodo de referência (Ag/AgCl/KCl_{sat}) e um auxiliar (platina).

A síntese da amostra de biodiesel foi realizada com o reator de micro-ondas CEM Discover e a evaporação dos solventes com o Rotavapor® R-215. As centrifugações foram realizadas em centrífuga modelo Ma515256hrp da Thermo Scientific.

As medidas de pH foram realizadas utilizando o medidor de pH da Metrohm® 827 pH lab Meter. Todas as medidas experimentais foram efetuadas à temperatura ambiente.

Os filmes de óxidos/hidróxidos de cobre formados sobre as placas de cobre e os eletrodos modificados com nanotubos de carbono decorados com paládio foram analisados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizando o microscópio JEOL modelo JSM-5800-LV. A análise química elementar das amostras foi realizada por meio de EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) acoplado ao MEV.

3.3. Fabricação dos eletrodos

3.3.1. Eletrodo convencional

O eletrodo de cobre de tamanho convencional foi construído com um fio de 2 mm de diâmetro (99,99%) da Alfa Aesar. O fio de cobre foi encapsulado em um cilindro de Teflon.

3.3.2. Microeletrodos

Uma fibra de cobre de aproximadamente 2 cm (15 µm de diâmetro, 99,96%, Alfa Aesar) foi conectada a um fio de Ni/Cr com cola de prata (Joint Metal Comércio LTDA, São Paulo, Brasil). Esta fibra foi posicionada no interior da pipeta de Pasteur e então fixada com a resina epóxi Araldite. Para a secagem da resina, a pipeta foi deixada em posição vertical, para melhorar o posicionamento da fibra [3].

Para a obtenção dos microeletrodos de platina usados no microscópio eletroquímico, as fibras de platina (10 µm de diâmetro, Alfa Aesar) foram encapsuladas em capilares de vidro utilizando o aparelho Flaming / Brown *Micropipette Puller* modelo P-97 da Sutter Instrument Co®. Primeiramente, uma microfibras de platina de aproximadamente 1,5 cm foi posicionada no centro de um capilar de vidro. Esse capilar foi fixado no equipamento e uma sequência de aquecimentos, para o afinamento e selagem do capilar, foi aplicada [3].

Para exposição da fibra dos microeletrodos, a extremidade selada foi polida com lixa d'água de granulometria 2000 e alumina 0,05 µm, sendo depois lavada com água destilada para complementar o processo de limpeza da superfície.

O funcionamento dos microeletrodos foi avaliado com o registro de voltamogramas em soluções de ferricianeto de potássio para microeletrodos de platina e em solução de metilviologênio para os microeletrodos de cobre, ambos em meio de KCl, devendo-se obter voltamogramas de estado estacionário e com reduzida histerese (para registros em baixas velocidades de varredura).

Para a obtenção de uma superfície reproduzível do eletrodo de cobre, além do polimento, foi ainda aplicado um potencial de $-1,2\text{ V vs Ag/AgCl/KCl}_{\text{sat}}$ por 180 s para a limpeza eletroquímica. Esse procedimento foi repetido antes de cada experimento. Os voltamogramas cíclicos apresentados nas figuras correspondem ao sinal medido estabilizado, que ocorre entre os ciclos 10 e 20 em todas as soluções aquosas utilizadas.

3.3.3. Eletrodos de referência

Para a construção do eletrodo de Ag/AgCl saturado com KCl, um fio de prata de aproximadamente 2 mm de diâmetro foi polido com lixa d'água de granulometria 2000 e lavado com água. Em seguida, o sal AgCl foi eletrodepositado sobre o fio de prata mantendo-se um potencial constante de 1,3 V por alguns segundos em uma solução de HCl. A seguir, o fio de prata contendo o filme de AgCl foi introduzido em ponteira de pipeta contendo solução saturada de KCl. A ponta da ponteira foi vedada com um pedaço de separador de baterias, permitindo desta forma o contato eletrolítico [75].

3.3.4. Eletrodos descartáveis

Os experimentos com a SECM foram realizados em eletrodos descartáveis de cobre (substrato de cobre). Os eletrodos descartáveis de cobre foram fabricados com o uso de máscara de toner. Para isso, a imagem dos eletrodos e contatos elétricos desenhados usando um software de imagem Corel Draw® (Corel, Ottawa Canadá) foi impressa utilizando uma impressora a laser (HP Color Laser Jet CP2025) em papel de transferência para fabricação de camisetas. Após a impressão, as imagens foram transferidas para o substrato de cobre (obtido de placas para a montagem de circuitos impressos) com uma prensa térmica (HLM 230, Metal nox). Em seguida, o cobre exposto foi removido utilizando solução de FeCl_3 . A camada de toner dos eletrodos e dos contatos elétricos foi removida com acetona.

3.4. Preparação das amostras

3.4.1. Amostras comerciais contendo peróxido de hidrogênio

A determinação do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) foi feita utilizando o método amperométrico, diluindo-se amostras comerciais de H_2O_2 em tampão fosfato $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0). Para as amostras de Colgate plax e Listerine whitening utilizou-se uma alíquota de 2,6 mL em um balão volumétrico de 50 mL. O clareador dental White Class 4 %, que é uma suspensão, foi pesado, diluindo-se uma massa de 0,5065 g ($\pm 0,1 \text{ mg}$) em um balão volumétrico de 25 mL. As fitas clareadoras, Oral B – 3D White whitestrips, foram pesadas diretamente em um balão volumétrico de 10 mL e agitadas por 1 hora para garantir a completa extração do H_2O_2 .

3.4.2. Preparação de biodiesel sob irradiação de micro-ondas

Para a produção de biodiesel utilizou-se o óleo de soja refinado (adquirido em supermercado). O biodiesel foi produzido por meio da reação de transesterificação etílica via catálise ácida (Equação 3.1), segundo método desenvolvido por Zanin et. al. [76].

Equação 3.1: Reação de transesterificação de triacilglicerídeos.

Para a preparação do catalisador, utilizou-se o líquido iônico (L.I.) metanossulfonato de *N*-metil-2-pirrolidônio ($[\text{NMPH}]^+[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$). Esse L.I. é preparado *in situ*, utilizando o próprio óleo, que será convertido ao biodiesel, como solvente (Equação 3.2) [76].

Equação 3.2: Preparação do L.I. in situ no óleo de soja [76].

Em um tubo de vidro próprio do equipamento de micro-ondas, com capacidade de 50 mL, foram adicionados 15 mL de óleo de soja e 1,5 mL de *N*-metil-2-pirrolidona. A esta mistura foram adicionados, gota a gota, 1,5 mL de ácido metanossulfônico sob agitação constante. A mistura foi mantida sob agitação por 30 min à temperatura ambiente com o tubo hermeticamente fechado. Após agitação, adicionaram-se 15 mL de etanol. O tubo foi acoplado ao equipamento micro-ondas e programou-se o aquecimento à temperatura de 110°C por 1h30. Depois do tempo reacional apropriado, o excesso de etanol foi removido por evaporação sob vácuo, a uma pressão de 86 mmHg e temperatura de 35 °C. O biodiesel passou por um processo de purificação por extração líquido-líquido em um funil de separação, utilizando uma solução aquosa saturada de Na₂CO₃ e, após separação das fases, a fase orgânica foi extraída. Esse procedimento foi repetido mais quatro vezes (Figura 3.1), para garantir que a fase orgânica (biodiesel) não contivesse glicerol. O excesso de água da amostra de biodiesel foi retirado com adição de MgSO₄ e posterior filtração. Análises da amostra confirmaram a ausência de glicerol livre.

Figura 3.1: Produto da transesterificação por rota etílica do óleo de soja. Fase A, biodiesel; fase B, glicerol e L.I.

3.4.3. Amostra de biodiesel com concentração conhecida de glicerol

Foram transferidos 8,9000 g ($\pm 0,1$ mg) da amostra de biodiesel isenta de glicerol (conforme descrito na seção 3.4.2) para um tubo de 15 mL e adicionaram-se 52,4 μ L de uma solução padrão 34,20 g L⁻¹ de glicerol em etanol. A seguir, a amostra foi agitada até homogeneização e o etanol foi removido por evaporação sob vácuo, a uma pressão de 86 mm Hg e temperatura de 35 °C. O biodiesel preparado com este procedimento apresenta uma concentração de glicerol de 200 mg kg⁻¹ (0,02%).

3.4.4. Extração do Glicerol para determinação amperométrica

Para a determinação amperométrica do glicerol no biodiesel foi necessária uma etapa de extração, que consistiu na pesagem de 1,0000 g de amostra de biodiesel diretamente em um tubo de 15 mL e adição de 10 mL de água desionizada. A mistura foi homogeneizada por 5 minutos em vórtex e, em seguida, centrifugada por 10 minutos a 5000 rpm [58, 62]. A fase orgânica foi removida com uma pipeta Pasteur e o glicerol livre foi determinado na fase aquosa. As curvas de calibração foram construídas utilizando soluções padrão de glicerol preparadas a partir da diluição de uma solução estoque. Estas amostras foram utilizadas nas determinações espectrofotométricas e amperométricas de glicerol livre.

3.5. Procedimento de referência

3.5.1. Determinação espectrofotométrica de glicerol

O procedimento adotado para comparar os resultados obtidos na determinação amperométrica de glicerol livre foi baseado naquele proposto por Bondioli e Bella [65]. Este método consiste na oxidação do glicerol por periodato, levando à formação de formaldeído, que reage com acetilacetona na presença de amônia, formando o composto 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina.

Para realização deste procedimento, cerca de 1,000 g ($\pm 0,1$ mg) de amostra foi pesado em tubos de 15 mL para posterior extração líquido-líquido utilizando 4 mL de hexano e 4 mL de uma mistura 1:1 (v/v) etanol:água. As amostras foram agitadas em vortex por 5 minutos e

centrifugadas a 5000 rpm por 15 minutos. A fase apolar (fase superior) contendo o biodiesel e hexano foi removida. Curvas de calibração foram preparadas por diluições sucessivas de uma solução estoque de glicerol (36 mg L^{-1}) preparada em água. Em tubos de 15 mL, foram adicionados 2 mL de cada solução padrão ou da amostra, seguido da adição de 1,2 mL de acetilacetona ($0,20 \text{ mol L}^{-1}$) e 1,2 mL de periodato de potássio (10 mmol L^{-1}). Os tubos foram agitados manualmente e a mistura foi aquecida a 70°C por 1 minuto. Após o resfriamento das soluções à temperatura ambiente (25°C), medidas espectrofotométricas foram realizadas em 410 nm, em cubeta de 1 cm.

3.6. Síntese dos nanotubos de carbono decorados com paládio

A síntese dos nanotubos de carbono de múltiplas paredes (NCPMs) decorados com nanopartículas de paládio contendo diferentes porcentagens de Pd foi realizada a 75°C sob agitação constante [77], no laboratório do Prof. Dr. Pedro Henrique Cury Camargo, do Instituto de Química da USP. Para a síntese, adicionaram-se 6 mL da solução de polivinilpirrolidona (PVP) em etanol na concentração $5,8 \text{ mg mL}^{-1}$ como agente redutor/surfactante e 3 mL da suspensão etanólica de NCPMs $18,7 \text{ mg mL}^{-1}$ em um balão de 25 mL. A 75°C , esta mistura foi agitada por 10 minutos para promover a funcionalização dos NCPMs com PVP (NCPM-PVP). Após a funcionalização, adicionou-se gota a gota 1 mL de solução de K_2PdCl_4 5 mmol L^{-1} e deixou-se a suspensão por 1 h nas condições da reação. Desta forma, os NCPM-PVP serviram como material suporte para a deposição de Pd, levando à formação da amostra NCPM-PVP-Pd 1. Com a adição de mais 1 mL do precursor PdCl_4^{2-} sobre a solução contendo NCPM-PVP-Pd 1 (com tempo de reação de 1h), obtiveram-se as amostras de NCPM-PVP-Pd 2. A adição de mais 1 mL de PdCl_4^{2-} levou à produção da amostra NCPM-PVP-Pd 3 [77].

3.6.1. Modificação do eletrodo de carbono vítreo

Antes da modificação da superfície do eletrodo de carbono vítreo (diâmetro de 2 mm), este foi polido com lixa d'água de granulometria 2000 e alumina (1 e $0,05 \mu\text{m}$), sendo em

seguida lavado com água desionizada e levado ao banho de ultrassom com etanol por dez minutos para complementar o processo de limpeza da superfície.

Uma suspensão homogênea composta de NCPM-PVP-Pd na concentração de $4,0 \text{ mg mL}^{-1}$ em nafion/dimetilformamida (1:1) foi utilizada para a modificação dos eletrodos. Os eletrodos foram modificados pelo método *casting* (evaporação do solvente). Inicialmente a modificação consistiu na adição de uma alíquota da suspensão sobre a superfície do eletrodo. A secagem foi realizada com um fluxo de ar quente por 10 minutos após a adição. Realizou-se também a modificação dos eletrodos com adições de diferentes alíquotas da suspensão com a finalidade de otimizar a resposta analítica do sensor. O eletrodo foi acondicionado em dessecador por aproximadamente 12 horas antes da utilização.

CAPÍTULO 4

COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO ELETRODO DE COBRE EM DIFERENTES VALORES DE pH

4. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO ELETRODO DE COBRE EM DIFERENTES VALORES DE pH

Neste capítulo serão apresentados estudos sobre o comportamento eletroquímico do eletrodo de cobre em soluções aquosas com diferentes valores de pH. Os valores de pH escolhidos foram 4,5; 7,8; 13,0 e 14,0. Os estudos foram feitos em solução tampão fosfato $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ com valores de pH próximo de 7,0 e em solução hidróxido de sódio com valores de pH 13,0 e 14,0, pois estas condições de pH foram utilizadas para o desenvolvimento do sensor de cobre para peróxido de hidrogênio e glicerol, respectivamente. O pH 7,8 foi escolhido também em razão de esperar-se, neste valor, maior efeito de formação de óxidos sobre a superfície do eletrodo, de acordo com o diagrama de Pourbaix (Figura 4.1). Neste trabalho, o estudo realizado em tampão fosfato pH 4,5 não foi aplicado para fins analíticos. Entretanto, como se realizou o estudo em solução aquosa em pHs 7,8, 13,0 e 14,0, decidiu-se estudar o comportamento do eletrodo de cobre em meio ácido (pH 4,5), para obter uma visão mais geral dos processos redox que acontecem no eletrodo de cobre.

Os dados apresentados foram obtidos por meio de técnicas eletroquímicas (voltametria cíclica e amperometria), imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise por energia dispersiva de raio-x (EDS ou EDX).

4.1. Eletrodo de cobre em solução aquosa

Atualmente há um grande número de técnicas eletroquímicas úteis para o estudo da cinética de transferência de carga e mecanismos de reação [78-83], fenômenos de corrosão [84-86], efeito da formação do par iônico [87-88], entre outros. Uma das técnicas mais versáteis e utilizadas é a voltametria cíclica. Esta técnica produz uma variação constante do potencial aplicado ao eletrodo de trabalho enquanto o equipamento registra a corrente que é gerada no sistema em função do potencial aplicado. De acordo com o sistema de interesse, diferentes variáveis que influenciam o processo de transferência de elétrons podem ser analisadas, como por exemplo, a natureza do eletrólito suporte [89-91], a velocidade de varredura [78, 92] e material do eletrodo [91, 93], etc. Devido à quantidade de informações que podem ser obtidas com a voltametria cíclica, decidiu-se utilizá-la como técnica principal

para avaliar o processo de transferência de elétrons do eletrodo de cobre em soluções aquosas com diferentes valores de pH.

O comportamento do cobre metálico em contato com uma solução aquosa pode ser visualizado do ponto de vista estritamente termodinâmico por meio de um diagrama que relaciona o potencial do eletrodo vs pH da solução (ou diagrama de Pourbaix) [84, 94-97]. O diagrama de Pourbaix para o sistema $\text{Cu-PO}_4^{3-}\text{-H}_2\text{O}$ (Figura 4.1) foi calculado considerando que as concentrações de Cu^{2+} e PO_4^{3-} em solução são 10 nmol L^{-1} e $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. Neste diagrama estão apresentadas somente as condições de equilíbrio das reações químicas e eletroquímicas. As reações ocorrem quando o metal (e/ou seus óxidos e hidróxidos) está em contato com soluções aquosas livres de substâncias capazes de formar complexos solúveis ou sais insolúveis de cobre [94]. Portanto, um diagrama potencial - pH para o cobre pode definir as regiões em que este elemento é solúvel, principalmente na forma de íons Cu^+ , Cu^{2+} , HCuO_2^- e CuO_2^{2-} , assim como as regiões em que o metal é estável na forma sólida, como metal puro ou alguns de seus óxidos.

Figura 4.1: Diagrama de equilíbrio potencial-pH do sistema $\text{Cu-PO}_4^{3-}\text{-H}_2\text{O}$, a 25°C gerado por um programa computacional [98]. O diagrama foi calculado considerando que as concentrações de Cu^{2+} e PO_4^{3-} em solução são 10^{-8} e $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. As espécies sólidas formadas são Cu , Cu_2O , CuO e Cu_2O_3 .

Na Figura 4.1 as linhas verdes representam os equilíbrios da redução do oxigênio e do íon hidrônio (equações 4.1 e 4.2), enquanto as linhas pontilhadas vermelhas representam os pK_a do ácido fosfórico (equações 4.3-4.5).

A formação de depósitos sobre a superfície do cobre ocorre em uma ampla região de potencial-pH. A natureza das espécies formadas depende tanto do pH e do potencial aplicado, quanto do tempo em que o cobre foi exposto a estas condições [94, 99-104]. De acordo com o diagrama, quando se aplica uma varredura de potencial em solução com pH > 8,0, ocorre a formação de uma dupla camada de óxidos, que consiste primeiramente em um filme Cu₂O e, posteriormente, em um filme mais externo de CuO, levando à passivação da superfície de cobre [94, 104-106]. A formação desta camada de óxidos é acompanhada pelo aparecimento de espécies solúveis de Cu(I) e Cu(II) [94, 107-108]. Dependendo da natureza dos ânions predominantes na solução, também pode ocorrer a precipitação de sais insolúveis de cobre sobre os diferentes óxidos formados [105, 109].

Se os valores de pH e potencial do eletrodo de cobre na interface metal-solução correspondem à região em que os íons Cu²⁺ são estáveis, pode ocorrer a dissolução do metal até que a concentração de equilíbrio seja atingida.

A natureza das espécies que predominam na interface eletrodo/solução sob algumas condições estabelecidas de potencial e/ou pH produzem importantes efeitos sobre a aplicabilidade do eletrodo como sensor, pois as espécies formadas podem modificar de forma parcial ou total a superfície do metal, melhorando, em alguns casos, as propriedades de transferência de carga entre as espécies de interesse [110-111].

O conhecimento sobre as espécies que podem ser formadas sob condições específicas no eletrodo de cobre em soluções aquosas, descritas pelo diagrama de Pourbaix, aliado ao mecanismo de transferência de elétrons, pode permitir estabelecer quais são as melhores

condições experimentais, tanto químicas (composição do substrato metálico e do meio, pH, inibidores e/ou catalisadores, etc.), quanto elétricas (potenciais em superfície, velocidade de varredura, etc.). Com as condições otimizadas, pode-se modificar de maneira controlada as propriedades da interface cobre/solução, permitindo o aproveitamento das espécies formadas no processo de transferência de elétrons. Nas seções seguintes serão abordados os resultados obtidos sobre a oxidação/redução do cobre em soluções tampão fosfato e hidróxido de sódio.

4.2. Comportamento voltamétrico do eletrodo de cobre em solução tampão fosfato

O comportamento eletroquímico do cobre em soluções aquosas tem sido investigado, sendo dispensado interesse especial à elucidação do mecanismo de formação de depósitos superficiais de óxidos de cobre para estudos da proteção anódica, que tem como objetivo evitar fenômenos de corrosão [84-86, 112]. O estudo da formação do filme sobre a superfície do eletrodo está usualmente relacionado com a estrutura morfológica do filme protetor, da cinética de formação e da sua dissolução [105].

A formação de um filme anódico na superfície de cobre ocorre em um grande intervalo de potencial, e sua composição depende do eletrólito, do potencial aplicado e do tempo [94, 113]. A formação de um filme passivante (filme anódico) na superfície de cobre tem sido associada à formação de Cu_2O e CuO [94]. A formação desta camada passivante é acompanhada pelo aparecimento de espécies solúveis de Cu(I) e Cu(II) e, dependendo da natureza dos ânions predominantes em solução, pode ocorrer também a precipitação de sais de cobre insolúveis na camada passivante [94, 109].

O estudo do comportamento eletroquímico do cobre em soluções contendo íons fosfato foi direcionado fundamentalmente ao processo de eletropolimento em soluções concentradas de ácido fosfórico [112, 114-117]. Apesar da utilização do ácido fosfórico em vários processos em meio aquoso, ainda há controvérsias quanto à identidade das espécies formadas e mecanismos de reação [94, 112, 115-116]. Assim, para esclarecer algumas destas questões, realizou-se o estudo do comportamento eletroquímico do cobre em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com valores de pH 4,5 e 7,8.

4.2.1. Solução tampão pH 4,5

Na Figura 4.2 está ilustrado o perfil voltamétrico do eletrodo de cobre em solução tampão fosfato $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 4,5$, a uma velocidade de varredura de $0,05 \text{ V s}^{-1}$, com potencial inicial de varredura (E_i) de $-0,50 \text{ V vs Ag/AgCl/KCl}_{\text{sat}}$ até um potencial de inversão (E_{inv}) de $0,20 \text{ V}$. O comportamento eletroquímico é claramente irreversível, mostrando três processos (I_a , II_c e III_c). Na varredura positiva de potencial, observa-se o aparecimento de corrente anódica em $0,0 \text{ V}$ (processo I_a), no entanto, não há definição de um pico no E_{inv} utilizado, nem em E_{inv} mais positivos (não ilustrados). Durante a varredura negativa de potencial são visualizados os picos II_c e III_c , com E_p em $-0,03 \text{ V}$ e $-0,08 \text{ V}$, respectivamente.

Figura 4.2: Voltamograma cíclico obtido com o eletrodo de cobre ($\phi = 2 \text{ mm}$) em solução tampão fosfato $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 4,5$), com $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$.

De acordo com o diagrama de potencial-pH para o cobre, Figura 4.1, a oxidação do metal em solução com $\text{pH} 4,5$, em diferentes potenciais, geraria duas espécies em solução (Cu^+ e Cu^{2+}), sendo que o íon Cu^+ começa a ser formado em potencial igual a $-0,19 \text{ V vs}$ eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) ($0,0 \text{ V vs Ag/AgCl/KCl}_{\text{sat}}$). Desta maneira, como um único pico é observado no voltamograma cíclico da Figura 4.2, pode-se sugerir que o processo I_a é devido ao mecanismo eletroquímico-eletroquímico (EE), onde dois processos de transferência de elétrons ocorrem de forma consecutiva, sendo o íon Cu^+ a espécie intermediária das reações, como mostrado nas equações 4.6 e 4.7. Esta informação é concordante com resultados publicados na literatura [118-121].

No experimento realizado em pH 4,5 (Figura 4.2), em potencial mais positivo que 0,0 V, observa-se o contínuo aumento da corrente indicando a dissolução do eletrodo. Nestas condições, o processo de dissolução continuará até a completa dissolução do eletrodo ou até que as condições sobre a interface eletrodo/solução sejam alteradas para valores de potencial mais negativos que 0,0 V.

Na varredura negativa de potencial, o comportamento eletroquímico muda, e dois picos de redução são observados, como foi mostrado na Figura 4.2. Diversos autores têm sugerido que este comportamento pode ser devido à redução eletroquímica dos íons Cu^{+2} a Cu^+ e, posteriormente, a $\text{Cu}_{(s)}$, de acordo com as equações 4.8 e 4.9 [121-125].

O mecanismo representado pelas equações 4.8 e 4.9 é conhecido como mecanismo de transferência de carga do tipo eletroquímico-eletroquímico (EE) [78, 122, 126]. Um mecanismo EE para a redução dos íons Cu^{+2} em meio de ácido sulfúrico foi proposto inicialmente por Mattsson e Bockris [122], utilizando medidas galvanostáticas com aplicação de pulsos de potencial de curta duração. Este mecanismo foi concordante com os resultados experimentais reportados por outros autores [121, 123-125]. Um mecanismo EE sugere que durante o processo de varredura de potencial o voltamograma pode apresentar um único pico, correspondente à transferência de dois elétrons, ou apresentar dois picos monoeletrônicos, onde a variação do potencial de cada pico (∂E_p) com o logaritmo da velocidade de varredura deve ser zero ($\frac{\partial E_p}{\partial \log v} = 0$), como foi demonstrado por Saveant [78] e outros autores [127-128].

