



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**ELETRODO ÍON-SELETIVO DE PASTA DE  
CARBONO PARA DETERMINAÇÃO DE COBRE  
BASEADO EM UM NOVO *LARIAT*-ÉTER COROA**

**RÔMULO AUGUSTO LINS DE CAMPOS**

**EX SEMINE SEGES**

**RECIFE – PE**

**MARÇO/2011**

**RÔMULO AUGUSTO LINS DE CAMPOS\***

**ELETRODO ÍON-SELETIVO DE PASTA DE CARBONO PARA  
DETERMINAÇÃO DE COBRE BASEADO EM UM NOVO *LARIAT-*  
ÉTER COROA**

Dissertação de mestrado apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Química  
como parte dos requisitos para obtenção do  
título de Mestre em Química pela  
Universidade Federal Rural de Pernambuco.

**ORIENTADORA: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Mônica Freire Belian**

**CO-ORIENTADORES: Prof. Dr. Valberes Bernardo do Nascimento  
Prof. Dr. Sherlan Guimarães Lemos**

**\*Bolsista CAPES**

**RECIFE – PE**

**2011**

Ficha catalográfica

C198e

Campos, Rômulo Augusto Lins de  
Eletrodo íon-seletivo de pasta de carbono para  
determinação de cobre baseado em um novo *Lariat-eter*  
coroa / Rômulo Augusto Lins de Campos. -- 2011.  
99 f. : il.

Orientador (a): Mônica Freire Belian.  
Dissertação (Mestrado em Química) –  
Universidade Federal Rural de Pernambuco. Departamento  
de Química, Recife, 2011.  
Inclui apêndice e referências

1. Eletrodo íon-seletivo 2. Agentes sililantes 3. Eletrodo  
de pasta de carbono I. Belian, Mônica Freire, orientadora  
II. Título

CDD 541.37

**RÔMULO AUGUSTO LINS DE CAMPOS**

**ELETRODO ÍON-SELETIVO DE PASTA DE CARBONO PARA  
DETERMINAÇÃO DE COBRE BASEADO EM UM NOVO *LARIAT*-  
ÉTER COROA**

DISSERTAÇÃO APROVADA PELA BANCA EXAMINADORA EM:

\_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Mônica Freire Belian (DQ-UFPB)

**Orientadora**

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Claudete Fernandes Pereira (DQ-UFPB)

**Examinadora**

---

Prof. Dr. André Fernando Lavorante (DQ-UFRPE)

**Examinador**

---

Prof. Dr. Hécio José Batista (DQ-UFRPE)

**Examinador**

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Paula de Souza de Freitas (CAA-UFPE)

**Suplente**

*Aos meus pais, **Aline Lins** e **Eduardo Campos**, e à meu irmão **Eduardo Junior**, pelo respeito e companheirismo, dedico este trabalho.*

## AGRADECIMENTOS

A **minha Mãe**, que foi decisiva nos momentos mais difíceis e ser responsável por estar onde estou.

Aos **meus Familiares**, que incentivaram e apoiaram.

A Prof<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup> **Mônica Freire Belian**, meu carinho e muito obrigado pela amizade, pela confiança e orientação para conclusão deste trabalho.

Ao Prof. **Sherlan Guimarães**, por sua enorme contribuição neste trabalho que, mesmo à distancia, sempre esteve a disposição. Além disso, por ter me recebido tão bem na estadia em João Pessoa e nas instalações do LAQA-UFPB.

Ao Prof. **Valberes Nascimento**, pelos “puxões de orelha” e por sua enorme contribuição na realização desse trabalho. Além disso, por sua valiosa orientação em minha formação pessoal e acadêmica.

A **Juliana Rene de Aquino**, muito obrigado pelo amor, carinho e pela paciência por estar ao meu lado, serei eternamente grato.

Ao Prof. **Celso Amorim Câmara**, pelo profissionalismo e dedicação a Pós-graduação e por ter me ensinado a “psicologia do trauma”.

Meu respeito e agradecimento, por todo apoio e ensinamentos mútuos em todos os momentos, à **família LAQIS: José Ricardo, Elaine Barbosa, Aline Andrade, Gabi, Raphael Fonseca, Gustavo, Paulo, Wagner Eduardo, ao Prof. André Lavorante, Jadelson Lucas, Prilla Rocha** e em especial ao prof.<sup>o</sup> **Thiago Matheus Guimarães Selva**.

A Prof<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup> **Ana Lúcia Figueiredo Porto**, meu respeito e admiração por sua competência e por ter dado a oportunidade de ingressar na Iniciação Científica.

A Prof<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup> **Maria Taciana Cavalcanti Soares**, meu respeito e amizade e por ter me mostrado como é ser um profissional na pesquisa.

Aos amigos que fiz do LIKA, **Gustavo, Roberto Afonso, Flavio de Oliveira, Clarissa, Germana, Júlio, Milena, Daniela Viegas**, muito obrigado pelos ensinamentos e companheirismo.

Ao amigo do LAQA-UFPB, **Williame Ribeiro**, por me acomodar muito bem na estadia em João Pessoa-PB.

Aos funcionários do Departamento de Química e da Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Pernambuco: **Julião, Davi, Aurelina, Alexandre, Gerusa, Shirley, Aninha, Noêmia**.

Aos amigos que estiveram presentes e torceram pela realização deste trabalho, em especial: **Rômulo Rocha e Amauri Junior**.

Ao **CENAPESQ-UFRPE** por ceder suas instalações para que fossem feitas parte dos experimentos das medições eletroquímicas.

A **CAPES** pela bolsa concebida.

*"A verdadeira medida de um homem não é como ele se comporta em momentos de conforto e conveniência, mas como ele se mantém em tempos de controvérsia e desafio"*

*Martin Luther King*

*"Na adversidade melhor se manifesta a virtude de cada um; a ocasião não faz o homem fraco, revela-o tal qual é"*

*Thomas à Kempis*



## RESUMO

### ELETRODO ÍON-SELETIVO DE PASTA DE CARBONO PARA DETERMINAÇÃO DE COBRE BASEADO EM UM NOVO *LARIAT*-ÉTER COROA

Sensores potenciométricos são conhecidos por sua alta sensibilidade e seletividade. Tais sensores apresentam versatilidade, baixo custo e robustez, o que garante a esses sensores aplicabilidade em uma grande variedade de amostras químicas complexas. Os eletrodos íon-seletivos de membrana polimérica são os sensores potenciométricos mais conhecidos, por possuírem essas características. Contudo, os eletrodos modificados de pasta de carbono têm ganhado forte destaque devido ao avanço em seus estudos. Neste trabalho é proposto um eletrodo quimicamente modificado de pasta de carbono para determinação potenciométrica de cobre (II), utilizando um novo ionóforo *lariat*-éter coroa sintetizado a partir de precursor aminopropil trietoxissilano que é um agente sililante conhecido na literatura. Foram realizados estudos para avaliar a influência do pH sobre o potencial, o melhor tampão como eletrólito de suporte, além do planejamento experimental de misturas para se obter a melhor composição do EQMPC. O eletrodo proposto apresentou uma sensibilidade de 38,5mV/década de atividade com limite de detecção de  $2,04 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , tendo como eletrólito de suporte um solução-tampão biftalato/HCl pH = 3,0 demonstrando ser promissor para aplicação na determinação de íons Cu(II). O eletrodo não apresentou sensibilidade analítica significativa aos íons Co(II), Ni(II) e Zn(II) sendo esses seus principais interferentes.

**Palavra-chave:** Potenciometria, Eletrodos quimicamente modificados de pasta de carbono, *Lariat*-éter coroa, Cobre (II), Agentes Sililantes.

## ABSTRACT

### ELETRODO ÍON-SELETIVO DE PASTA DE CARBONO PARA DETERMINAÇÃO DE COBRE BASEADO EM UM NOVO *LARIAT*-ÉTER COROA

Potentiometric sensors are known for their high sensitivity and selectivity. Such sensors have versatility, low cost and robustness, which ensures their applicability in a wide variety of complex chemical samples. The ion-selective electrodes for polymeric membrane are the best known potentiometric sensors, has by these traits. However, modified carbon paste electrodes have gained prominence due a great advance in their studies. This paper proposes an electrode chemically modified carbon paste for potentiometric determination of copper (II), using a new ionophore lariat-crown ether synthesized from precursor aminopropyl triethoxysilane is a silylating agent known in the literature. Studies were conducted to evaluate the influence of pH on the potential, the best buffer as supporting electrolyte, and the experimental design of mixtures to obtain the best composition of EQMPC. The proposed electrode showed a sensitivity of 38.5 mV/decade of activity with a detection limit of  $2.04 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>, and as a supporting electrolyte buffer biftalate/HCl pH = 3.0 proving to be promising for application in the determination of Cu(II). The electrode showed no significant analytical sensitivity to Co(II), Ni(II) and Zn(II) being these their main interferences.

**Keyword:** Potentiometry, Chemically modified carbon paste electrodes, *Lariat*-ether crown, Copper (II), Silylating agent.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b>	Sensor ótico controlado magneticamente. Adaptado da referência (MISTLBERGER <i>et al</i> , 2010).	<b>20</b>
<b>Figura 2.</b>	Sistema em fluxo proposto para análise do antitussígeno dextrometorfano. Adaptado da referência (KHALED <i>et al</i> , 2010).	<b>22</b>
<b>Figura 3.</b>	Estrutura do NTDH.	<b>23</b>
<b>Figura 4.</b>	Reações de funcionalização da sílica mesoporosa utilizada na confecção do EQMPC. Adaptado da referência (MARINO <i>et al</i> , 2003).	<b>29</b>
<b>Figura 5.</b>	Estrutura do Cloridrato de Tromadol.	<b>30</b>
<b>Figura 6.</b>	Estruturas de alguns sistemas macrocíclicos reportados na literatura.	<b>31</b>
<b>Figura 7.</b>	O complexo de $[\text{Ni}(2,3,2\text{-tet})]^{2+}$ , à esquerda, possui valores de $\Delta H^\circ = -71\text{KJ mol}^{-1}$ e $-\text{T}\Delta\text{S} = -17\text{KJ mol}^{-1}$ ; enquanto o complexo com o análogo cíclico $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ , à direita, possui $\Delta H^\circ = -130\text{KJ mol}^{-1}$ e $-\text{T}\Delta\text{S} = -2,5\text{KJ mol}^{-1}$ .	<b>32</b>
<b>Figura 8.</b>	Estrutura da Valinomicina.	<b>34</b>
<b>Figura 9.</b>	Estrutura do DNTPMBA (a) e o diagrama esquemático da resposta do eletrodo para vários cations (b).	<b>35</b>
<b>Figura 10.</b>	Estrutura de alguns éteres coroa.	<b>36</b>
<b>Figura 11.</b>	Reações de substituição nucleofílica.	<b>36</b>
<b>Figura 12.</b>	Conformações adotadas por <i>ariat</i> -éteres devido ao efeito cooperativo entre os braços, tamanho da cavidade e raios dos cátions metálicos.	<b>38</b>
<b>Figura 13.</b>	Reações envolvidas na preparação de um agente sililante trifuncional.	<b>39</b>
<b>Figura 14.</b>	Estrutura de alguns sililantes comerciais.	<b>40</b>
<b>Figura 15.</b>	O ionóforo dendrímero carbosiloxano sintetizado, $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{Me})_2)_4$ .	<b>41</b>
<b>Figura 16.</b>	Composto sintetizado, dendrímero carbossilano éter coroa, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2[15\text{-coroa-5}])_4$ .	<b>41</b>
<b>Figura 17.</b>	Reação de obtenção do 3-(2-etoxi-1,3,6,9,12-pentaoxa-2-silaciclotetradecan-2-il)propano-1-amino.	<b>48</b>
<b>Figura 18.</b>	Sistema utilizado na reação de obtenção do SIL15NH, onde o etanol é recolhido durante a destilação.	<b>49</b>
<b>Figura 19.</b>	(I) Esquema da confecção do suporte do eletrodo, e (II) Suporte do eletrodo confeccionado antes (a) e depois da introdução da pasta de carbono na extremidade do tubo (b).	<b>52</b>
<b>Figura 20.</b>	Célula eletroquímica utilizada para os ensaios com o EPCQM.	<b>53</b>
<b>Figura 21.</b>	<i>Lariat</i> -éter coroa obtido a partir da reação do APTS e TEG.	<b>61</b>
<b>Figura 22.</b>	Mecanismo proposto para a reação de formação do SIL15NH.	<b>61</b>
<b>Figura 23.</b>	Espectro de RMN $^1\text{H}$ (300MHz) em $\text{CDCl}_3$ , do composto SIL15NH.	<b>62</b>

<b>Figura 24.</b>	Espectro de $^{13}\text{C}$ (60 MHz) em $\text{CDCl}_3$ da amostra SIL15NH.	<b>63</b>
<b>Figura 25.</b>	Espectro de infravermelho do 3-(2-etoxi-1,3,6,9,12-pentaoxa-2-ilaciclotetradecan-2-il)propano-1-amino.	<b>64</b>
<b>Figura 26.</b>	Estrutura proposta a partir da caracterização da síntese do SIL15NH.	<b>65</b>
<b>Figura 27.</b>	Aspecto do composto SIL15NH (a) e após 10 minutos de adição de Cu(II) (b).	<b>65</b>
<b>Figura 28.</b>	Sobreposição dos espectros de infravermelho do ligante SIL15NH e do complexo Cu-SIL15NH.	<b>66</b>
<b>Figura 29.</b>	Estrutura proposta para o sistema sintetizado de Cu-SIL15NH.	<b>66</b>
<b>Figura 30.</b>	Comportamento potenciométrico dos eletrodos: (a) EPC não modificado; (b) EPC modificado com o composto SIL15NH.	<b>67</b>
<b>Figura 31.</b>	Resposta potenciométrica super-Nernstiana do EQMPC (70:25:5).	<b>68</b>
<b>Figura 32.</b>	Curva analítica para tampão ácido acético/acetato do EQMPC (70:25:5).	<b>69</b>
<b>Figura 33.</b>	Estrutura dimérica do acetato de cobre (II).	<b>70</b>
<b>Figura 34.</b>	Curva analítica para tampão Biftalato/HCl pH 3,00.	<b>70</b>
<b>Figura 35.</b>	Curva de nível para o modelo cúbico especial, para a sensibilidade (mV/dec) no 1º planejamento de mistura.	<b>73</b>
<b>Figura 36.</b>	Curva de nível para o modelo quadrático para o limite de detecção ( $\text{mol L}^{-1}$ ).	<b>74</b>
<b>Figura 37.</b>	Curva de nível para o modelo quadrático para o faixa linear de trabalho.	<b>75</b>
<b>Figura 38.</b>	Curva de nível para a função desejabilidade do 1º planejamento de mistura para um valor máximo de desejabilidade de 0,88988.	<b>75</b>
<b>Figura 39.</b>	Curva de nível do modelo cúbico especial para a sensibilidade (mV/dec) no 2º planejamento de mistura.	<b>77</b>
<b>Figura 40.</b>	Curva de nível para o modelo quadrático para o limite de detecção ( $\text{mol L}^{-1}$ ).	<b>78</b>
<b>Figura 41.</b>	Curva de nível para o modelo quadrático para o faixa linear de trabalho.	<b>79</b>
<b>Figura 42.</b>	Curva de nível para a função desejabilidade do 1º planejamento de mistura para um valor máximo de desejabilidade de 0,959142.	<b>80</b>
<b>Figura 43.</b>	Gráfico do efeito da influência do pH sobre o potencial do EQMPC.	<b>81</b>
<b>Figura 44.</b>	Estudo de pH x Sensibilidade.	<b>82</b>
<b>Figura 45.</b>	Curvas analíticas dos pHs: 3,0; 4,60 e 5,0.	<b>83</b>
<b>Figura 46.</b>	Diagrama esquemático das respostas potenciométricas para os cátions Co(II), Ni(II) e Zn(II).	<b>83</b>
<b>Figura 47.</b>	Resposta de um eletrodo de íon bivalente a variações na concentração e na atividade do deste ion em soluções.	<b>98</b>
<b>Figura 48.</b>	Limite de detecção de um eletrodo íon-seletivo segundo as recomendações da IUPAC.	<b>99</b>

**LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 1.</b>	Aplicações dos sensores potenciométricos.	<b>25</b>
<b>Tabela 2.</b>	Reagentes e solventes utilizados na síntese e caracterização dos compostos.	<b>48</b>
<b>Tabela 3.</b>	Materiais e reagentes utilizados no estudo eletroquímico.	<b>51</b>
<b>Tabela 4.</b>	Composição máxima e mínima dos componentes da mistura.	<b>57</b>
<b>Tabela 5.</b>	Ensaio realizado para o 1º Experimento.	<b>57</b>
<b>Tabela 6.</b>	Composição máxima e mínima dos componentes da mistura.	<b>58</b>
<b>Tabela 7.</b>	Ensaio realizado para o 2º Experimento.	<b>58</b>
<b>Tabela 8.</b>	Principais bandas de absorção no IV do SIL15NH.	<b>64</b>
<b>Tabela 9.</b>	Dado de análise elementar obtido na síntese do SIL15NH.	<b>64</b>
<b>Tabela 10.</b>	Resultados do planejamento experimental, cuja massa fixada de pó de grafite foi 60%.	<b>72</b>
<b>Tabela 11.</b>	Resultados dos modelos ajustado para sensibilidade (mV/década).	<b>72</b>
<b>Tabela 12.</b>	Resultados dos modelos ajustado para limite de detecção (mol L <sup>-1</sup> ).	<b>73</b>
<b>Tabela 13.</b>	Resultados dos modelos ajustado para o faixa linear de trabalho.	<b>74</b>
<b>Tabela 14.</b>	Valores da função desejabilidade do 1º planejamento de mistura.	<b>76</b>
<b>Tabela 15.</b>	Resultados do planejamento experimental, cuja massa fixada de pó de grafite foi 70%.	<b>76</b>
<b>Tabela 16.</b>	Resultados dos modelos ajustado para sensibilidade (mV/década).	<b>77</b>
<b>Tabela 17.</b>	Resultados dos modelos ajustado para limite de detecção (mol L <sup>-1</sup> ).	<b>78</b>
<b>Tabela 18.</b>	Resultados dos modelos ajustado para o faixa linear de trabalho.	<b>79</b>
<b>Tabela 19.</b>	Valores da função desejabilidade do 2º planejamento de mistura.	<b>80</b>
<b>Tabela 20.</b>	pH e Sensibilidade.	<b>82</b>