No entanto, se a variação $\frac{\partial E_p}{\partial \log v}$ é diferente de zero, o mecanismo de transferência de elétrons não pode ser considerado um mecanismo do tipo EE. A Tabela 4.1 fornece um indicativo dos valores $\frac{\partial E_p}{\partial \log v}$ para diferentes tipos de mecanismos de transferência de elétron.

Tabela 4.1: Coeficientes angulares teóricos das respostas da voltametria cíclica para os principais mecanismos de transferência de elétrons a 298,15 K [78, 126, 129].

Mecanismo	$\frac{\partial E_p}{\partial \log v}$	$\frac{\partial E_p}{\partial \log C^0}$
EE ¹	0	0
EC ²	-29,6	0
ECE ³	-29,6	29,6
DISP ⁴	-29,6	29,6

¹ Eletroquímico, eletroquímico, ² Eletroquímico, químico, ³ Eletroquímico, químico, eletroquímico e

⁴ Desproporcionamento.

Uma estratégia para investigar mecanismos associados a processos de transferência de elétrons consiste no estudo da variação da velocidade de varredura, de modo a se determinar a variação do potencial de pico (E_p) em relação ao logaritmo da velocidade de varredura ou ao logaritmo da concentração da espécie em solução. Com base nos dados obtidos experimentalmente e com o auxílio das informações da Tabela 4.1, pode-se caracterizar o mecanismo de transferência de elétrons [78].

Neste contexto, foram realizados estudos de velocidade de varredura entre 0,01 a 1,00 V s⁻¹ com a finalidade de estabelecer o mecanismo de transferência de elétrons no eletrodo de cobre em solução tampão (pH 4,5). A Figura 4.3 mostra que em velocidades de varredura menores que 0,20 V s⁻¹ pode-se distinguir dois picos de redução (II_c e III_c), enquanto um único pico de redução é observado (II_c + III_c) em velocidades maiores. Além disso, o E_p para o pico II_c (E_{pII_c}) não permanece constante com a velocidade de varredura. Estes resultados sugerem que o mecanismo de transferência de elétrons neste pH é diferente de um mecanismo EE, ou seja, é diferente do mecanismo de transferência de elétron que acontece durante o processo de oxidação.

A Figura 4.4 mostra a variação do E_{pII_c} com o logaritmo da velocidade de varredura obtendo-se duas inclinações diferentes. Em altas velocidades de varredura (maiores que 0,20 V s⁻¹) a inclinação da curva corresponde a $\frac{\partial E_{pII_c}}{\partial \log v} = 160$ mV/dec de velocidade. Este valor elevado de inclinação pode ser justificado pela sobreposição dos picos II_c e III_c, como

foi mencionado anteriormente. Em velocidades baixas (menores que $0,20 \text{ V s}^{-1}$) a inclinação obtida é $\frac{\partial E_{p_{IIc}}}{\partial \log v} = 30,1 \text{ mV/dec}$ de velocidade. A inclinação de 30 mV/dec obtida em baixas velocidades de varredura pode corresponder aos mecanismos de transferência de elétron EC (eletroquímico, químico), ECE (eletroquímico, químico, eletroquímico) ou DISP (desproporcionamento). Estes mecanismos possuem o valor teórico de $29,6 \text{ mV/dec}$, de acordo com a Tabela 4.1.

Figura 4.3: Voltamogramas cíclicos do eletrodo de cobre ($\phi = 2\text{mm}$) em solução tampão fosfato $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,5) em diferentes velocidades de varredura.

Figura 4.4: Dependência do potencial do pico II_c com o logaritmo da velocidade de varredura.

Uma reação de desproporcionamento consiste em uma reação redox em que um mesmo elemento químico sofre simultaneamente oxidação e redução. Neste caso específico, tanto o mecanismo DISP como o mecanismo ECE são descritos pela mesma reação química (equação 4.10). As reações eletroquímicas e químicas que podem representar os possíveis mecanismos envolvidos são as equações 4.8 (E), 4.9 (E) e 4.10(C).

A equação 4.8 corresponde a uma reação eletroquímica (E) em que acontece um processo de transferência de elétron para levar o íon Cu^{+2} ao íon Cu^+ . A equação 4.10 corresponde a uma etapa química (C), em que o íon Cu^+ simultaneamente se oxida a Cu^{+2} e se reduz a $\text{Cu}_{(s)}$. Esta reação tem sido estudada por vários autores [119-120, 130-132] e tem uma constante de desproporcionamento (K_d) calculada entre $0,89 \times 10^6$ e $5,80 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ L}$ em água [119-120, 130-132], mostrando que o íon Cu^+ formado durante a redução de íon Cu^{+2} é termodinamicamente instável, podendo imediatamente ser reduzido a cobre metálico e/ou sofrer uma reação de desproporcionamento [119-120, 131, 133]. A terceira reação, equação 4.9, corresponde à segunda reação de transferência de elétron (E), onde o íon Cu^+ é reduzido a $\text{Cu}_{(s)}$.

Como foi mencionado, a inclinação da reta na Figura 4.4 sugere que o mecanismo de transferência de elétrons pode ser do tipo EC, ECE ou DISP, em concordância com a Tabela 4.1. Todavia, como o voltamograma da Figura 4.6 apresenta dois picos, o mecanismo de transferência do elétron não pode ser do tipo EC, pois este tipo de mecanismo envolve uma única etapa eletroquímica, devendo apresentar somente um pico independente da velocidade de varredura [78, 126-127]. Logo, o mecanismo de transferência de elétrons pode ser ECE ou DISP, o que significaria que a reação química envolvida (equação 4.10) ocorreria simultaneamente ao processo de transferência de carga.

De acordo com a Tabela 4.1, os mecanismos ECE e DISP não podem ser distinguidos pela avaliação do comportamento das diferentes variáveis eletroquímicas. Saveant [78, 134] relata que estes dois mecanismos podem ser diferenciados por meio de experimentos amperométricos com dois passos de potencial, quando o processo não está limitado pela etapa cinética. Contudo, este experimento amperométrico só pode ser realizado se todas as espécies envolvidas no mecanismo de transferência de carga estiverem em solução. Outra forma de diferenciar os mecanismos ECE e DISP é por meio da simulação do comportamento

eletroquímico [128] envolvendo ajustes de parâmetros com softwares especializados como, por exemplo: BASi DigiSim® e DigiElch™, que podem ser utilizados para estimar o valor das constantes de transferência de carga (k_1 e k_2) e de desproporcionamento (k_d), nas condições experimentais. Considerando que o mecanismo ECE (a etapa química ocorre na superfície do eletrodo) difere do mecanismo DISP (a etapa química ocorre na camada de difusão) somente em relação à magnitude relativa das constantes k_d e k_1 , e considerando ainda que a etapa química envolvida nestes processos é uma reação de desproporcionamento, o mecanismo predominante na redução eletroquímica das espécies oxidadas de cobre pode ser denominado de mecanismo ECE/DISP.

A reação de desproporcionamento para o Cu^+ tem sido proposta em estudos de dissolução e eletrodeposição do cobre em meio ácido, utilizando a voltametria cíclica, curvas de polarização ou técnicas de impedância [119-120, 131]. A espécie de Cu^+ é estável em meio aquoso somente se a sua concentração for menor que $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ [131] ou na presença de íons Cl^- [135]. No entanto, quando a dissolução do cobre se inicia, ocorre o aumento da concentração total destes íons na camada de difusão, iniciando, assim, a reação de desproporcionamento (equação 4.10) [131].

Com o estudo do comportamento eletroquímico do cobre em meio ácido, utilizando o modelo teórico desenvolvido por Saveant [78], pode-se confirmar de uma maneira alternativa que durante a redução dos íons Cu^{+2} ocorre a reação de desproporcionamento, e o mecanismo de transferência de elétrons pode ser definido como ECE/DISP.

4.2.2. Micrografia MEV e análise EDS em solução tampão pH 4,5

Para mostrar como o eletrodo de cobre pode estar sendo dissolvido e/ou como ele pode estar sendo modificado durante a varredura de potencial, 2 ciclos voltamétricos foram realizados no intervalo de $-0,50$ a $0,20 \text{ V}$ a $0,001 \text{ V s}^{-1}$, sobre uma placa de cobre em solução tampão fosfato (pH 4,5). As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) desta placa foram tiradas antes e após a aplicação do ciclo voltamétrico, como é mostrado na Figura 4.5.

A Figura 4.5A mostra as condições iniciais da superfície do eletrodo. Como pode ser visto, a superfície da placa de cobre apresenta ranhuras, que podem ser atribuídas ao processo de limpeza ao qual a placa é submetida. A limpeza consiste na imersão da placa em solução

de ácido nítrico 10% e posterior polimento com alumina. Estes procedimentos provocam desgaste químico e mecânico, retratado nas ranhuras evidentes na Figura 4.5A. Após a varredura de potencial, a placa de cobre passa a apresentar pontos de desgaste (vide Figura 4.5B), que podem corresponder à dissolução do eletrodo. Para verificar se houve a formação de óxidos e/ou outros compostos sólidos entre os íons cobre e fosfato, realizaram-se também experimentos de espectrometria de energia dispersiva de raio-x (EDS) (Figura 4.6). A análise de EDS foi realizada em diversas áreas da placa, mostrando que na superfície, após a varredura de potencial em pH 4,5, não ocorreu a formação de óxidos ou sais de fosfato.

Figura 4.5: Micrografia de MEV mostrando a superfície de cobre antes (A) e após (B) a realização de 2 voltamogramas cíclicos em solução tampão fosfato (pH 4,5), com $v = 0,001 \text{ V s}^{-1}$.

Figura 4.6: Análise EDS e imagem de uma placa de cobre após 30 voltamogramas cíclicos em solução tampão fosfato (pH 4,5), com $v = 0,001 \text{ V s}^{-1}$.

4.2.3. Solução tampão pH 7,8

O comportamento eletroquímico observado com o eletrodo de cobre em solução tampão fosfato (pH 7,8) é completamente diferente do comportamento apresentado em pH 4,5 (Figura 4.2). As correntes anódicas e catódicas são menores e não se evidenciam os três picos (I_a , I_c e III_c). Em pH 7,8 são observados dois picos, IV_a e V_c , em $-0,10$ e $0,22$ V, respectivamente. A Figura 4.7 mostra voltamograma do eletrodo de cobre neste valor de pH a uma velocidade de varredura de $0,05 \text{ V s}^{-1}$ entre $-0,60 \text{ V}$ (E_i) a $0,30 \text{ V}$ (E_{inv}).

Figura 4.7: Voltamograma cíclico obtido com o eletrodo de cobre ($\phi = 2\text{mm}$) em solução tampão fosfato $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 7,8), com $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$.

Estes resultados podem ser explicados em função da formação de espécies solúveis de cobre e da passivação causada pelo crescimento do filme anódico [37, 94, 105, 136-138]. Estes dois processos são dependentes do pH. Esta conclusão pode ser deduzida em função do diagrama de potencial-pH para o cobre (Figura 4.1) e das reações que acompanham estes equilíbrios (equações 4.11 a 4.13) [139]. De acordo com este diagrama, quando o pH do meio é aproximadamente 7,8, durante a varredura positiva de potencial, ocorre a formação das espécies de cobre I e II (Cu_2O e CuO) [37, 94, 136, 138, 140], de acordo com as equações 4.11 e 4.12. Na varredura positiva de potencial da Figura 4.7, o pico IV_a corresponde à formação dos óxidos. A composição da fase que é depositada sobre a superfície depende do pH do meio [37, 94, 138], da presença de agentes oxidantes e/ou redutores [140], e da velocidade de varredura [37]. A formação dos óxidos de cobre (Cu_xO_y) é dependente do

tempo, logo em velocidades de varredura mais altas espera-se a diminuição da formação dos óxidos sobre a superfície do eletrodo.

4.2.4. Redução eletroquímica de $\text{O}_{2(g)}$ em solução tampão pH 7,8

Como as determinações de H_2O_2 serão feitas em pH próximo de 7,0 e considerando que sua redução ocorre na mesma região de potencial da redução do $\text{O}_{2(g)}$, considerou-se conveniente estudar o efeito do oxigênio neste pH [37-38, 140].

Para avaliar o efeito da presença do $\text{O}_{2(g)}$ dissolvido no comportamento eletroquímico do eletrodo de cobre em solução tampão fosfato pH 7,8, foram realizados voltamogramas cíclicos em solução saturada com argônio, saturada com ar, e saturada com oxigênio (Figura 4.8). As soluções saturadas com argônio e oxigênio foram obtidas por borbulhamento destes gases, por 10 minutos. A concentração de $\text{O}_{2(g)}$ nas soluções saturada com argônio, ar e oxigênio é de 0, 0,20–0,25 [141-144] e 1,25 mmol L^{-1} [142-145], respectivamente.

Figura 4.8: Voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo de cobre ($d = 2\text{mm}$) realizados em tampão fosfato $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ pH (7,8) em solução: na ausência de O_2 (A), em condições ambientes (B) saturada com $\text{O}_{2(g)}$ (C), com $v = 0,005 \text{ V s}^{-1}$.

Comparando-se o perfil voltamétrico do eletrodo de cobre na ausência e na presença de $O_{2(g)}$, dados nas Figura 4.8A e B, respectivamente, percebe-se um pequeno aumento na corrente catódica, resultado da redução de oxigênio. O experimento foi repetido saturando-se a solução tampão fosfato com $O_{2(g)}$ para facilitar a visualização dos processos de redução do oxigênio. Em solução saturada com $O_{2(g)}$ foi observado um grande aumento na corrente redução (Figura 4.8C). A influência do oxigênio no perfil voltamétrico do eletrodo de cobre pode ser explicado em função das reações da redução eletroquímica do oxigênio, equações 4.14-4.20 [146-153].

Geralmente essas reações são relatadas por grupos que explicam a redução do oxigênio a peróxido (soma das equações 4.14-4.17 com transferência de dois elétrons, equação 4.21) [140, 146, 148], e a redução do oxigênio a íon hidroxila (soma das equações 4.14-4.20 com transferência de quatro elétrons, equação 4.22), como exibido a seguir [146, 148]:

O potencial em que ocorre a redução de oxigênio depende, entre outras variáveis, do material do eletrodo, das espécies presentes na solução, que podem ser doadores ou receptores de próton e/ou elétron, ou compostos que podem estabilizar as espécies reativas de oxigênio [37, 137, 140]. No caso do eletrodo de cobre, a presença de oxigênio proporciona a formação da camada de óxido de cobre I e II, a partir de cobre metálico, de acordo com as equações 4.23 e 4.24 [37, 137, 140].

As equações 4.23 e 4.24 podem explicar por que a corrente correspondente à oxidação do eletrodo de cobre (Figura 4.8A) diminui na presença de oxigênio. Esta queda é provavelmente devido à oxidação química de $\text{Cu}_{(s)}$ e Cu_2O , gerando Cu_2O e CuO , respectivamente, diminuindo assim a intensidade das reações de oxidação eletroquímica do Cu (equações 4.11-4.13), que contribuem para a corrente associada ao pico IV_a .

Quando se inverte a direção da varredura eletroquímica, os picos V_c e VI_c apresentam maior corrente catódica na presença de oxigênio (Figura 4.8B e C), sendo mais visível em solução saturada com oxigênio (Figura 4.8C). Este aumento na corrente pode ser devido à redução de oxigênio, que acontece em potencial próximo ao de redução dos óxidos e/ou hidróxidos de cobre, em torno do qual estão os picos V_c e VI_c . A baixa solubilidade do oxigênio em água ($200 \mu\text{mol L}^{-1}$) [141-144], sob condições ambientes, torna pequena a variação de corrente quando comparada ao eletrodo de cobre na ausência de oxigênio.

A análise da Figura 4.8 mostra que o voltamograma C é significativamente diferente dos voltamogramas da A e B em potenciais mais negativos do que os potenciais dos picos de

redução do óxido de cobre. Esta variação pode ser devido à redução do oxigênio e das espécies reativas de oxigênio formadas de acordo com as equações 4.14-4.22.

4.3. Comportamento voltamétrico do eletrodo de cobre em solução de hidróxido de sódio

4.3.1. Solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹ (pH 14)

Os voltamogramas mostrados na Figura 4.9 correspondem à oxidação eletroquímica do eletrodo de cobre em solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹ a uma velocidade de varredura de 0,05 V s⁻¹. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos entre -0,95 V (E_i) e 0,85 V (E_{inv}) vs Ag/AgCl/KCl_{sat}. Nos voltamogramas apresentados na Figura 4.9, pode-se perceber que entre cada varredura de potencial o perfil voltamétrico é alterado, não sendo possível obter sinais reprodutíveis entre os primeiros ciclos. Quanto mais ciclos de potencial são realizados, mais repetitivas tornam-se as medidas (sobreposição dos sinais). Nos experimentos em NaOH 1,0 mol L⁻¹ a sobreposição dos sinais foi obtida no 15º ciclo de varredura eletroquímica. Assim, em todos os gráficos apresentados, será considerado o 15º ciclo.

Figura 4.9: Voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo de cobre ($\phi = 2\text{mm}$) em solução NaOH 1,0 mol L⁻¹, com $v = 0,050\text{ V s}^{-1}$.

A Figura 4.10 corresponde à oxidação eletroquímica do eletrodo de cobre em solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹ a uma velocidade de varredura de 0,10 V s⁻¹. O comportamento eletroquímico é similar ao reportado por outros autores [65, 103, 105-107, 159-166], podendo-se observar três picos anódicos (VIII_a, IX_a e X_a) associados à formação de espécies oxidadas de Cu, e três picos catódicos (XI_c, XII_c e XIII_c) associados à redução das espécies formadas.

Durante a varredura positiva de potencial ocorre a formação de um filme passivante sobre a superfície do eletrodo. O filme formado apresenta uma coloração inicial acinzentada e, quando o potencial é deslocado a valores mais positivos, o filme torna-se preto, como pode ser visto nas imagens da Figura 4.10. Quando a varredura de potencial é invertida, ocorre a redução das espécies formadas, porém, parte do filme formado durante as varreduras precedentes continua sobre a superfície do eletrodo. Imagens MEV e análise EDX foram obtidas com os filmes formados, e serão discutidas a seguir.

Figura 4.10: Voltamograma cíclico obtido com o eletrodo de cobre ($\phi = 2\text{mm}$) em solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹ ($v = 0,10 \text{ V s}^{-1}$). As imagens (1) e micrografias MEV (2) correspondem à superfície de uma placa de cobre antes da aplicação de potencial (A), após realizar uma varredura linear entre -0,95 a -0,05 V (B) e após um voltamograma cíclico entre -0,95 a -0,8 V (C) em solução NaOH 1,0 mol L⁻¹ ($v = 0,005 \text{ V s}^{-1}$).

Como mencionado, a oxidação do eletrodo de cobre envolve a formação de um filme passivante sobre a superfície do eletrodo durante a varredura positiva de potencial. De acordo com literatura, as espécies que ajudam a explicar a formação dos picos VIII_a, IX_a e X_a são os

óxidos e hidróxidos de cobre [154-156]. Por exemplo, o pico VIII_a, com E_p em -0,40 V, está relacionado com a oxidação do cobre metálico a Cu(I), sendo atribuído à formação de uma camada de Cu₂O. Este processo é descrito pela equação 4.11 [99, 157-158].

O pico IX_a localizado em -0,16 V está relacionado à oxidação de Cu a Cu(II), assim como à oxidação de Cu(I) a Cu(II), com a formação das espécies de CuO e Cu(OH)₂. As equações 4.12, 4.13, 4.25 e 4.26 representam os prováveis processos de formação destas espécies [99, 159].

Porém, alguns artigos na literatura [159-160] atribuem a formação de Cu(OH)₂ à reação:

O pico X_a localizado em 0,60 V está relacionado com a formação de espécie de Cu(III), segundo a equação 4.28 [161].

Diversos autores têm encontrado evidências para a formação da espécie de Cu(III) [62, 162]. Miller [155] utilizando um eletrodo rotatório de disco anel para estudar o processo de oxidação eletroquímica do cobre em solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹, constatou que no potencial atribuído à formação das espécies de Cu(III), algumas espécies solúveis geradas no disco são detectadas no anel por voltametria cíclica. De acordo com o diagrama de Pourbaix (Figura 4.1), a espécie Cu₂O₃ é formada apenas em uma combinação de condições entre o pH e o potencial aplicado. Em seu trabalho, Miller [155] não propõe uma fórmula química para a espécie de Cu(III) solúvel, mas sugere uma proposta para a sua redução, de acordo com as equações 4.29 e 4.30.

Pyun e Park [160] propõem que Cu₂O₃ pode ser reduzido para a espécie CuO₂²⁻, que é termodinamicamente mais estável, de acordo a equação 4.31:

Durante a redução das espécies oxidadas formadas no eletrodo de cobre, alguns autores sugerem que a redução de CuO a Cu₂O está relacionada com o pico XII_c (equação 4.32), seguido pela redução do Cu₂O a Cu, pico XIII_c (equação 4.33),

As imagens MEV confirmaram a formação de um filme de óxidos e/ou hidróxidos sobre uma placa de cobre em solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹ (Figura 4.11A-D). A Figura 4.11A corresponde à imagem da superfície do eletrodo de cobre após experimento realizado com dois ciclos voltamétricos, variando-se o potencial entre -0,95 V (E_i) e 0,85 V (E_{inv}) a uma velocidade de 0,001 V s⁻¹, em que observa-se a formação de um filme escuro com estrutura irregular na placa de cobre, correspondente aos óxidos e/ou hidróxidos formados. A Figura 4.11B corresponde à imagem da superfície do eletrodo de cobre após a realização de varredura linear entre -0,95 V e -0,05 V (v = 0,001 V s⁻¹), em que observa-se características similares às imagens C e D, as quais correspondem a eletrodos submetidos a potenciais de -0,10 V e 0,60 V por 800 s, respectivamente. Nas imagens B, C e D identificam-se aglomerados com formatos de agulhas, que diferem entre si apenas no tamanho das estruturas formadas.

As análises em EDS das placas de cobre estão mostradas na Figura 4.12. Os espectros indicam a presença de cobre e oxigênio, característicos do metal da base e de seus óxidos. A presença de carbono, em função da sua pequena quantidade, pode ter a sua origem na fita de carbono utilizada para fixar as placas de cobre para a análise.

Os elementos químicos identificados durante a análise EDS estão apresentados na Tabela 4.2. De acordo com a % atômica dos elementos, observa-se que as amostras B e C apresentam maior porcentagem de oxigênio, indicando maior formação de óxidos/hidróxidos na região correspondente à formação do pico IX_a, o que está em concordância com o diagrama potencial-pH.

Figura 4.11: Micrografia de MEV mostrando a superfície de cobre em solução NaOH 1,0 mol L⁻¹ após: voltametria cíclica entre -0,90 a 0,80 V, $\nu = 0,001 \text{ V s}^{-1}$ (A), voltametria linear entre -0,90 a -0,05 V, $\nu = 0,001 \text{ V s}^{-1}$ (B), cronoamperometria em -0,1 V por 800 s (C) e cronoamperometria em 0,60 V por 800 s (D).

Figura 4.12: Análise de EDS para a placa de cobre após: voltametria cíclica entre -0,90 a 0,80 V, $\nu = 0,001 \text{ V s}^{-1}$ (A), voltametria linear entre -0,90 a -0,05 V, $\nu = 0,001 \text{ V s}^{-1}$ (B), cronoamperometria em -0,1 V por 800 s (C) e cronoamperometria em 0,60 V por 800 s (D). As imagens inseridas na figura correspondem à placa de cobre antes (1) e após (2) o procedimento eletroquímico.

Tabela 4.2: % atômica dos elementos químicos identificados durante a análise de EDS.