## LISTA DE ABREVIATURA, SIGLAS E SIMBOLOS

<b>BDDE</b>	Eletrodo de diamante dopado com boro
<b>QCM</b>	Microbalança de cristal de quartzo
<b>FIA</b>	Análise por injeção em fluxo
<b>NTDH</b>	6-(4-nitrofenil)-2-fenil-4-(tiofen-2-il)-3,5-diaza-biciclo[3.1.0]hex-2-ene
<b><math>\Delta G</math></b>	Varição de energia livre de Gibbs
<b>E</b>	Potencial elétrico
<b>F</b>	Constante de Faraday
<b><math>\Delta E</math></b>	Diferença de Potencial
<b><math>\Delta G^\circ</math></b>	Energia Livre padrão
<b>R</b>	Constante dos gases ideais
<b>T</b>	Temperatura absoluta
<b><math>a_p</math></b>	Atividade dos produtos
<b><math>a_r</math></b>	Atividades dos reagentes
<b>N</b>	Número de mols de elétrons
<b>Ln</b>	Logaritmo natural
<b>ISE</b>	Eletrodo de íon-seletivo
<b>LAPS</b>	Sensor potenciometrico ativado por Luz
<b>SCE</b>	Eletrodo de contato sólido
<b>ISFETs</b>	Eletrodos de Íon-Seletivos de Transistores de Efeito de Campo
<b><math>a_i</math></b>	Atividade da espécie iônica
<b>Z</b>	Carga do íon
<b>Log</b>	Logaritmo na base 10
<b><math>K_{A,B}^{POT}</math></b>	Coeficiente de seletividade
<b><math>a_A</math></b>	Atividade do íon de interesse
<b><math>a_B</math></b>	Atividade do íon interferente
<b><math>Z_a</math></b>	Carga do íon de interesse
<b><math>Z_b</math></b>	Carga do íon interferente
<b>EPC</b>	Eletrodo de pasta de carbono
<b>EQM</b>	Eletrodos quimicamente modificados
<b>EQMPC</b>	Eletrodos quimicamente modificados de pasta de carbono
<b>RTILs</b>	Sal de baixa solubilidade

<b><math>\Delta H</math></b>	Variação de Entalpia
<b><math>\Delta H^\circ</math></b>	Variação de Entalpia padrão
<b><math>\Delta S</math></b>	Variação de Entropia
<b><i>DNTPMBA</i></b>	3,5-dinitro-N-(tri-2-piridilmetil) benzamida
<b><i>EDTA</i></b>	Etilenodiaminotetracetato
<b><i>D</i></b>	Função desejabilidade
<b><i>APTS</i></b>	3-aminopropil trietoxisilano
<b><i>TEG</i></b>	tetraetilenoglicol
<b><i>SIL15NH</i></b>	3-(2-etoxi-1,3,6,9,12-pentaoxa-2-silaciclotetradecan-2-il) propano-1-amino
<b><i>KTpCIPB</i></b>	Tetrakis(p-clorofenil)borato de potássio
<b><i>RMN <sup>1</sup>H</i></b>	Ressonância magnética de hidrogênio-1
<b><i>RMN <sup>13</sup>C</i></b>	Ressonância magnética de carbono-13
<b><i>IV</i></b>	Infravermelho
<b><math>\nu</math></b>	Estiramento simétrico
<b><i>LOD</i></b>	Limite de detecção
<b><i>GL</i></b>	Grau de liberdade
<b><math>\mu</math></b>	Força iônica da solução
<b><math>\alpha_A</math></b>	Diâmetro efetivo do íon hidratado em angstroms
<b><math>\gamma_X</math></b>	Coeficiente de atividade
<b><math>a_X</math></b>	Atividade da espécie qualquer
<b><i>C</i></b>	Concentração
<b><i>FEM</i></b>	Força eletromotriz

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>16</b>
<b>1.1 Objetivo</b>	<b>18</b>
1.1.1 Objetivo Geral	18
1.1.2 Objetivos Específicos	18
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>19</b>
<b>2.1 Sensores Químicos</b>	<b>19</b>
2.1.1 Sensores Eletroquímicos	21
<b>2.2 Potenciometria</b>	<b>23</b>
2.2.1 Eletrodo íon-seletivo	25
<b>2.3 Eletrodos de Pasta de Carbono (EPC)</b>	<b>27</b>
2.3.1 Eletrodos Quimicamente Modificados (EQM)	28
2.3.2 Eletrodos Quimicamente Modificados de Pasta de Carbono	29
<b>2.4 Compostos Macrocíclicos</b>	<b>30</b>
2.4.1 Ionóforos	33
2.4.2 Éteres Coroa	35
2.4.3 <i>Lariat</i> -Éteres Coroa	37
<b>2.5 Sililantes</b>	<b>38</b>
2.5.1 Reação de Síntese de Macrocíclicos Usando Agentes Sililantes	40
<b>2.6 Planejamento de Misturas</b>	<b>42</b>
2.6.1 Função Desejabilidade	45
<b>2.7 Cobre</b>	<b>46</b>
<b>3 PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>48</b>
<b>3.1 Síntese do <i>Lariat</i>-éter Coroa</b>	<b>48</b>
3.1.1 Síntese do Complexo Cu-SIL15NH	49
3.1.2 Caracterização dos Sistemas	50
<b>3.2 Estudo Eletroquímico</b>	<b>51</b>
3.2.1 Materiais e Reagentes	51
3.2.2 Preparo da Pasta de Carbono e Montagem do Eletrodo	51
3.2.3 Medidas do Potencial	52
<b>3.3 Resposta Potenciométrica para o Íon Cu(II)</b>	<b>53</b>
3.3.1 Preparo das Soluções	53
3.3.2 Resposta Potenciométrica do EQMPC com SIL15NH	53
3.3.3 Medidas para a Construção das Curvas Analíticas	54
<b>3.4 Efeito do Eletrólito de Suporte</b>	<b>54</b>
3.4.1 Preparo das Soluções	54
3.4.2 Medidas para a Construção das Curvas Analíticas	54
<b>3.5 Planejamento de Misturas</b>	<b>55</b>
3.5.1 Preparo das Soluções	56
3.5.2 Medidas para a Construção das Curvas Analíticas	56
<b>3.6 Efeito do pH</b>	<b>58</b>
<b>3.7 Efeito do pH Sobre a Sensibilidade</b>	<b>59</b>
3.7.1 Preparo das Soluções	59
3.7.2 Medidas para a Construção das Curvas Analíticas	59



<b>3.8 Resposta do EQMPC a Outros Cátions</b>	<b>59</b>
3.8.1 Preparo das Soluções	60
3.8.2 Medidas para a Construção das Curvas Analíticas	60
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>61</b>
<b>4.1 Síntese do SIL15NH e do Complexo Cu(II)-SIL15NH</b>	<b>61</b>
<b>4.2 Estudos Eletroanalíticos</b>	<b>66</b>
4.2.1 Montagem do Eletrodo	66
4.2.2 Resposta Potenciométrica	67
4.2.3 Efeito do Eletrólito de Suporte	69
4.2.4 Planejamento de Mistura	71
4.2.5 Efeito do pH	81
4.2.6 Efeito do pH na Sensibilidade	81
4.2.7 Resposta do EQMPC a Vários Cátions	83
<b>5 CONCLUSÃO</b>	
<b>6 PERSPECTIVAS</b>	
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	
<b>APÊNDICE A</b>	

## 1 INTRODUÇÃO

Sensores químicos são considerados dispositivos que realizam medição sobre a presença de uma espécie química em uma amostra de interesse. Idealmente, o sensor deve apresentar reversibilidade, além de funcionar de forma contínua sem necessidade de uma preparação prévia. Os sensores químicos baseados em técnicas eletroquímicas são os mais conhecidos, podendo ser classificados em condutométricos, impedimétricos, potenciométricos, voltamétricos e amperométricos. As principais vantagens na utilização de técnicas eletroquímicas são alta sensibilidade, baixo custo e portabilidade. Neste contexto, a potenciometria apresenta destaque devido às características supracitadas, além da alta seletividade inerente aos constituintes do sensor. Apesar da potenciometria ter surgido no final do século XIX, a confecção dos primeiros eletrodos íon-seletivos (ISEs, do *inglês ion-selective electrodes*) somente ocorreu a partir de 1957, com os trabalhos teóricos de Eisenman e Nikolski (EISENMAN *et al*, 1957). A primeira grande revolução na construção dos ISE pode ser atribuída a Ross *et al*, que em 1967, propôs um novo eletrodo para cálcio a base de uma membrana polimérica de contato líquido e posteriormente, desenvolveu o ISE mais empregado mundialmente até hoje, depois do eletrodo de vidro, o eletrodo de fluoreto à base de cristal de  $\text{LaF}_3$ . (ROSS, 1967).

Através dos anos, com a introdução da microeletrônica nas técnicas analíticas surgiu à possibilidade de utilizar espécies químicas como materiais eletroativos, que são sensíveis a determinadas espécies químicas. Neste contexto, os eletrodos íon-seletivo (ISEs) vêm se desenvolvendo para obter melhor estabilidade, seletividade, robustez, reprodutibilidade e eficiência tanto nas suas medidas, como nas suas construções.

Atualmente, os ISEs são talvez os dispositivos mais usados em qualquer laboratório de análise ou pesquisa, como ferramenta quase indispensável para medições de pH. A importância destes eletrodos para análise química se deve, principalmente, ao fato destes determinarem diretamente as espécies em suas formas iônicas, livres ou não-complexadas, tornando-a uma das poucas técnicas com este alcance. A importância de se determinar substâncias em sua forma iônica reside no fato delas serem geralmente as espécies biologicamente ativas no nosso organismo, assim como em processos industriais.

Os ISEs são governados pelas teorias estabelecidas por Nernst, desde o aparecimento do eletrodo de vidro. Porém, ainda existem controvérsias acerca do mecanismo de resposta destes dispositivos, principalmente quanto a sua seletividade (PUNGOR, 1997). Avanços recentes no conhecimento dos princípios básicos de funcionamento dos ISEs e a eliminação de desvios experimentais permitiram a construção de novos eletrodos com limites de detecção muito baixos, realimentando o interesse por pesquisas nesta área.

Os melhores limites de detecção dos sensores potenciométricos, que há uma década eram tipicamente da ordem de  $10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>, passaram a alcançar concentrações da ordem de  $10^{-10}$  mol L<sup>-1</sup>, aumentando o espectro de aplicações destes sensores para amostras que exigem baixíssimos limites de detecção, como amostras ambientais. Limites de detecção de até  $10^{-15}$  mol L<sup>-1</sup> têm sido reportados. Assim, os ISEs podem agora oferecer baixos limites de detecção (PRETSCH, 2007; BAKKER *et al*, 2005).

Para a construção de um ISE faz-se necessário a utilização da espécie química responsável pela seletividade do sensor, chamada de ionóforo. A afinidade do ionóforo para complexar fortemente o íon alvo, discriminando-o dos íons interferentes, é fortemente influenciada pela capacidade de ajuste da cavidade do hospedeiro (ionóforo) com relação ao diâmetro do hóspede (íon alvo), porém sua estabilidade depende fortemente do efeito quelato e/ou macrocíclico. As sínteses de ionóforos são largamente referidas na literatura para o desenvolvimento de ISEs, constituindo assim, uma nova área de pesquisa e desenvolvimento de sensores que apresentem melhor seletividade.

Este trabalho visa estudar a resposta eletroanalítica de um novo *Lariat*-éter coroa recentemente sintetizado a partir de 3-aminopropiltrimetoxisilano e tetraetilenoglicol, a fim de investigar suas potencialidades como ionóforos na confecção de eletrodo de íon-seletivo de pasta de carbono para cobre II.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Desenvolver um eletrodo íon-seletivo de pasta de carbono a partir do sistema Sil-éter coroa, para íons Cu(II).

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar um novo sistema Sil-éter coroa.
- Caracterizar o sistema sintetizado via análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho e ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ .
- Confeccionar novos eletrodos íon-seletivos de pasta de carbono com o Sil-éter coroa sintetizado para íons cobre II.
- Estudar os parâmetros e desempenho eletroanalítico do sensor desenvolvido.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Sensores químicos

De acordo com a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), um sensor químico é um dispositivo que transforma uma informação química em um sinal físico mensurável. Segundo a definição de Janata *et al.* (1988) um sensor químico é um dispositivo utilizado na medição da concentração de uma espécie química em uma amostra de interesse, gerando uma resposta fisicamente mensurável. A natureza do sinal físico medido pode ser elétrica, mássica, óptica, térmica, etc. As informações químicas podem ser provenientes de uma reação química ou de uma propriedade física do sistema investigado. O sensor químico é constituído de um elemento sensor, um transdutor e um amplificador-processador do sinal analítico.

O elemento sensor é encarregado de gerar o sinal primário como consequência da interação química da superfície do sensor com o analito presente na amostra. O elemento sensor pode ser de origem sintética (espécies seletivas e macromoléculas) e biológica (imunoglobulinas, enzimas, material genético, tecidos vegetais e animais). Neste último caso, os sensores são denominados biossensores. O transdutor é encarregado de transformar o sinal primário em um sinal físico mensurável, geralmente de domínio elétrico. Este sinal é, por sua vez, amplificado e processado.

Quando classificados de acordo com o funcionamento do transdutor, os sensores químicos podem ser ópticos, eletroquímicos, piezelétricos, magnéticos, termométricos e radiométricos (HULANICKI *et al.*, 1991; BAKKER *et al.*, 1997).

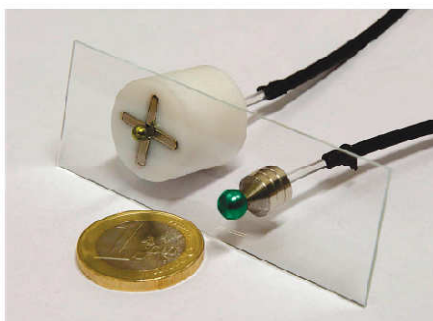
Devido à crescente demanda por análises rápidas no controle de qualidade nas indústrias agropecuária, alimentícia, farmacêutica e nas análises clínicas e ambientais, se torna necessário um monitoramento em tempo real pelos modernos sistemas de análise.

Capella *et al.* (2010) propuseram um sistema baseado em rede de sensores sem fio para análise química de águas ambientais, onde o monitoramento de contaminantes comuns (nitratos, amônia e cloretos) se faz necessário, pois indicam a forma de contaminação por uso de fertilizantes em terrenos com lençóis freáticos ou resíduos industriais em rios e lagos. Os resultados foram comparados com

métodos de referência e apresentaram valores superestimados da ordem de 8% com relação a amostras reais, melhorando assim, a sensibilidade do método.

Assim, o uso de sensores e sistemas de controle de dados em trabalhos de campo pode permitir uma avaliação precisa das variantes físico-químicas de efluentes, resíduos industriais e contaminação de solos.

Mistlberger *et al.* (2010) desenvolveram um sensor químico controlado magneticamente para o monitoramento de oxigênio e pH em bioprocessos na cultura de células. Esse sensor, segundo o autor, mostrou ser uma alternativa aos demais sensores ópticos, podendo ser acoplado às extremidades de cabos de fibra óptica (Figura 1).



**Figura 1.** Sensor óptico controlado magneticamente. Adaptado da referência (MISTLBERGER *et al.*, 2010).

Weng *et al.* (2011) em estudos recentes, avaliaram o desempenho de um eletrodo de diamante dopado com boro (BDDE) e modificado com ácido fólico pelo método de espectroscopia de impedância eletroquímica na detecção de células cancerígenas. Os resultados mostraram que o BDDE indica a interação do folato com células cancerosas a uma concentração abaixo de  $10 \text{ células mL}^{-1}$ . Os autores observaram a alta sensibilidade do eletrodo de BDDE em comparação com as técnicas de ressonância de plasmons de superfície e microbalança de cristal de quartzo (QCM), que também são utilizados para estudo da interação entre biomoléculas ou biomoléculas-células.

A área de maior destaque no campo de pesquisa de sensores químicos é o desenvolvimento de sensores eletroquímicos. Isto se verifica pelo crescente aumento de artigos em literatura especializada nas últimas três décadas (BAKKER *et al.*, 2002; BAKKER, 2004).

### 2.1.1 Sensores Eletroquímicos

Os sensores eletroquímicos são baseados nos princípios gerais da eletroanalítica e são em sua essência células eletroquímicas com dois ou mais eletrodos em contato com o eletrólito (líquido ou sólido) podendo ser classificados de acordo com o modo de operação em sensores amperométricos, condutométricos, potenciométricos ou voltamétricos. Quando uma célula eletroquímica é utilizada como um sensor, a escolha do parâmetro de medida é baseada na sensibilidade, seletividade e exatidão proporcionadas com relação às espécies a serem determinadas. Sendo assim, o conhecimento e limitações de cada modo operacional são essenciais no planejamento e desenvolvimento de um sensor (BAKKER *et al*, 1997; PRIVETT *et al*, 2010).

Uma das áreas de destaque no campo dos sensores eletroquímicos são os sensores voltamétricos, que se caracterizam por possuírem elevadas sensibilidade e exatidão (BAKKER *et al*, 2002; BAKKER, 2004; BAKKER *et al*, 2006). Muitos dos métodos para determinação de espécies químicas é a modificação de superfícies dos eletrodos (ouro, platina, prata e carbono), justificando o uso desses sensores em diversas áreas (FREIRE *et al*, 2003).

Outro método de modificação de superfícies amplamente difundido, onde uma variedade de espécies químicas pode ser imobilizada na superfície dos eletrodos, é o processo sol-gel (WALCARIUS *et al*, 2009). Narang *et al*. (1994) desenvolveram um biossensor de glicose, onde a enzima glicose-oxidase é imobilizada através do processo sol-gel na superfície do eletrodo. O limite de detecção da  $\beta$ -D-glicose foi da ordem de  $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ .

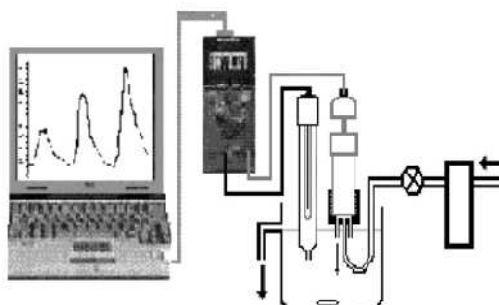
Wang *et al*. (2007) desenvolveram um biossensor para peróxido de hidrogênio construído a partir da imobilização de peroxidase em nanotubos de carbono pelo processo sol-gel. A resposta amperométrica acerca da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  apresenta uma faixa linear entre  $0,5 - 300 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ , cujo limite de detecção foi  $0,1 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ .

El Bouhout *et al*. (2009) desenvolveram um eletrodo quimicamente modificado de pasta de carbono, através da incorporação de L-cisteína pelo processo de sol-gel na superfície do eletrodo, para determinação de epinefrina na presença de ácido úrico em amostra de sangue com resultados satisfatórios. A resposta da corrente com a concentração de epinefrina mostra uma faixa de quantificação de  $1,0 \times 10^{-4}$  -

$5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ , com um coeficiente de correlação de 0,9986; e limite de detecção de  $8,7 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ .

Atualmente, existe uma grande diversificação na construção dos sensores voltamétricos descritos na literatura, mas somente alguns desses possuem parâmetros adequados (sensibilidade, seletividade, durabilidade) para serem usados como dispositivos portáteis. Em contrapartida, os sensores potenciométricos se encontram difundidos em um grande número de análises de rotina. O ponto chave para o desenvolvimento desses sensores é a logística de sua construção e instrumentação. Estes sistemas apresentam diversas vantagens, como maiores faixas lineares de trabalho e seletividade diante de amostras químicas complexas, além de fácil operação (BAKKER *et al*, 2002; PRIVETT *et al*, 2010). Outro aspecto importante para desenvolvimento desses sensores é sua fácil utilização em sistemas automatizados para analisadores clínicos de uma grande variedade de analitos em amostras fisiológicas.

Khaled *et al.* (2010) descreveram a construção e o desempenho eletroquímico do eletrodo de pasta de carbono quimicamente modificado e do eletrodo de membrana polimérica na determinação de um antitussígeno dextrometorfano tanto em Análise em Batelada como em Análise por Injeção em Fluxo (*FIA*). O eletrodo apresentou uma faixa de concentração do antitussígeno de  $10^{-2}$  a  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  com um tempo de resposta de 1,6 s e com um tempo de uso de 2 meses. Sob condições em análises *FIA* o eletrodo permitiu uma análise de 90 amostras  $\text{h}^{-1}$ , oferecendo vantagem da simplicidade e viabilidade para automação (Figura 2).



**Figura 2.** Sistema em fluxo proposto para análise do antitussígeno dextrometorfano. Adaptado da referência (KHALED *et al*, 2010).

Álvarez-Romero *et al.* (2010) desenvolveram uma membrana seletiva, utilizando uma técnica de eletro-polimerização de pirrol, para determinação



potenciométrica de sacarinato de sódio em adoçantes comerciais. Variáveis eletroquímicas com a concentração de pirrol, concentração de sacarinato, potencial aplicado e tempo de deposição foram otimizados buscando a melhor sensibilidade da resposta analítica. O eletrodo apresentou uma sensibilidade Nernstiana de 53,4 mV/década de atividade de sacarinato e faixa linear de quantificação de  $5,0 \times 10^{-4}$  a  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ , com limite de detecção de  $3,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . A seletividade do eletrodo foi avaliada para diferentes anions inorgânicos resultando nos seguintes coeficientes de seletividade:  $pK_{\text{Sacarinato,Citrato}} = 3,4$ ;  $pK_{\text{Sacarinato,H}_2\text{PO}_4} = 3,4$ .

Arvand e Asadollahzadeh (2008) construíram um novo eletrodo íon-seletivo baseado no composto 6-(4-nitrofenil)-2-fenil-4-(tiofen-2-il)-3,5-diaza-biciclo(3.1.0)hex-2-ene (NTDH) para determinação de Al (III) em amostras de chá, xarope e água mineral (Figura 3). O ISE apresentou resposta Nernstiana de 19,6 mV/ década de atividade para Al (III), com uma faixa linear de  $10^{-1}$  a  $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  e limite de detecção de  $6,3 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ . O tempo de resposta de aproximadamente de 10 s, com tempo de uso de 3 meses sem perda da sensibilidade. O eletrodo apresentou boa seletividade a Al (III) frente a vários cátions. O potencial padrão do eletrodo foi determinado em diversas temperaturas e usado para calcular o coeficiente isotérmico do eletrodo.

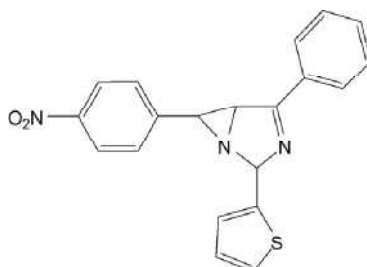


Figura 3. Estrutura do NTDH.

## 2.2 Potenciometria

A base da potenciometria foi estabelecida por Walther Hermann Nernst, em 1888, descrevendo a origem do potencial de eletrodo entre um metal e uma solução contendo íons deste metal, bem como o potencial redox entre um metal inerte e uma solução contendo um sistema redox. O primeiro sensor potenciométrico usado para medir a acidez de uma solução aquosa foi o eletrodo de hidrogênio, proposto por Nernst em 1897, mas que devido à sua complexidade não apresentava finalidade prática (FERNANDES *et al*, 2001).

A formulação da equação de Nernst é fundamentada nos princípios da físico-química, onde a energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) é uma medida da espontaneidade de processos químicos que ocorrem à temperatura e pressão constante. Como o potencial associado a uma reação redox também é uma medida de espontaneidade, então há uma relação entre este potencial e a variação de energia livre na reação. Em condições de reversibilidade termodinâmica, o trabalho elétrico máximo é fornecido pelo sistema eletroquímico, à pressão e temperatura constantes, é igual à variação da energia livre de Gibbs, cuja expressão pode ser obtida pela relação de Gibbs-Duham (Equação 1):

$$\Delta G = -nF\Delta E \text{ (Eq. 1)}$$

onde  $\Delta G$  é a mudança do potencial químico da solução;  $n$  é o número de elétrons transferidos por mol do reagente;  $F$ , a constante de Faraday ( $1F = 96485,31 \text{ C/mol}$  de elétrons) e  $E$ , o potencial elétrico.

Em uma célula eletroquímica reversível tem-se (Equação 2):

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_p}{a_r} \text{ (Eq. 2)}$$

onde  $a_p$  é a atividade dos produtos e  $a_r$  dos reagentes. Substituindo (1) em (2), se obtém a Equação 3:

$$-nF\Delta E = -nF\Delta E^\circ + RT \ln \frac{a_p}{a_r} \text{ (Eq. 3)}$$

Logo,

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_p}{a_r} \text{ (Eq. 4)}$$

que é a *Equação de Nernst* (Equação 4) (FERNANDES *et al*, 2001).

Os sensores potenciométricos são classificados de acordo com a característica do princípio de transdução de cada sensor. Na Tabela 1 está um resumo das áreas de aplicação de alguns sensores potenciométricos conhecidos.

**Tabela 1.** Aplicações dos sensores potenciométricos.

<b>Análises</b>	<b>Tipo de sensor</b>
<b>Águas residuais e soluções aquosas</b>	
Pb(II), Cu(II), Cd(II), Tl(I), Ag(I)	Eletrodos de filme, LAPS, ISE
K(I), Na(I), NH <sub>4</sub> (I), NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SCE, ISE
Fe(III), Cr(IV)	LAPS, SCE
Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	ISE
pH, K(I), Ca(II)	SCE
Mg(II), Ca(II), Ba(II)	SCE
Sulfactantes	SCE
Nutrientes em soluções	SCE
Nonilfenóis	SCE
<b>Gêneros alimentícios</b>	
Água Mineral	Eletrodos metálicos, SCE, ISFET
Bebidas alcoólicas	ISE, SCE
Refrigerante de laranja e amostra de chá	SCE
Leite	SCE
Vinagre e suco de frutas	Eletrodos metálicos, ISFET
Vinhos	SCE
Controle de fermentação	SCE
Óleos vegetais	SCE
Suplementos alimentares	SCE
<b>Produtos farmacêuticos, culturas de células e amostras biológicas.</b>	
Amostra de sangue (uréia, K(I))	SCE
Metabólitos de plantas	ISE
Medicamentos fitoterápicos	ISE
Medicamentos	SCE, ISE
Urina	SCE, ISE
Cultura de células	SCE, ISE
Soro (pH, K(I), Na(I), Cl <sup>-</sup> )	ISFET, ISE, SCE

\*Tabela adaptada da referência (BRATOV *et al*, 2010).

### 2.2.1 Eletrodo íon-seletivo

O grupo mais representativo de sensores potenciométricos são dos eletrodos íon-seletivos. A superfície desse eletrodo incorpora um elemento de reconhecimento que pode ser uma membrana polimérica ou um fio revestido com sal pouco solúvel

com propriedades íon-seletivas, íon-permeáveis ou trocadoras iônicas. Esses elementos de reconhecimento são confeccionados introduzindo o agente seletivo e aditivo que lhe permite idealmente reconhecer apenas a espécie química de interesse em relação às espécies interferentes (BÜHLMANN *et al*, 1998). Um ISE converte a atividade iônica de uma espécie em solução em um sinal de potencial elétrico, o qual pode ser medido com um potenciômetro, onde a diferença de potencial, em relação a um eletrodo de referência, é dependente do logaritmo da atividade iônica, segundo a equação de Nernst (Equação 5).

$$\Delta E = \Delta E^\circ \pm \frac{RT}{nF} \ln a_i \text{ (Eq. 5)}$$

Onde:

$\Delta E$  = Diferença de potencial entre o eletrodo indicador e o eletrodo de referência;

$\Delta E^\circ$  = Variação do potencial padrão do eletrodo;

R = Constante universal dos gases (8,314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>);

F = Constante de Faraday (96485,31 C/mol de elétrons);

T = Temperatura absoluta em graus Kelvin;

$a_i$  = atividade da espécie iônica de interesse;

n = número de elétrons por mol envolvidos no processo.

Na temperatura ambiente (298 K), o conjunto de constantes antes do logaritmo tem unidades em joules por Coulomb ou Volt, portanto, expressão da Equação 5:

$$\begin{aligned} \frac{RT}{zF} &= \frac{8,316 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{z \times 96487 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} = \\ &= \frac{2,568 \times 10^{-2} \text{ J C}^{-1}}{z} = \frac{2,568 \times 10^{-2} \text{ V}}{z} \end{aligned}$$

Para converter o logaritmo da base natural (*ln*) para a base dez (*log*), multiplica-se por 2,303, e a equação pode ser escrita como:

$$\Delta E = \Delta E^\circ \pm \frac{0,0592}{z} \log a_i \text{ (Eq. 6)}$$

Vale ressaltar que, apesar da equação de Nernst estabelecer uma relação entre o potencial desenvolvido no eletrodo e a atividade do íon em solução, usualmente, nos cálculos são utilizados as concentrações das soluções ao invés das atividades. Isto é sustentado por um artifício experimental, onde a força iônica das soluções medidas é mantida constante (**Apêndice A**).

A resposta do eletrodo é tida como nernstiana, quando a constante  $0,0592/Z$ , para  $Z = 1$  for igual a 59,1 mV a 25°C, mas valores entre 55,0 mV e 60,0 mV são considerados Nernstianos dependendo das condições de análise. Os termos sub-Nernstiano e super-Nernstiano são utilizados quando o valor desta constante estiver abaixo de 55,0 mV ou acima de 60,0 mV, respectivamente.

Em potenciometria é bem conhecido o estudo de interferentes, através da determinação dos coeficientes de seletividade potenciométricos ( $K^{POT}$ ), onde os coeficientes são obtidos pela equação de Nicolsky-Eisenman (BRETT, 1996).

$$\Delta E = \Delta E^\circ \pm \frac{RT}{zF} \ln \left( a_A + \sum_B K_{A,B}^{POT} \cdot a_B^{(Z_A/Z_B)} \right) \text{ (Eq. 7)}$$

Onde:

$a_A$  = atividade do íon de interesse;

$a_B$  = íon interferente;

$Z_A$  = carga do íon de interesse;

$Z_B$  = carga do íon interferente;

Porém o produto ( $K_{A,B}^{POT} \cdot a_B^{Z_A/Z_B}$ ), é o que determina o grau de interferência.

### 2.3 Eletrodos de Pasta de Carbono (EPC)

O primeiro relato acerca dos EPC foi de Ralph Norman Adams em 1958, resultante da tentativa de preparar um eletrodo gotejante de grafite para ser utilizado em potenciais mais positivos, para os quais o mercúrio metálico apresenta oxidação. (Adams, 1958). Naquela época, os eletrodos já eram feitos pela mistura física de pó de grafite e um líquido aglutinante para produzir a pasta. Uma importante vantagem destes eletrodos sobre outros sólidos para estudos eletroquímicos é o procedimento simples de preparação de uma nova superfície. Além disso, esses eletrodos apresentam custo relativamente baixo e são fáceis de preparar.

O grafite utilizado na preparação da pasta de carbono deve apresentar alta pureza química, baixa capacidade de absorção de oxigênio e de impurezas eletroativas, baixa volatilidade, baixa solubilidade no meio de trabalho e apresentar uma distribuição granulométrica uniforme. O aglutinante (óleo de silicone, parafina, graxa de silicone, vaselina, etc.), cuja função é dar consistência à mistura, deve ser eletro-inativo, quimicamente inerte, imiscível com a água, apresentar baixa volatilidade e não conter impurezas.

### 2.3.1 Eletrodos quimicamente modificados (EQM)

O termo “eletrodo quimicamente modificado” foi empregado pela primeira vez por Royce W. Murray, na década de 1970, para designar eletrodos com espécies quimicamente ativas deliberadamente imobilizadas em suas superfícies com o objetivo de pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo-solução. A modificação da superfície do eletrodo possibilita o desenvolvimento de eletrodos para vários propósitos e aplicações. Desde então os EQM têm sido objeto de estudo e considerável interesse (SOUZA, 1997; JANEGITZ *et al*, 2007; MURRAY *et al*, 1987).

Paulo *et al.* (2011), avaliaram os aspectos termodinâmicos e cinéticos do processo de imobilização da Mioglobina (Mb) em eletrodo de ouro modificado com L-cisteína, apresentando atividade eletrocatalítica para ácido ascórbico diminuindo seu potencial de oxidação em 400mV e apresentando uma dependência linear da corrente sobre a concentração de ácido ascórbico de 0,5 a 5,0 mmol L<sup>-1</sup>. As análises feitas por voltametria cíclica e micro-balança de quartzo indicaram um processo quase reversível sugerindo um par redox Mb/Fe<sup>III/II</sup>, imobilizado no eletrodo de ouro modificado com L-cisteína. Os estudos eletroquímicos das reações de óxido-redução das proteínas fornecem modelos para os mecanismos de transferência de elétrons em sistemas biológicos. Esses estudos contribuíram na melhoria dos processos de construção de biossensores e bioreatores.

Zhou *et al.* (2008) propuseram a imobilização covalente de um Citocromo c (Cyt c) em um eletrodo de diamante nanocristalino modificado por boro. O eletrodo exibiu picos bem definidos e quase reversíveis no potencial padrão de 0,061 V (vs. Ag/AgCl) em tampão fosfato pH 7,0. As propriedades eletrocatalíticas do eletrodo revelaram uma resposta amperométrica, frente ao peróxido de hidrogênio, em 5 s. O

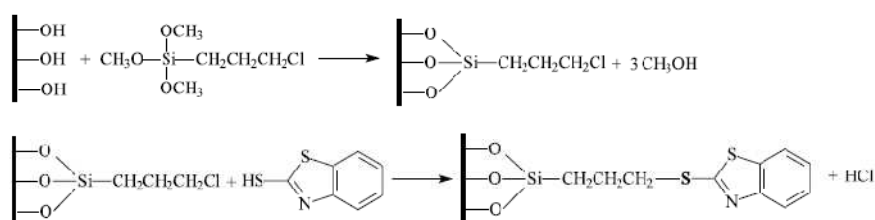
eletrodo apresentou uma faixa linear de concentração de 1 a 450  $\mu\text{mol L}^{-1}$  com limite de detecção de 0,7  $\mu\text{mol L}^{-1}$ .

### 2.3.2 Eletrodos Quimicamente Modificados de Pasta de Carbono (EQMPC)

Eletrodos quimicamente modificados de pasta de carbono (EQMPC) foram aplicados com sucesso como sensores potenciométricos por Jaromir Ruzicka em 1970, onde uma fina camada de material orgânico era introduzida na pasta de carbono para a determinação de várias espécies químicas (SVANCARA *et al*, 2009). Comparado com os ISEs (membrana polimérica ou de contato sólido), o EQMPC possuem algumas vantagens quanto à preparação, regeneração e resposta, além de baixa resistência ôhmica, sendo este último devido à formação de uma película formada pela cola líquida que reveste as nanopartículas de pó de carbono (ABU-SHAWISH *et al*, 2007).

Os EQMPCs apresentam aplicação direta e promissora em uma variedade de situações analíticas, tais como amperometria e voltametria, além de potenciometria.

Marino *et al.* (2003) avaliaram o desempenho de eletrodo de pasta de carbono quimicamente modificado com sílica mesoporosa organo-funcionalizada com benzotiazol-2-tiol (Figura 4) para determinação de cádmio por voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial. O eletrodo mostrou uma faixa linear de  $3,5 \times 10^{-5}$  a  $5,6 \times 10^{-7}$   $\text{mol L}^{-1}$  com sensibilidade de  $2,83 \mu\text{A mol}^{-1}$  e limite de detecção de  $10^{-7}$   $\text{mol L}^{-1}$ . Os resultados obtidos foram em condições de 60s de pré-concentração, 50 mV de amplitude do pulso com velocidade de varredura de 20  $\text{mV s}^{-1}$  e meio de tampão fosfato pH 4,0.



**Figura 4.** Reações de funcionalização da sílica mesoporosa utilizada na confecção do EQMPC. Adaptado da referência (MARINO *et al*, 2003).

O uso de nanotubos de carbono trouxe aos EPCQMs melhorias quanto à seletividade e sensibilidade desses sensores eletroquímicos. Ganjali *et al.* (2009), desenvolveram um EPCQM com sal de baixa solubilidade, 1-n-butil-3-metilimidazol

tetrafluoroborato e nanotubos de carbono modificados com N-((2-hidrofenoil)metilidina)-2-furohidrazida para determinação de cério (III). Esse eletrodo apresentou melhores respostas nernstianas de (19,9 mV/década), seletividade, tempo de resposta e estabilidade em comparação com EQM sem o uso dos nanotubos, trabalhando em uma faixa de quantificação de  $10^{-7}$  a  $10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup>, em pHs de 3,5 a 9,0 sem sofrer variação drástica no potencial.

Abu-Shawish *et al.* (2010) desenvolveram um método simples, rápido e sensível para determinação de analgésico trans-2-((dimetilamino)metil)-1-(3-metoxifenil)-ciclohexanol (*Cloridrato de Tromadol* – Figura 5) em amostras de urina, leite e fármacos, usando um EQMPC modificado com ácido fosfotúngstico. O EQMPC apresentou boa resposta Nernstiana e discriminação ao cloridrato de tromadol diante de interferentes como: íons inorgânicos e orgânicos, açúcares e fármacos comuns.

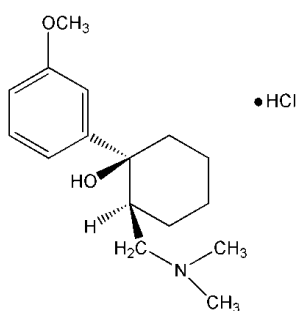


Figura 5. Estrutura do Cloridrato de Tromadol.

## 2.4 Compostos Macrocíclicos

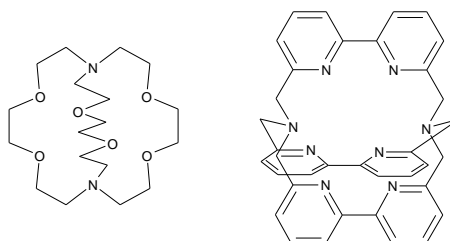
O termo “Macrocíclico” se refere a composto cuja estrutura é cíclica, seja monocíclica ou multicíclica, que contenha átomos doadores de elétrons (bases de Lewis) incorporados. A química dos compostos de coordenação já é bastante conhecida desde 1886, quando Baeyer preparou o tetraazaquatereno. (KRAKOWIAK *et al.*, 1989). Uma importante característica desses compostos é a propriedade de formar complexos estáveis com íons metálicos. Desde então, muitos compostos que possuem estas características foram estudados com o objetivo de se obter maior seletividade e especificidade frente a diferentes espécies químicas. (LIN *et al.*, 1998).

A química de compostos macrocíclicos é uma área de pesquisa promissora e fascinante atrelada à química orgânica e inorgânica, tendo em vista as inúmeras

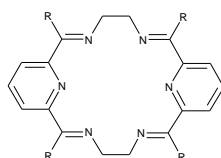


possibilidades de aplicação das diversas classes dessas moléculas. Dentre esses sistemas, podem-se destacar os criptatos, as bases de Schiff e os calixarenos (Figura 6) (SABBATINI *et al*, 1993).

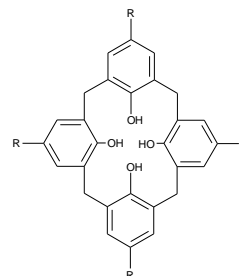
### Criptantes



### Bases de Schiff

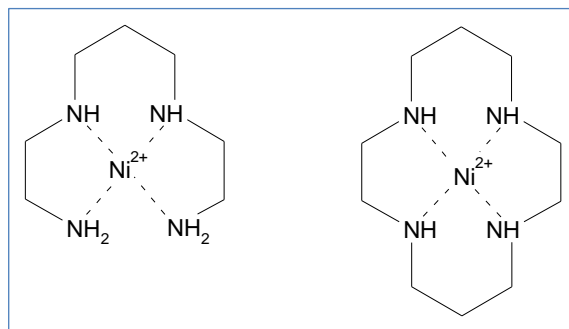


### Calixarenos



**Figura 6.** Estruturas de alguns sistemas macrocíclicos reportados na literatura.

Uma das propriedades mais importantes dos sistemas macrocíclicos é o fato de coordenarem-se a determinados íons metálicos com mais força e seletividade, quando comparados a moléculas semelhantes de cadeia aberta; Isto se deve ao fato desses ligantes serem pré-organizados (possui grau de liberdade restritos comparando com moléculas acíclicas semelhantes) e diminuirão a contribuição entrópica ( $-T\Delta S$ ) (LIU *et al*, 2000), tornando a energia livre ( $\Delta G$ ) de formação dos complexos mais negativa, ou seja, tem-se como mais estável o sistema final hospedeiro-hóspede, que envolve o ligante cíclico e o íon metálico (Figura 7) (JONES, 2002).



**Figura 7.** O complexo de  $[\text{Ni}(2,3,2\text{-tet})]^{2+}$ , à esquerda, possui valores de  $\Delta H^\circ = -71\text{KJ mol}^{-1}$  e  $-\text{T}\Delta\text{S} = -17\text{KJ mol}^{-1}$ ; enquanto o complexo com o análogo cíclico  $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ , à direita, possui  $\Delta H^\circ = -130\text{KJ mol}^{-1}$  e  $-\text{T}\Delta\text{S} = -2,5\text{KJ mol}^{-1}$ .

Para que o efeito estabilizador seja acentuado, o sistema envolvido depende de dois fatores: (i) ajuste entre o tamanho da cavidade do ligante e o diâmetro do íon metálico e (ii) arranjo estrutural do ligante polidentado deverá coincidir ao estado conformacional de mais baixa energia com o estado propício para complexação. Com isso, quanto menos energia for gasta com o rearranjo do ligante, para que este organize os pares de elétrons, mais fácil será a ligação com o íon metálico (maior estabilidade).

Atualmente muitos compostos macrocíclicos são planejados e sintetizados para formar complexos bastante estáveis e seletivos com íons metálicos para o desenvolvimento de sensores químicos para determinação de espécies químicas em análises clínicas, ambientais e farmacológica. Para o reconhecimento seletivo, o sistema macrocíclico deve ser um receptor eficiente com um elevado potencial como agente de complexação.

Zang *et al.* (2010) sintetizaram e caracterizaram nove derivados de éteres monoazatio-coroa e avaliaram o desempenho de novos ISEs para Ag(I). Somente os derivados do 2,2'-tiodietanotiol apresentaram seletividade ao íon Ag(I) exibindo um limite de detecção de  $2,2 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$  com resposta nernstiana de 54,6 mV/década de atividade. O eletrodo mostrou boa precisão na determinação de íon Ag(I) na análise de água mineral empregando o método de adição de padrão.

Pimenta *et al.* (2004) avaliaram o desempenho de um ionóforo derivado do octaetil-porfirina coordenado com íon In(III) na construção ISE para determinação de íons cloreto. O eletrodo apresentou uma resposta potenciométrica super-nernstiana de 87,5 mV/década dentro de uma faixa  $10^{-2}$  a  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . O emprego de um sistema seqüencial de injeção foi usado para avaliar em tempo real a qualidade dos resultados e minimizar os erros ocasionados pelo operador. Os métodos

potenciométricos e ópticos foram usados para determinação de cloretos em soluções farmacêuticas em comparação aos métodos de referência apresentando níveis de 95% de confiabilidade.

Shamsipur *et al.* (2001) desenvolveram um novo EPCQM com uma base de Schiff coordenada a Fe(III). O eletrodo apresentou uma resposta super-nernstiana de 71,0 mV/década para atividade do íons iodeto sobre uma faixa dinâmica de  $1,0 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> a  $5,0 \times 10^{-1}$ , com um limite de detecção de  $6,7 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>. A resposta potenciométrica não varia com a mudança de pH na faixa de 3,5-10,0. Segundo o autor, a resposta super-nernstiana deve-se ao fato da reação redox ocorrer na superfície do eletrodo e tratar-se de um processo reversível, logo a resposta do eletrodo segue as teorias da quimiossorção ao invés da equação de Nernst.

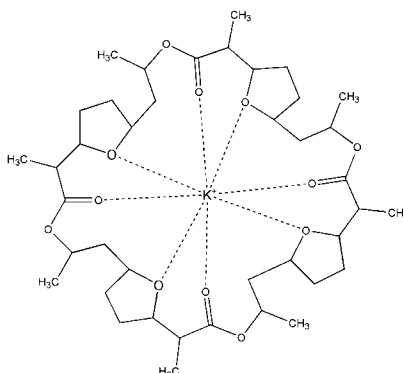
Isildak *et al.* (2004) avaliaram o uso de dois éteres diazo-coroa na confecção de um ISE para íons Ag(I). O ionóforo derivado do N,N-dibenzil-dibenzo-diazo-18-coroa-6 exibiu uma resposta super-nernstiana de 75 mV/década na faixa de concentração de  $10^{-1}$  a  $10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> para íons Ag(I) com limite de detecção de  $3,0 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>. O ISE apresentou uma faixa de pH de 4,0-7,0 sem sofrer mudanças na sensibilidade. O tempo de resposta do ISE foi de 10s, e a vida útil do ISE foi avaliada no período de 3 meses sem variação do potencial. O ISE proposto apresentou alta seletividade ao íon Ag(I) frente a outros interferentes aos íons alcalinos, alcalinos terrosos, metais de transição.

#### 2.4.1 Ionóforos

O termo ionóforo, que significa transportadores (foros) de íons, é usado para descrever ligantes que seletivamente associam-se a íons. Tipicamente, são moléculas macrocíclicas que apresentam diferentes cavidades capazes de ajustar uma grande variedade de íons. Porém existem ionóforos acíclicos contendo átomo de oxigênio, nitrogênio e enxofre que podem ser usados como seqüestradores de íons.

O ionóforo utilizado no desenvolvimento dos eletrodos íon-seletivos pode ser carregado ou neutro. Os eletrodos íon-seletivos para cátions geralmente fazem uso de ionóforos neutros, os quais usualmente são sistemas macrocíclicos que apresentam heteroátomos ou grupos funcionais capazes de complexar o íon

primário, baseado nos diferentes raios iônicos, por exemplo, a valinomicina (Figura 8) seletiva a íons potássio (STEINRAUF *et al*, 1982).



**Figura 8.** Estrutura da Valinomicina.

Em geral, há vários fatores que determinam o emprego de ionóforos. Entre os mais importantes estão: a força da interação e a lipofilicidade do ionóforo-íon. A força da interação do ionóforo-íon é a mais importante e pode ser determinada pela constante de formação do complexo, por exemplo, uma constante de formação na faixa de  $10^{-4}$  a  $10^{-9}$  é necessária para um complexo com estequiometria de 1:1 (SOKALSKI *et al*, 1997; QIN *et al*, 2000).

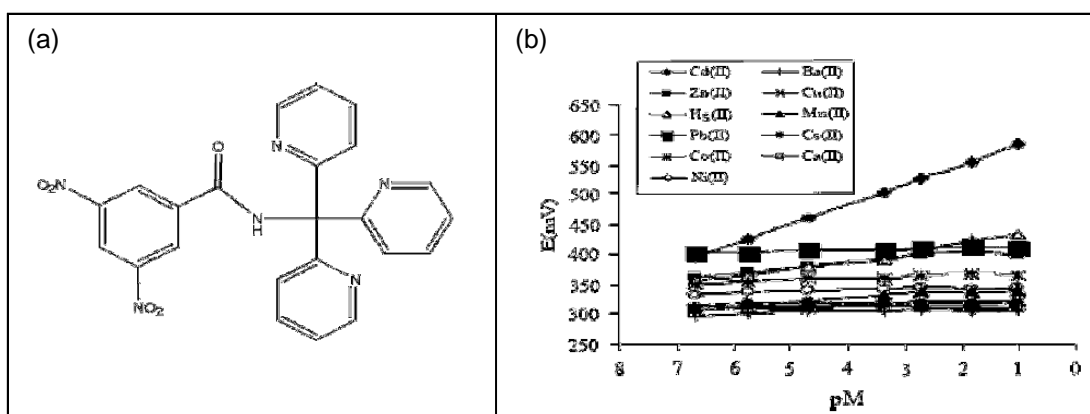
A lixiviação do ionóforo é determinada pela sua lipofilicidade e pode influenciar substancialmente no tempo de vida do eletrodo potenciométrico. Em geral, quando o ionóforo é mais lipofílico o tempo de vida do eletrodo é mais prolongado. Em aplicações práticas um eletrodo com um tempo de vida no mínimo de um mês em análises clínicas requer uma lipofilicidade ( $\log P_c \geq 11,3$ ) e pode ser determinada pela medida da distribuição do equilíbrio por cromatografia de camada delgada (BAKKE *et al*, 2002).

Éteres coroa constituem a classe mais conhecida de ionóforos, porém muitos outros tipos de moléculas, de ocorrência sintética ou natural agem como ionóforo, principalmente no desenvolvimento de micro-eletrodos e biossensores destinados ao elevado número de determinações analíticas, tais como: taxa sanguínea de glicose, uréia, ácido úrico, colesterol, tirosina, oxalato, salicilato, entre os principais metabólitos, cuja concentração seja relevante ao diagnóstico clínico (JUNIOR *et al.*, 1996).

Ramanjaneyulu *et al.* (2010) desenvolveram um ISE baseado no 5-(4-nitrofenilazo)25,27-bis(2-propiloxi)26,28-dihidroxicalix(4)areno com ionóforo para determinação de Cs (I). A resposta nernstiana apresentou uma inclinação de 56

mV/década de atividade para Cs(I) em uma faixa de concentração de  $10^{-1}$  a  $10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> com tempo de resposta menor que 20s. O ISE não apresentou desvios do potencial na faixa de pH de 3,0-11,0. O ISE demonstrou alta seletividade ao íon Cs(I) diante dos interferentes Rb(I), K(I), Na(I), NH<sub>4</sub>(I), Sr(II), Ba(II), Ca(II), Mg(II), Cu(II), Pb(II), Zn(II), Ni(II) e Ce(III). Resultados semelhantes foram obtidos para a determinação de Cs(I) em solução com o ISE comparado ao método válido de espectrometria de absorção atômica.

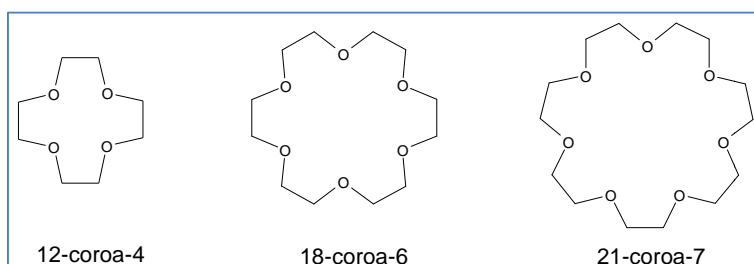
Abbastabar-Ahangar *et al.* (2009) desenvolveram um EQMPC para Cd(II) baseado no 3,5-dinitro-N-(tri-2-piridilmetil) benzamida usado como ionóforo (Figura 9). O eletrodo exibe uma resposta nernstiana de 30,0 mV/década em uma faixa de concentração de íon cádmio  $2,16 \times 10^{-7}$  a  $1,0 \times 10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup> com limite de detecção de  $1,87 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>. O tempo de resposta do eletrodo foi de 50s podendo ser usado por 3 meses com boa reprodutibilidade. A aplicação do eletrodo para determinação de Cd(II) obteve resultados satisfatórios em amostras de água.



**Figura 9.** Estrutura do DNTPMBA (a) e o diagrama esquemático da resposta do eletrodo para vários cations (b) (Abbastabar-Ahangar *et al.* 2009).

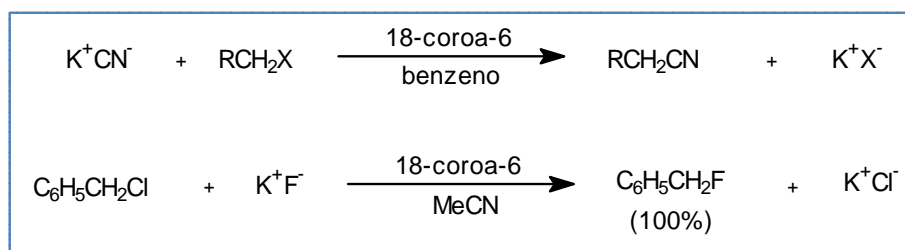
#### 2.4.2 Éteres Coroa

Os éteres coroa são polímeros cíclicos do etileno glicol e são chamados da forma x-coroa-y, sendo x o número total de átomos no anel e y o número de átomos de oxigênio (Figura 10).



**Figura 10.** Estrutura de alguns éteres coroa.

Em 1987, o Prêmio Nobel de Química foi concedido a Charles J. Pedersen, Donald J. Cram e Jean-Marie Lehn por desenvolverem os éteres coroa. Tais éteres são bastante seletivos na coordenação com determinados íons metálicos, servindo como catalisadores de transferência de fase (Figura 11) (SOLOMONS, 2001).



**Figura 11.** Reações de substituição nucleofílica.

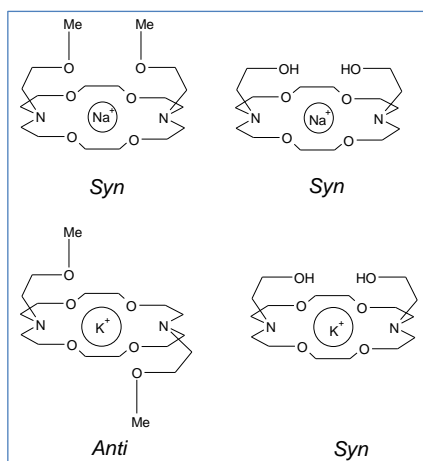
Aghaiea, *et al.* (2005), desenvolveram um ISE para Sn(II) usando um dibenzo 18-coroa-6 como ionóforo. O ISE apresentou uma resposta sub-nernstiana de 27,5 mV/década de atividade, na faixa de concentração de íon Sn(II) de  $10^{-6}$  a  $10^{-2}$  mol L $^{-1}$  com limite de detecção de  $8,0 \times 10^{-7}$  mol L $^{-1}$  e tempo de resposta menor que 15s, podendo ser usado por 3 meses sem variação da resposta analítica. O ISE apresentou alta seletividade ao íon Sn(II) sobre cátions interferentes e podendo ser utilizado em meio ácido. O ISE foi usado como eletrodo indicador na determinação potenciométrica de íon Sn(II) em amostras sintéticas.