AMOSTRAS	Oxigênio	Cobre
A	13,17	86,83
B	66,78	33,22
C	62,87	37,13
D	53,6	46,40

4.3.2. Solução de NaOH 0,10 mol L⁻¹ (pH 13)

O perfil voltamétrico do eletrodo de cobre em solução de NaOH 0,10 mol L⁻¹ é semelhante ao apresentado em solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹. Na Figura 4.13 está mostrado o voltamograma cíclico registrado entre -0,90 V (E_i) e 0,85 V (E_{inv}) vs Ag/AgCl/KCl_{sat}, em solução de NaOH 0,10 mol L⁻¹ a uma velocidade de varredura de 0,1 V s⁻¹. Assim como em solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹, observa-se um comportamento eletroquímico irreversível com três picos anódicos (XIV_a, XV_a e XVI_a). Contudo, apenas dois picos catódicos (XVII_c e XVIII_c) são observados [158, 160].

Figura 4.13: Voltamograma cíclico do eletrodo de cobre ($\phi = 2\text{mm}$) em solução NaOH 0,10 mol L⁻¹ (pH = 13), com $v = 0,10\text{ V s}^{-1}$.

De acordo com os dados da literatura [158, 160], o pico XIV_a em $-0,30$ V está relacionado com a formação de óxido de cobre I, de acordo a equação 4.11. O pico XV_a , localizado em $-0,11$ V, corresponde ao processo de deposição dos óxidos de Cu(II), da mesma maneira que ocorre em solução NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, segundo as equações 4.12, 4.13, 4.25 e 4.26 [158, 160]. O pico XVI_a , localizado em $0,24$ V, pode ser atribuído à formação de $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Os picos $XVII_c$ e $XVIII_c$ estão relacionados aos processos inversos dos picos XV_a e XIV_a , respectivamente.

Com o objetivo de conhecer a dependência entre os picos anódicos e catódicos e verificar se eles correspondem a pares redox no voltamograma cíclico obtido com o eletrodo de cobre em solução de NaOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, realizou-se um estudo que consistiu em manter o potencial inicial (E_i) constante em $-0,90$ V e variar o potencial de inversão (E_{inv}) entre $-0,16$ a $0,85$ V (Figura 4.14), com decréscimos de $0,03$ V.

O perfil voltamétrico do eletrodo de cobre na Figura 4.14 apresenta dependência do valor do potencial de inversão (E_{inv}). Os picos de corrente catódica $XVII_c$ e $XVIII_c$ correspondem à redução das espécies de cobre Cu(II) a Cu(I) e Cu(I) a Cu(0), respectivamente. A formação destas espécies foi mostrada por evidência espectroscópica por Pyun e Park [159].

A Figura 4.14 mostra graficamente como varia o E_p com o E_{inv} para os picos XIV_a , XV_a , $XVII_c$ e $XVIII_c$. Observa-se que, em todos os picos, o E_p se desloca para valores mais positivos à medida que o E_{inv} é deslocado para valores mais negativos. Também é possível verificar que o pico XV_a está relacionado com os picos $XVII_c$, enquanto o pico XIV_a está correlacionado com o pico $XVIII_c$. Estes resultados são similares aos publicados para o cobre em soluções alcalinas [158, 160, 163].

Figura 4.14: Variação do potencial de pico (E_p) com o potencial de inversão (E_{inv}) para os voltamogramas cíclicos do eletrodo de cobre ($\phi = 2\text{mm}$) em solução NaOH $0,10\text{ mol L}^{-1}$, com $v = 0,10\text{ V s}^{-1}$.

4.4. Conclusões

O comportamento eletroquímico do cobre em soluções aquosas contendo íons fosfato envolve a formação de espécies solúveis de Cu(I) e Cu(II) e a formação de um filme anódico que provoca a passividade da superfície do cobre. Ambos os processos são dependentes do pH. Observa-se também que a formação destas espécies solúveis diminui consideravelmente quando o pH da solução aumenta.

De acordo com os dados experimentais obtidos, confirmou-se que o processo de dissolução do cobre em meio ácido ocorre via mecanismo EE, enquanto a redução dos íons Cu^{+2} formados ocorre por meio da reação de desproporcionamento, via mecanismo ECE/DISP. Este mecanismo foi confirmado utilizando o modelo teórico desenvolvido por Saveant[78, 126], diferentemente dos estudos de dissolução e eletrodeposição do cobre em meio ácido em que a reação de desproporcionamento para o Cu(I) foi proposta utilizando voltametria cíclica, curvas de polarização e/ou técnicas de impedância.

A Figura 4.15 mostra as reações do cobre em solução tampão fosfato $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 4,5.

Figura 4.15: Reações do cobre em solução tampão fosfato $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,5)

Em pH 7,8, o perfil voltamétrico do eletrodo de cobre foi similar ao reportado na literatura, com a formação de espécies solúveis e da passivação causada pelo crescimento do filme anódico. A Figura 4.16 mostra um resumo das reações do cobre em solução tampão fosfato $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 7,8.

Figura 4.16: Reações do cobre em solução tampão fosfato 0,10 mol L⁻¹ (pH 7,8).

Os experimentos realizados utilizando voltametria cíclica, MEV e análise EDS em solução NaOH 1,0 e 0,10 mol L⁻¹ confirmam o comportamento complexo do eletrodo de cobre em elevados valores de pH, sendo concordante com os dados publicados por diversos autores. A Tabela 4.3 mostra um resumo das reações do cobre em solução solução NaOH.

Tabela 4.3: Resumo das reações de oxidação do cobre em solução de hidróxido de sódio.

$2\text{Cu}_{(s)} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O}_{(s)} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$
$\text{Cu}_{(s)} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CuO}_{(s)} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$
$\text{Cu}_{(s)} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^-$
$\text{Cu}_2\text{O}_{(s)} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^-$
$\text{Cu}_2\text{O}_{(s)} + 6\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{CuO}_2^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$
$2\text{CuO}_{(s)} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O}_{3(s)} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$

CAPÍTULO 5

**DETERMINAÇÃO DE H_2O_2 EM
AMOSTRAS COMERCIAIS
UTILIZANDO MICROELETRODO
DE COBRE EM SOLUÇÃO
TAMPÃO FOSFATO**

5. DETERMINAÇÃO DE H₂O₂ EM AMOSTRAS COMERCIAIS UTILIZANDO MICROELETRODO DE COBRE EM SOLUÇÃO TAMPÃO FOSFATO

Neste capítulo estudou-se o comportamento eletroquímico do peróxido de hidrogênio (H₂O₂) no eletrodo de cobre utilizando a técnica de voltametria cíclica. Também são mostrados dados sobre a otimização de parâmetros analíticos para o desenvolvimento de uma metodologia para a determinação direta de H₂O₂.

5.1. Redução do H₂O₂ no eletrodo de cobre

O desenvolvimento de métodos eletroquímicos para a determinação do H₂O₂ com potenciais próximos de 0,0 V é motivo de muitas pesquisas, especialmente devido aos interferentes presentes em matrizes complexas. A possibilidade de determinação de H₂O₂ em potenciais próximos de 0,0 V reduz a influência de espécies interferentes [164]. A utilização de diferentes materiais eletródicos, associada à modificação química ou eletroquímica dos sensores amperométricos, têm possibilitado a diminuição do potencial em que ocorre o processo de transferência de elétrons envolvendo o H₂O₂ [165-168]. Sob este aspecto, os trabalhos de Lin e Jan sobre a modificação do eletrodo de carbono vítreo com filme de Co(II) hexacianoferrato [41] e Cr(III) hexacianoferrato [167] para a determinação amperométrica de H₂O₂ com potencial de 0,0 V vs Ag/AgCl/KCl_{sat} são exemplos interessantes.

Dentre os diferentes metais possíveis para o desenvolvimento de um sensor amperométrico sem a necessidade de modificação da superfície, o cobre é um metal a ser considerado. Este metal é particularmente interessante como material eletródico por apresentar baixa resistividade, ser econômico, estar comercialmente disponível em inúmeras formas e haver vários métodos para sua eletrodeposição estabelecidos na literatura [36-37, 169-172]. O comportamento eletroquímico do eletrodo de cobre envolve uma série de reações complexas que são dependentes da solução e do pH, como mostrado no capítulo 3.

A Figura 5.1 ilustra o comportamento eletroquímico do H₂O₂ sobre um microeletrodo de cobre ($r = 7,5 \mu\text{m}$) em solução tampão fosfato $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0). Os voltamogramas foram realizados à velocidade de varredura de $0,05 \text{ V s}^{-1}$ entre os potenciais $-0,40$ (E_i) a

0,20 V (E_{inv}) vs Ag/AgCl/KCl_{sat}. Na ausência de H₂O₂, o voltamograma cíclico apresenta dois picos (I_a , e II_c). Na varredura positiva de potencial, observa-se o aparecimento de corrente anódica em -0,10 V (pico I_a) e um pico com E_p em 0,0 V, correspondendo à formação de Cu₂O, CuO e Cu(OH)₂, de acordo com as equações 4.11 e 4.13 [37-38]. Na varredura negativa de potencial, o pico II_c é atribuído à redução dos óxidos e/ou hidróxidos de cobre formados [37, 140].

Figura 5.1: Voltamogramas cíclicos obtidos com o microeletrodo de cobre ($r = 7,5 \mu\text{m}$) realizados em solução tampão fosfato $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0 (A) na ausência e (B) presença de H₂O₂ $0,50 \text{ mmol L}^{-1}$, com $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$.

Após a adição de H₂O₂, o pico I_a diminui, sugerindo que parte do Cu_(s) e/ou espécies de Cu(I) podem estar sendo oxidadas quimicamente pelo H₂O₂ de acordo com as equações 5.1 e 5.2 [37-38, 140]. A geração química das espécies Cu₂O e CuO compete com as reações eletroquímicas 4.11-4.13, que dão origem ao pico I_a .

Quando se inverte a direção da varredura eletroquímica, o pico II_c apresenta maior corrente catódica na presença do H₂O₂. Este aumento na corrente é devido à redução eletroquímica de H₂O₂, que acontece em potencial próximo àquele de redução dos óxidos e/ou hidróxidos de cobre que dão origem ao pico II_c . A redução eletroquímica do H₂O₂ também explica por que a corrente no início da varredura, ao se realizar o experimento em direção a

potenciais mais positivos, é diferente de zero (pico III_c). A corrente inicial observada é devido à redução de H₂O₂ que ocorre na superfície do eletrodo em potenciais mais negativos que 0,0 V (equações 5.3 e 5.4) [24].

5.2. Desenvolvimento de método analítico para a detecção de H₂O₂ em antissépticos bucais

O aumento de corrente na presença de H₂O₂, observado na Figura 5.1, mostra que o eletrodo de cobre pode ser utilizado como sensor para a determinação de H₂O₂. O melhor desempenho do eletrodo nas determinações analíticas foi obtido com a otimização de alguns parâmetros experimentais, tais como: pH, potencial de trabalho, influência do oxigênio e estudo de interferentes.

Para a otimização destes parâmetros utilizou-se a técnica amperométrica. Assim, cada experimento foi iniciado com o registro da corrente em função do tempo, em um dado potencial aplicado, na presença apenas da solução tampão, até que a corrente alcançasse um valor constante. Esta corrente é denominada de corrente de fundo ou corrente residual. Após a estabilização, a medição do sinal foi pausada para a adição de solução de H₂O₂, sendo em seguida retomado com a variação da corrente em função do tempo. As respostas foram calculadas comparando-se cada corrente obtida após a adição de H₂O₂ com a corrente de fundo gerada na ausência do analito.

Quando o eletrodo de cobre é polarizado em potenciais positivos, um filme de óxido de cobre é formado na sua superfície, como foi discutido no capítulo 3. Esta camada de filme depende, dentre outros parâmetros, do pH [94, 173] e da presença de oxigênio [37, 140]. Devido à influência destas variáveis sobre a resposta eletroquímica do eletrodo de cobre, foi estudado o efeito da variação de cada um destes parâmetros com o objetivo de aumentar a sensibilidade do sensor de H₂O₂.

5.2.1. Influência do pH na determinação de H₂O₂

A Figura 5.2 mostra a influência do pH na resposta amperométrica do microeletrodo de cobre ($r = 7,5 \mu\text{m}$) para a redução do H₂O₂.

Figura 5.2 (A) Sinais amperométricos obtidos para adições de H₂O₂ no intervalo de concentração de 0,1 a 0,5 mmol L⁻¹. (B) Curvas analíticas obtidas com os dados das curvas amperométricas. Experimentos realizados em diferentes valores de pH: 5 (—), 6 (—), 7 (—), 8 (—). Tampão fosfato 0,10 mol L⁻¹, E = -0,20 V.

A Figura 5.2A apresenta os sinais amperométricos em potencial de -0,20 V vs Ag/AgCl/KCl_{sat}, obtidos após adições sucessivas de uma solução de H₂O₂ à solução tampão fosfato para cada um dos pHs avaliados. Com estas adições há um aumento proporcional na corrente devido à redução do H₂O₂. Esta proporcionalidade pode ser verificada nas curvas analíticas apresentadas na Figura 5.2B, onde é observado um aumento linear em relação à concentração a qualquer valor de pH estudado. Entretanto, comparando os coeficientes angulares das curvas analíticas da Figura 5.2B (equações 5.5-5.8), é possível notar que a sensibilidade das medidas em pH 7,0 e 8,0 é maior que nos demais pHs. Por esta razão, qualquer destes dois valores de pH podem ser usados na determinação de H₂O₂. Escolheu-se o pH 7,0 como a melhor condição para o desenvolvimento do método de determinação de H₂O₂ usando microeletrodo de cobre, pois neste pH viabiliza-se o uso em sistemas em que o meio neutro é essencial [174-176].

$$\text{pH } 5,0: \quad I (\text{nA}) = 0,04 + 4,31 [\text{H}_2\text{O}_2] (\text{mmol L}^{-1}) \quad 5.5$$

$$\text{pH } 6,0: \quad I (\text{nA}) = 0,03 + 7,31 [\text{H}_2\text{O}_2] (\text{mmol L}^{-1}) \quad 5.6$$

$$pH\ 7,0: \quad I\ (nA) = 0,06 + 9,30 [H_2O_2]\ (mmol\ L^{-1}) \quad 5.7$$

$$pH\ 8,0: \quad I\ (nA) = 0,03 + 9,20 [H_2O_2]\ (mmol\ L^{-1}) \quad 5.8$$

5.2.2. Influência do potencial aplicado na determinação de H_2O_2

Um dos principais parâmetros a serem otimizados para a determinação amperométrica do H_2O_2 é o potencial aplicado, pois este tem um efeito direto na resposta do sensor. Assim, um estudo da dependência do potencial aplicado na corrente de redução do sensor em solução tampão fosfato $0,10\ mol\ L^{-1}$ (pH 7,0), após cinco adições de H_2O_2 , resultando em uma faixa de concentração $0,1$ a $0,5\ mmol\ L^{-1}$, foi realizado em um intervalo de $-0,10$ a $-0,50\ V$ (Figura 5.3).

Figura 5.3: (A) Curvas de analíticas construídas utilizando diferentes potenciais: $-0,50\ V$ (—), $-0,40\ V$ (—), $-0,30\ V$ (—), $-0,20\ V$ (—) e $-0,10\ V$ (—). (B) Sinais amperométricos obtidos após adições de H_2O_2 à célula eletroquímica em solução tampão fosfato $0,10\ mol\ L^{-1}$ pH 7,0.

Compreendendo a sensibilidade do sensor como a inclinação das diferentes curvas da Figura 5.3 (equações 5.9-5.13), a sensibilidade aumenta em potenciais mais negativos. No entanto, a aplicação de potenciais mais negativos, como $-0,40$ e $-0,50\ V$, possibilita a redução de outras espécies além do H_2O_2 , portanto, preferiu-se trabalhar em potenciais mais próximos de $0,0\ V$. Entretanto, ao trabalhar-se em um potencial de $-0,1\ V$ o sensor é menos sensível em relação aos potenciais $-0,20$ e $-0,30\ V$. Como a sensibilidade obtida em

potenciais de $-0,20$ e $-0,30$ V é semelhante, o potencial de $-0,20$ V foi utilizado para o desenvolvimento deste trabalho, pois a sensibilidade é adequada para as determinações propostas e a influência de interferentes é menos pronunciada.

$$E = -0,50 \text{ V: } I \text{ (nA)} = 0,11 + 17,55 [\text{H}_2\text{O}_2] \text{ (mmol L}^{-1}\text{)} \quad 5.9$$

$$E = -0,4 \text{ V: } I \text{ (nA)} = -0,01 + 12,39 [\text{H}_2\text{O}_2] \text{ (mmol L}^{-1}\text{)} \quad 5.10$$

$$E = -0,3 \text{ V: } I \text{ (nA)} = -0,08 + 9,51 [\text{H}_2\text{O}_2] \text{ (mmol L}^{-1}\text{)} \quad 5.11$$

$$E = -0,2 \text{ V: } I \text{ (nA)} = -0,05 + 7,84 [\text{H}_2\text{O}_2] \text{ (mmol L}^{-1}\text{)} \quad 5.12$$

$$E = -0,1 \text{ V: } I \text{ (nA)} = -0,03 + 2,58 [\text{H}_2\text{O}_2] \text{ (mmol L}^{-1}\text{)} \quad 5.13$$

5.2.3. Influência do oxigênio na redução do H_2O_2

A influência do oxigênio dissolvido no comportamento eletroquímico do eletrodo de cobre foi discutida na seção 4.2.4 utilizando a voltametria cíclica (Figura 4.8). O oxigênio presente em solução pode ser reduzido eletroquimicamente, levando à produção de H_2O_2 (equação 4.21) em potenciais mais negativos que $0,0$ V. Pela análise da Figura 4.8, observa-se que o O_2 dissolvido, a 25°C , não altera significativamente o perfil voltamétrico do eletrodo de cobre.

Para o desenvolvimento do sensor amperométrico, a influência do oxigênio dissolvido à temperatura ambiente sobre a corrente de redução do H_2O_2 foi avaliada utilizando microeletrodo de cobre em tampão fosfato $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0) polarizado em $-0,20$ V, na presença e ausência de oxigênio dissolvido (Figura 5.4). Embora as correntes obtidas nos amperogramas sejam diferentes, as inclinações das retas apresentadas no gráfico inserido na Figura 5.4 são praticamente iguais, pois a curva analítica foi construída subtraindo-se a corrente residual obtida no branco. Assim, pode-se considerar que o O_2 dissolvido não afeta as determinações analíticas, não sendo necessária, portanto, a retirada do mesmo.

Figura 5.4: (A) Amperogramas obtidos com microeletrodo de cobre na presença (—) e ausência (—) de O_2 , após adições de solução padrão de H_2O_2 . (B) Curva de calibração com dados obtidos dos amperogramas. Tampão fosfato $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0, $E = -0,20 \text{ V}$.

5.2.4. Curva analítica

A linearidade do sinal analítico referente à redução do H_2O_2 foi mostrada nos experimentos anteriores de otimização. Ademais, para estimar o intervalo linear para as determinações eletroanalíticas do H_2O_2 , construiu-se uma curva analítica no intervalo de $0,015$ a $6,4 \text{ mmol L}^{-1}$. A Figura 5.5 apresenta a curva analítica da corrente em função da concentração de H_2O_2 . O intervalo linear obtido é de $0,015$ a $2,08 \text{ mmol L}^{-1}$ (Tabela 1.1, [47]), que originou uma reta com equação igual a:

$$-I \text{ (nA)} = 0,14 + 31,88 [H_2O_2] \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}, r^2 = 0,99987 \quad 5.14$$

O limite de detecção (LD) de $2,80 \mu\text{mol L}^{-1}$ foi calculado usando uma razão $\frac{3\sigma}{b}$, sendo σ o desvio padrão do valor médio para 10 amperogramas do branco e b o coeficiente angular da curva analítica, determinado de acordo com as recomendações da IUPAC [177].

Figura 5.5: Curva analítica obtida com os dados extraídos do experimento amperométrico. Tampão fosfato 0,10 mol L⁻¹ pH 7,0, E = -0,20 V.

A repetibilidade das medidas foi avaliada considerando-se 10 medidas sucessivas realizadas em uma mesma solução contendo H₂O₂ 0,55 mmol L⁻¹. O valor médio das correntes medidas foi de (17,65 ± 0,02) nA, com desvio padrão relativo de 0,11%, mostrando que o método apresenta precisão aceitável.

5.2.5. Estudo de interferentes

O sistema proposto foi empregado na determinação da concentração de H₂O₂ em amostras de antisséptico bucal e clareadores dentais. Nos antissépticos bucais é possível encontrar alguns compostos que podem interferir no sinal de redução do H₂O₂, como por exemplo, o etanol, o lauril sulfato de sódio, a glicerina, a sacarina sódica e o sorbitol. Em função disso, estudos amperométricos utilizando sorbitol, glicerol, etanol e sacarose, em concentração 10 vezes superior à concentração de H₂O₂, foram realizados a fim de se verificar a seletividade do sensor proposto (Figura 5.6). O resultado mostra que a resposta dos compostos avaliados na presença de H₂O₂ é desprezível.

Figura 5.6: Resposta amperométrica para adição de H_2O_2 na concentração de $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ em solução tampão fosfato $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0) e efeito da adição de $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de sorbitol, glicerina, etanol e sacarina sódica. $E = -0,20 \text{ V}$.

5.2.6. Determinação de H_2O_2 em amostras comerciais

O método desenvolvido foi empregado na determinação da concentração de H_2O_2 em quatro produtos comerciais de antisséptico bucal e um de clareador dental. Para a realização deste experimento, as amostras foram diluídas em tampão fosfato $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0). A concentração de H_2O_2 nas amostras foi determinada a partir das curvas de adição de padrão (Figura 5.7). A concentração de H_2O_2 nas amostras foi determinada com base na extrapolação da reta e considerando-se as diluições efetuadas nas amostras. As determinações foram realizadas na presença O_2 dissolvido na solução, pois, conforme apresentado na seção 5.2.3, o O_2 dissolvido não altera as determinações analíticas e, além disso, a concentração de O_2 presente na alíquota da amostra de biodiesel que será adicionada à célula eletroquímica é desprezível quando comparado ao volume total de eletrólito. Os resultados são apresentados na Tabela 5.1.

Para verificar a eficiência do método amperométrico proposto, a concentração de H_2O_2 nas amostras comerciais foi também determinada por titulação com solução de permanganato de potássio [74]. Os resultados apresentados na Tabela 2 indicam boa concordância entre as metodologias e confirmam a utilidade do eletrodo de cobre como um sensor amperométrico para a determinação de H_2O_2 .

Figura 5.7: Resposta amperométrica e curva de adição de padrão para as amostras de (A) Colgate plax whitening, (B) Listerine whitening, (C) Oral B – 3D White whitestrips e (D) White Class 4%. Tampão fosfato 0,10 mol L⁻¹, pH 7,0. E = -0,20 V.

Tabela 5.1: Amostras comerciais contendo H₂O₂ (n= 3).

Amostra	Método Amperométrico (mol L ⁻¹)	Método volumétrico (mol L ⁻¹)	Rótulo (mol L ⁻¹)
Colgate plaxwhitening	0,49 ± 0,01	0,57 ± 0,04	0,5
Listerine whitening	0,76 ± 0,01	0,63 ± 0,03	---
Oral B – 3D White whitestrips	3,3 ± 0,1	3,3 ± 0,3	---
White Class 4%	1,3 ± 0,1	1,4 ± 0,4	1,3

A metodologia proposta é uma alternativa para a determinação de H₂O₂. Ademais, o uso de microeletrodos apresenta várias vantagens, como a melhoria na sensibilidade das determinações, pois a relação entre sinal faradaico e não faradaico aumenta à medida que o

raio do eletrodo diminui. Há também o aumento da eficiência no transporte de massa, o que permite atingir a situação de estado estacionário em menor tempo, dispensando a necessidade de agitar a solução e permitindo a análise *in loco*[3].

5.3. Conclusões

A atividade eletrocatalítica de eletrodos de cobre, no que diz respeito à redução de peróxido de hidrogênio permitiu o desenvolvimento de método simples, de baixo custo e com boa repetibilidade.

As condições experimentais foram otimizadas, verificando-se melhores resultados ao se trabalhar com solução tampão fosfato 0,10 mol L⁻¹ (pH 7,0) como eletrólito suporte e em potencial de redução de -0,20 V. O método possibilita a determinação de H₂O₂ em amostras comerciais de antissépticos bucais sem interferência da matriz. O método eletroanalítico desenvolvido apresenta uma linearidade de 0,015 a 2,08 mmol L⁻¹ e limite de detecção (LD) de 2,8 µmol L⁻¹. Desta forma, a metodologia proposta pode ser uma alternativa viável para a quantificação desta espécie química nesse tipo de matriz.