Gupta *et al.* (2005), utilizaram o dibenzo 24-coroa-8 como ionóforo na confecção de ISE para Zn(II). O ISE apresentou uma faixa de concentração de  $9,1 \times 10^{-5}$  a  $1,0 \times 10^{-1}$  mol L $^{-1}$  para íon Zn(II), com uma resposta nernstiana de 29,0 mV/década de atividade, tempo de resposta de 12s e boa seletividade sobre cátions mono-, bi-, tri-valente. O ISE apresentou uma faixa de pH ótima de trabalho de 4,8-6,2, podendo ser usado na determinação de íons zinco em soluções não-aquosas contendo: 10% (v/v) de etanol, metanol e acetona. A utilidade prática desse sensor foi na titulação potenciométrica de Zn(II) com EDTA em amostras de água mineral.

### 2.4.3 Lariat-Éteres Coroa

Os *lariat-éteres* coroa pertencem a uma subclasse dentro do grupo geral de compostos macrocíclicos, poliéter coroa. São caracterizados por um tipo de anel macrocíclico, a partir do qual surge pelo menos uma ramificação ou braço lateral, sendo este braço possuidor de um ou mais átomos doadores de elétrons (base de Lewis). O átomo ou “ponto” de ramificação é geralmente chamado de pivô (Figura 12). A forma com que esse tipo de ligante coordena-se aos íons metálicos, tanto pelos braços quanto pelos átomos da coroa, foi explicada seguindo uma analogia da corda laçada dos *cowboys* americanos, o termo foi associado seguindo esse modelo. A palavra *lariat* vem do espanhol *la reata*, que significa “o laço”. Outros nomes são dados a esses sistemas, dependendo do número de braços. O termo *bracchium* vem do latim que significa braço, desta forma, *lariat-éteres* com dois braços são designados *bibracchial lariat-éteres* ou BiBLE, sistemas com três braços, *tribracchial lariat-éteres*, são chamados TriBLE, e assim por diante (ARNOLD *et al*, 1987). Os braços laterais exercem um papel importantíssimo, no que se refere ao “poder de coordenação” desse tipo de ligante. Sabe-se que dependendo do número de átomos doadores de elétrons existentes no braço, do tipo do átomo pivô, do tamanho da cavidade do anel, da flexibilidade e conformação da cadeia como um todo, poderá ocorrer uma espécie de *efeito cooperativo*, entre o anel macrocíclico e o braço, o qual age otimizando a complexação de certos íons metálicos.

Como os *bibracchial lariat-éteres* possuem dois braços, um fato curioso ocorre devido aos graus de liberdade que os mesmos possuem, aliados aos raios iônicos dos cátions complexados. Fato esse, que se apresenta como duas conformações: *anti* e *syn* (Figura 12). Complexos de sódio e potássio com ligantes BiBLEs derivados do diazo-18-coroa-6, com os braços 2-hidroxietila e 2-metoxietila, são exemplos significativos das conformações mencionadas. O cátion sódio forma complexos *syn* com ambos os ligantes, enquanto o potássio forma complexos *anti* com o bis(2-metoxietila) diazo-18-coroa-6. Isso prova que sistemas como esses podem apresentar a geometria de complexação controlada por efeitos estéricos. O sódio como é menor, forma complexos com estruturas semelhantes aos criptatos, ou seja, os braços passam para o mesmo lado. No caso do potássio, os braços interagem melhor com o cátion, passando para lados opostos. (ARNOLD *et al*, 1987).



**Figura 12.** Conformações adotadas por *12*-crown-éteres devido ao efeito cooperativo entre os braços, tamanho da cavidade e raios dos cátions metálicos.

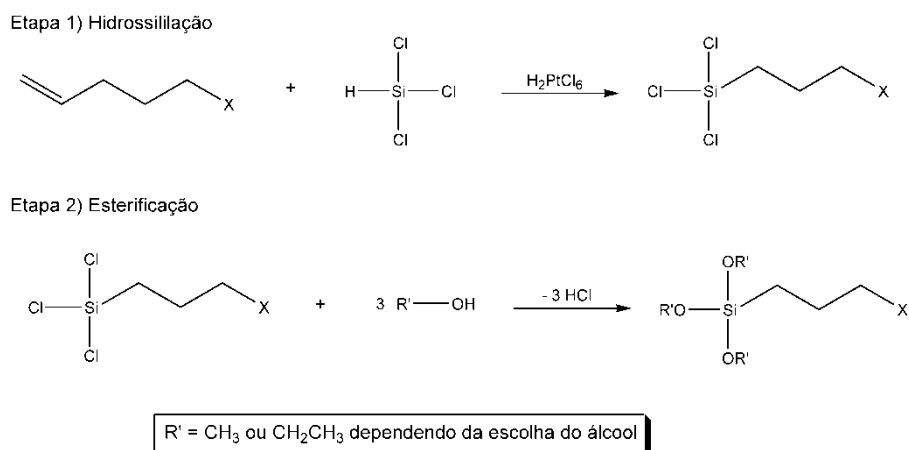
## 2.5 Sililantes

Um avanço promissor na química para obtenção de novos materiais foi o desenvolvimento dos silanos organofuncionais, denominados de agentes sililantes. Esses reagentes apresentam uma propriedade notável em modificar superfícies inorgânicas ou sintetizar novos materiais híbridos inorgânicos-orgânicos através do processo de sol-gel, unindo, em um só material, propriedades distintas.

A fórmula geral dos agentes sililantes é representada genericamente por  $Y_3Si-R-X$ , onde R é uma cadeia orgânica espaçadora como, por exemplo, grupos propil  $CH_3CH_2CH_2-$  e X representa o grupo funcional de interesse. Y se trata de um centro reativo, que geralmente é o grupo (Cl) ou um grupo alcóxido ( $\equiv Si-OR$ ), os quais são facilmente hidrolisados na presença de pequena quantidade de água, e são responsáveis pela reatividade com diferentes óxidos inorgânicos, mais especificamente sílica-gel. Dependendo do número de grupos reativos Y ligados diretamente ao átomo de silício, o agente sililante é classificado com mono, di e tri funcional. (AIROLDI *et al*, 2004; LIMA *et al*, 1999).

A preparação desses compostos é feita através da reação de hidrossililação, e hoje em dia ou podem ser facilmente sintetizado no próprio laboratório ou adquiridos comercialmente. A síntese desses compostos envolve um processo de duas etapas de acordo com o esquema representado pela Figura 13.





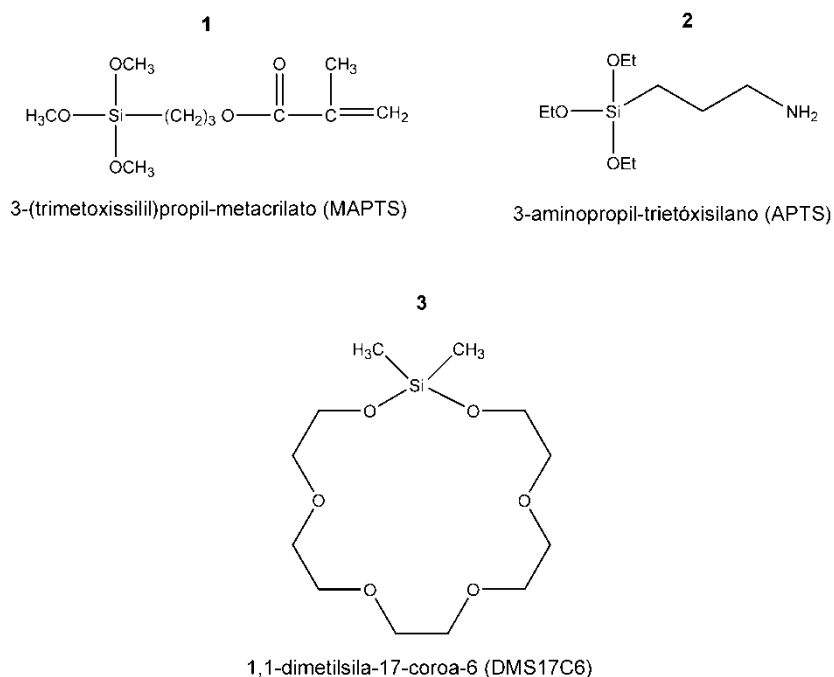
**Figura 13.** Reações envolvidas na preparação de um agente sililante trifuncional.

A hidrossililação consiste na formação de uma nova ligação Si–C através da adição do grupo Si–H do triclorossilano  $\text{Cl}_3\text{–Si–H}$  à ligação C=C de um alceno bifuncional na presença de um catalisador (p. ex. Pt). A síntese de alguns silanos mais comuns envolve apenas a escolha do alceno contendo a cadeia orgânica alifática desejada, que pode variar de  $\text{C}_1$  até  $\text{C}_{30}$ .

Na síntese de agentes sililantes monofuncional, pode-se substituir o triclorossilana pelo precursor monofuncional, o clorodimetilsilano. De maneira análoga, a escolha do diclorometilsilano resulta na síntese de um silano difuncional.

Esses agentes devem ser manuseados sob atmosfera inerte e geralmente, metanol e etanol são usados na reação de esterificação devido à alta sensibilidade na hidrólise dos grupos alcóxidos, já que a reação de imobilização é dada por essas espécies. Dependendo da reatividade do grupo X do agente sililante, o qual pode ser um grupo cloro, amino ou tiol, novos agentes sililantes podem ser sintetizados através da reação com outras moléculas orgânicas. A Figura 14 mostra exemplos de sililantes comerciais. (LIU *et al*, 2002).

A ligação entre o átomo de silício e o carbono tem caráter apolar, devido à baixa acidez de Lewis do átomo de silício. Por isso, esses agentes sililantes são extremamente eficientes em reações de imobilização e conduzem a formação de uma ligação covalente forte entre a parte orgânica do agente com o suporte inorgânico. Essa ligação só é possível devido à reatividade dos grupos alcóxidos.

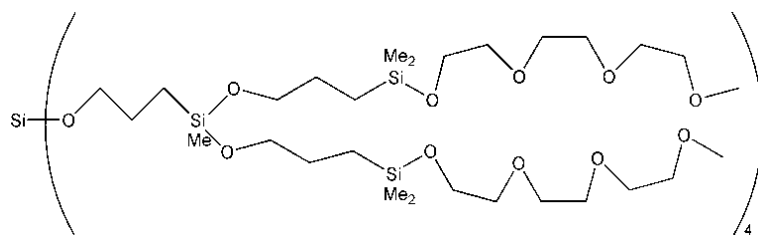


**Figura 14.** Estrutura de alguns sililantes comerciais.

### 2.5.1 Reação de síntese de macrocíclicos usando agentes sililantes

Para o caso da síntese de macromoléculas, uma forma promissora e comum de síntese de novos materiais é através de reações com agentes sililantes, que podem ser comerciais ou sintetizados em laboratório. Esses reagentes proporcionam a formação de uma série de compostos minimizando assim suas rotas sintéticas, e dando origem aos compostos híbridos inorgânico-orgânicos como sílicas modificadas, filossilicatos, sílica mesoporosa, podendo ser aplicados como agentes quelantes para complexação de metais em solução, suportes (COSTA *et al*, 1993; LAZARIN *et al*, 2002.), catalisadores e sensores eletroquímicos. (GUPTA *et al*, 2005; CHANDRA *et al*, 2006; LANG *et al*, 2006).

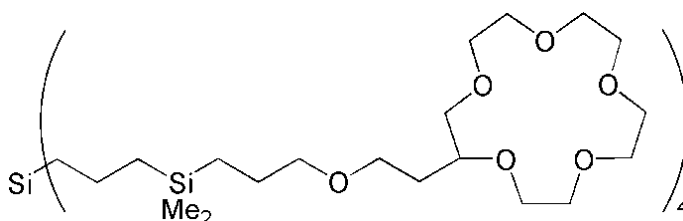
Outro fato importante nesse campo é uma tendência acentuada na superação de rotas de síntese utilizando condições reacionais drásticas que envolvem uso de altas temperaturas e pressões, por propostas experimentais mais brandas. Essas novas rotas, utilizando moléculas direcionadoras, permitem ainda a ausência de solventes orgânicos. Sendo assim, esses processos caminham em consonância com os princípios da Química Verde, diminuindo a quantidade de resíduos gerados. Gupta *et al*. (2005) sintetizaram um dendrímero, o trietileno glicolmonometiléter carbosiloxano (Figura 15), na construção de um ISE para determinação de íon Li(I).



**Figura 15.** O ionóforo dendrímero carbosiloxano sintetizado,  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{Me})_2)_4$ .

O ISE exibiu uma resposta Nernstiana de 52,0 mV/década de atividade, com uma faixa de concentração de  $2,5 \times 10^{-5}$  a  $1,0 \times 10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup> de íons Li(I). O ISE não apresentou variação do potencial na faixa de pH de 3,7-8,0, podendo ser usado no período de 2 meses sem desvios do potencial, tanto em meio aquoso como não-aquoso. Valores dos coeficientes de seletividade ( $K_{A,B}^{POT}$ ) para cátions mono-, bi-, tri-valentes indicam que o ISE possui boa seletividade a íons Li(I).

Chandra *et al.* (2006) sintetizaram um dendrímero carbossilano contendo o 15-coroa-5 (Figura 16), a partir da hidrossililação do alil-funcionalizado éter coroa,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2(15\text{-coroa-5})$ , com o agente sililante  $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{H})_4$  na presença de um catalisador (Pt) para a confecção de um ISE de íons  $\text{NH}_4(\text{I})$ .



**Figura 16.** Composto sintetizado, dendrímero carbossilano éter coroa,  $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2[15\text{-coroa-5}])_4$ .

A resposta do ISE foi linear com uma sensibilidade nernstiana de 53,3 mV/década de atividade na faixa de concentração de íons  $\text{NH}_4(\text{I})$  de  $7,60 \times 10^{-6}$  a  $10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup> e limite de detecção de  $3,9 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>. O tempo de resposta do eletrodo foi entre 6 a 10s, com uma faixa de pH ótima de 2,2-8,5. O eletrodo mostrou ótima seletividade ao íon  $\text{NH}_4(\text{I})$  frente a cátions alcalinos ( $\log K_{\text{NH}_4^+, \text{K}^+}^{Pot} = -1,801$  e  $\log K_{\text{NH}_4^+, \text{Na}^+}^{Pot} = -2,850$ ), alcalinos terrosos e metais de transição. Segundo o autor o ISE- $\text{NH}_4(\text{I})$  pode ser usado por 45 dias sem considerável alteração no potencial.

## 2.6 Planejamento de Misturas

O planejamento experimental é uma ferramenta essencial no desenvolvimento de novos processos e no aprimoramento de processos em utilização. Um planejamento adequado permite também a redução da variabilidade de resultados, a redução de tempos de análises, dos custos envolvidos, bem como de uma melhor análise do sistema (BUTTON, 2005). Aplicações rotineiras de métodos quimiométricos afluem da literatura em química analítica, o uso dessa ferramenta estatística vem sendo cada vez mais essencial em métodos eletroanalíticos (BROWN *et al*, 1993). Os planejamentos experimentais para o estudo de mistura apresentam uma importante diferença em relação ao planejamento fatorial. No planejamento fatorial, por exemplo, se estuda a influência dos fatores no rendimento de uma reação. Caso se dobre os valores dos fatores. É esperado, como consequência, que não só o rendimento da reação dobre, como também as propriedades físicas e químicas do produto final. Se o sistema fosse uma mistura, a situação mudaria. Se dobrarmos, as quantidades de todos os ingredientes de uma mistura não haveria variação das propriedades do sistema final, pois as propriedades de uma mistura são determinadas pelas proporções de seus ingredientes, não por valores absolutos individualmente.

A soma das proporções dos diversos componentes de uma mistura é sempre 100%. Para uma mistura qualquer de  $q$  componentes, podemos escrever:

$$\sum_{i=1}^q x_i = 100\% = 1 \quad (\text{Eq. 8})$$

onde  $x_i$  representa a proporção do  $i$ -ésimo componente. Esta equação retira um grau de liberdade das proporções. Para especificar a composição da mistura, só precisa fixar as proporções de  $q - 1$  componentes. A proporção do último componente será sempre o que falta para completar 100%. Para modificar as propriedades de uma mistura muda-se a sua formulação, as novas proporções terão que continuar obedecendo à Equação 8.

Para otimização de mistura com três componentes o planejamento em rede simplex (*simplex lattice design*) é o mais usado (BARROS NETO, 2010). O modelo

mais simples que pode ser ajustado para um planejamento de mistura é o modelo linear ou aditivo, que só leva em consideração os termos de primeira ordem e é com base apenas nas respostas dos componentes puros, onde o modelo linear de três componentes é dado pela equação:

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 \text{ (Eq. 9)}$$

Substituindo os termos de identidade  $x_1 + x_2 + x_3 = 1$  e  $\hat{y} = b_0(x_1 + x_2 + x_3)$  na equação anterior, temos:

$$\hat{y} = b_1^*x_1 + b_2^*x_2 + b_3^*x_3 \text{ (Eq. 10)}$$

onde  $\hat{y}$  é o valor experimental da resposta analítica,  $b_i^*$  é o coeficiente  $i$ -enésimo e  $x_i$  é a  $i$ -enésima variável em estudo (BARROS NETO, 2010).