CAPÍTULO 6

DETERMINAÇÃO DE GLICEROL EM BIODIESEL UTILIZANDO MICROELETRODOS DE COBRE EM MEIO BÁSICO

6. DETERMINAÇÃO DE GLICEROL EM BIODIESEL UTILIZANDO MICROELETRODOS DE COBRE EM MEIO BÁSICO

Neste capítulo apresentam-se estudos sobre o comportamento eletroquímico do glicerol no eletrodo de cobre utilizando a microscopia eletroquímica de varredura (SECM), voltametria cíclica e amperometria. Também são mostrados dados sobre a otimização de parâmetros analíticos, tendo como principal objetivo o desenvolvimento de uma metodologia eletroanalítica para a determinação de glicerol utilizando microeletrodos de cobre. Apresenta-se também uma revisão sobre a oxidação do glicerol em eletrodos de platina utilizando a voltametria cíclica, uma vez que a mesma foi utilizada nos experimentos com SECM.

6.1. Oxidação do glicerol em meio básico

6.1.1. Oxidação do glicerol em meio alcalino no eletrodo de platina

A platina é um material de referência para a eletro-oxidação de álcoois, tanto em meio ácido quanto em meio alcalino. Embora as pesquisas envolvendo a oxidação do glicerol sejam escassas quando comparadas à oxidação de outros álcoois, como metanol e etanol, alguns autores têm identificado os produtos da sua oxidação incompleta em meio ácido e básico. De um modo geral, os íons hidroxipiruvato, gliceraldeído, mesoxalato, glicolato, tartronato, oxalato, formato e dihidroxiacetona são os principais produtos observados durante a reação de oxidação do glicerol em meio alcalino em eletrodos constituídos de metais nobres (Figura 6.1) [93, 178-179]. Em eletrodo de platina, o principal produto de oxidação descrito na literatura é o ácido glicérico produzido via gliceraldeído [178].

O perfil voltamétrico do eletrodo de platina em solução de NaOH 0,10 mol L⁻¹ está ilustrado na Figura 6.2, tendo sido gerado a uma velocidade de varredura de 0,05 V s⁻¹, com potencial inicial (E_i) de -0,85 V vs Ag/AgCl/KCl_{sat} até um potencial de inversão (E_{inv}) de 0,70 V. O perfil voltamétrico do eletrodo de platina em meio alcalino é bem descrito na literatura [180-181], observando-se picos bem definidos, tanto na varredura de potencial no sentido positivo quanto no negativo.

Figura 6.1: Principais produtos da oxidação do glicerol [93].

Figura 6.2: Voltamogramas cíclicos realizados em solução de NaOH 0,10 mol L⁻¹ utilizando eletrodos de platina ($\phi = 3$ mm), com $v = 0,05$ V s⁻¹ (10^o ciclo).

Na varredura positiva de potencial (Figura 6.2), os picos I_a e II_a , observados entre $-0,85$ e $-0,50$ V vs Ag/AgCl/KCl_{sat}, são provenientes do processo de adsorção/dessorção de hidrogênio [182]. A corrente que surge no intervalo entre $-0,50$ e $-0,15$ V é de natureza capacitiva, correspondendo à dupla camada elétrica. Portanto, nessa região a superfície do eletrodo de Pt encontra-se livre de hidrogênio e oxigênio adsorvidos [54, 180-181]. Em potenciais mais positivos que $-0,15$ V, o pico III_a corresponde aos processos de oxidação da superfície da Pt, com consequente formação de óxidos [180-182]. Na varredura negativa de potencial, o pico IV_c está associado com a redução de óxidos de Pt [180-182].

A Figura 6.3 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos sobre eletrodo de platina em solução NaOH $0,10$ mol L⁻¹ a uma velocidade de varredura de $0,05$ V s⁻¹ na ausência e presença de glicerol $0,4$ g L⁻¹ ($4,35$ mmol L⁻¹). Na presença de glicerol, observa-se a inibição dos picos de adsorção/dessorção de hidrogênio (I_a , II_a , V_c e VI_c), provavelmente devido à adsorção de glicerol, de acordo com a premissa de que poliálcoois podem começar a adsorver em potenciais mais negativos [181]. Durante a varredura positiva de potencial, a oxidação de glicerol inicia-se em $-0,50$ V, com E_p em $-0,20$ V (pico VII_a). O pico $VIII_a$ é observado em $0,20$ V e apresenta menor intensidade de corrente.

Figura 6.3: Voltamogramas cíclicos realizados em solução de NaOH $0,10$ mol L⁻¹ antes (—) e após (—) a adição de glicerol ($0,4$ g L⁻¹ = $4,35$ mmol L⁻¹), utilizando eletrodos de Pt ($\phi = 3$ mm), com $v = 0,05$ V s⁻¹.

Durante a varredura negativa de potencial, o voltamograma apresenta um pico de oxidação (X_a) com E_p igual a $-0,20$ V. De acordo com Roquet et al. [181], que realizou um

estudo sobre a cinética e os mecanismos da eletro-oxidação do glicerol, a quase sobreposição dos picos (VII_a e X_a) durante a varredura positiva e negativa de potencial sugere um pequeno efeito de envenenamento na superfície do eletrodo de platina. A não sobreposição total das curvas de oxidação é provavelmente devido à limitação na adsorção do glicerol na superfície da Pt durante a varredura negativa de potencial [54, 181], em que se observa o início da redução dos óxidos de Pt (pico IX_c).

Kahyaoglu et al [183] realizaram experimentos variando parâmetros experimentais (potencial do eletrodo, concentração do glicerol e concentração dos íons hidroxila) e propuseram um mecanismo para a reação de eletro-oxidação do glicerol em meio alcalino utilizando eletrodo de platina envolvendo espécies intermediárias adsorvidas [93].

onde M representa os sítios metálicos de adsorção, e Gli é o glicerol.

6.1.2. Oxidação do glicerol em meio alcalino no eletrodo de cobre

Os processos de oxidação e redução observados no eletrodo de cobre em solução alcalina foram descritos no Capítulo 3. A formação de espécies de Cu(III) tem sido reportada na literatura, e a estabilidade dessas espécies é dependente, entre outras coisas, do pH da solução e do potencial aplicado no eletrodo [159-160, 162, 184]. De acordo com alguns autores, as espécies de Cu(III) apresentam uma função eletrocatalítica em processos de oxidação de carboidratos, aminas, aminoácidos e álcoois [162, 185-190].

A Figura 6.4 mostra voltamogramas obtidos com o eletrodo de cobre em NaOH 0,10 mol L⁻¹ a uma velocidade de varredura de 0,05 V s⁻¹ entre -0,80 V (E_i) a 0,80 V (E_{inv}), registrados na ausência e presença de glicerol 0,4 g L⁻¹ (4,35 mmol L⁻¹). Na presença de glicerol observou-se um grande aumento na corrente no intervalo correspondente à formação das espécies de Cu(III), potencial de -0,6 V. Na varredura negativa de potencial, o

desaparecimento do sinal catódico pode ser atribuído ao consumo das espécies de Cu(III) por glicerol, sugerindo a sua participação no processo electrocatalítico, como já descrito na literatura para outros sistemas [62-63, 187, 189].

Figura 6.4: Voltamogramas cíclicos realizados em solução de NaOH 0,10 mol L⁻¹ antes (—) e após (—) a adição de glicerol (0,4 g L⁻¹ = 4,35 mmol L⁻¹), utilizando eletrodos de Cu (ϕ = 3 mm), com $\nu = 0,05 \text{ V s}^{-1}$.

6.1.3. Estudos com a Microscopia Eletroquímica de Varredura (SECM)

A microscopia eletroquímica de varredura (SECM) é uma técnica que permite monitorar a corrente limite de um microeletrodo posicionado próximo à superfície de um substrato imerso em uma solução, possibilitando assim a obtenção de informações sobre as propriedades químicas, eletroquímicas, cinéticas e topográficas da interface em estudo. A corrente monitorada no microeletrodo, quando operado no modo amperométrico, é resultante de processos faradaicos entre as espécies adicionadas à solução ou provenientes do substrato, assim como da distância entre o substrato e o microeletrodo (*tip*) [191].

Com o objetivo de caracterizar a reação entre o Cu(III) e o glicerol, assim como a formação de espécies solúveis em 0,60 V, foram realizados experimentos utilizando a SECM no modo geração pelo substrato/coleta pela *tip* (SG-TC). No modo SG-TC, uma espécie eletroativa é formada no gerador (substrato de cobre) e detectada na *tip* (microeletrodo de platina), que está polarizada em 0,20 V (para promover a redução das espécies de Cu(III) geradas) e localizada próximo ao gerador. A primeira etapa para se realizar um experimento

com a SECM consiste na construção e caracterização do microeletrodo a ser utilizado como *tip*. Tal etapa foi realizada conforme descrito no item 3.3.2. O eletrodo de cobre foi construído utilizando uma placa de cobre de acordo com o procedimento descrito no item 3.3.4.

Antes de cada experimento no modo SG-TC, foi necessário aproximar de forma controlada o microeletrodo da superfície do cobre e monitorar a corrente do microeletrodo. Os valores de corrente são medidos em função da posição do eletrodo em direção à superfície do substrato. Tais dados constituem a chamada “curva de aproximação”. Inicialmente, quando o microeletrodo está afastado do substrato, este não exerce influência sobre a difusão das espécies eletroativas à superfície do microeletrodo. Logo, a corrente limite monitorada corresponde à corrente no seio da solução (I_{∞}). Ao aproximar o microeletrodo do substrato condutor, o produto formado na superfície do microeletrodo difunde para a superfície do substrato, onde ocorre a reação reversa. Devido aos ciclos redox que ocorrem entre substrato/*tip*, a corrente monitorada no microeletrodo aumenta à medida que a distância substrato/*tip* diminui [192].

As curvas de aproximação são mostradas normalizando os valores de corrente e distância para possibilitar a comparação de curvas obtidas em diferentes condições experimentais, sem influência da concentração ou do coeficiente de difusão do mediador utilizado. A normalização da corrente (I_T) é realizada dividindo o valor de corrente medido no microeletrodo (I) pelo valor corrente registrado no seio da solução (I_{∞}), longe de qualquer interferência do substrato. A normalização da distância (L) é feita dividindo a distância entre *tip* e substrato (d) pelo raio do microeletrodo (r).

Para a construção da curva de aproximação na superfície condutora de cobre, utilizou-se uma solução de metil viologênio 20 mmol L^{-1} , em Na_2SO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ [193], e um microeletrodo de platina ($r = 5 \text{ }\mu\text{m}$) polarizado em $-0,80 \text{ V}$, valor de potencial que corresponde à corrente limite de difusão para a redução do metil viologênio (equação 6.5) [194]. A velocidade de aproximação entre o microeletrodo e o substrato foi de $1 \text{ }\mu\text{m s}^{-1}$. A Figura 6.5 mostra a curva de aproximação normalizada e um perfil de *feedback* positivo pode ser observado.

Figura 6.5: Curva de aproximação normalizada obtida com uma *tip* de Pt ($r = 5 \mu\text{m}$) em substrato de cobre, em solução contendo 20 mmol L^{-1} de MV^{2+} + $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 como o mediador redox. $E_{\text{tip}} = -0,80 \text{ V}$, $v = 1 \mu\text{m s}^{-1}$, L = relação entre a distância substrato/*tip* e o raio do microeletrodo.

Sabendo-se a distância entre o substrato de cobre e o microeletrodo de platina, os experimentos SECM no modo SG-TC foram realizados. A distância substrato/*tip* foi fixada em $25 \mu\text{m}$ em soluções de $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Um potencial de $-0,80$ a $0,80 \text{ V vs Ag/AgCl/KCl}_{\text{sat}}$ foi aplicado ao substrato de cobre (gerador) com o objetivo de formar as espécies solúveis de cobre neste potencial. A *tip* (microeletrodo de platina) foi polarizada em $0,20 \text{ V vs Ag/AgCl/KCl}_{\text{sat}}$ para monitorar a formação de quaisquer espécies solúveis eletroativas durante a varredura de potencial no substrato de cobre, conforme ilustrado na Figura 6.6.

Figura 6.6: Esquema ilustrativo do experimento com a SECM no modo SG-TC.

A Figura 6.7A mostra o comportamento eletroquímico do eletrodo de cobre em meio alcalino [62, 157, 162]. Os picos XI_a (−0,40 V), XII_a (−0,08 V) e XIII_a (0,60 V) correspondem à formação de Cu(I), Cu(II) e Cu(III), respectivamente. Pelo monitoramento da corrente no microeletrodo de platina posicionado a 25 µm do substrato de cobre (Figura 6.7B), observa-se um sinal de redução em 0,60 V, que pode ser atribuído à redução das espécies de Cu(III)_{aq} (equação 4.30). Apesar da espécie de Cu(III) formada ser instável (muito reativa), nestes experimentos considerou-se que devido à proximidade da *tip* com a superfície do substrato de cobre, a espécie de Cu(III)_{aq} pode atingir a *tip*, e o sinal observado é devido à sua redução. Estes resultados indicam que, apesar de sua alta reatividade, o tempo de vida é suficiente para que a espécie de Cu(III)_{aq} seja detectada.

Figura 6.7: (A) Voltamograma cíclico obtido com o eletrodo descartável de Cu e (B) resposta do microeletrodo de Pt ($r = 5 \mu\text{m}$) posicionado a $25\mu\text{m}$ do substrato em solução de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Distância substrato/*tip*: $25 \mu\text{m}$, E_{tip} : $0,20 \text{ V}$, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Para avaliar a influência da concentração de íons hidroxila na formação das espécies solúveis de cobre, foram realizados experimentos SECM em soluções de NaOH $0,10$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, no modo SG-TC, a diferentes distâncias substrato/*tip* (25 , 50 e $100 \mu\text{m}$). Os resultados são apresentados na Figura 6.8.

Os voltamogramas cíclicos do substrato de cobre (gerador) mostrados na Figura 6.8A e B (linha preta) correspondem à aplicação de um potencial de $0,0$ a $0,80 \text{ V}$; no segundo eixo estão apresentadas as respostas do microeletrodo de platina (*tip*) polarizado em $0,20 \text{ V}$. A formação das espécies de Cu(III) é facilitada em soluções com maior valor de pH, como pode

ser visualizado nas Figura 6.8A e B [162]. Observa-se também que, à medida que a separação entre substrato/*tip* aumenta, a corrente no microeletrodo de Pt diminui, pois a quantidade de espécies eletroativas que atingem a *tip* diminui por unidade de tempo.

Figura 6.8: Voltamograma cíclico e resposta da *tip* obtidos usando um substrato de Cu e um microeletrodo de Pt ($r = 5\mu\text{m}$) posicionado a 25, 50 e 100 μm do substrato em soluções de NaOH: 0,10 mol L⁻¹ (A) e 1,0 mol L⁻¹ (B). $E_{tip} = 0,20\text{ V}$, com $v = 10\text{ mV s}^{-1}$.

A formação de espécies eletroativas geradas no eletrodo de cobre depende do pH da solução, de modo que a formação de espécies de Cu(III) é favorecida em soluções com maior valor de pH [162]. Isto pode ser confirmado comparando os sinais de corrente obtidos na *tip* por meio dos experimentos realizados em soluções de NaOH 1,0 e 0,10 mol L⁻¹ (Figura 6.8A e B). Como esperado, maiores respostas de corrente foram observadas em solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹, sendo este o eletrólito suporte escolhido para estudar a oxidação eletrocatalítica de glicerol por SECM. A influência da distância *tip*-substrato também foi investigada em solução de NaOH 0,10 mol L⁻¹, sendo o comportamento encontrado semelhante ao observado em meio mais alcalino: menos Cu(III) foi detectado na *tip* à medida que a distância aumentava. A partir deste experimento, pode-se confirmar que o sinal de corrente registrado no microeletrodo vem das espécies solúveis de Cu(III).

A influência do glicerol na resposta do microeletrodo foi examinada no experimento SECM no modo SG-TC. A corrente no microeletrodo depende da distância entre este e o gerador, assim como da cinética da reação. Se a espécie eletroativa participa de uma reação subsequente com as espécies de Cu(III) geradas, a quantidade de espécies que atingem o microeletrodo diminui. Por conseguinte, para os experimentos realizados a uma mesma distância substrato/microeletrodo, a diminuição na corrente monitorada no microeletrodo depende da constante de velocidade da reação.

A Figura 6.9 ilustra os voltamogramas cíclicos obtidos com o substrato de cobre (A), registrados entre 0,0 V (E_i) e 0,80 V (E_{inv}) vs Ag/AgCl/KCl_{sat} a uma velocidade de varredura de 0,01 V s⁻¹, assim como as respostas do microeletrodo de platina (B) polarizado em 0,20 V e mantido a uma distância de 25 μm do substrato. Os dados apresentados foram obtidos antes e depois da adição de glicerol em uma solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹. A ampliação ao lado da Figura 6.9 corresponde ao aumento de corrente de oxidação obtido no microeletrodo de platina após as adições de glicerol. Esta corrente corresponde à oxidação do glicerol que ocorre em 0,20 V, potencial em que o eletrodo está polarizado, conforme mostrado na Figura 6.3.

Figura 6.9: Respostas da *tip* (A) e voltamogramas cíclicos (B) obtidos antes e após a adição de glicerol utilizando um substrato de Cu e um microeletrodo de Pt ($r = 5\mu\text{m}$) em solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹. Distância substrato/*tip*: 25 μm, E_{tip} : 0.2 V, v : 10 mV s⁻¹. A figura ao lado corresponde à ampliação da resposta do microeletrodo.

Na Figura 6.9 observa-se que a oxidação do glicerol no substrato de cobre inicia-se em 0,30 V. Este resultado leva à suposição de que o glicerol começa a ser oxidado na superfície de cobre, sem a participação das espécies de Cu(III) formadas no substrato. Com base em dados da literatura [73, 183, 195-197], pode-se sugerir que o gliceraldeído (2,3-dihidroxiopropanal) seja formado a partir da oxidação do glicerol no eletrodo, de acordo com a equação 6.6. Porém, outros produtos da oxidação do glicerol podem também ser formados, conforme ilustrado na Figura 6.1.

A Figura 6.9 também mostra que a diminuição da corrente no microeletrodo em soluções contendo glicerol é provavelmente devida ao consumo das espécies de Cu(III) geradas no substrato de cobre por meio da reação de oxidação do glicerol.

Considerando que as espécies de Cu(III) formadas durante a oxidação do eletrodo de cobre tiveram origem na oxidação de Cu(II), de acordo com a equação 6.7, é possível propor um mecanismo para a eletro-oxidação de glicerol em soluções alcalinas (equação 6.8) [187, 198]:

A participação das espécies de Cu(III) no processo de oxidação de álcoois tem sido considerada por vários autores, que propõem diferentes fórmulas químicas para estas espécies. Em nosso grupo de pesquisa [62, 162, 199], a formação de CuO_2^- foi proposta por meio da equação 6.9:

sendo esta espécie um possível mediador redox na reação de oxidação de álcoois em meio básico, de acordo com a equação 6.10 [162]:

Amborese et al. [99], estudando o comportamento do cobre em solução KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, atribuíram o aparecimento do pico em $0,75 \text{ V}$ à formação de Cu(III). Porém, não conseguiram definir se a espécie solúvel, Cu(OH)_4^- [200], foi formada por meio da oxidação do Cu(OH)_2 ou CuO , propondo, assim, duas equações:

6.2. Avaliação da metodologia para aplicação do sensor eletroquímico

Com o intuito de determinar a concentração de glicerol livre em amostras de biodiesel, curvas analíticas foram construídas com soluções padrão de glicerol. Pela análise da Figura 6.10, é possível observar um comportamento linear no intervalo de concentração de 5 a 122 mg L⁻¹ (0,054 a 1,33 mmol L⁻¹), correspondente a uma reta (equação 6.13) com coeficiente de correlação igual a 0,9970.

$$I \text{ (nA)} = 0,35 + 0,11 [\text{Glicerol}] \text{ (mg L}^{-1}\text{)} \quad 6.13$$

Figura 6.10: Curva analítica construída com os dados extraídos do experimento amperométrico. E = 0,60 V, solução de NaOH 0,10 mol L⁻¹.

O limite de detecção LD obtido foi de 1,6 mg L⁻¹ (17,4 μmol L⁻¹), de acordo com as recomendações da IUPAC [177]. A repetibilidade foi avaliada considerando-se 10 medidas sucessivas realizadas em uma solução contendo glicerol 24,9 mg L⁻¹ (0,27 mmol L⁻¹). Após as medidas das correntes de pico, o valor médio foi de 3,5 nA, com desvio padrão relativo de 1,7%, mostrando que o método apresenta precisão aceitável.

6.2.1. Aplicação da metodologia para determinação de glicerol em biodiesel

Para avaliar o desempenho do método proposto, uma amostra de biodiesel de mamona foi utilizada para a determinação de glicerol. Antes das análises, três alíquotas de 1,0 g de biodiesel passaram por um processo de extração com água desionizada (descrito na seção 3.4.4). A concentração de glicerol na amostra foi determinada a partir das curvas de adição de padrão por meio da extrapolação da reta, e considerando-se as diluições efetuadas na amostra.

A Figura 6.11 apresenta uma curva amperométrica de adição de padrão para a análise da amostra de biodiesel. Para a realização deste experimento, adicionou-se um volume de 2 mL de solução de NaOH 0,10 mol L⁻¹ à célula eletroquímica e o sinal de corrente do branco foi lido. Em seguida, adicionou-se 1 mL da amostra (previamente alcalinizada) e foram feitas adições sucessivas de 5 µL de solução padrão de glicerol 1,25 x 10³ mg L⁻¹ (13,69 mmol L⁻¹), efetuando-se as respectivas leituras.

Figura 6.11: Curva de adição de padrão (A) e resposta amperométrica (B) para amostra de biodiesel de mamona. E = 0,60 V, solução estacionária de NaOH 0,10 mol L⁻¹.

A inclinação da curva de adição de padrão (Figura 6.11) utilizada para a determinação de glicerol em amostras de biodiesel é diferente daquela obtida na curva de calibração (Figura 6.10), ou seja, há interferência da matriz, justificando o uso do método de adição de padrão para as quantificações realizadas pelo método proposto.

A curva de adição de padrão apresentou boa correlação e baixo desvio padrão. A concentração de glicerol na amostra foi determinada com base na extrapolação da reta, obtendo-se uma concentração de $2,3 \text{ mg L}^{-1}$ ($25,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$). Considerando-se as diluições efetuadas na amostra, a concentração de glicerol em biodiesel foi 0,007% (m/m).

Para verificar a exatidão da metodologia foi realizado o teste de adição e recuperação, obtendo-se uma porcentagem de recuperação de 110 %, dentro dos limites aceitos pela AOAC (Association of Official Analytical Chemists).

6.3. Conclusões

Os experimentos com a SECM mostraram a dependência da corrente com a distância entre o gerador e a *tip*, assim como a dependência com a concentração da solução de NaOH. A corrente monitorada no microeletrodo diminuiu significativamente após a adição de glicerol, provavelmente devido ao consumo das espécies de Cu(III) na reação de oxidação do glicerol.

A atividade eletrocatalítica de eletrodos de cobre, no que diz respeito à oxidação de glicerol em meio alcalino, permitiu o desenvolvimento de um método simples, de baixo custo e com boa repetibilidade. O intervalo linear obtido foi de $5,0$ a 122 mg L^{-1} ($0,054$ a $1,33 \text{ mmol L}^{-1}$), possibilitando a determinação de glicerol em biodiesel após procedimento de extração com água. Por meio de curvas de adição de padrão determinou-se a concentração de glicerol em uma amostra de biodiesel de mamona. Desta forma, a metodologia proposta pode ser uma alternativa viável para a quantificação desta espécie química.

CAPÍTULO 7

**NANOESTRUTURAS BASEADAS
EM PALÁDIO PARA
APLICAÇÕES COMO SENSOR**

7. NANOESTRUTURAS BASEADAS EM PALÁDIO PARA APLICAÇÕES COMO SENSOR

Neste capítulo apresenta-se uma breve introdução sobre os nanotubos de carbono (NTCs), passando pela síntese dos NTCs decorados com nanopartículas de paládio, bem como pelo estudo da oxidação de álcoois em eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NCPMs) decorados com nanopartículas de Pd. Por meio desta investigação, busca-se o desenvolvimento de uma metodologia eletroanalítica para a determinação de glicerol em biodiesel.