A extensão do modelo linear é o modelo quadrático, definida pela equação:

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 \text{ (Eq. 11)}$$

Substituindo os termos  $1 \times b_0 = (x_1 + x_2 + x_3) \times b_0$  e  $b_{11}x_1^2 = b_{11}x_1(1 - x_2 - x_3)$ , assim como expressões semelhantes para  $b_{22}x_2^2$  e  $b_{33}x_3^2$ , tem-se:

$$\hat{y} = b_1^*x_1 + b_2^*x_2 + b_3^*x_3 + b_{12}^*x_1x_2 + b_{13}^*x_1x_3 + b_{23}^*x_2x_3 \text{ (Eq. 12)}$$

onde,  $b_i^* = b_0 + b_i + b_{ii}$  e  $b_{ij}^* = b_{ij} - b_{ii} - b_{jj}$ , com  $i \neq j$ . A determinação desses valores precisa de um projeto experimental com pelo menos seis ensaios diferentes, uma vez que temos seis parâmetros a serem avaliados (três  $b_i^*$  e três parâmetros  $b_{ij}^*$ ). O modelo quadrático contém, além dos termos do modelo aditivo, termos cruzados que descrevem as interações entre dois componentes, e por isso ele consegue reproduzir satisfatoriamente os valores da resposta nos vértices e nas arestas do triângulo de concentrações. Entretanto, existem situações em que os efeitos não aditivos envolvendo a presença simultânea de três componentes são importantes para descrever a resposta de determinadas misturas ternárias. Assim, o

modelo quadrático se tornará insuficiente, e precisaremos acrescentar-lhe termos cúbicos (BARROS NETO, 2010).

Para uma mistura de três componentes, o modelo cúbico tem dez termos, definida pela equação:

$$\hat{y} = b_1^*x_1 + b_2^*x_2 + b_3^*x_3 + b_{12}^*x_1x_2 + b_{13}^*x_1x_3 + b_{23}^*x_2x_3 + d_{12}^*x_1x_2(x_1 - x_2) + d_{13}^*x_1x_3(x_1 - x_3) + d_{23}^*x_2x_3(x_2 - x_3) + b_{123}^*x_1x_2x_3 \quad (\text{Eq. 13})$$

Dessa forma, seria preciso pelo menos dez ensaios para estimar os parâmetros do modelo. Realizando experimentos em duplicatas, tem um total de vinte ensaios. Entretanto, na maioria dos casos, a introdução de somente um termo cúbico é suficiente para descrever o modelo de toda a superfície experimental de forma adequada. Consequentemente, um possível modelo cúbico para uma mistura de três componentes é dada pela equação:

$$\hat{y} = b_1^*x_1 + b_2^*x_2 + b_3^*x_3 + b_{12}^*x_1x_2 + b_{13}^*x_1x_3 + b_{23}^*x_2x_3 + b_{123}^*x_1x_2x_3 \quad (\text{Eq. 14})$$

que tem apenas um termo adicional ao lado do modelo quadrático e precisa apenas de sete ensaios para a realização do estudo.

Este modelo é denominado modelo cúbico. O planejamento experimental normalmente empregado para determinar os valores dos coeficientes do modelo cúbico especial é chamado de *centróide simplex*, que obtemos acrescentando ao simplex em rede um ponto central que corresponde à mistura ternária em partes iguais,  $(x_1, x_2, x_3) = (1/3, 1/3, 1/3)$  (BARROS NETO, 2010). O uso da otimização de mistura é uma eficiente ferramenta quimiométrica para a confecção de novos eletrodos íons seletivos de membrana ou quimicamente modificados de pasta de carbono.

Kazemi *et al.* (2010) fizeram uma otimização experimental usando os modelos de designs (Plackett–Burman e Box–Behnken) no desempenho de um ISE para íon Cr(III), baseado em ionóforo violeta de metila (violeta de metila é uma família de compostos orgânicos que são utilizados como corantes pela indústria têxtil). Os métodos de Plackett-Burman e Box-Behnken foram usados para selecionar os principais fatores (concentração PVC, plastificante, aditivo, ionóforo e solução

interna; pH, tempo de condicionamento) e para encontrar um modelo para otimização da resposta. O ISE apresentou uma resposta Nernstiana de 19,5 mV/década em uma faixa linear de concentração de íon Cr(III) de  $1,99 \times 10^{-6}$  a  $3,16 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>, com limite de detecção de  $1,77 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> sem sofrer variação da resposta na faixa de pH de 3,5-6,5. Seu tempo de resposta é de 6s podendo ser usado por 6 semanas sem desvio da resposta potenciométrica. O ISE exibiu boa seletividade ao íon Cr(III) frente a cátions alcalinos, alcalinos terrosos e metais de transição. O ISE foi aplicado em titulação potenciométrica na determinação de Cr(III) com EDTA em amostra de água e solo. A utilização de planejamento experimental não é só importante porque diminui o número de experimentos, mas também porque permite o conhecimento de como o sistema (sensor) é influenciado pelas mudanças realizadas na composição da mistura aplicada. O sistema pode ser estudado seguindo uma ou mais respostas simultaneamente, avaliando-o de acordo com a necessidade do analista. Assim, destaca-se a importância de ferramentas matemáticas de otimização simultânea, para mais de uma resposta tais como a *função desejabilidade*.

### 2.6.1 Função desejabilidade

Para a análise de resultados com muitas variáveis é preciso recorrer a ferramentas matemáticas que permitam construir um gráfico resumindo todas as informações para um melhor entendimento. Ou seja, tal procedimento permite que um pesquisador tenha condições de determinar as configurações dos fatores experimentais que permitem atingir as características desejadas para mais de uma resposta simultaneamente. Isto é feito através da construção de uma **função desejabilidade**, com base nos valores das variáveis de resposta, que é maximizada.

Afim de, combinar as várias respostas simultaneamente em uma única função é preciso definir uma função desejabilidade para cada resposta, obtendo valores restritos em um intervalo (0,1). Zero significa um valor inaceitável, e um o valor mais desejável. Esta função possui três formas, dependendo se a resposta deve ser maximizada, minimizada ou um valor-alvo ótimo (BARROS NETO, 2010).

Uma vez que as funções desejabilidade tenham sido especificadas para todas as respostas, devemos combiná-las numa desejabilidade global, normalmente dada pela média geométrica das  $m$  desejabilidades individuais:

$$D = \sqrt[m]{d_1 d_2 \dots d_m} \text{ (Eq. 15)}$$

Com esse artifício, a otimização simultânea das várias respostas se reduz à maximização de um único valor, a desejabilidade global. Outra vantagem dessa definição é que o uso da média geométrica faz com que a desejabilidade global se anule sempre que uma das respostas tiver um valor inaceitável, não importa quão satisfatório sejam os valores das outras respostas (BARROS NETO, 2010). Essa ferramenta quimiométrica foi usada nos estudos da otimização das respostas eletroanalíticas de sensibilidade, limite de detecção e faixa linear na busca da melhor composição da mistura da pasta de carbono.

## 2.7 Cobre

O cobre é um nutriente essencial para o funcionamento adequado de vários sistemas enzimáticos importantes. Entretanto, a presença de elevadas concentrações de cobre na alimentação e bebidas é indesejável, pois é prejudicial à saúde humana. Os níveis de cobre nas células são rigorosamente controlados que praticamente não existe cobre sem estar complexado. O desequilíbrio nos níveis de cobre está associado a graves problemas de saúde. A mais conhecida enfermidade decorrente do acúmulo de cobre nos tecidos é a doença de Wilson, que é um transtorno congênito que se transmite por herança autossômica recessiva, associada a um defeito no transporte de cobre, com diminuição de ceruloplasmina, provocando um acúmulo patológico de cobre, principalmente no fígado e cérebro. De acordo com Waggoner o cobre também está associado a doenças neurodegenerativas como a esclerose, doença de Menkes e Alzheimer (WAGGONER *et al*, 1999; SHRIVER, 2008). Dessa forma o cobre assume grande importância na qualidade final das bebidas destiladas (p. ex. aguardente), sendo permitida uma quantidade máxima de 5 mg L<sup>-1</sup> de acordo com a legislação nacional (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, 1974). Por outro lado, a legislação de outros países não tolera mais que 2 mg L<sup>-1</sup> de cobre nos destilados alcoólicos (CARDOSO *et al*, 2003).

Além do efeito adverso à saúde humana, estudos têm indicado que o cobre está associado à formação de uma substância potencialmente cancerígena, o carbamato de etila.



De acordo com Aresta *et al.* (2001), o principal precursor do carbamato de etila em bebidas destiladas é o íon cianeto, sendo o cobre um dos fatores que afetam sua formação. Segundo esses autores, a complexação do Cu(II) ao cianato, formado pela oxidação do cianeto, torna-o mais susceptível ao ataque nucleofílico do etanol, formando o carbamato de etila. Assim sendo, os teores de cobre devem ser minimizados na aguardente de cana-de-açúcar para prevenir a formação dessas substâncias.

O método oficialmente aceito no Brasil para determinação de cobre em aguardente é a quantificação espectrofotométrica com dietilditiocarbamato em álcool amílico. A “Association of Official Analytical Chemists (AOAC)” recomenda, para determinação do cobre em bebidas destiladas, a espectrometria de absorção atômica em chama, com os padrões preparados em solução 50% v/v de etanol e água (ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS, 2000).

### 3 PARTE EXPERIMENTAL

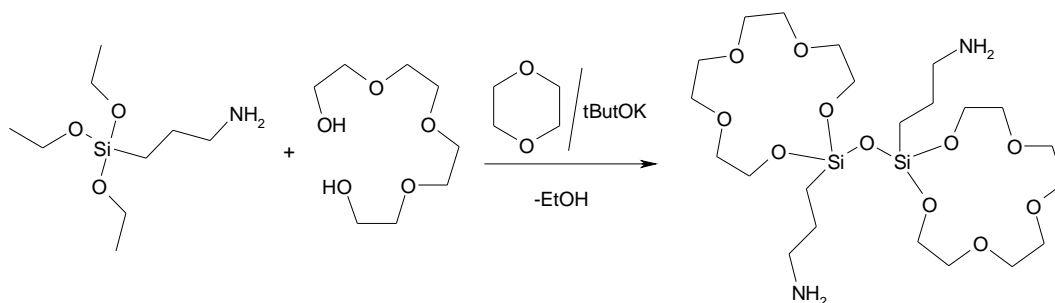
#### 3.1 Síntese do *Lariat-éter* Coroa

Os materiais utilizados na síntese do composto 3-(2-etoxi-1,3,6,9,12-pentaoxa-2-silaciclotetradecan-2-il)propano-1-amino (SIL15NH) e do complexo Cu-SIL15NH encontram-se listados na Tabela 2. Os solventes e reagentes não passaram por nenhum processo de purificação prévio.

**Tabela 2.** Reagentes e solventes utilizados na síntese e caracterização dos compostos.

Reagentes/solventes	Procedência
3-Aminopropil-trietoxissilano 98%	Aldrich
t-butóxido de potássio	Aldrich
Tetraetilenoglicol (98%)	Aldrich
Etanol PA	Vetec
Dioxina PA	Vetec
Nitrato de cobre (II) PA	Vetec

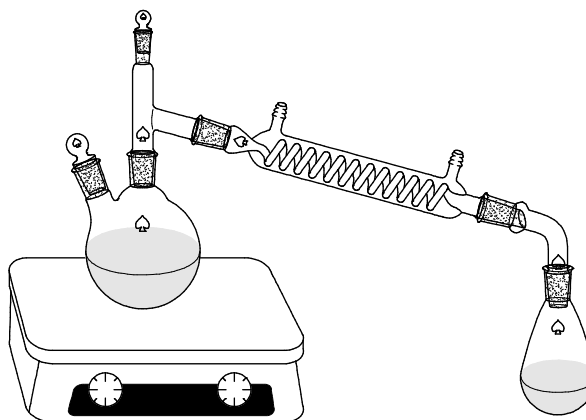
Em um balão de duas bocas foram adicionados 36,7 mL (15,6 mmol) de 3-aminopropil trietoxissilano (APTS) e 19 mL (11mmol) de tetraetilenoglicol (TEG) em 20 mL de dioxano (Figura 17). Após agitação por cerca de 10 minutos, foram adicionados 22 mmol t-butóxido de potássio.



**Figura 17.** Reação de obtenção do 3-(2-etoxi-1,3,6,9,12-pentaoxa-2-silaciclotetradecan-2-il) propano-1-amino (SIL15NH).

A reação é mantida sob agitação e aquecimento (120°C), e procede segundo o esquema mostrado na Figura 18. No final da reação foram adicionados pedaços

de gelo seco, com a finalidade de ajustar o pH para 5 e remover o excesso de íons  $K^+$ , depois a amostra foi filtrada, lavada com dioxano 3 vezes e evaporado todo o seu solvente. O produto obtido foi caracterizado por análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho e ressonância magnética nuclear de  $^1H$  e  $^{13}C$ . O ligante obtido foi utilizado na preparação dos eletrodos modificados, empregados nos estudos eletroanalíticos.



**Figura 18.** Sistema utilizado na reação de obtenção do SIL15NH, onde o etanol é recolhido durante a destilação.

### 3.1.1 Síntese do Complexo Cu-SIL15NH

Para a síntese do complexo de Cu(II)-SIL15NH, utilizou-se um balão de fundo redondo, no qual foram adicionados 0,10 g do composto sintetizado (SIL15NH) em 20 mL de etanol. A essa mistura foi adicionado 1,0 g de nitrato de cobre (II), e, em seguida, esta solução foi colocada em agitação por 72 h. Cessada a agitação, a amostra foi centrifugada para retirada do sobrenadante, e o corpo de fundo foi lavado com água destilada para a retirada do excesso de nitrato, posteriormente foi evaporado todo o solvente.

O complexo obtido foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho. Este experimento teve como objetivo fazer uma previsão acerca da capacidade do *Lariat*-éter coroa em complexar íons Cu(II) e também analisar que partes da estrutura do composto apresentam esta capacidade (grupos glicóis e/ou amino).

### 3.1.2 Caracterização dos sistemas

As análises elementares de C, H e N foram obtidas em um equipamento modelo EA 1110 da Carlo Erba (CE instruments) utilizando hélio como gás de arraste. Para essa medida foram utilizadas cerca de 10 mg do *Lariat-éter* e do complexo.

Os espectros vibracionais dos compostos foram obtidos a partir da técnica de pastilha de KBr. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro com transformada de Fourier Bruker modelo IF66, abrangendo a região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , cuja resolução espectral é de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

As análises de ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , do *Lariat-éter* coroa, foram realizadas a partir de um equipamento VARIAN Unity Plus 300, com frequência de 300 MHz para  $^1\text{H}$  e 60 MHz para  $^{13}\text{C}$ . Os deslocamentos químicos estão expressos em partes por milhão (ppm) em relação aos picos residuais de  $\text{CDCl}_3$ .

Todas as medidas foram realizadas na Central Analítica, do Departamento de Química Fundamental, da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

### 3.2 Estudo Eletroquímico

#### 3.2.1 Materiais e Reagentes

Os materiais e reagentes utilizados para a realização do estudo eletroquímico encontram-se listados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Materiais e reagentes utilizados no estudo eletroquímico.

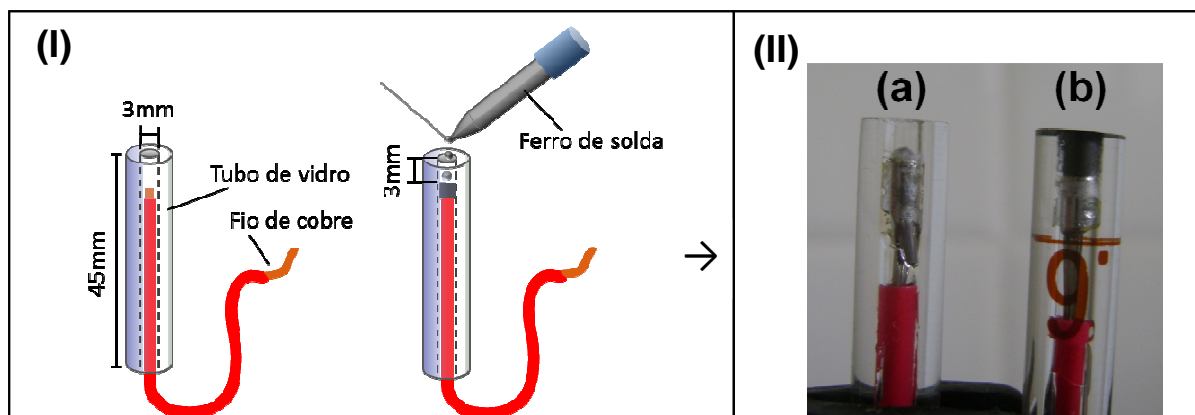
Reagentes/solventes	Procedência
Fio de cobre (150 mm)	-----
Tubo de vidro (45 x 3 mm)	-----
Grafite em pó 20 µm	Aldrich
Óleo mineral	Aldrich
Tetrakis( <i>p</i> -clorofenil)borato de potássio PA	Aldrich
Cloreto de potássio PA	Vetec
Biftalato de potássio PA	Vetec
Ácido clorídrico PA	Vetec
Sulfato de Cobalto II PA	Vetec
Sulfato de Níquel II PA	Vetec
Sulfato de Zinco II PA	Vetec
Etilenodiaminotetracetato de sódio PA	Vetec

#### 3.2.2 Preparo da pasta de carbono e Montagem do eletrodo

As pastas de carbono foram preparadas pesando os componentes da mistura em um recipiente de vidro devidamente limpo com ácido nítrico para retirada de resíduos orgânicos e secado em estufa. Após a pesagem dos componentes, a mistura foi homogeneizada por cerca de 30 minutos com auxílio de um bastão de vidro.

Os suportes dos eletrodos foram confeccionados introduzindo-se um fio de cobre de 150 mm de comprimento em um tubo de vidro de 45 mm de comprimento com diâmetro interno de 3 mm. O fio foi introduzido até uma distância de 3 mm antes

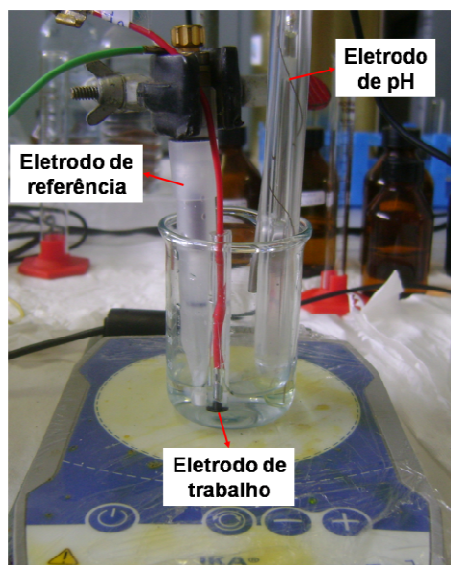
da extremidade polida do tubo de vidro. Sobre o fio de cobre foram colocadas algumas gotas de solda metálica liquefeita, a qual após resfriamento serviu de suporte para pasta de carbono e conexão entre essa e o fio de cobre. Nessa extremidade a pasta de carbono, previamente preparada, foi prensada com ajuda de uma haste de vidro como mostra o esquema na Figura 19. Finalmente, foi realizado polimento através do uso de papel manteiga.