7.1. Nanotubos de carbono

A nanotecnologia é o estudo, síntese, manipulação e aplicação de materiais e dispositivos por meio do controle da matéria em escala nanométrica. Os nanomateriais, em geral, destacam-se por possuírem propriedades peculiares quando comparados aos seus precursores "bulk", sendo suas propriedades determinadas pelo tamanho e pela morfologia [201].

Dentre os nanomateriais, os nanotubos de carbono (NTCs) têm atraído o interesse de cientistas e engenheiros [201-204], pois apresentam propriedades mecânicas e eletrônica interessantes, que possibilitam sua aplicação em materiais compostos, dispositivos eletrônicos, nanosensores, etc [203-205]. De acordo com o número de camadas, os NTCs podem ser classificados como: nanotubos de carbono de parede simples (NCPSs) (SWNT, do inglês single-wall nanotubes) e nanotubos de carbono paredes múltiplas (NCPMs) (MWNT, do inglês multi-walled nanotubes) [201, 203-206], como ilustrado na Figura 7.1.

Os NTCs têm diversas aplicações possíveis, sendo geralmente necessária sua funcionalização para melhorar as suas propriedades. A funcionalização pode alterar suas propriedades eletrônicas e estruturais. Este procedimento consiste na adsorção ou ligação de átomos ou moléculas aos nanotubos, promovendo a alteração das suas propriedades e, desta forma, facilitando sua interação com moléculas orgânicas, biológicas e diversos outros grupos químicos [201, 205]. Atualmente, um dos desafios é encontrar uma maneira segura e limpa

para alterar as propriedades eletrônicas e estruturais dos NTCs, que apresentam baixa reatividade química em seu estado natural [201, 207].

Figura 7.1: (A) Nanotubos de carbono de parede única ou simples (NCPS) e (B) Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NCPM).

Os nanotubos de carbono têm sido utilizados na área de sensores como suporte ou como catalisadores, pois exibem elevada área superficial, alta condutividade, excelentes propriedades mecânicas, químicas e estabilidade eletroquímica [81, 220, 224-225].

7.1.1. Síntese dos NTCs decorados com Pd

A forma mais comum de sintetizar NTCs decorados com nanopartículas de paládio (ou outro metal nobre), em solução, é por meio da funcionalização dos NTCs com grupos específicos. A funcionalização permite a manipulação e dispersão dos NTCs em certos solventes, bem como proporciona a formação de sítios para a imobilização e redução dos íons Pd, facilitando a nucleação e o crescimento das nanopartículas [77, 208-209]. A funcionalização dos NTCs pode ser feita por meio de interações não-covalentes e covalentes. Na funcionalização covalente, os sistemas interagem fortemente com os NTCs, gerando modificações drásticas nas suas propriedades [201] e, conseqüentemente, promovem a distribuição não uniforme dos grupos funcionais ao longo da superfície dos NTCs [77]. Além disso, muitos procedimentos baseados na modificação covalente envolvem reagentes fortemente oxidantes, como o HCl concentrado, HNO₃ e H₂SO₄ [208]. A funcionalização não-covalente é uma rota alternativa, em que os sistemas interagem fracamente com os NTCs, preservando desta forma a integridade estrutural [201], possibilitando, ainda, o uso de reagentes menos agressivos ao meio ambiente.

O paládio é um catalisador fundamental em diversos processos industriais e de sínteses, pois apresenta alta atividade catalítica [210]. Recentemente, muita atenção tem sido dada à preparação de nanopartículas de Pd para aplicação nas áreas de catálise [208, 210-211], armazenamento de hidrogênio [212-213], e sensores químicos [214-215].

Catalisadores à base de Pd podem ser uma alternativa viável para a oxidação de álcoois [178, 208, 216-218], porém, a atividade catalítica e estabilidade do catalisador puro de Pd é crítica e o seu desempenho deve ser melhorado [218]. O tamanho nanométrico é frequentemente um requisito necessário [208], mas apenas esta característica não é suficiente para assegurar uma elevada atividade catalítica, durabilidade e estabilidade de um catalisador. Para se ter um catalisador de Pd eficiente e estável, outros fatores também devem ser levados em consideração. Em geral, as características cruciais são a morfologia, forma e dispersão das partículas metálicas no material suporte, que é normalmente constituído de nanoestruturas de carbono (tubos, fios, fibras, etc.) [77, 208, 219]. Uma grande variedade de materiais condutores tem sido utilizada como suporte para o preparo de eletrocatalisadores à base de Pd [220-224]. Zheng et al. [220], ao comparar NCPM, fibras de carbono (FC) e negro de fumo ("carbon black") como suporte para a deposição de Pd, concluíram que o paládio suportado em NCPM apresentou melhor desempenho para a oxidação de etanol em meio alcalino.

Para o desenvolvimento deste trabalho realizou-se a síntese dos NCPMs decorados com nanopartículas de Pd (NCPM-PVP-Pd), empregando-se o etanol como solvente e agente redutor, o tetracloropaladato de potássio (II) (K_2PdCl_4) como o precursor de Pd, e a polivinilpirrolidona (PVP) para modificar a superfície dos NTCs [77]. O PVP promove a funcionalização dos NTCs por meio de interação não-covalente, podendo agir não somente como agente modificador da superfície, mas também como agente de redução e estabilização das nanopartículas de Pd. Ademais, é um polímero de baixo custo e não tóxico [225-226].

O procedimento utilizado para a síntese dos NCPM-PVP-Pd [77] está descrito na seção 3.6. As diferentes amostras foram sintetizadas com sucessivas etapas para a deposição de Pd, por meio da adição de uma alíquota de $PdCl_4^{2-}$ [77]. Assim, inicialmente os NCPM-PVP foram utilizados como material suporte para a formação da amostra de NCPM-PVP-Pd 1, que por sua vez foi utilizada como suporte para uma segunda deposição de Pd para a obtenção da amostra NCPM-PVP-Pd 2. Da mesma maneira, NCPM-PVP-Pd 2 foi utilizada como suporte para a terceira etapa de deposição, a fim de se obter a amostra NCPM-PVP-Pd 3.

As imagens MEV para as diferentes amostras sintetizadas (NCPM-PVP-Pd 1, NCPM-PVP-Pd 2 e NCPM-PVP-Pd 3) estão ilustradas na Figura 7.2.

Figura 7.2: Imagem MEV dos NCPM-PVP-Pd obtidos após a primeira (A), segunda (B) e terceira etapa de deposição de Pd (amostras NCPM-PVP-Pd 1, NCPM-PVP-Pd 2 e NCPM-PVP-Pd 3, respectivamente).

As imagens MEV confirmam que o procedimento utilizado levou à deposição das nanopartículas de Pd sobre os NCPMs em todas as amostras (NCPM-PVP-Pd 1, NCPM-PVP-Pd 2 e NCPM-PVP-Pd 3). Além disso, pela análise das imagens percebe-se que as sucessivas etapas de redução do PdCl_4^{2-} conduziram ao aumento da quantidade de Pd depositada sobre a superfície dos NCPMs. A porcentagem em massa de Pd foi determinada por espectrometria de massa com fonte de plasma (ICP-MS), obtendo-se 2,8%, 9,0% e 28,7% (m/m) de Pd para as amostras NCPM-PVP-Pd 1, NCPM-PVP-Pd 2 e NCPM-PVP-Pd 3, respectivamente [77].

As amostras NCPM-PVP-Pd obtidas após sucessivas etapas de redução do PdCl_4^{2-} também foram estudadas utilizando o microscópio eletrônico de transmissão do tipo STEM em modo HAADF (HAADF-STEM) [77]. As análises revelaram que a amostra NCPM-PVP-Pd 1 apresenta esferas de Pd com tamanho inferior a 5 nm de tamanho ($3,3 \pm 1,7$ nm) [77]. A amostra NCPM-PVP-Pd 2 apresentou, além da presença de nanopartículas de Pd inferiores a 5 nm ($3,3 \pm 1,7$ nm), partículas com cerca de 5-14 nm de diâmetro [77]. As imagens HAADF-STEM para a amostra obtida após a terceira etapa de redução (NCPM-PVP-Pd 3) mostram a presença de nanopartículas com diâmetro inferior a 5 nm ($3,8 \pm 2,0$ nm) e também partículas com 35 nm de diâmetro [77].

7.2. Comportamento eletroquímico do eletrodo de carbono vítreo modificado com NCPM-PVP-Pd

No presente estudo, o comportamento eletroquímico do eletrodo de carbono vítreo (CV) modificado com 1,5 μL da suspensão NCPM-PVP-Pd 1 em solução de KOH 1,0 mol L^{-1} , está apresentado na Figura 7.3.

Figura 7.3: Voltamograma cíclico dos eletrodo de CV/NCPM-PVP-Pd 1 em solução de KOH 1,0 mol L^{-1} , com $v = 0,005 \text{ V s}^{-1}$.

Durante a varredura positiva de potencial podem ser observados dois picos que representam diferentes processos que ocorrem na superfície do paládio. O pico Ia, observado em potenciais mais negativos do que $-0,50 \text{ V}$, corresponde à oxidação do hidrogênio adsorvido na superfície eletródica. O processo de adsorção e absorção em meio básico ocorre de acordo com as equações 7.1 e 7.2 [218, 227-229], e o processo de oxidação do M-H_{ads} corresponde ao inverso destas reações.

onde M representa um sítio superficial de adsorção no eletrodo de Pd, M-H_{ads} o hidrogênio adsorvido sobre um sítio superficial do metal, e M-H_{abs} a difusão do hidrogênio adsorvido para dentro da estrutura do Pd (processo de absorção - formação de hidreto) [227].

O pico II_a, que se refere a processo anódico com início em -0,20 V, corresponde à formação dos óxidos (PdO) [218, 229-231] e hidróxidos de paládio (Pd(OH)₂), de acordo com as equações 7.3-7.4 [229-230].

Na varredura negativa de potencial observa-se a formação do pico III_c, com início em -0,20 V e com potencial de pico (E_p) em -0,40 V, correspondendo à redução dos óxidos e/ou hidróxidos de paládio (PdO/Pd(OH)₂) formados na varredura positiva de potencial a Pd [211, 217-218, 229-231].

7.2.1. Influência da porcentagem de paládio na resposta do eletrodo CV/NCPM-PVP-Pd

A comparação entre os catalisadores NCPM-PVP-Pd contendo diferentes porcentagens de Pd foi realizada por meio da modificação dos eletrodos de carbono vítreo (CV) com uma alíquota de 1,5μL das suspensões de NCPM-PVP-Pd 1, 2 e 3, respectivamente. As suspensões foram preparadas de forma que a quantidade de paládio em cada amostra fosse de 0,115 mg mL⁻¹ em nafion/DMF (1:1). Estabelecendo-se este critério, a amostra NCPM-PVP-Pd 1 contendo a menor porcentagem de paládio, 2,8%, terá uma maior quantidade de nanotubos na suspensão e, conseqüentemente, o paládio estará mais disperso. Para visualizar a dispersão das diferentes amostras, imagens MEV da superfície dos eletrodos modificados nestas condições foram registradas (Figura 7.4).

Figura 7.4: Micrografia de MEV mostrando a superfície de eletrodo de CV modificado com NCPM-PVP-Pd 1 (A), NCPM-PVP-Pd 2 (B) e NCPM-PVP-Pd 3 (C) contendo 2,8%, 9,0% e 28,7% de paládio, respectivamente.

As imagens MEV dos eletrodos de CV modificados com NCPM-PVP-Pd 1, 2 e 3, contendo a mesma quantidade de paládio em massa, mostram que o filme da amostra NCPM-PVP-Pd 1 (Figura 7.4A) apresenta uma maior quantidade dos nanotubos de carbono em relação às amostras NCPM-PVP-Pd 2 (Figura 7.4B) e NCPM-PVP-Pd 3 (Figura 7.4C)). Além disso, o paládio está mais disperso na amostra NCPM-PVP-Pd 1 do que nas outras amostras, assim, o Pd terá maior área ativa nesta amostra. Eletrodos modificados com NCPM-PVP-Pd 1, 2 e 3, nestas condições, foram avaliados na presença e ausência de etanol utilizando a técnica de voltametria cíclica.

Na Figura 7.5 estão apresentados os voltamogramas cíclicos dos eletrodos de carbono vítreo modificados com NCPM-PVP-Pd 1, 2 e 3 normalizados pela massa de paládio. Os voltamogramas foram registrados em solução de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, a velocidade de varredura de $0,005 \text{ V s}^{-1}$. O comportamento eletroquímico apresentado pelo eletrodo modificado com NCPM-PVP-Pd foi descrito na seção 7.2. Na Figura 7.5, observa-se que o voltamograma cíclico para o eletrodo CV/NCPM-PVP-Pd 1, contendo 2,8%, apresenta maior densidade de corrente quando comparado às amostras contendo 9,0 e 28,7% de Pd. Como a quantidade de paládio é a mesma para as três amostras, a maior densidade de corrente observada é provavelmente devido à maior dispersão de Pd, que melhora as características eletrocatalíticas do filme. O estudo da oxidação eletroquímica do etanol também foi realizado com o objetivo de avaliar a atividade catalítica dos eletrodos CV/NCPM-PVP-Pd 1, 2 e 3.

Figura 7.5: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de CV/NCPM-PVP-Pd 1 (—), 2 (—) e 3 (—) contendo 2,8, 9,0 e 28,7% de paládio, respectivamente, normalizados pela massa de paládio. Condições: solução de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, com $v = 0,005 \text{ V s}^{-1}$.

A resposta dos eletrodos de CV/NCPM-PVP-Pd 1, 2 e 3 normalizados pela massa de paládio quanto à oxidação de etanol é apresentada na Figura 7.6. Os voltamogramas cíclicos foram registrados em solução contendo $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol em KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Durante a oxidação eletroquímica, dois picos de oxidação podem ser observados, IV_a e V_a . O pico IV_a começa a aparecer em $-0,58 \text{ V}$ com E_p em $-0,18 \text{ V}$. Na varredura negativa de potencial, em $-0,38 \text{ V}$, inicia-se um novo processo de oxidação, correspondente ao pico V_a , com um E_p de aproximadamente $-0,40 \text{ V}$.

Figura 7.6: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de CV/NCPM-PVP-Pd 1 (A), 2 (B) e 3 (C) contendo 2,8%, 9,0% e 28,7% de paládio, respectivamente, e normalizados pela massa de paládio, em solução de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência (—) e na presença de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (—), com $v = 0,005 \text{ V s}^{-1}$.

Com base nesses voltamogramas, pode-se concluir que a densidade de corrente de pico (I_p) para a oxidação do etanol diminui com a quantidade de nanotubos da amostra, ou seja, a atividade catalítica diminui à medida que o número de etapas de deposição de Pd aumenta. Portanto, usando como critério o valor da densidade de corrente I_p para avaliar a atividade catalítica, pode-se afirmar que a amostra NCPM-PVP-Pd 1, com menor percentagem de Pd, foi eletrocataliticamente mais ativa. O maior valor de I_p observado para o eletrodo CV/NCPM-PVP-Pd 1 (Figura 7.6A) é concordante com os resultados obtidos para o estudo na

ausência de etanol (Figura 7.5). Assim, pode-se considerar que a maior dispersão das nanopartículas de Pd sobre os NCPMs representa uma maior atividade eletrocatalítica e, portanto, um maior número de sítios ativos para a eletro-oxidação do etanol.

7.2.2. Modificação da superfície de diferentes materiais eletródicos com NCPM-PVP-Pd 1

A modificação da superfície de um eletrodo tem o objetivo de controlar a reatividade da interface eletrodo/solução, e buscar maior sensibilidade e seletividade nas determinações analíticas [4]. A escolha do substrato e do tipo de material utilizado na modificação é importante, pois estes devem apresentar características eletroquímicas apropriadas, e também, ser adequados para o método de imobilização selecionado. Para uma modificação eficiente, o eletrodo quimicamente modificado deve resultar em uma superfície estável e sensível ao analito de interesse.

Com o intuito de verificar qual material eletródico é mais adequado para ser utilizado como suporte para os NCPMs decorados com nanopartículas de Pd (NCPM-PVP-Pd 1), superfícies de ouro, platina e carbono vítreo foram modificadas com adição de 1,0 μL da suspensão NCPM-PVP-Pd 1 ($4,0 \text{ mg L}^{-1}$), conforme descrito na seção 3.6.1, e avaliadas. A Figura 7.7 corresponde ao primeiro e ducentésimo voltamograma cíclico dos eletrodos de Au/NCPM-PVP-Pd 1 (A), Pt/NCPM-PVP-Pd 1 (B) e CV/NCPM-PVP-Pd 1 (C) em solução de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, que corresponde a aproximadamente 14 horas de experimento para cada um dos eletrodos.

Durante o primeiro ciclo de varredura, a corrente de oxidação observada corresponde à formação de PdO e Pd(OH)₂ [93, 218, 230]. O potencial em que estas espécies começam a ser formadas depende do material do eletrodo utilizado como suporte. Assim, para o eletrodo Au/NCPM-PVP-Pd 1, esse processo pode ser visto em torno de $-0,35 \text{ V}$ (pico VI_a) na Figura 7.7A (linha preta) e para os eletrodos de Pt/NCPM-PVP-Pd 1 e CV/NCPM-PVP-Pd 1, o processo ocorre próximo a $-0,20 \text{ V}$ (picos IX_a e XI_a, respectivamente), Figura 7.7B e C. Durante a varredura negativa de potencial, o comportamento eletroquímico apresentado pelos três eletrodos é diferente, sendo que apenas no eletrodo de carbono vítreo modificado (CV/NCPM-PVP-Pd 1) observa-se o perfil da redução dos óxidos/hidróxidos de paládio formados [93, 218, 230], com um pico de redução eletroquímica (pico XII_c) em um potencial

de $-0,28$ V (Figura 7.7.C). Após 200 ciclos varredura, o comportamento eletroquímico do NCPM-PVP-Pd 1 depositado sobre os eletrodos de Au, Pt e CV, apresenta diferenças entre si. Observa-se também que nos eletrodos Au/NCPM-PVP-Pd 1 e Pt/NCPM-PVP-Pd 1 o primeiro ciclo voltamétrico difere do ducentésimo ciclo, quanto ao surgimento de novos processos redox. O voltamograma cíclico do eletrodo CV/NCPM-PVP-Pd 1, por sua vez, não sofreu mudança significativa após 200 ciclos de varredura, tendo apenas uma diminuição na corrente de pico ($< 15\%$), como pode ser visto na Figura 7.7C.

Figura 7.7: Voltamogramas cíclicos do eletrodo de ouro (A), platina (B) e carbono vítreo (C) modificados com NCPM decorados com nanopartículas de Pd (NCPM-PVP-Pd 1) em solução de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, com $v = 0,005 \text{ V s}^{-1}$.

Comparando-se os diferentes substratos estudados, nota-se que o eletrodo de carbono vítreo apresenta maior estabilidade (menor variação entre os voltamogramas) que o eletrodo de ouro e platina, sendo, portanto, utilizado para os estudos subsequentes.

7.2.3. Oxidação de álcoois em eletrodo de carbono vítreo modificado com NCPM-PVP-Pd 1

A atividade eletroquímica de NCPM-PVP-Pd 1 para a oxidação do glicerol, etanol e metanol foi investigada por voltametria cíclica em solução de KOH 1,0 mol L⁻¹. Na Figura 7.8 estão apresentados os voltamogramas cíclicos na presença destes álcoois em concentração igual a 0,10 mol L⁻¹. Para os três casos observaram-se dois processos de oxidação, como descrito na seção 7.2.1 para a oxidação eletroquímica do etanol. Deste modo, a oxidação eletroquímica do glicerol apresenta dois picos anódicos XIII_a e XIV_a com E_p em -0,14 V e -0,32 V, enquanto o etanol apresenta os picos XV_a e XVI_a com E_p em -0,18 V e -0,38 V, e o metanol os picos XVII_a e XVIII_a com E_p em -0,14 V e -0,32 V.

Figura 7.8: Voltamogramas cíclicos para o eletrodo de carbono vítreo modificado com NCPM-PVP-Pd 1 em solução KOH 1,0 mol L⁻¹ na presença de glicerol 0,10 mol L⁻¹ (A), metanol (B) e etanol (C). Velocidade de varredura: 0,005 V s⁻¹.

Na varredura positiva de potencial os picos XIII_a, XV_a e XVII_a são atribuídos à oxidação direta das espécies do álcool adsorvidas no eletrodo [211]. Na varredura negativa, a corrente observada está associada à oxidação das espécies intermediárias que não foram completamente oxidadas na varredura positiva, ou ainda, à oxidação de espécies recém

adsorvidas na superfície do eletrodo [181, 211, 232]. Dos álcoois estudados, o etanol apresenta maior I_p na varredura negativa de potencial, sugerindo que durante sua eletro-oxidação há a formação de espécies mais fracamente adsorvidas, quando comparado aos produzidos na eletro-oxidação de metanol e glicerol [211].

Na Figura 7.8A observa-se que a eletro-oxidação do glicerol apresenta maior I_p para o pico $XIII_a$ que o etanol (XV_a) e metanol ($XVII_a$), com I_p para a eletro-oxidação decrescendo na ordem: $I_{p(XIII_a)} > I_{p(XV_a)} > I_{p(XVII_a)}$. Do ponto de vista das reações de transferência de carga (equações 7.5-7.7), os valores de corrente observados estão de acordo com o esperado, pois ao considerar a completa eletro-oxidação dos álcoois, a reação de oxidação do glicerol envolve a transferência de 14 elétrons, enquanto a oxidação do etanol envolve 12 elétrons, e o metanol 8 elétrons [93].

Contudo, diversos autores têm mostrado que a eletro-oxidação de álcoois, em especial de poliálcoois, quase nunca é completa [93, 181, 208, 211, 233-235], apresentando um mecanismo complicado de reação, com a formação de diferentes intermediários. A Figura 7.9 mostra os produtos da eletro-oxidação do glicerol, etanol e metanol, quando o paládio é usado como eletrocatalisador [211].

Figura 7.9: Produtos obtidos da eletro-oxidação de (a) metanol; (b) etanol e (c) glicerol em eletrodo de Pd [93, 211, 233, 236].

Bambagione et al. [211], por meio de análise de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), concluíram que o etanol é seletivamente oxidado, em eletrodo de Pd/NCPM, a ácido acético, e transformado em íon acetato em meio alcalino, de acordo com a equação 7.8:

Neste mesmo trabalho observaram que a oxidação do metanol em eletrodo Pd/NCPM leva à formação de carbonato (CO_3^{2-}), via formiato (HCOO^-) [211], enquanto o glicerol é convertido em várias espécies [211], de acordo com a Figura 7.9. O maior número de espécies formadas durante a oxidação de glicerol é provavelmente devido à clivagem da ligação C-C, levando à formação de produtos como CO_3^{2-} , glicolato ($\text{HOCH}_2\text{COO}^-$), oxalato ($^-\text{OOC}\text{COO}^-$), etc. [93, 208, 211, 233-234].

Os produtos da eletro-oxidação de glicerol têm sido analisados por intermédio de várias técnicas, tais como: cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) [178, 181, 234-235], espectrometria de massas eletroquímica diferencial (DEMS) [178], espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) [211], espectroscopia de infravermelho por modulação eletroquímica (EMIRS) [180], espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier in situ (FTIR) [93, 236], permitindo assim, a caracterização direta dos produtos de eletro-oxidação do glicerol.

7.3. Influência da velocidade de varredura sobre I_p

O estudo da variação da velocidade de varredura sobre a corrente de pico (I_p) foi avaliado usando solução de glicerol $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ em KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ no intervalo de $0,01$ a $0,20 \text{ V s}^{-1}$.

A Figura 7.10 mostra os voltamogramas cíclicos para oxidação do glicerol no eletrodo CV/NCPM-PVP-Pd 1. A eletro-oxidação do glicerol apresenta um processo irreversível, como tem sido reportado por outros autores [93, 181, 208, 211, 233-236], o qual pode ser constatado pela ausência de pico na varredura no sentido negativo de potencial. Observa-se também o deslocamento dos E_p com o aumento da velocidade de varredura (v), de tal forma que o E_p do pico XIII_a é deslocado para valores de potencial mais positivos, enquanto o E_p do

pico XIV_a é deslocado para valores de potencial menos positivos, à medida que a velocidade de varredura aumenta.

A relação entre I_p e velocidade de varredura para os picos XIII_a e XIV_a, Figura 7.11, indica como ocorre o processo de transferência de carga do glicerol na superfície do eletrodo (difusão ou adsorção) [231, 237]. A Figura 7.11A mostra a dependência entre I_p vs v , e a Figura 7.11B a dependência de I_p vs $v^{0.5}$.

Figura 7.10: Voltamogramas cíclicos de uma solução de glicerol 0,10 mol L⁻¹ em KOH 1,0 mol L⁻¹ em diferentes velocidades de varredura.

O comportamento linear entre I_p vs v pode indicar que o processo de eletro-oxidação do glicerol obedece à relação de Langmuir (equação 7.9), correspondente a um processo controlado por adsorção [217, 237-238].

$$I_p = \frac{n^2 F^2 A Q}{4 R T} v \quad 7.9$$

onde F é a constante de Faraday, Q é a carga, R a constante de gases e T a temperatura. No entanto, quando é observado um comportamento linear entre I_p vs $v^{0.5}$, o processo é controlado por difusão, sendo descrito pela equação de Randles-Sevcik (equação 7.10) [217, 237-238]

$$I_p = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A \sqrt{D C} \sqrt{v} \quad 7.10$$

onde I_p é a densidade de corrente de pico, n é o número de elétrons transferidos no processo, A é a área da superfície do eletrodo, D é o coeficiente de difusão, C é a concentração das espécies no seio da solução e v é a velocidade de varredura.

Na Figura 7.11A, que representa a relação entre I_p vs v para os picos XIII_a e XIV_a, observa-se falta de linearidade entre a corrente de pico e a velocidade de varredura no intervalo de 0,01 a 0,20 V s⁻¹. Na Figura 7.11B, que representa a relação entre I_p vs $v^{0,5}$, os valores de I_p para os picos XIII_a e XIV_a variam linearmente em função da raiz quadrada da velocidade de varredura. Estes resultados sugerem que a eletro-oxidação do glicerol é um processo controlado pela difusão das espécies para a superfície do eletrodo.

Figura 7.11: Dependência da corrente dos picos XIII_a e XIV_a com (A) velocidade de varredura e (B) raiz quadrada da velocidade de varredura para a reação de eletro-oxidação do glicerol.

7.4. Otimização dos parâmetros analíticos para determinação de glicerol

Para utilização do eletrodo de CV/NCPM-PVP-Pd 1 como sensor, alguns parâmetros analíticos foram otimizados, tais como: concentração de KOH, quantidade de material depositado sobre o eletrodo de carbono vítreo e potencial aplicado ao de trabalho.

7.4.1. Efeito da concentração de KOH na oxidação de glicerol

A oxidação de glicerol no eletrodo de CV/NCPM-PVP-Pd 1 foi estudada variando-se a concentração da solução de KOH entre 0,01 e 5,0 mol L⁻¹, na presença de glicerol 0,10 mol L⁻¹ (Figura 7.12).

Observa-se, pelos voltamogramas apresentados na Figura 7.12, que com o aumento da concentração de KOH, ocorre um contínuo deslocamento no potencial de pico para valores mais negativos. Além disso, houve também um aumento na corrente de pico com o aumento da concentração de KOH, mostrando que íons OH^- tem um efeito favorável na reação de oxidação do glicerol, participando como reagente, como ilustrado nas equações 7.11 e 7.12 [211, 239-240]. Um comportamento similar foi obtido por Liang et al. [218] para a eletro-oxidação de etanol em eletrodo de paládio em meio alcalino.

De acordo com tais equações, seria esperado um favorecimento da reação de oxidação do glicerol com o aumento da concentração de íons OH^- . No entanto, este comportamento só foi obtido no intervalo de concentração de KOH entre 0,10 e 1,0 mol L^{-1} . Em concentrações maiores que 1,0 mol L^{-1} a adsorção dos íons OH^- será predominante [211, 218] na superfície do eletrodo ($\text{Pd-OH}_{\text{ads}}$) e, conseqüentemente, menos sítios estarão disponíveis para a eletro-oxidação de glicerol, observando-se menor corrente de oxidação. Além disso, as equações 7.3 e 7.4 sugerem que o aumento na concentração de KOH pode acelerar a formação de PdO e Pd(OH)_2 , contribuindo também para a diminuição da corrente de oxidação.

Figura 7.12: Voltamogramas cíclicos para a oxidação de glicerol na concentração de 0,10 mol L^{-1} em eletrodo CV/NCPM-PVP-Pd 1 em solução contendo KOH em diferentes concentrações.

De acordo com os resultados apresentados, obteve-se maior sinal de corrente de oxidação para o glicerol em solução KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, sendo esta concentração do eletrólito suporte a utilizada nos estudos seguintes.

7.4.2. Efeito do número de camadas de NCPM-PVP-Pd na resposta do sensor

Outro parâmetro importante estudado foi a influência da quantidade de material depositado sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo. Como a modificação é responsável pelo efeito catalítico na oxidação de álcoois, avaliou-se o efeito do número de camadas da suspensão depositados sobre o eletrodo de carbono vítreo na corrente de oxidação do glicerol. A quantidade de NCPM-PVP-Pd 1 foi monitorada pela corrente de oxidação de glicerol mostrada após a modificação do eletrodo.

A Figura 7.13 mostra o efeito catalítico provocado pelo aumento da quantidade de suspensão depositada no comportamento voltamétrico do CV/NCPM-PVP-Pd 1 em solução KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ contendo glicerol $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, a uma velocidade de varredura de $0,05 \text{ V s}^{-1}$. O eletrodo foi modificado com 1, 2, 3 e 5 adições de $1,5 \text{ }\mu\text{L}$ da suspensão NCPM-PVP-Pd 1, conforme descrito na seção 3.6.1.

Figura 7.13: Voltamogramas cíclicos do eletrodo de carbono vítreo modificado com (—) 1, (—) 2, (—) 3 e (—) 5 camadas de $1,5 \text{ }\mu\text{L}$ de suspensão de NCPM-PVP-Pd 1 registrados em solução de glicerol $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, com $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$.

Como pode ser observado, houve crescimento na corrente de oxidação com o aumento do número de camadas depositadas sobre o eletrodo, até o total de 3 camadas. Entretanto, com o eletrodo modificado com 5 camadas de suspensão, a corrente apresentou menor valor.

Ainda considerando a quantidade de material depositado sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo, avaliou-se o efeito da adição de 3 alíquotas de 1,0 e 1,5 μL da suspensão sobre a corrente de oxidação do glicerol. A Figura 7.14 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos em solução de KOH 1,0 mol L⁻¹ contendo glicerol 0,10 mol L⁻¹, a uma velocidade de varredura de 0,05 V s⁻¹. Como pode ser visto, a corrente de pico (I_p) nos dois voltamogramas cíclicos apresenta variação inferior a 5%. Experimentos posteriores foram realizados para avaliar a estabilidade dos eletrodos modificados com 1 e 1,5 μL da suspensão, e observou-se que em ambos os casos a corrente de oxidação não variou, indicando que estes eletrodos podem ser utilizados como sensores. Em virtude dos resultados obtidos, escolheu-se trabalhar com o eletrodo modificado com 3 alíquotas de 1 μL da suspensão de NCPM-PVP-Pd 1.

Figura 7.14: Voltamogramas cíclicos do eletrodo de CV modificado com 3 camadas de (—) 1,5 e (—) 1 μL de suspensão de NCPM-PVP-Pd 1 em solução de glicerol 0,10 mol L⁻¹ + KOH 1,0 mol L⁻¹, com $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$.

7.4.3. Efeito do potencial aplicado na corrente de oxidação do glicerol e da estabilidade do eletrodo CV/NCPM-PVP-Pd 1

Experimentos amperométricos foram realizados para avaliar a influência do potencial aplicado na resposta do sensor. O efeito do potencial na oxidação do glicerol foi estudado

variando os potenciais no intervalo de $-0,50$ a $-0,10$ V em solução de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ contendo glicerol na concentração de $0,25 \text{ mol L}^{-1}$. Para este estudo, utilizou-se um programa amperométrico, em que cada potencial foi fixado por um tempo de 300s sob agitação constante da solução. A Figura 7.15 indica que a corrente de oxidação aumentou à medida que o potencial variou de $-0,5$ a $-0,05$ V. Já em potenciais mais positivos que $-0,05$ V houve diminuição na corrente de oxidação. Dessa forma, o potencial selecionado para os ensaios subsequentes foi $-0,05$ V.

Figura 7.15: Efeito do potencial na corrente de oxidação de glicerol $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ em KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

A estabilidade do eletrodo CV/MWNCT-PVP-Pd I foi investigada por amperometria em solução KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ contendo glicerol $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 7.16). Os experimentos foram realizados sob agitação constante para evitar problemas difusionais. A corrente monitorada apresentou variação de 1,2% após 5000 s. Esta pequena variação na corrente indica que as espécies intermediárias, formadas durante a oxidação de glicerol, não são acumuladas na superfície do eletrodo. Este resultado confirma que o catalisador é estável para o processo de eletro-oxidação do glicerol.

Figura 7.16: Cronoamperograma do eletrodo CV/NCPM-PVP-Pd 1 em KOH 1,0 mol L⁻¹ antes (curva preta) e após adição de glicerol para se obter uma concentração final de 0,25 mol L⁻¹ (curva vermelha). E_{fixo} = -0,05V.

7.4.4. Aplicação do sensor na determinação de glicerol

Sob condições experimentais otimizadas, que definiram como eletrólito suporte a solução de KOH 1,0 mol L⁻¹, a modificação da superfície do eletrodo com 3 adições de 1 μL da suspensão de NCPM-PVP-Pd 1 e o potencial de oxidação de -0,05 V, avaliou-se o desempenho analítico do método amperométrico para a quantificação de glicerol. Para tanto, foram determinados os seguintes parâmetros: faixa linear de trabalho, limites de detecção, precisão e exatidão.

Pela análise da Figura 7.17, observa-se um comportamento linear no intervalo de concentração de 0,06 a 24,2 mmol L⁻¹, correspondente à equação 7.13 com coeficiente de correlação igual a 0,9992 para n = 3.

$$I \text{ (nA)} = 2,09 + 7,40 [\text{Glicerol}] \text{ (mmol L}^{-1}\text{)} \quad 7.13$$

O limite de detecção (LD) calculado foi de 30 μmol L⁻¹, de acordo com as recomendações da IUPAC [177]. Os valores da precisão, expressos em termos do DPR (desvio padrão relativo), foram 1,3% para n = 10 com padrões de 10 mmol L⁻¹ de glicerol.

Figura 7.17: Resposta amperométrica (A) e curva de calibração (B) construída com adições de solução padrão de glicerol em solução de KOH 1,0 mol L⁻¹, E = -0,05 V.

7.4.5. Análise em amostra real

A fim de avaliar o desempenho do método proposto para a análise de glicerol, foi utilizada a amostra de biodiesel sintetizada a partir de óleo de soja, com concentração de 0,02% de glicerol (de acordo com as seções 3.4.2 e 3.4.3). Antes das análises, as amostras passaram por um processo de extração com água desionizada (descrito na seção 3.4.4). Para a quantificação de glicerol utilizaram-se curvas de adição de padrão, sendo a concentração determinada com base na extrapolação da reta e considerando-se as diluições efetuadas nas amostras.

A Figura 7.18 apresenta a curva amperométrica de adição de padrão para a análise da amostra de biodiesel. A concentração de glicerol na amostra foi determinada com base na extrapolação da reta, obtendo-se uma concentração de 0,22 mmol L⁻¹. Considerando-se as diluições efetuadas na amostra, a concentração de glicerol em biodiesel foi de 0,022% (m/m).

Figura 7.18: Curva de adição de padrão (A) e resposta amperométrica (B) obtidas com eletrodo CV/NCPM-PVP-Pd 1 para amostra de biodiesel em solução de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $E = -0,05 \text{ V}$.

O resultado obtido empregando-se a determinação amperométrica do glicerol, utilizando o eletrodo de carbono vítreo modificado com NCPM-PVP-Pd 1, foi comparado com aqueles oriundos do uso do microeletrodo de cobre (seção 6.2) (Figura 7.19A), e de método espectrofotométrico (Figura 7.19B) utilizado como referência (seção 3.5) [65]. Os resultados apresentados na Tabela 7.1 indicam concordância entre as metodologias, e os valores de recuperação obtidos entre 95 e 110% confirmam a possibilidade de se utilizar o eletrodo de carbono vítreo modificado com NCPM-PVP-Pd 1 como um sensor amperométrico para a determinação de glicerol em biodiesel.

Figura 7.19: Curvas de adição de padrão obtidas com (A) microeletrodo de cobre em solução de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $E = 0,60 \text{ V}$, (B) Método espectrofotométrico.

Tabela 7.1: Determinação de glicerol em biodiesel em uma matriz com concentração conhecida (n= 3).

MÉTODOS	% (m/m)	Recuperação (%)
Concentração esperada	0,020	---
Eletrodo CV/NCPM-PVP-Pd 1	0,022	110
Microeletrodo de cobre	0,019	95
Método Espectrofotométrico	0,021	105

7.5. Conclusões

Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas decorados com nanopartículas de paládio (NCPM-PVP-Pd) foram sintetizados com três sucessivas etapas de deposição de Pd, obtendo-se amostras com 2,8, 9,0 e 28,7% (m/m) de Pd. Os NCPM-PVP-Pd apresentaram atividade catalítica para a oxidação de álcoois em meio alcalino, sendo que maior corrente foi obtida em modificações contendo 2,8% de Pd (NCPM-PVP-Pd 1) para a oxidação de etanol.

Nos estudos realizados para verificar o material eletródico mais adequado para utilização como suporte para os NCPM-PVP-Pd 1, superfícies de ouro, platina e carbono vítreo foram modificadas, notando-se que o eletrodo de carbono vítreo apresenta maior estabilidade, sendo utilizado para os estudos subsequentes (CV/NCPM-PVP-Pd 1).

A eletro-oxidação de metanol, etanol e glicerol no eletrodo CV/NCPM-PVP-Pd 1 apresentou dois picos de oxidação irreversíveis, sendo a maior corrente de pico obtida para a eletro-oxidação do glicerol. A reação de eletro-oxidação do glicerol, investigada com base em estudos da variação da velocidade de varredura, é um processo controlado por difusão do glicerol para a superfície do eletrodo.

Sob condições experimentais otimizadas, que definiram como eletrólito suporte a solução de KOH 1,0 mol L⁻¹, a modificação da superfície do eletrodo com 3 adições de 1 µL da suspensão de NCPM-PVP-Pd 1 e o potencial de oxidação de -0,05 V, desenvolveu-se um método amperométrico para a quantificação de glicerol.

A atividade eletrocatalítica de eletrodos de carbono vítreo modificados com NCPM-PVP-Pd 1 permitiu o desenvolvimento de um método simples para a determinação de glicerol

em meio alcalino. O intervalo linear obtido foi de 0,06 a 24 mmol L⁻¹. O limite de detecção foi estimado em 0,03 mmol L⁻¹. Esse limite é equivalente a 0,0003% (m/m) de biodiesel, sendo 67 vezes menor que o valor máximo permitido pelas normas brasileira, que é de 0,02%, Norte americana e Europeia. Desta forma, a metodologia proposta configura-se como uma alternativa viável para a quantificação de glicerol em amostras de biodiesel.

CAPÍTULO 8

CONCLUSÕES GERAIS

8. CONCLUSÕES GERAIS

O comportamento eletroquímico do eletrodo de cobre é dependente da natureza do eletrólito suporte e do pH. Em solução tampão fosfato pH 4,5, confirmou-se que o processo de dissolução do cobre corresponde a um mecanismo EE, enquanto a redução dos íons Cu^{+2} formados ocorre por meio da reação de desproporcionamento, via mecanismo ECE/DISP. Em pH 7,8, o perfil voltamétrico do eletrodo de cobre foi similar ao reportado na literatura, com a formação de espécies solúveis e uma passivação parcial causada pelo crescimento durante a varredura positiva de potencial.

Em soluções de NaOH 1,0 e 0,10 mol L⁻¹, os experimentos realizados utilizando voltametria cíclica, MEV e análise EDS em solução confirmaram a formação de um filme de óxidos/hidróxidos de Cu(I), Cu(II) e Cu(III), além de espécies solúveis de cobre.

A metodologia desenvolvida para a determinação de H₂O₂, utilizando microeletrodo de cobre em solução tampão fosfato 0,10 mol L⁻¹ (pH 7,0), mostrou-se uma alternativa viável para a quantificação desta espécie química em amostras comerciais de antissépticos bucais, sendo um procedimento simples, de baixo custo, com boa repetibilidade e reprodutibilidade. O método eletroanalítico desenvolvido apresentou linearidade de 0,015 a 2,08 mmol L⁻¹ e limite de detecção (LD) de 2,8 µmol L⁻¹.

Para a determinação de glicerol livre, tanto a determinação utilizando microeletrodo de cobre em solução NaOH 0,10 mol L⁻¹, quanto aquela utilizando eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono decorados com nanopartículas de paládio (CV/NCPM-PVP-Pd 1) em solução KOH 1,0 mol L⁻¹, apresentaram limites de detecção adequados para a quantificação do analito em biodiesel, de acordo com os limites estabelecidos pelas legislações vigentes. As características analíticas dos dois métodos para a determinação de glicerol estão apresentadas na Tabela 8.1:

Tabela 8.1: Parâmetros analíticos para a determinação de glicerol.

	Intervalo Linear (mmol L ⁻¹)	Limite de Detecção (µmol L ⁻¹)
Microeletrodo de cobre	0,05 a 1,33	17,4
Eletrodo CV/NCPM-PVP-Pd 1	0,06 a 24	30

CAPÍTULO 9

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MONTENEGRO, I., QUEIRÓS, M. A. and DASCHBACH, J. L., **Microelectrodes: Theory and Applications**, Dordrecht, 1991.
- [2] CORREIA, A. N., MASCARO, L. H., MACHADO, S. A. S., MAZO, L. H., et al., Ultramicroelectrodes .1. Theoretical revision and outlook, **Química Nova**, 1995, 18, 475-480.
- [3] PAIXÃO, T. R. L. C. and BERTOTTI, M., Métodos para fabricação de microeletrodos visando a detecção em microambientes, **Química Nova**, 2009, 32, 1306-1314.
- [4] PEREIRA, A. C., SANTOS, A. D. S. and KUBOTA, L. T., Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas, **Química Nova**, 2002, 25, 1012-1021.
- [5] MYERS, R. L., **The 100 Most Important Chemical Compounds: A Reference Guide**, Greenwood Press, 2007.
- [6] WISNIAK, J., Louis-Jacques Thenard **Revista CENIC Ciencias Químicas**, 2002, 141.
- [7] CAMPOS-MARTIN, J. M., BLANCO-BRIEVA, G. and FIERRO, J. L. G., Hydrogen Peroxide Synthesis: An Outlook beyond the Anthraquinone Process, **Angewandte Chemie International Edition**, 2006, 45, 6962-6984.
- [8] GREENWALL, L., **Bleaching Techniques in Restorative Dentistry: An Illustrated Guide**, Taylor & Francis, 2001.
- [9] VON FOREGGER, R., US1018240 A Roessler & Hasslacher Chemical **1912**.
- [10] CLERICI, M. G. and INGALLINA, P., Epoxidation of lower olefins with hydrogen peroxide and titanium silicalite, **Journal of Catalysis**, 1993, 140, 71-83.
- [11] TANEV, P. T., CHIBWE, M. and PINNAVAIA, T. J., Titanium-containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds, **Nature**, 1994, 368, 321-323.
- [12] MUTTER, R., DUTOIT, D. C. M., MALLAT, T., SCHNEIDER, M., et al., Novel mesoporous titania-silica aerogels highly active for the selective epoxidation of cyclic olefins, **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, 1995, 2, 163-164.
- [13] MASCHMEYER, T., REY, F., SANKAR, G. and THOMAS, J. M., Heterogeneous catalysts obtained by grafting metallocene complexes onto mesoporous silica, **Nature**, 1995, 378, 159-162.

- [14] VAN GRIEKEN, R., SOTELO, J. L., MARTOS, C., FIERRO, J. L. G., et al., Surface modified amorphous titanasilicate catalysts for liquid phase epoxidation, **Catalysis Today**, 2000, *61*, 49-54.
- [15] RATNASAMY, P., SRINIVAS, D. and KNÖZINGER, H., Active sites and reactive intermediates in titanium silicate molecular sieves, **Advances in catalysis**, 2004, *48*, 1-169.
- [16] CAMPANELLA, A., BALTANAS, M. A., CAPEL-SANCHEZ, M. C., CAMPOS-MARTIN, J. M., et al., Soybean oil epoxidation with hydrogen peroxide using an amorphous Ti/SiO₂ catalyst, **Green Chemistry**, 2004, *6*, 330-334.
- [17] HAGE, R. and LIENKE, A., Applications of Transition-Metal Catalysts to Textile and Wood-Pulp Bleaching, **Angewandte Chemie International Edition**, 2006, *45*, 206-222.
- [18] ZERONIAN, S. H. and INGLESBY, M. K., Bleaching of cellulose by hydrogen peroxide, **Cellulose**, 1995, *2*, 265-272.
- [19] WESTBROEK, P., VANHAUTE, B. and TEMMERMAN, E., Monitoring of high hydrogen peroxide concentrations by voltammetry, **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, 1996, *354*, 405-409.
- [20] SCHRECK, S., DORNENBURG, H. and KNORR, D., Evaluation of hydrogen peroxide production in tomato (*Lycopersicon esculentum*) suspension cultures as a stress reaction to high pressure treatment, **Food Biotechnology**, 1996, *10*, 163-171.
- [21] WANG, J., LIN, Y. H. and CHEN, L., Organic-Phase Biosensors for Monitoring Phenol and Hydrogen-Peroxide in Pharmaceutical Antibacterial Products, **Analyst**, 1993, *118*, 277-280.
- [22] KLAIS, O., Hydrogen-Peroxide Decomposition in the Presence of Organic Material - a Case-Study, **Thermochimica Acta**, 1993, *225*, 213-222.
- [23] TARVIN, M., MCCORD, B., MOUNT, K., SHERLACH, K., et al., Optimization of two methods for the analysis of hydrogen peroxide High performance liquid chromatography with fluorescence detection and high performance liquid chromatography with electrochemical detection in direct current mode, **Journal of Chromatography A**, 2010, *1217*, 7564-7572.
- [24] MATTOS, I. L. D., SHIRAISHI, K. A., BRAZ, A. D. and FERNANDES, J. R., Hydrogen peroxide: Importance and determination, **Química Nova**, 2003, *26*, 373-380.
- [25] GUO, J., TILGNER, A., YEUNG, C., WANG, Z., et al., Atmospheric Peroxides in a Polluted Subtropical Environment: Seasonal Variation, Sources and Sinks, and Importance of Heterogeneous Processes, **Environmental Science & Technology**, 2014, *48*, 1443-1450.

- [26] DASGUPTA, P. K., The Importance of Atmospheric Ozone and Hydrogen-Peroxide in Oxidizing Sulfur-Dioxide in Cloud and Rainwater - Further Discussion, **Atmospheric Environment**, 1980, *14*, 620-621.
- [27] MCCURDY, W. H. and BELL, H. F., Titrimetric Determination of Hydrogen Peroxide in Alkaline Solution, **Talanta**, 1966, *13*, 925-928.
- [28] RAO, M. S. P., RAO, A. R. M., RAMANA, K. V. and SAGI, S. R., Thallimetric Oxidations .5. Titrimetric and Spectrophotometric Determination of Hydrogen-Peroxide, **Talanta**, 1990, *37*, 753-755.
- [29] KLASSEN, N. V., MARCHINGTON, D. and MCGOWAN, H. C. E., H₂O₂ Determination by the I₃⁻ Method and by KMnO₄ Titration, **Analytical Chemistry**, 1994, *66*, 2921-2925.
- [30] ZHOU, G. J., WANG, G., XU, J. J. and CHEN, H. Y., Reagentless chemiluminescence biosensor for determination of hydrogen peroxide based on the immobilization of horseradish peroxidase on biocompatible chitosan membrane, **Sensors and Actuators B-Chemical**, 2002, *81*, 334-339.
- [31] HOSHINO, M., KAMINO, S., DOI, M., TAKADA, S., et al., Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide with osmium(VIII) and m-carboxyphenylfluorone, **Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 2014, *117*, 814-816.
- [32] ZHANG, K., MAO, L. Y. and CAI, R. X., Stopped-flow spectrophotometric determination of hydrogen peroxide with hemoglobin as catalyst, **Talanta**, 2000, *51*, 179-186.
- [33] VIEIRA, I. C. and FATIBELLO, O., Flow injection spectrophotometric determination of hydrogen peroxide using a crude extract of zucchini (Cucurbita pepo) as a source of peroxidase, **Analyst**, 1998, *123*, 1809-1812.
- [34] FRANCOIS, S., SOWKA, I., MONOD, A., TEMIME-ROUSSEL, B., et al., Development of an online analyzer of atmospheric H₂O₂ and several organic hydroperoxides for field campaigns, **Atmospheric Research**, 2005, *74*, 525-545.
- [35] SHAO, Y. Y., WANG, J., WU, H., LIU, J., et al., Graphene Based Electrochemical Sensors and Biosensors: A Review, **Electroanalysis**, 2010, *22*, 1027-1036.
- [36] ZHANG, L., YUAN, F., ZHANG, X. and YANG, L., Facile synthesis of flower like copper oxide and their application to hydrogen peroxide and nitrite sensing, **Chemistry Central Journal**, 2011, *5*.