**Figura 19.** (I) Esquema da confecção do suporte do eletrodo, e (II) Suporte do eletrodo confeccionado antes (a) e depois da introdução da pasta de carbono na extremidade do tubo (b).

### 3.2.3 Medidas do Potencial

O comportamento eletroquímico e a avaliação analítica dos EPCQM foram realizados em uma célula eletroquímica, à temperatura ambiente, contendo 10 mL do eletrólito de suporte de acordo com cada ensaio. Para este estudo, foram utilizados dois eletrodos o de trabalho, modificado com SIL15NH, e o de referência, Ag/AgCl (Metrohm). As medidas potenciométricas foram realizadas empregando um pHmetro da ANALION modelo PM 608. Todos os ensaios realizados foram feitos em duplicata. A Figura 20 mostra o sistema montado para as análises.



**Figura 20.** Célula eletroquímica utilizada para os ensaios com o EPCQM.

### 3.3 Resposta Potenciométrica para o Íon Cu(II)

#### 3.3.1 Preparo das Soluções

As soluções padrões de Cu(II) ( $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$  e  $10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup>) foram preparadas a partir de uma solução estoque de nitrato de cobre 1,0 mol L<sup>-1</sup>, a qual foi diluída em solução de KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, sendo essa última utilizada como eletrólito de suporte (força iônica constante).

#### 3.3.2 Resposta potenciométrica do EQMPC com SIL15NH

O preparo das pastas de carbono para o ensaio da resposta potenciométrica do EQMPC para o íon Cu(II) foram preparados através da mistura de pó de grafite, óleo mineral e o composto (SIL15NH). Foram feitas duas pastas de carbono nas seguintes proporções:

- 70% pó de grafite, 25% de óleo mineral e 5% de SIL15NH;
- 70% pó de grafite e 30% de óleo mineral.

Após pesada em um recipiente de vidro, cada mistura foi homogeneizada por 30 minutos com o auxílio de um bastão de vidro limpo e seco. A acomodação da pasta no suporte do eletrodo segue o procedimento descrito anteriormente (tópico 3.2.2). O restante da pasta foi armazenado em tubos Eppendorf.

### 3.3.3 Medidas para a Construção das Curvas Analíticas

As curvas analíticas foram obtidas usando-se os eletrodos de pasta de carbono modificada nas duas proporções propostas (item anterior). Os eletrodos foram imersos na solução teste em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Após o tempo de condicionamento de 40-50 minutos para estabilização do potencial, foram iniciadas sucessivas adições de alíquotas, em intervalos de dois minutos, utilizando-se micropipetas de volume variável (10-100 µL e 100-1000 µL), de soluções padrões de nitrato de cobre (10<sup>-4</sup>, 10<sup>-3</sup> e 10<sup>-1</sup> mol L<sup>-1</sup>) em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> à célula eletroquímica sob agitação. Antes de cada adição o potencial era medido para a construção da curva. Com os valores fornecidos pela curva foi calculada a sensibilidade, limite de detecção e faixa linear de trabalho dos EQMPC (**Apêndice A**).

## 3.4 Efeito do eletrólito de suporte

### 3.4.1 Preparo das soluções

As soluções padrões de Cu(II) (10<sup>-4</sup>, 10<sup>-3</sup>, 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup>) foram preparadas a partir de uma solução estoque de nitrato de cobre (II) 1,0 mol L<sup>-1</sup> que foi diluído nas duas soluções tampão: biftalato/HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> pH 3,00 e de ácido acético/acetato de sódio 0,1 mol L<sup>-1</sup> pH 3,60, separadamente, usados como eletrólito de suporte para manter a força iônica constante. Para a medida ajuste do pH das soluções-tampão foi usando um pHmetro da QUIMIS modelo Q400AS com eletrodo de vidro combinado.

### 3.4.2 Medidas para a construção das curvas analíticas

As curvas analíticas para o estudo do eletrólito de suporte foram feitas usando-se um EQMPC na proporção de 70:25:5. Inicialmente, o eletrodo foi imerso na solução teste contendo os tampões biftalato e acetato. Após o tempo de condicionamento de 40-50 minutos para estabilização do potencial, foram iniciadas as sucessivas adições de alíquotas, em intervalos de dois minutos, utilizando-se micropipetas de volume variável (10-100 µL e 100-1000 µL), de soluções padrão de nitrato de cobre à célula eletroquímica sob agitação. Antes de cada adição o



potencial era medido para a construção da curva analítica. Com os valores fornecidos pela curva foi calculada a sensibilidade, limites de detecção e faixa linear do EQMPC. (**Apêndice A**)

### 3.5 Planejamento de Misturas

Estes experimentos tiveram objetivo de avaliar o efeito da composição da pasta de carbono sobre a sensibilidade, limite de detecção e faixa linear dos eletrodos modificados. Através da utilização da técnica de planejamento de mistura com análise multi-resposta baseada na função desejabilidade, foi encontrada a composição ideal para a construção do EQMPC.

O estudo da composição aplicado a sensores potenciométricos usualmente requer três componentes: pó de grafite, o aglutinante (óleo mineral), e uma substância responsável por dar seletividade à resposta do eletrodo (ionóforo). Eventualmente, um quarto componente conhecido como aditivo pode ser adicionado, o qual auxilia na melhoria das propriedades eletroanalíticas do sensor potenciométrico. Dentre os aditivos, os derivados de tetrafenilboratos são utilizados amplamente como aditivos para cátions (TORRES *et al*, 2006). Seguindo a lógica descrita na fundamentação teórica sobre planejamento de mistura, para uma mistura de quatro componentes, o modelo cúbico especial tem quatorze termos.

Dessa forma, necessitaríamos de 14 ensaios no mínimo para estimar os coeficientes do modelo, e se realizados em duplicatas daria um total de 28 experimentos. Com o intuito de se trabalhar com um número mínimo de experimentos e ainda usando um modelo adequado, foi mantida a concentração constante do pó de grafite. Além disso, como um consenso geral é sabido que a concentração do pó de grafite geralmente reside no intervalo de 50 a 70% (m/m) (SVANCARA *et al*, 2009).

A formulação da pasta de carbono só existe se todos os componentes estiverem presentes para obter um modelo desejado. Neste caso, as proporções dos componentes puros obedecem a um limite inferior não nulo, chamado de  $a_i$ . Assim, os componentes não foram estudados em suas concentrações máximas (forma pura = 1) nem nas concentrações mínimas (ausência = 0), mas na sua forma pseudocomponente, sendo codificada de acordo com a equação:

$$x_i = \frac{c_i - a_i}{100 - \sum_{i=1}^q a_i} \quad (\text{Eq.16})$$

sendo,  $x_i$  = fração correspondente ao planejamento como se fosse componente puro,  $c_i$  = concentração real utilizada no experimento (% m/m),  $a_i$  = concentração mínima do componente (% m/m). A Equação 16 foi modificada para as condições dos experimentos dos planejamentos de mistura realizados.

### 3.5.1 Preparo das soluções

As soluções padrões de Cu(II) ( $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>) foram preparadas a partir de uma solução estoque de nitrato de cobre (II) 1,0 mol L<sup>-1</sup> que foi diluído em uma solução tampão biftalato/HCl de 0,1 mol L<sup>-1</sup> pH 3,00 como eletrólito de suporte, que foi usado para manter a força iônica constante. Para o ajuste do pH da solução tampão usou-se um pHmetro da QUIMIS modelo Q400AS com eletrodo de vidro combinado.

### 3.5.2 Medidas para a Construção das Curvas Analíticas

Para essa análise, o sensor à base de pasta de carbono tem como componentes, o composto SIL15NH, o aditivo (tetrakis-(p-clorofenil)borato de potássio, KTpCIPB), o aglutinante (óleo mineral, Nujol<sup>®</sup>) e o pó de grafite, sendo esse último o material base do sensor. A concentração do pó de grafite foi fixada em dois patamares 60% e 70% (m/m), essas quantidades são suficientes para garantir a estrutura física e boa condutância da pasta de carbono. As concentrações variáveis foram do óleo mineral, composto e aditivo. Para a análise desse sistema, o modelo cúbico especial foi usado. Segundo o modelo matemático (Equação 14) para uma mistura de três componentes, necessitamos de no mínimo 7 ensaios para estimar os coeficientes do modelo.

Para o 1º planejamento de mistura foi fixada a quantidade do pó de grafite em 60% (m/m), onde a soma total das quantidades da mistura foi de 40%. Então, o valor de 100 na Equação 16 foi substituído por 40. Foram estabelecidas como

quantidades mínimas de óleo mineral, composto e aditivo as seguintes porcentagens, respectivamente: 20, 10 e 0%. Assim  $\sum_{i=1}^q a_i = 30$  e o denominador é reduzido a 10 e a expressão para o cálculo das quantidades máximas torna-se  $c_i = 10x_i + a_i$ . Os limites da composição máxima e mínima dos componentes na mistura são apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Composição máxima e mínima dos componentes da mistura.

Componentes	Mínima (%)	Máxima (%)
NUJ	20	30
ION	10	20
KTpCIPB	0	10

NUJ = óleo mineral Nujol<sup>®</sup>; ION = composto SIL15NH; KTpCIPB = aditivo.

Na Tabela 5 são apresentados os ensaios propostos para o 1º planejamento de mistura.

**Tabela 5.** Ensaios realizados para o 1º planejamento.

Ensaios	NUJ (%)	ION (%)	KTpCIPB (%)
01	30	10	0
02	20	20	0
03	20	10	10
04	25	10	5
05	25	15	0
06	20	15	5
07	23,33	13,33	3,33

Para o 2º planejamento de mistura a quantidade do pó de grafite foi fixada em 70% (m/m), então a soma total das quantidades da mistura agora não seria mais 100%, logo se tem  $100-70=30\%$ . Então, o valor de 100 na fórmula Equação 16 tem-se 30. Foram estabelecidas com quantidades mínimas de óleo mineral, composto e

aditivo, respectivamente: 20, 5 e 0%. Assim  $\sum_{i=1}^q a_i = 25$  e o denominador é reduzido

a 5 e a expressão para o cálculo das quantidades máximas torna-se  $c_i = 5x_i + a_i$ . Os limites da composição máxima e mínima dos componentes na mistura foram limitados (Tabela 6).

**Tabela 6.** Composição máxima e mínima dos componentes da mistura.

Componentes	Mínima (%)	Máxima (%)
NUJ	20	25
ION	5	10
KTpCIPB	0	5

Na Tabela 7 são apresentados os ensaios propostos para o 2º planejamento de mistura.

**Tabela 7.** Ensaios realizados para o 2º planejamento.

Ensaios	NUJ (%)	ION (%)	KTpCIPB (%)
01	25	5	0
02	20	10	0
03	20	5	5
04	22,5	5	2,5
05	22,5	7,5	0
06	20	7,5	2,5
07	21,66	6,67	1,67

Os dois planejamentos de experimentos foram realizados em solução tampão biftalato/HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH = 3,0), e após o tempo de condicionamento de 40-50 minutos para estabilização do potencial; foram adicionadas sucessivas alíquotas de soluções padrões de nitrato de cobre (II) à célula eletroquímica sob agitação. O intervalo de medida foi dois minutos, utilizando-se micropipetas de volume variável (10-100 µL e 100-1000 µL). Antes de cada adição o potencial era medido para a construção da curva. Com os valores fornecidos pela curva foi calculada a sensibilidade, limites de detecção e faixa linear do EQMPC. O software usado para os cálculos quimiométricos do planejamento de mistura foi o STATGRAPHICS da StatPoint Technologies, 2005.

### 3.6 Efeito do pH

Este ensaio teve o objetivo de avaliar o comportamento do potencial variando-se o pH da solução teste. A composição do eletrodo e a força iônica foram mantidas constantes. A concentração de Cu(II) também foi mantida constante em 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>. O pH foi variado nos seguintes valores: 3,00; 3,40; 3,78; 4,00; 4,37; 4,74; 4,80; 5,19; 5,30; 5,92 e 6,31. O EPCQM foi imerso em cada uma das soluções tampão e

após o tempo de estabilização (30 min) a leitura do potencial foi realizada. Entre as leituras, o eletrodo foi lavado com uma solução de ácido etilenodiaminotetracético (EDTA)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e água destilada.

### 3.7 Efeito do pH sobre a sensibilidade

#### 3.7.1 Preparo das soluções

As soluções padrões de Cu(II) ( $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ) foram preparadas a partir de uma solução estoque de nitrato de cobre (II)  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  que foi diluído nas soluções-tampão biftalato/HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  nos pHs: 3,0; 3,40; 3,80; 4,20; 4,60; 5,0 e 5,4. Para a medida do pH das soluções-tampão foi usando um pHmetro da QUIMIS modelo Q400AS com eletrodo de vidro combinado.

#### 3.7.2 Medidas para a construção das curvas analíticas

As curvas analíticas para o estudo da influência da variação do pH na sensibilidade foram feitas usando-se um EQMPC na proporção definida pelo estudo do planejamento de mistura. Inicialmente, o eletrodo foi imerso na solução teste contendo a solução-tampão de pH, previamente preparados como dado na seção anterior. Após o tempo de condicionamento de 40-50 min para estabilização do potencial, foram iniciadas as sucessivas adições de alíquotas, em intervalos de dois minutos, utilizando-se micropipetas de volume variável ( $10-100 \mu\text{L}$  e  $100-1000 \mu\text{L}$ ), de soluções padrões de nitrato de cobre (II) à célula eletroquímica sob agitação. Antes de cada adição, o potencial era medido para a construção da curva analítica. Com os valores fornecidos pela curva foi calculada a sensibilidade do EQMPC.

### 3.8 Resposta do EQMPC a outros cátions

Este estudo teve como objetivo avaliar a resposta potenciométrica do EQMPC com o composto SIL15NH em relação a soluções dos cátions: Co(II), Ni(II) e Zn(II).

### 3.8.1 Preparo das soluções

As soluções padrões ( $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup>) dos cátions Co(II), Ni(II) e Zn(II) foram preparadas a partir das soluções estoque (concentração 1,0 mol L<sup>-1</sup>) de sulfato de cobalto (II), sulfato de níquel (II) e sulfato de zinco (II). Todas as soluções padrões foram diluídas nas solução-tampão biftalato/HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> no pH 3,0.

### 3.8.2 Medidas para a construção das curvas analíticas

As curvas analíticas para o estudo da resposta potenciométrica do EQMPC aos cátions Co(II), Ni(II) e Zn(II) foram feitas usando-se um EQMPC na proporção definida pelo estudo do planejamento de mistura. Inicialmente, o eletrodo foi imerso na solução teste, contendo o respectivo cátion de interesse. Após o tempo de condicionamento de 40-50 min para estabilização do potencial, foram iniciadas as sucessivas adições de alíquotas, em intervalos de dois minutos, utilizando-se micropipetas de volume variável (10-100 µL e 100-1000 µL), de solução padrão de nitrato de cobre à célula eletroquímica sob agitação. Antes de cada adição o potencial era medido para a construção da curva analítica. Com os valores fornecidos pela curva foi calculada a sensibilidade do EQMPC.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

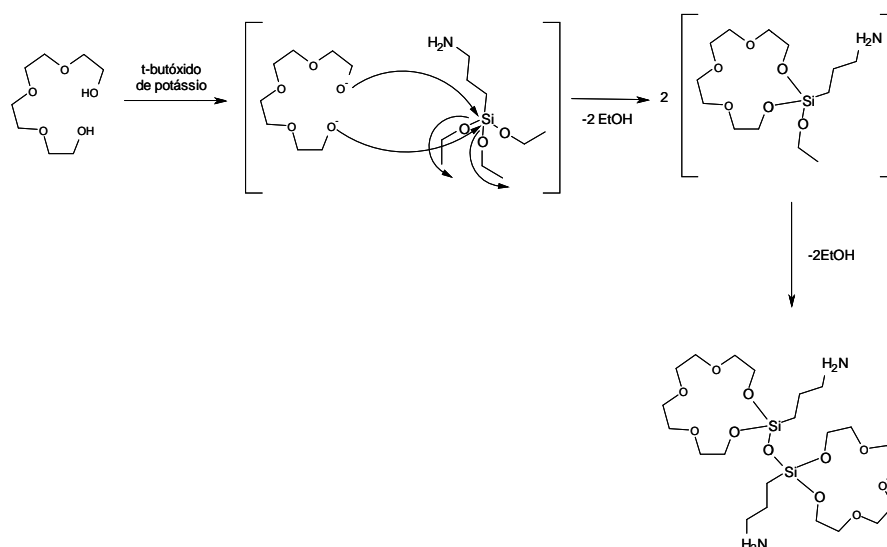
### 4.1 Síntese do SIL15NH e do complexo Cu(II)-SIL15NH

O material obtido se apresentou na forma de um óleo viscoso, de coloração amarelo pálido. O rendimento (m/m) da reação foi de 84%, partindo da massa do 3-aminopropiltrietoxissilano (Figura 21).



**Figura 21.** *Lariat*-éter coroa obtido a partir da reação do APTS e TEG.

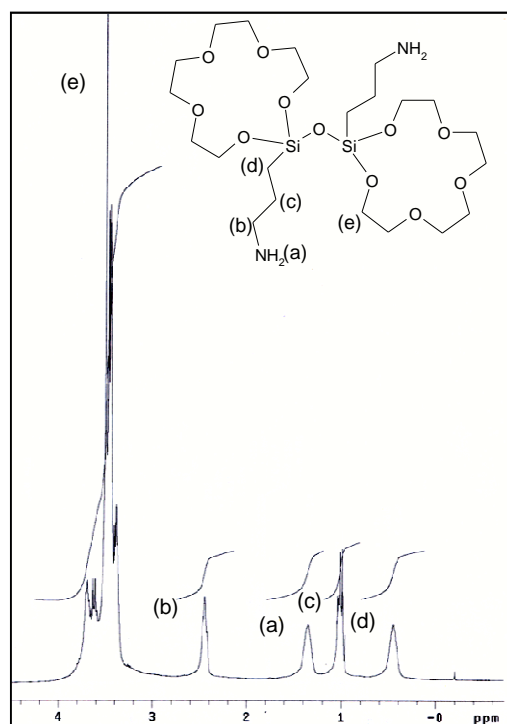
Após a reação de substituição do tetraetilenoglicol, ocorre a formação do sistema dimérico. Isto se deve a basicidade do meio (t-butoxido de potássio) que proporciona a formação dos silanóis, reduzindo a velocidade da etapa de condensação (Figura 22). Na Figura 22 é apresentado o mecanismo proposto para a obtenção do sistema *Lariat*-éter coroa.