- [37] SOMASUNDRUM, M., KIRTIKARA, K. and TANTICHAROEN, M., Amperometric determination of hydrogen peroxide by direct and catalytic reduction at a copper electrode, **Analytica Chimica Acta**, 1996, *319*, 59-70.
- [38] VAZQUEZ, M. V., DE SANCHEZ, S. R., CALVO, E. J. and SCHIFFRIN, D. J., The electrochemical reduction of hydrogen peroxide on polycrystalline copper in borax buffer, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 1994, *374*, 179-187.
- [39] PENA, R. C., SILVA, V. O., QUINA, F. H. and BERTOTTI, M., Hydrogen peroxide monitoring in Fenton reaction by using a ruthenium oxide hexacyanoferrate/multiwalled carbon nanotubes modified electrode, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 2012, *686*, 1-6.
- [40] PENA, R. C., BERTOTTI, M. and BRETT, C. M. A., Methylene Blue/Multiwall Carbon Nanotube Modified Electrode for the Amperometric Determination of Hydrogen Peroxide, **Electroanalysis**, 2011, *23*, 2290-2296.
- [41] LIN, M. S. and JAN, B. I., Determination of hydrogen peroxide by utilizing a cobalt(II)hexacyanoferrate-modified glassy carbon electrode as a chemical sensor, **Electroanalysis**, 1997, *9*, 340-344.
- [42] ENSAFI, A. A., ABARGHOUI, M. M. and REZAEI, B., Electrochemical determination of hydrogen peroxide using copper/porous silicon based non-enzymatic sensor, **Sensors and Actuators B-Chemical**, 2014, *196*, 398-405.
- [43] YE, Y. P., KONG, T., YU, X. F., WU, Y. K., et al., Enhanced nonenzymatic hydrogen peroxide sensing with reduced graphene oxide/ferroferric oxide nanocomposites, **Talanta**, 2012, *89*, 417-421.
- [44] KARUPPIAH, C., PALANISAMY, S., CHEN, S. M., VEERAMANI, V., et al., A novel enzymatic glucose biosensor and sensitive non-enzymatic hydrogen peroxide sensor based on graphene and cobalt oxide nanoparticles composite modified glassy carbon electrode, **Sensors and Actuators B-Chemical**, 2014, *196*, 450-456.
- [45] LU, W. B., CHANG, G. H., LUO, Y. L., LIAO, F., et al., Method for effective immobilization of Ag nanoparticles/graphene oxide composites on single-stranded DNA modified gold electrode for enzymeless H₂O₂ detection, **Journal of Materials Science**, 2011, *46*, 5260-5266.
- [46] FANG, Y. X., ZHANG, D., QIN, X., MIAO, Z. Y., et al., A non-enzymatic hydrogen peroxide sensor based on poly(vinyl alcohol)-multiwalled carbon nanotubes-platinum nanoparticles hybrids modified glassy carbon electrode, **Electrochimica Acta**, 2012, *70*, 266-271.

- [47] DANTAS, L. M. F., CASTRO, P. S., PENA, R. C. and BERTOTTI, M., Amperometric determination of hydrogen peroxide using a copper microelectrode, **Analytical Methods**, 2014, 6, 2112-2116.
- [48] DEMIRBAS, A., Importance of biodiesel as transportation fuel, **Energy Policy**, 2007, 35, 4661-4670.
- [49] LOBO, I. P., FERREIRA, S. L. C. and DA CRUZ, R. S., Biodiesel: Quality Parameters and Analytical Methods., **Química Nova**, 2009, 32, 1596-1608.
- [50] KOUSOULIDOU, M., FONTARAS, G., NTZIACHRISTOS, L. and SAMARAS, Z., Biodiesel blend effects on common-rail diesel combustion and emissions, **Fuel**, 2010, 89, 3442-3449.
- [51] GRABOSKI, M. S. and MCCORMICK, R. L., Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines, **Progress in Energy and Combustion Science**, 1998, 24, 125-164.
- [52] LAPUERTA, M., ARMAS, O. and RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, J., Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions, **Progress in Energy and Combustion Science**, 2008, 34, 198-223.
- [53] POTT MARINHO BALLOTTIN, D., LATARO PAIM, L. and RAMOS STRADIOTTO, N., Determination of Glycerol in Biodiesel Using a Nickel(II) Oxyhydroxide Chemically Modified Electrode by Cyclic Voltammetry, **Electroanalysis**, 2013, 25, 1751-1755.
- [54] LOURENCO, L. M. and STRADIOTTO, N. R., Determination of free glycerol in biodiesel at a platinum oxide surface using potential cycling technique, **Talanta**, 2009, 79, 92-96.
- [55] DRELINKIEWICZ, A., KALEMBA-JAJE, Z., LALIK, E., ZIĘBA, A., et al., Transesterification of triacetin and castor oil with methanol catalyzed by supported polyaniline-sulfate. A role of polymer morphology, **Applied Catalysis A: General**, 2013, 455, 92-106.
- [56] LI, Y., QIU, F., YANG, D., SUN, P., et al., Transesterification of soybean oil and analysis of bioproduct, **Food and Bioproducts Processing**, 2012, 90, 135-140.
- [57] GUARIEIRO, L. L. N., PINTO, A. C., DE AGUIAR, P. F. and RIBEIRO, N. M., Determination of biodiesel percentage in biodiesel : diesel mixtures using mid-infrared spectroscopy, **Química Nova**, 2008, 31, 421-426.
- [58] SILVA, S. G. and ROCHA, F. R. P., A flow injection procedure based on solenoid micro-pumps for spectrophotometric determination of free glycerol in biodiesel, **Talanta**, 2010, 83, 559-564.

- [59] MASSA, M., ANDERSSON, A., FINOCCHIO, E. and BUSCA, G., Gas-phase dehydration of glycerol to acrolein over Al_2O_3 , SiO_2 , and TiO_2 -supported Nb- and W-oxide catalysts, **Journal of Catalysis**, 2013, *307*, 170-184.
- [60] MARTIN, A., ARMBRUSTER, U. and ATIA, H., Recent developments in dehydration of glycerol toward acrolein over heteropolyacids, **European Journal of Lipid Science and Technology**, 2011, *114*, 10-23.
- [61] WONG, C.-L., HUANG, C.-C., CHEN, W.-M. and CHANG, J.-S., Converting crude glycerol to 1,3-propanediol using resting and immobilized *Klebsiella* sp. HE-2 cells, **Biochemical Engineering Journal**, 2011, *58-59*, 177-183.
- [62] DANTAS, L. M. F., DE SOUZA, A. P. R., CASTRO, P. S., PAIXÃO, T. R. L. C., et al., SECM Studies on the Electrocatalytic Oxidation of Glycerol at Copper Electrodes in Alkaline Medium, **Electroanalysis**, 2012, *24*, 1778-1782.
- [63] MARUTA, A. H. and PAIXÃO, T. R. L. C., Flow injection analysis of free glycerol in biodiesel using a copper electrode as an amperometric detector, **Fuel**, 2012, *91*, 187-191.
- [64] GONCALVES FILHO, L. C. and MICKE, G. A., Development and validation of a fast method for determination of free glycerol in biodiesel by capillary electrophoresis, **Journal of Chromatography A**, 2007, *1154*, 477-480.
- [65] BONDIOLI, P. and DELLA BELLA, L., An alternative spectrophotometric method for the determination of free glycerol in biodiesel, **European Journal of Lipid Science and Technology**, 2005, *107*, 153-157.
- [66] ARZAMENDI, G., ARGUINARENA, E., CAMPO, I. and GANDIA, L. M., Monitoring of biodiesel production: Simultaneous analysis of the transesterification products using size-exclusion chromatography, **Chemical Engineering Journal**, 2006, *122*, 31-40.
- [67] ELLIS, N., GUAN, F., CHEN, T. and POON, C., Monitoring biodiesel production (transesterification) using in situ viscometer, **Chemical Engineering Journal**, 2008, *138*, 200-206.
- [68] DI NICOLA, G., PACETTI, M., POLONARA, F., SANTORI, G., et al., Development and optimization of a method for analyzing biodiesel mixtures with non-aqueous reversed phase liquid chromatography, **Journal of Chromatography A**, 2008, *1190*, 120-126.
- [69] PISARELLO, M. L., COSTA, B. O. D., VEIZAGA, N. S. and QUERINI, C. A., Volumetric Method for Free and Total Glycerin Determination in Biodiesel, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 2010, *49*, 8935-8941.

- [70] BARBOSA, T. G. G., RICHTER, E. M. and MUNOZ, R. A. A., Flow-Injection Pulsed-Amperometric Determination of Free Glycerol in Biodiesel at a Gold Electrode, **Electroanalysis**, 2012, *24*, 1160-1163.
- [71] M.A. TEHRANI, R. and AB GHANI, S., Electrocatalysis of free glycerol at a nanonickel modified graphite electrode and its determination in biodiesel, **Electrochimica Acta**, 2012, *70*, 153-157.
- [72] LI, N., ZHOU, Q., LI, X. W., CHU, W. Y., et al., Electrochemical detection of free glycerol in biodiesel using electrodes with single gold particles in highly ordered SiO₂ cavities, **Sensors and Actuators B-Chemical**, 2014, *196*, 314-320.
- [73] POP, A., MANEA, F., RADOVAN, C., DASCALU, D., et al., Non-enzymatic electrochemical detection of glycerol on boron-doped diamond electrode, **Analyst**, 2012, *137*, 641-647.
- [74] VOGEL, A. I. and BASSETT, J., **Vogel's textbook of quantitative inorganic analysis, including elementary instrumental analysis**, Longman, 1978.
- [75] PEDROTTI, J. J., ANGNES, L. and GUTZ, I. G. R., Miniaturized reference electrodes with microporous polymer junctions, **Electroanalysis**, 1996, *8*, 673-675.
- [76] ZANIN, F. G., MACEDO, A., ARCHILHA, M. V. L. R., WENDLER, E. P., et al., A one-pot glycerol-based additive-blended ethyl biodiesel production: A green process, **Bioresource Technology**, 2013, *143*, 126-130.
- [77] CARDOSO, M. B. T., LEWIS, E., CASTRO, P. S., DANTAS, L. M. F., et al., A Facile Strategy to Support Palladium Nanoparticles on Carbon Nanotubes, Employing Polyvinylpyrrolidone as a Surface Modifier, **European Journal of Inorganic Chemistry**, 2014, *2014*, 1439-1445.
- [78] SAVÉANT, J. M., **Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry: An Electrochemical Approach to Electron Transfer Chemistry**, Wiley, 2006.
- [79] ANDRIEUX, C. P., BLOCMAN, C., DUMAS-BOUCHIAT, J. M., M'HALLA, F., et al., Homogeneous redox catalysis of electrochemical reactions: Part V. Cyclic voltammetry, **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, 1980, *113*, 19-40.
- [80] OSTERYOUNG, J. and OSTERYOUNG, R. A., The advantages of charge measurements for determining kinetic parameters, **Electrochimica Acta**, 1971, *16*, 525-530.
- [81] NICHOLSON, R. S., Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics, **Analytical Chemistry**, 1965, *37*, 1351-1355.

- [82] MARCUS, R. A., On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer .1., **Journal of Chemical Physics**, 1956, 24, 966-978.
- [83] FELDBERG, S. W. and JEFTIC, L., Nuances of Ece Mechanism .4. Theory of Cyclic Voltammetry and Chronoamperometry and Electrochemical Reduction of Hexacyanochromate(III), **Journal of Physical Chemistry**, 1972, 76, 2439-2446.
- [84] KEAR, G., BARKER, B. D. and WALSH, F. C., Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media—a critical review, **Corrosion Science**, 2004, 46, 109-135.
- [85] LIN, Y. P. and SELMAN, J. R., Electrodeposition of corrosion-resistant Ni-Zn alloy .1. Cyclic voltammetric study, **Journal of the Electrochemical Society**, 1993, 140, 1299-1303.
- [86] MILIĆ, S. M. and ANTONIJEVIĆ, M. M., Some aspects of copper corrosion in presence of benzotriazole and chloride ions, **Corrosion Science**, 2009, 51, 1, 28-34.
- [87] FRY, A. J., Strong ion-pairing effects in a room temperature ionic liquid, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 2003, 546, 35-39.
- [88] SAVÉANT, J.-M., Effect of Ion Pairing on the Mechanism and Rate of Electron Transfer. Electrochemical Aspects†, **The Journal of Physical Chemistry B**, 2001, 105, 8995-9001.
- [89] AGOSTINHO, S. M. L., VILLAMIL, R. F. V., NETO, A. A. and ARANHA, H., The supporting electrolyte and its multiple functions on electrode processes, **Química Nova**, 2004, 27, 813-817.
- [90] RUNNELS, P. L., JOSEPH, J. D., LOGMAN, M. J. and WIGHTMAN, R. M., Effect of pH and surface functionalities on the cyclic voltammetric responses of carbon-fiber microelectrodes, **Analytical Chemistry**, 1999, 71, 2782-2789.
- [91] MATSUSHIMA, J. T., SANTOS, L. C. D., COUTO, A. B., BALDAN, M. R., et al., Influência do eletrólito na eletrodeposição de nanopartículas de Cu sobre eletrodo de diamante dopado com boro, **Química Nova**, 2012, 35, 11-16.
- [92] LOWINSOHN, D. and BERTOTTI, M., Electrochemical sensors: Fundamentals and applications in microenvironments, **Química Nova**, 2006, 29, 1318-1325.
- [93] SIMÕES, M., BARANTON, S. and COUTANCEAU, C., Electrochemical Valorisation of Glycerol, **ChemSusChem**, 2012, 5, 2106-2124.
- [94] AKSU, S., Electrochemical Equilibria of Copper in Aqueous Phosphoric Acid Solutions, **Journal of the Electrochemical Society**, 2009, 156, C387-C394.

- [95] PROTOPOPOFF, E. and MARCUS, P., Potential-pH diagrams for hydroxyl and hydrogen adsorbed on a copper surface, **Electrochimica Acta**, 2005, *51*, 408-417.
- [96] PROTOPOPOFF, E. and MARCUS, P., Potential-pH diagrams for sulfur and hydroxyl adsorbed on copper surfaces in water containing sulfides, sulfites or thiosulfates, **Corrosion Science**, 2003, *45*, 6, 1191-1201.
- [97] OSSEOASARE, K. and MISHRA, K. K., Solution chemical constraints in the chemical-mechanical polishing of copper:aqueous stability diagrams for the Cu-H₂O and Cu-NH₃-H₂O systems, **Journal of Electronic Materials**, 1996, *25*, 1599-1607.
- [98] PUIGDOMENECH, I. in *Chemical Equilibrium Diagrams*, Vol. 2014.
- [99] AMBROSE, J., BARRADAS, R. G. and SHOESMITH, D. W., Investigations of copper in aqueous alkaline solutions by cyclic voltammetry, **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, 1973, *47*, 47-64.
- [100] BURKE, L. D. and MURPHY, M. A., Multilayer hydrous oxide growth on copper in base and its correlation with previously reported electrocatalytic data for this electrode system, **Journal of Solid State Electrochemistry**, 2001, *5*, 43-49.
- [101] BURKE, L. D., BRUTON, G. M. and COLLINS, J. A., The redox properties of active sites and the importance of the latter in electrocatalysis at copper in base, **Electrochimica Acta**, 1998, *44*, 1467-1479.
- [102] BURKE, L. D., COLLINS, J. A. and MURPHY, M. A., Redox and electrocatalytic activity of copper in base at unusually low, premonolayer potentials, **Journal of Solid State Electrochemistry**, 1999, *4*, 34-41.
- [103] STREHBLOW, H. H., MAURICE, V. and MARCUS, P., Initial and later stages of anodic oxide formation on Cu, chemical aspects, structure and electronic properties, **Electrochimica Acta**, 2001, *46*, 3755-3766.
- [104] SPECKMANN, H. D., LOHRENGEL, M. M., SCHULTZE, J. W. and STREHBLOW, H. H., The Growth and Reduction of Duplex Oxide-Films on Copper, **Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics**, 1985, *89*, 392-402.
- [105] HA, H. M. and SCULLY, J. R., Effects of Phosphate on Pit Stabilization and Propagation in Copper in Synthetic Potable Waters, **Corrosion**, 2013, *69*, 703-718.
- [106] COUTINHO, C. F. B., SILVA, M. O., MACHADO, S. A. S. and MAZO, L. H., Influence of glyphosate on the copper dissolution in phosphate buffer, **Applied Surface Science**, 2007, *253*, 3270-3275.

- [107] DECHIALVO, M. R. G., ZERBINO, J. O., MARCHIANO, S. L. and ARVIA, A. J., Correlation of electrochemical and ellipsometric data in relation to the kinetics and mechanism of Cu_2O electroformation in alkaline-solutions, **Journal of Applied Electrochemistry**, 1986, *16*, 517-526.
- [108] WANNER, M., WIESE, H. and WEIL, K. G., Impedance studies of copper in alkaline-solutions, especially during electroless plating, **Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics**, 1988, *92*, 736-745.
- [109] SANCHEZ, M. P., BARRERA, M., GONZALEZ, S., SOUTO, R. M., et al., Electrochemical-behavior of copper in aqueous moderate alkaline media, containing sodium-carbonate and bicarbonate, and sodium-perchlorate, **Electrochimica Acta**, 1990, *35*, 1337-1343.
- [110] GAMBOA, J. C. M., PENA, R. C., PAIXAO, T. R. L. C., LIMA, A. S., et al., Activated Copper Cathodes as Sensors for Nitrite Analysis, **Electroanalysis**, 2010, *22*, 2627-2632.
- [111] GAMBOA, J. C. M., PETRI, D. F. S., BENEDETTI, T. M., GONCALES, V. R., et al., Morphology, Microstructure and Electrocatalytic Properties of Activated Copper Surfaces, **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2012, *23*, 120-123.
- [112] DU, B. and IVAR SUNI, I., Water diffusion coefficients during copper electropolishing, **Journal of Applied Electrochemistry**, 2004, *34*, 1215-1219.
- [113] BECERRA, J. G., SALVAREZZA, R. C. and ARVIA, A. J., The influence of slow $\text{Cu}(\text{OH})_2$ phase formation on the electrochemical behavior of copper in alkaline solutions, **Electrochimica Acta**, 1988, *33*, 613-621.
- [114] HUO, J., SOLANKI, R. and MCANDREW, J., Electrochemical polishing of copper for microelectronic applications, **Surface Engineering**, 2003, *19*, 11-16.
- [115] VIDAL, R. and WEST, A. C., Copper electropolishing in concentrated phosphoric-acid.1. Experimental findings, **Journal of the Electrochemical Society**, 1995, *142*, 2682-2689.
- [116] VIDAL, R. and WEST, A. C., Copper electropolishing in concentrated phosphoric-acid .2. Theoretical interpretation, **Journal of the Electrochemical Society**, 1995, *142*, 2689-2694.
- [117] KWON, G. D., KIM, Y. W., MOYEN, E., KEUM, D. H., et al., Controlled electropolishing of copper foils at elevated temperature, **Applied Surface Science**, 2014, *307*, 731-735.

- [118] WONG, D. K. Y., COLLIER, B. A. W. and MACFARLANE, D. R., A kinetic model for the dissolution mechanism of copper in acidic sulfate solutions, **Electrochimica Acta**, 1993, 38, 2121-2127.
- [119] GRISHINA, E. P., UDALOVA, A. M. and RUMYANTSEV, E. M., Anodic oxidation of copper in concentrated sulfuric acid solutions, **Russian Journal of Electrochemistry**, 2002, 38, 1041-1044.
- [120] KRZEWSKA, S., Impedance investigation of the mechanism of copper electrodeposition from acidic perchlorate electrolyte, **Electrochimica Acta**, 1997, 42, 3531-3540.
- [121] MOREIRA, A. H., BENEDETTI, A. V., CABOT, P. L. and SUMODJO, P. T. A., Electrochemical behaviour of copper electrode in concentrated sulfuric acid solutions, **Electrochimica Acta**, 1993, 38, 981-987.
- [122] MATTSSON, E. and BOCKRIS, J. O. M., Galvanostatic studies of the kinetics of deposition and dissolution in the copper + copper sulphate system, **Transactions of the Faraday Society**, 1959, 55, 1586-1601.
- [123] BROWN, O. R. and THIRSK, H. R., The rate-determining step in the electro-deposition of copper on copper from aqueous cupric sulphate solutions, **Electrochimica Acta**, 1965, 10, 383-393.
- [124] BURROWS, I. R., HARRISON, J. A. and THOMPSON, J., The deposition of copper, **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, 1975, 58, 241-249.
- [125] PRITZKER, M. D. and FAHIDY, T. Z., Morphological stability of a planar metal electrode during potentiostatic electrodeposition and electrodisolution, **Electrochimica Acta**, 1992, 37, 103-112.
- [126] SAVEANT, J. M., Molecular catalysis of electrochemical reactions. Mechanistic aspects, **Chemical Reviews**, 2008, 108, 2348-2378.
- [127] BARD, A. J. and FAULKNER, L. R., **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**, Wiley, 2000.
- [128] EKLUND, J. C., BOND, A. M., ALDEN, J. A. and COMPTON, R. G. in *Perspectives in Modern Voltammetry: Basic Concepts and Mechanistic Analysis, Vol. Volume 32* (Ed. D. Bethell), Academic Press, 1999, pp. 1-120.
- [129] AMATORE, C., GAREIL, M. and SAVÉANT, J. M., Homogeneous vs. heterogeneous electron transfer in electrochemical reactions: Application to the electrohydrogenation of

anthracene and related reactions, **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, 1983, *147*, 1–38.

[130] TINDALL, G. W. and BRUCKENS.S, Determination of heterogeneous equilibrium constants by chemical stripping at a ring-disk electrode. Evaluation of the equilibrium constant for the reaction $\text{copper} + \text{copper(II)} \rightarrow 2\text{copper(I)}$ in 0.2M sulfuric acid, **Analytical Chemistry**, 1968, *40*, 1402.

[131] JARDY, A., LEGAL LASALLE-MOLIN, A., KEDDAM, M. and TAKENOUTI, H., Copper dissolution in acidic sulphate media studied by QCM and rrde under ac signal, **Electrochimica Acta**, 1992, *37*, 2195-2201.

[132] ROSEN, B. M., JIANG, X., WILSON, C. J., NGUYEN, N. H., et al., The Disproportionation of Cu(I)X Mediated by Ligand and Solvent into Cu(0) and Cu(II)X-2 and Its Implications for SET-LRP, **Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry**, 2009, *47*, 5606-5628.

[133] FREITAS, L. B. D. O., RUELA, F. A., PEREIRA, G. R., ALVES, R. B., et al., A reação "click" na síntese de 1,2,3-triazóis: aspectos químicos e aplicações, **Química Nova**, 2011, *34*, 1791-1804.

[134] AMATORE, C. and FOSSET, B., Equivalence between microelectrodes of different shapes: Between myth and reality, **Analytical Chemistry**, 1996, *68*, 24, 4377-4388.

[135] GABRIELLI, C., MOÇOTÉGUY, P., PERROT, H. and WIART, R., Mechanism of copper deposition in a sulphate bath containing chlorides, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 2004, *572*, 367-375.

[136] DROGOWSKA, M., BROSSARD, L. and MENARD, H., Effects of phosphate ions on copper dissolution and passivation, **Journal of the Electrochemical Society**, 1992, *139*, 2787-2793.

[137] DE SANCHEZ, S. R., BERLOUIS, L. E. A. and SCHIFFRIN, D. J., Difference reflectance spectroscopy of anodic films on copper and copper base alloys, **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, 1991, *307*, 73-86.

[138] LAZ, M. M., SOUTO, R. M., GONZÁLEZ, S., SALVAREZZA, R. C., et al., The formation of anodic layers on annealed copper surfaces in phosphate-containing solutions at different pH, **Electrochimica Acta**, 1992, *37*, 655-663.

[139] EL-TANTAWY, Y. A., AL-KHARAFI, F. M. and KATRIB, A., Nature and mechanism of anodic film formation on Cu in alkaline phosphate media, **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, 1981, *125*, 321-331.

- [140] VAZQUEZ, M. V., DE SANCHEZ, S. R., CALVO, E. J. and SCHIFFRIN, D. J., The electrochemical reduction of oxygen on polycrystalline copper in borax buffer, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 1994, *374*, 189-197.
- [141] LAU, Y. Y., ABE, T. and EWING, A. G., Voltammetric measurement of oxygen in single neurons using platinized carbon ring electrodes, **Analytical Chemistry**, 1992, *64*, 1702-1705.
- [142] XIANG, L., YU, P., ZHANG, M., HAO, J., et al., Platinized Aligned Carbon Nanotube-Sheathed Carbon Fiber Microelectrodes for In Vivo Amperometric Monitoring of Oxygen, **Analytical Chemistry**, 2014, *86*, 5017-5023.
- [143] LOWRY, J. P., BOUTELLE, M. G. and FILLENZ, M., Measurement of brain tissue oxygen at a carbon paste electrode can serve as an index of increases in regional cerebral blood flow, **Journal of Neuroscience Methods**, 1997, *71*, 177-182.
- [144] BOLGER, F. B. and LOWRY, J. P., Brain tissue oxygen: In vivo monitoring with carbon paste electrodes, **Sensors**, 2005, *5*, 473-487.
- [145] BOURDILLON, C., THOMAS, V. and THOMAS, D., Electrochemical study of d-glucose oxidase auto-inactivation, **Enzyme and Microbial Technology**, 1982, *4*, 175-180.
- [146] BARD, A. J., STRATMANN, M., SCHOLZ, F. and PICKETT, C. J., **Encyclopedia of Electrochemistry: Inorganic Electrochemistry**, Wiley, 2006.
- [147] ZINOLA, C. F., LUNA, A. M. C., TRIACA, W. E. and ARVIA, A. J., Kinetics and Mechanism of the Electrochemical Reduction of Molecular-Oxygen on Platinum in Koh - Influence of Preferred Crystallographic Orientation, **Journal of Applied Electrochemistry**, 1994, *24*, 531-541.
- [148] SAVÉANT, J.-M., Electrochemical Concerted Proton and Electron Transfers. Further Insights in the Reduction Mechanism of Superoxide Ion in the Presence of Water and Other Weak Acids, **The Journal of Physical Chemistry C**, 2007, *111*, 2819-2822.
- [149] SINGH, P. S. and EVANS, D. H., Study of the Electrochemical Reduction of Dioxygen in Acetonitrile in the Presence of Weak Acids, **The Journal of Physical Chemistry B**, 2005, *110*, 637-644.
- [150] SAWYER, D. T. and SEO, E. T., One-electron mechanism for the electrochemical reduction of molecular oxygen, **Inorganic Chemistry**, 1977, *16*, 499-501.
- [151] AMATORE, C., ARBAULT, S., GUILLE, M. and LEMAÎTRE, F., Electrochemical Monitoring of Single Cell Secretion: Vesicular Exocytosis and Oxidative Stress, **Chemical Reviews**, 2008, *108*, 2585-2621.

- [152] COSTENTIN, C., Electrochemical approach to the mechanistic study of proton-coupled electron transfer, **Chemical Reviews**, 2008, *108*, 2145-2179.
- [153] L'HER, M. in *Redox properties, electrochemistry of oxygen*, Vol. VII Wiley Online Library.
- [154] MAYER, S. T. and MULLER, R. H., An insitu raman-spectroscopy study of the anodic-oxidation of copper in alkaline media, **Journal of the Electrochemical Society**, 1992, *139*, 426-434.
- [155] MILLER, B., Split-ring disk study of the anodic processes at a copper electrode in alkaline solution, **J. Electrochem. Soc.**, 1969, *116*, 1675-1680.
- [156] BURKE, L. D., AHERN, M. J. G. and RYAN, T. G., An investigation of the anodic behavior of copper and its anodically produced oxides in aqueous-solutions of high pH, **Journal of the Electrochemical Society**, 1990, *137*, 553-561.
- [157] SHAMS EL DIN, A. M. and ABD EL WAHAB, F. M., The Behaviour of copper-tin alloys in alkaline solutions upon alternate anodic and cathodic polarization, **Electrochimica Acta**, 1965, *10*, 1127-1140.
- [158] EL DIN, A. M. S. and EL WAHAB, F. M. A., The behaviour of the copper electrode in alkaline solutions upon alternate anodic and cathodic polarization, **Electrochimica Acta**, 1964, *9*, 113-121.
- [159] PYUN, C. H. and PARK, S. M., In Situ Spectroelectrochemical Studies on Anodic Oxidation of Copper in Alkaline Solution, **J. Electrochem. Soc.**, 1986, *133*, 2024-2030.
- [160] ABD EL HALEEM, S. M. and ATEYA, B. G., Cyclic voltammetry of copper in sodium hydroxide solutions, **J. Electroanal. Chem.**, 1981, *117*, 309-319.
- [161] BOUILLON, F., PIRON, J. and STEVENS, J., Sur le Comportement Anodique du Cuivre III. Etude de la Passivation, **Bulletin des Sociétés Chimiques Belges**, 1958, *67*, 643-675.
- [162] PAIXÃO, T. R. L. C., PONZIO, E. A., TORRESI, R. M. and BERTOTTI, M., EQCM behavior of copper anodes in alkaline medium and characterization of the electrocatalysis of ethanol oxidation by Cu(III), **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2006, *17*, 374-381.
- [163] MACDONALD, D., Cyclic Voltammetry of Copper Metal in Lithium Hydroxide Solution at Elevated-Temperatures, **Journal of the Electrochemical Society**, 1974, *121*, 651-656.

- [164] SCHWAKE, A., ROSS, B. and CAMMANN, K., Chrono amperometric determination of hydrogen peroxide in swimming pool water using an ultramicroelectrode array, **Sensors and Actuators B-Chemical**, 1998, *46*, 242-248.
- [165] LI, Z. H., GUEDRI, H., VIGUIER, B., SUN, S. G., et al., Optimization of Hydrogen Peroxide Detection for a Methyl Mercaptan Biosensor, **Sensors**, 2013, *13*, 5028-5039.
- [166] LI, J., TAN, S. N. and GE, H. L., Silica sol-gel immobilized amperometric biosensor for hydrogen peroxide, **Analytica Chimica Acta**, 1996, *335*, 137-145.
- [167] LIN, M. S., TSENG, T. F. and SHIH, W. C., Chromium(III) hexacyanoferrate(II)-based chemical sensor for the cathodic determination of hydrogen peroxide, **Analyst**, 1998, *123*, 159-163.
- [168] FIORITO, P. A. and DE TORRESI, S. I. C., Hybrid nickel hexacyanoferrate/polypyrrole composite as mediator for hydrogen peroxide detection and its application in oxidase-based biosensors, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 2005, *581*, 31-37.
- [169] MIAO, X.-M., YUAN, R., CHAI, Y.-Q., SHI, Y.-T., et al., Direct electrocatalytic reduction of hydrogen peroxide based on Nafion and copper oxide nanoparticles modified Pt electrode, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 2008, *612*, 157-163.
- [170] SONG, M.-J., HWANG, S. W. and WHANG, D., Non-enzymatic electrochemical CuO nanoflowers sensor for hydrogen peroxide detection, **Talanta**, 2010, *80*, 1648-1652.
- [171] GARJONYTE, R. and MALINAUSKAS, A., Amperometric sensor for hydrogen peroxide, based on Cu₂O or CuO modified carbon paste electrodes, **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, 1998, *360*, 122-123.
- [172] GARJONYTE, R. and MALINAUSKAS, A., Operational stability of amperometric hydrogen peroxide sensors, based on ferrous and copper hexacyanoferrates, **Sensors and Actuators B: Chemical**, 1999, *56*, 93-97.
- [173] VALCARCE, M. B. and VAZQUEZ, M., Phosphate ions used as green inhibitor against copper corrosion in tap water, **Corrosion Science**, 2010, *52*, 1413-1420.
- [174] ROS BARCELÓ, A., The generation of H₂O₂ in the xylem of *Zinnia elegans* is mediated by an NADPH-oxidase-like enzyme, **Planta**, 1998, *207*, 207-216.
- [175] KOMAROV, D. A., SLEPNEVA, I. A., GLUPOV, V. V. and KHRAMTSOV, V. V., Superoxide and hydrogen peroxide formation during enzymatic oxidation of DOPA by phenoloxidase, **Free Radical Research**, 2005, *39*, 853-858.

- [176] HALL, S. B., KHUDAISH, E. A. and HART, A. L., Electrochemical oxidation of hydrogen peroxide at platinum electrodes. Part 1. An adsorption-controlled mechanism, **Electrochimica Acta**, 1997, *43*, 579-588.
- [177] ANALYTICAL METHODS, C., Recommendations for the definition, estimation and use of the detection limit, **Analyst**, 1987, *112*, 199-204.
- [178] KWON, Y., SCHOUTEN, K. J. P. and KOPER, M. T. M., Mechanism of the Catalytic Oxidation of Glycerol on Polycrystalline Gold and Platinum Electrodes, **Chemcatchem**, 2011, *3*, 1176-1185.
- [179] GERALDES, A. N., SILVA, D. F., SILVA, J. C. M., SOUZA, R. F. B., et al., Glycerol electrooxidation in alkaline medium using Pd/C, Au/C and PdAu/C electrocatalysts prepared by electron beam irradiation, **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2014, *25*, 831-840.
- [180] AVRAMOV-IVIC, M., LÉGER, J. M., BEDEN, B., HAHN, F., et al., Adsorption of glycerol on platinum in alkaline medium: effect of the electrode structure, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 1993, *351*, 285-297.
- [181] ROQUET, L., BELGSIR, E. M., LÉGER, J. M. and LAMY, C., Kinetics and mechanisms of the electrocatalytic oxidation of glycerol as investigated by chromatographic analysis of the reaction products: Potential and pH effects, **Electrochimica Acta**, 1994, *39*, 2387-2394.
- [182] HAO YU, E., SCOTT, K. and REEVE, R. W., A study of the anodic oxidation of methanol on Pt in alkaline solutions, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 2003, *547*, 17-24.
- [183] KAHYAOGU, A., BEDEN, B. and LAMY, C., The electrocatalytic oxidation of glycerol on gold and platinum-electrodes in aqueous-media, **Electrochimica Acta**, 1984, *29*, 1489-1492.
- [184] BRISARD, G. M., RUDNICKI, J. D., MCLARNON, F. and CAIRNS, E. J., Application of probe beam deflection to study the electrooxidation of copper in alkaline media, **Electrochimica Acta**, 1995, *40*, 859-865.
- [185] ALEXANDER, P. W., HADDAD, P. R., LOW, G. K. C. and MAITRA, C., Application of a copper tubular electrode as a potentiometric detector in the determination of amino-acids by high-performance liquid-chromatography, **Journal of Chromatography**, 1981, *209*, 29-39.
- [186] BABU, T. G. S., RAMACHANDRAN, T. and NAIR, B., Single step modification of copper electrode for the highly sensitive and selective non-enzymatic determination of glucose, **Microchimica Acta**, 2010, *169*, 49-55.

- [187] HELI, H., JAFARIAN, M., MAHJANI, M. G. and GOBAL, F., Electro-oxidation of methanol on copper in alkaline solution, **Electrochimica Acta**, 2004, 49, 4999-5006.
- [188] PAIXÃO, T. R. L. C., CARDOSO, J. L. and BERTOTTI, M., The use of a copper microelectrode to measure the ethanol content in gasohol samples, **Fuel**, 2007, 86, 1185-1191.
- [189] FLEISCHMANN, M., PLETCHER, D. and KORINEK, K., Kinetics and mechanism of oxidation of amines and alcohols at oxide-covered nickel, silver, copper, and cobalt electrodes, **Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2**, 1972, 10, 1396-&.
- [190] LUO, M. Z. and BALDWIN, R. P., Characterization of carbohydrate oxidation at copper electrodes, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 1995, 387, 87-94.
- [191] BARD, A. J. and MIRKIN, M. V., **Scanning Electrochemical Microscopy**, New York 2001.
- [192] AMPHLETT, J. L. and DENUAULT, G., Scanning electrochemical microscopy (SECM): An investigation of the effects of tip geometry on amperometric tip response, **Journal of Physical Chemistry B**, 1998, 102, 9946-9951.
- [193] SALLES, M. O., BATTISTEL, D., LIMA, A. S., BERTOTTI, M., et al., Ex Situ Scanning Electrochemical Microscopy (SECM) Investigation of Bismuth- and Bismuth/Lead Alloy Film-Modified Gold Electrodes in Alkaline Medium, **Electroanalysis**, 2011, 23, 595-603.
- [194] SHEFFER, M. and MANDLER, D., Why is copper locally etched by scanning electrochemical microscopy?, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 2008, 622, 115-120.
- [195] JEFFERY, D. Z. and CAMARA, G. A., The formation of carbon dioxide during glycerol electrooxidation in alkaline media: First spectroscopic evidences, **Electrochemistry Communications**, 2010, 12, 1129-1132.
- [196] COLMENARES, J. C. and LUQUE, R., Heterogeneous photocatalytic nanomaterials: prospects and challenges in selective transformations of biomass-derived compounds, **Chemical Society Reviews**, 2014, 43, 765-778.
- [197] MINERO, C., BEDINI, A. and MAURINO, V., Glycerol as a probe molecule to uncover oxidation mechanism in photocatalysis, **Applied Catalysis B: Environmental**, 2012, 128, 135-143.
- [198] HASANZADEH, M., SHADJOU, N., SAGHATFOROUSH, L., KHALILZADEH, B., et al., Electro-oxidation of Cyclohexanol on a Copper Electrode Modified by Copper-dimethylglyoxime Complex Formed by Electrochemical Synthesis, **Bulletin of the Korean Chemical Society**, 2009, 30, 2943-2948.

- [199] PAIXÃO, T. R. L. C. and BERTOTTI, M., Development of a breath alcohol sensor using a copper electrode in an alkaline medium, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 2004, *571*, 101-109.
- [200] LISTER, M. W., THE STABILITY OF SOME COMPLEXES OF TRIVALENT COPPER, **Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie**, 1953, *31*, 638-652.
- [201] SOUZA FILHO, A. G. D. and FAGAN, S. B., Funcionalização de nanotubos de Carbono, **Química Nova**, 2007, 1695-1703.
- [202] IJIMA, S., Helical microtubules of graphitic carbon, **Nature**, 1991, *354*, 56-58.
- [203] BAUGHMAN, R. H., ZAKHIDOV, A. A. and DE HEER, W. A., Carbon nanotubes - the route toward applications, **Science**, 2002, *297*, 787-792.
- [204] ANDREWS, R., JACQUES, D., QIAN, D. and RANTELL, T., Multiwall Carbon Nanotubes: Synthesis and Application, **Accounts of Chemical Research**, 2002, *35*, 1008-1017.
- [205] KUZMANY, H., KUKOVECZ, A., SIMON, F., HOLZWEBER, M., et al., Functionalization of carbon nanotubes, **Synthetic Metals**, 2004, *141*, 113-122.
- [206] IJIMA, S. and ICHIHASHI, T., Single shell carbon nanotubes of 1nm diameter **Nature**, 1993, *363*, 603-605.
- [207] HIRSCH, A., Functionalization of single-walled carbon nanotubes, **Angewandte Chemie-International Edition**, 2002, *41*, 1853-1859.
- [208] BIANCHINI, C. and SHEN, P. K., Palladium-Based Electrocatalysts for Alcohol Oxidation in Half Cells and in Direct Alcohol Fuel Cells, **Chemical Reviews**, 2009, *109*, 4183-4206.
- [209] WU, B., KUANG, Y., ZHANG, X. and CHEN, J., Noble metal nanoparticles/carbon nanotubes nanohybrids: Synthesis and applications, **Nano Today**, 2011, *6*, 75-90.
- [210] PAN, W., ZHANG, X. K., MA, H. Y. and ZHANG, J. T., Electrochemical synthesis, voltammetric behavior, and electrocatalytic activity of Pd nanoparticles, **Journal of Physical Chemistry C**, 2008, *112*, 2456-2461.
- [211] BAMBAGIONI, V., BIANCHINI, C., MARCHIONNI, A., FILIPPI, J., et al., Pd and Pt-Ru anode electrocatalysts supported on multi-walled carbon nanotubes and their use in passive and active direct alcohol fuel cells with an anion-exchange membrane (alcohol = methanol, ethanol, glycerol), **Journal of Power Sources**, 2009, *190*, 241-251.

- [212] ROSE, A., MANIGUET, S., MATHEW, R. J., SLATER, C., et al., Hydride phase formation in carbon supported palladium nanoparticle electrodes investigated using in situ EXAFS and XRD, **Physical Chemistry Chemical Physics**, 2003, 5, 3220-3225.
- [213] LIU, S. Y., KAO, Y. H., SU, Y. O. and PERNG, T. P., Stresses induced by hydrogen absorption and desorption in Pd nanofilms, **Journal of Alloys and Compounds**, 2001, 316, 280-283.
- [214] ZHU, X. and LIN, X., Novel nitrite sensing using a palladium-polyphenosafranine nano-composite, **Analytical Sciences**, 2007, 23, 981-985.
- [215] BACCAR, H., ADAMS, C. P., ABDELGHANI, A. and OBARE, S. O., Chronoamperometric-based detection of hydrogen peroxide using palladium nanoparticles, **International Journal of Nanotechnology**, 2013, 10, 563-576.
- [216] ALIA, S. M., ZHANG, G., KISAILUS, D., LI, D., et al., Porous Platinum Nanotubes for Oxygen Reduction and Methanol Oxidation Reactions, **Advanced Functional Materials**, 2010, 20, 3742-3746.
- [217] SAFAVI, A. and TOHIDI, M., Palladium Paste Nanocomposite Electrode as a New Metallic Electrocatalyst for Ethanol Oxidation and Nonenzymatic Amperometric Sensor in Alkaline Medium, **Electroanalysis**, 2012, 24, 1453-1462.
- [218] LIANG, Z. X., ZHAO, T. S., XU, J. B. and ZHU, L. D., Mechanism study of the ethanol oxidation reaction on palladium in alkaline media, **Electrochimica Acta**, 2009, 54, 2203-2208.
- [219] ROMANENKO, K. V., SIMONOV, P. A., ABROSIMOV, O. G., LAPINA, O. B., et al., Xe-129 NMR study of the localization of PdCl₂ supported on carbon nanotubes, **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, 2007, 90, 355-364.
- [220] ZHENG, H. T., LI, Y., CHEN, S. and SHEN, P. K., Effect of support on the activity of Pd electrocatalyst for ethanol oxidation, **Journal of Power Sources**, 2006, 163, 371-375.
- [221] PATTABIRAMAN, R., Electrochemical investigations on carbon supported palladium catalysts, **Applied Catalysis A: General**, 1997, 153, 9-20.
- [222] SHEN, P. K. and XU, C., Alcohol oxidation on nanocrystalline oxide Pd/C promoted electrocatalysts, **Electrochemistry Communications**, 2006, 8, 184-188.
- [223] WANG, Z., HU, F. and SHEN, P. K., Carbonized porous anodic alumina as electrocatalyst support for alcohol oxidation, **Electrochemistry Communications**, 2006, 8, 1764-1768.

- [224] XU, C., TIAN, Z., SHEN, P. and JIANG, S. P., Oxide (CeO₂, NiO, Co₃O₄ and Mn₃O₄)-promoted Pd/C electrocatalysts for alcohol electrooxidation in alkaline media, **Electrochimica Acta**, 2008, *53*, 2610-2618.
- [225] HUANG, Y., ZHENG, Y., SONG, W., MA, Y., et al., Poly(vinyl pyrrolidone) wrapped multi-walled carbon nanotube/poly(vinyl alcohol) composite hydrogels, **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, 2011, *42*, 1398-1405.
- [226] O'CONNELL, M. J., BOUL, P., ERICSON, L. M., HUFFMAN, C., et al., Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping, **Chemical Physics Letters**, 2001, *342*, 65-271.
- [227] ÂNGELO, A. C. D., SOUZA, A. R. D., MORGON, N. H. and SAMBRANO, J. R., Estudo da adsorção de hidrogênio e sulfeto na superfície de paládio: aspectos experimentais (eletroquímica) e teóricos (ab initio e Teoria do Funcional da Densidade), **Química Nova**, 2001, *24*, 473-479.
- [228] SAFAVI, A., KAZEMI, H. and KAZEMI, S. H., In situ electrodeposition of graphene/nano-palladium on carbon cloth for electrooxidation of methanol in alkaline media, **Journal of Power Sources**, 2014, *256*, 354-360.
- [229] KANNAN, R., KIM, A. R. and YOO, D. J., Enhanced electrooxidation of methanol, ethylene glycol, glycerol, and xylitol over a polypyrrole/manganese oxyhydroxide/palladium nanocomposite electrode, **Journal of Applied Electrochemistry**, 2014, *44*, 893-902.
- [230] GRDEN, M. and CZERWINSKI, A., EQCM studies on Pd-Ni alloy oxidation in basic solution, **Journal of Solid State Electrochemistry**, 2008, *12*, 375-385.
- [231] REN, Y. B., ZHANG, S. C. and LI, H., Electro-oxidation of methanol on SnO₂-promoted Pd/MWCNTs catalysts in alkaline solution, **International Journal of Hydrogen Energy**, 2014, *39*, 288-296.
- [232] HUANG, J. C., LIU, Z. L., HE, C. B. and GAN, L. M., Synthesis of PtRu nanoparticles from the hydrosilylation reaction and application as catalyst for direct methanol fuel cell, **Journal of Physical Chemistry B**, 2005, *109*, 16644-16649.
- [233] MARCHIONNI, A., BEVILACQUA, M., BIANCHINI, C., CHEN, Y. X., et al., Electrooxidation of Ethylene Glycol and Glycerol on Pd-(Ni-Zn)/C Anodes in Direct Alcohol Fuel Cells, **Chemosuschem**, 2013, *6*, 518-528.
- [234] ZHANG, Z. Y., XIN, L., QI, J., CHADDERDON, D. J., et al., Selective electro-oxidation of glycerol to tartronate or mesoxalate on Au nanoparticle catalyst via electrode potential tuning in anion-exchange membrane electro-catalytic flow reactor, **Applied Catalysis B-Environmental**, 2014, *147*, 871-878.

- [235] KWON, Y. and KOPER, M. T. M., Combining Voltammetry with HPLC: Application to Electro-Oxidation of Glycerol, **Analytical Chemistry**, 2010, 82, 5420-5424.
- [236] SCHNAIDT, J., HEINEN, M., DENOT, D., JUSYS, Z., et al., Electrooxidation of glycerol studied by combined in situ IR spectroscopy and online mass spectrometry under continuous flow conditions, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 2011, 661, 250-264.
- [237] VELAZQUEZ-PALENZUELA, A., CENTELLAS, F., GARRIDO, J. A., ARIAS, C., et al., Kinetic analysis of carbon monoxide and methanol oxidation on high performance carbon-supported Pt-Ru electrocatalyst for direct methanol fuel cells, **Journal of Power Sources**, 2011, 196, 3503-3512.
- [238] BECK, F., Cyclic voltammetry—simulation and analysis of reaction mechanisms. By David K. Gosser, Jr., VCH, New York 1993, xi, 154 pp., hardcover, DM 124.00, ISBN 3-527-28226-2, disks included (5 1/4" and 3 1/2"), **Electroanalysis**, 1995, 7, 298-298.
- [239] SCOTT, K., YU, E., VLACHOGIANNPOULOS, G., SHIVARE, M., et al., Performance of a direct methanol alkaline membrane fuel cell, **Journal of Power Sources**, 2008, 175, 452-457.
- [240] MATSUOKA, K., IRIYAMA, Y., ABE, T., MATSUOKA, M., et al., Alkaline direct alcohol fuel cells using an anion exchange membrane, **Journal of Power Sources**, 2005, 150, 27-31.