**Figura 22.** Mecanismo proposto para a reação de formação do SIL15NH.

Inicialmente ocorre a desprotonação do TEG, através do t-butóxido de potássio; seguido do ataque nucleofílico ao silício presente no APTS. Este por sua vez, elimina duas moléculas de etanol, formando assim, o composto SIL15NH.

Apesar da baixa solubilidade apresentada pelo SIL15NH, foram realizadas medidas de ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . A Figura 23 mostra o espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , cujos picos foram caracterizados como o composto desejado SIL15NH.



**Figura 23.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300MHz) em  $\text{CDCl}_3$ , do composto SIL15NH.

Segundo análise dos dados referentes ao espectro de RMN  $^1\text{H}$ , atribuiu-se os picos aos seguintes H:

**Ha:**  $\delta$  1,7 (4H).

**Hb:**  $\delta$  2,8 (4H).

**Hc:**  $\delta$  1,5 (4H).

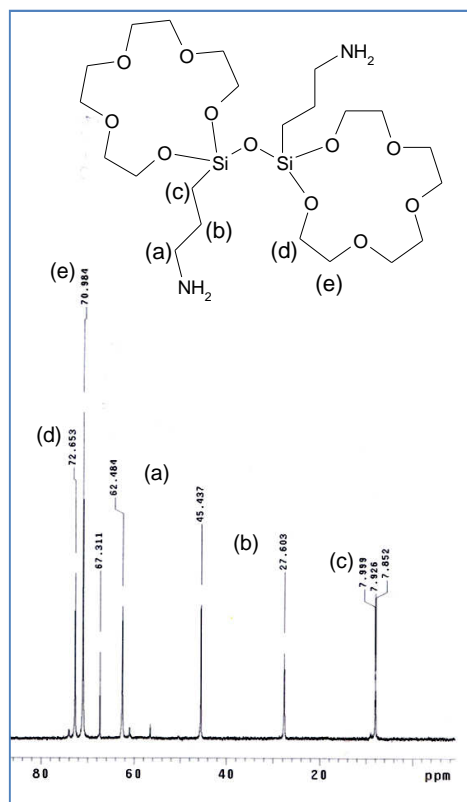
**Hd:**  $\delta$  0,8 (4H).

**He:**  $\delta$  3,7-4,2 (32H).

Os H representados com He podem ser atribuídos como H de grupos glicóis, segundo dados da literatura (SILVERSTEIN, 2000). Esses sinais são apresentados na faixa de 3,2-3,6 e, portanto, corroboram com a atribuição proposta.



Também foi possível através da integração dos sinais de hidrogênio contabilizar os  $^1\text{H}$  previstos para a estrutura desejada. A Figura 24 mostra o espectro de  $^{13}\text{C}$  do ligante sintetizado, no qual se encontram os picos esperados, em regiões características.



**Figura 24.** Espectro de  $^{13}\text{C}$  (60 MHz) em  $\text{CDCl}_3$  da amostra SIL15NH.

O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  apresentou os seguintes picos:

**Ca:**  $\delta$  45,437; 2C.

**Cb:**  $\delta$  27,603; 2C.

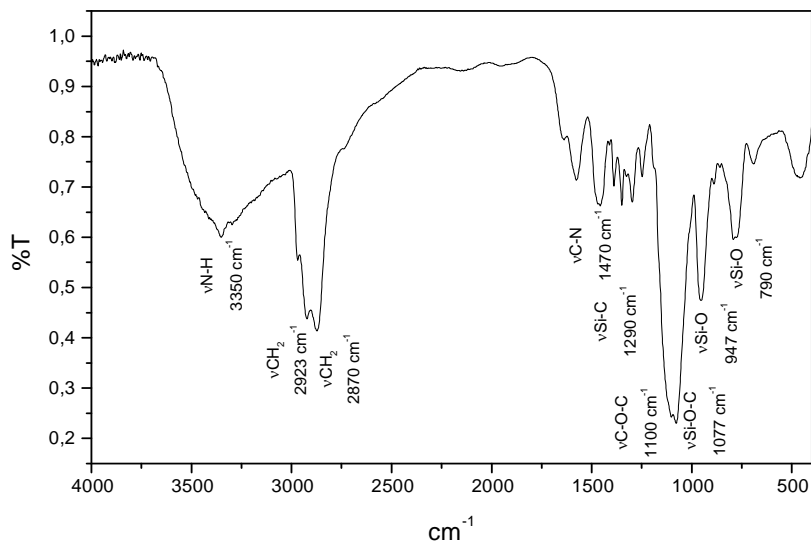
**Cc:**  $\delta$  7,926; 2C.

**Cd:**  $\delta$  62,484; 4C.

**Ce:**  $\delta$  67,311; 70,984; 72,653; 12C.

A espectroscopia do infravermelho foi utilizada como método de caracterização complementar com a identificação de grupos funcionais pertencentes à estrutura do sililante. As bandas características de estiramentos ( $\nu$ ) no espectro vibracional (Figura 25) são mostradas na Tabela 8. No espectro do SIL15NH é possível observar todas as bandas de absorção no infravermelho. As bandas

atribuídas aos estiramentos C-O-C, Si-O-C, C-N e Si-C, sugerem a formação do composto.



**Figura 25.** Espectro de infravermelho do 3-(2-etoxi-1,3,6,9,12-pentaoxa-2-ilaciclodecan-2-il)propano-1-amino.

**Tabela 8.** Principais bandas de absorção no IV do SIL15NH.

$\nu$ Si-O-C	$\nu$ C-O-C	$\nu$ Si-O	$\nu$ Si-C	$\nu$ N-H	$\nu$ CH <sub>2</sub>
1077 cm <sup>-1</sup> (F)	1100 cm <sup>-1</sup> (F)	947 cm <sup>-1</sup> (M)	1290 cm <sup>-1</sup> (Fr)	3350cm <sup>-1</sup> (F)	2923cm <sup>-1</sup> (F)
		790 cm <sup>-1</sup> (Fr)			2870cm <sup>-1</sup> (F)

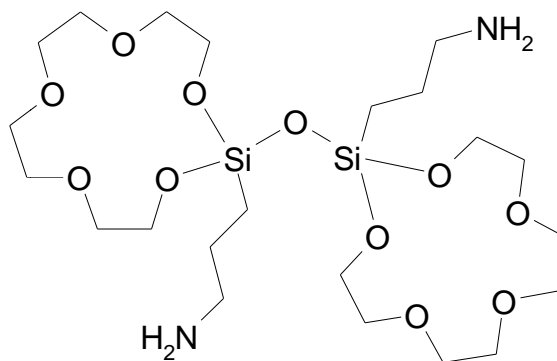
F = Forte; M = Média e Fr = Fraca.

Os dados de análise elementar da síntese do SIL15NH corroboram com a fórmula mínima proposta (C<sub>22</sub>H<sub>48</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>11</sub>N<sub>2</sub>) (Figura 26), sugerindo que a síntese a princípio foi bem sucedida (Tabela 9). O erro da análise foi de 1% em relação ao carbono.

**Tabela 9.** Dado de análise elementar obtido na síntese do SIL15NH.

%C		%H		%N	
Experimental	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental	Teórico
46,61	<b>46,15</b>	8,83	<b>8,39</b>	4,95	<b>4,89</b>

A Figura 26 mostra a proposta para a estrutura do composto segundo os dados da análise espectroscópica e da análise elementar.



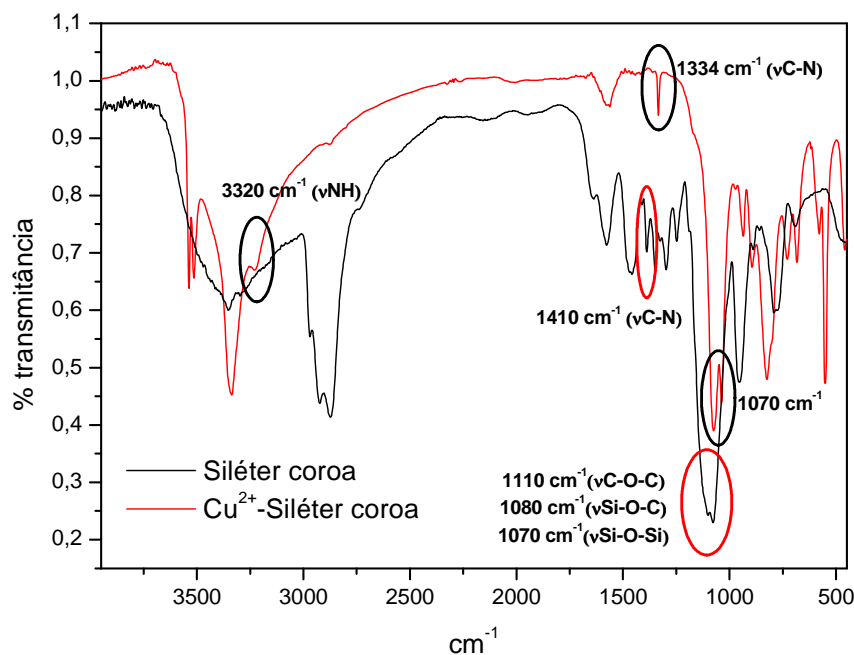
**Figura 26.** Estrutura proposta a partir da caracterização da síntese do SIL15NH.

Analisando a estrutura do SIL15NH é possível observar a presença de bases de Lewis ( $\text{H}_2\text{N}:$ ), capazes de se coordenar ao íon  $\text{Cu}(\text{II})$ . Para fazer uma previsão acerca dos sítios que se coordenarão ao íon  $\text{Cu}(\text{II})$  foi realizada a síntese em bancada, via difusão lenta do complexo  $\text{Cu}(\text{II})$ -SIL15NH. Após 10 minutos de reação, foi observado um precipitado azul pálido se formando no interior do balão de reação (Figura 27).



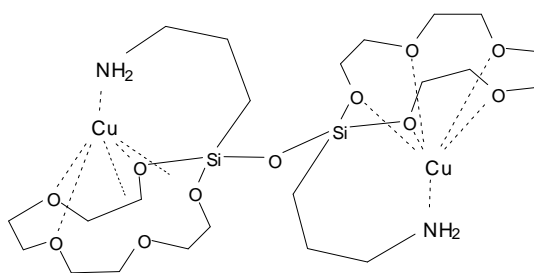
**Figura 27.** Aspecto do composto SIL15NH (a) e após 10 minutos de adição de  $\text{Cu}(\text{II})$  (b).

A avaliação dos sítios de coordenação foi realizada com o auxílio de um espectro de infravermelho do sólido final. Neste caso, foram observadas as bandas de absorção C-O-C, C-N e N-H; e posteriormente, os deslocamentos e intensidades após a formação do composto  $\text{Cu}(\text{II})$ -SIL15NH. Na Figura 28 são apresentados os espectros de infravermelho dos compostos SIL15NH e  $\text{Cu}(\text{II})$ -SIL15NH, com as principais bandas destacadas (grupos C-O-C, C-N e N-H).



**Figura 28.** Sobreposição dos espectros de infravermelho do ligante SIL15NH e do complexo Cu-SIL15NH.

A partir dos dados dos espectros de infravermelho as bandas referentes ao  $\nu$ N-H (aminopropil) e do  $\nu$ C-O-C encontram-se deslocadas para menores frequências, sugerindo que houve coordenação do íon Cu(II) a estes grupos. Baseado neste dado, é possível sugerir interação entre o SIL15NH e íons Cu(II), tanto através dos grupamentos glicóis como pelos grupos amino (Figura 29).



**Figura 29.** Estrutura proposta para o sistema sintetizado de Cu-SIL15NH.

## 4.2 Estudos Eletroanalíticos

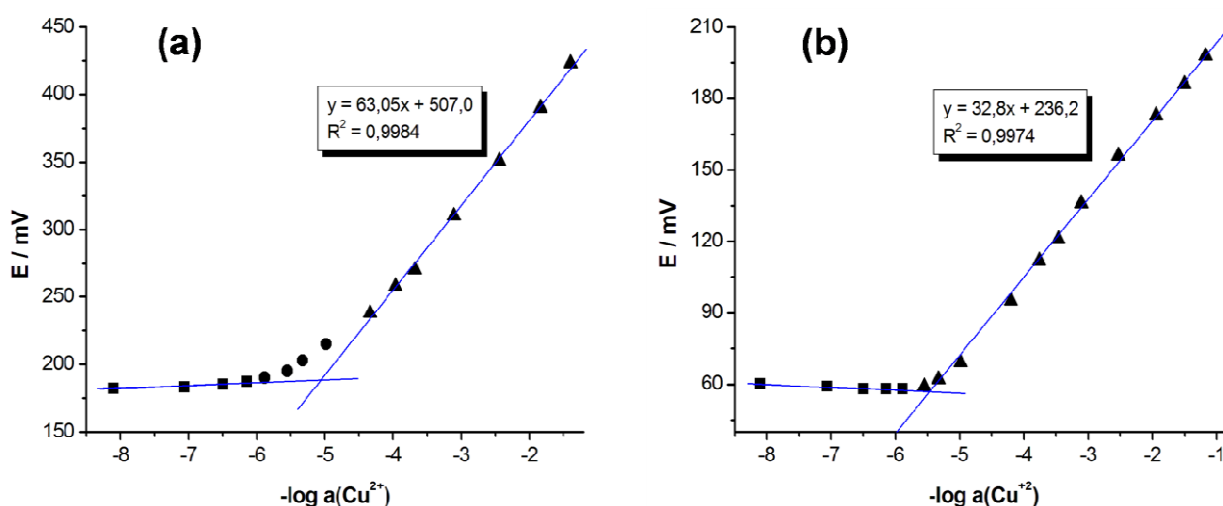
### 4.2.1 Montagem do eletrodo

O modelo de confecção do suporte do eletrodo apresentado mostrou-se eficiente e prático, tanto no momento da preparação do suporte do eletrodo como

também na acomodação da pasta para a preparação dos EQMPC. Esse modelo foi utilizado em todas as confecções dos EQMPC dos respectivos ensaios.

#### 4.2.2 Resposta potenciométrica

O primeiro estudo realizado foi do comportamento potenciométrico para íons Cu(II) e como elemento sensor o composto SIL15NH, que apresentou forte interação a estes íons (vide item 4.1). Na Figura 30 é apresentada a curva analítica acerca da resposta potenciométrica de íon Cu(II) frente ao EQMPC (segundo o procedimento do item 3.3) e ao eletrodo de pasta de carbono sem o SIL15NH. O teste do eletrodo sem o composto SIL15NH foi realizado com o intuito de obter uma avaliação sobre a interação da pasta de carbono com os íons Cu(II).



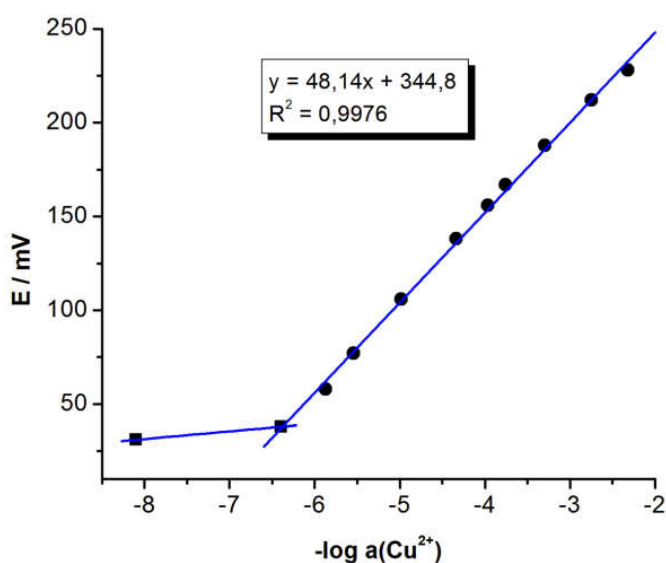
**Figura 30.** Comportamento potenciométrico dos eletrodos: (a) EPC sem o composto SIL15NH; (b) EPC modificado com o composto SIL15NH.

Na Figura 30 (b) é possível observar que o eletrodo de pasta de carbono com o composto SIL15NH exibe um comportamento super-Nernstiano com sensibilidade de 32,8mV/década de atividade e limite de detecção de  $4,36 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  (0,277 mg  $\text{L}^{-1}$ ).

Os resultados do EPC modificado com SIL15NH apresenta valores próximos aos eletrodos quimicamente modificados de pasta de carbono, eletrodos de membrana de PVC e eletrodos quimicamente modificados, cuja resposta potenciométrica apresenta uma sensibilidade em torno de 29,6mV/década de atividade para íons Cu(II) (GISMERA *et al*, 2004; MASHHADIZADEH *et al*, 2008;

MASHHADIZADEH *et al*, 2010; GUPTA *et al*, 2006). No caso do eletrodo sem o modificador é observado uma inclinação de 63,05 mV/década (Figura 30a), demonstrando que sua atividade não deve-se a íons Cu(II). Essa resposta potenciométrica do EPC sem o composto SIL15NH é devido ao carbono que possui uma grande atividade superficial, o que explica a sua susceptibilidade ao envenenamento por compostos orgânicos. Grupamentos com hidroxila, hidrogênio e grupos carboxila, e às vezes quinonas, podem ser formadas na superfície do carbono. A presença desses grupos, significa que o comportamento desses eletrodos pode ser muito sensíveis a variação pH (BRETT, 1996).

Porém, foram realizados experimentos posteriores para a otimização do sistema. As respostas potenciométricas obtidas para as repetições tiveram inclinação em torno de 48,14mV/década de atividade para íons Cu(II) (Figura 31). O EQMPC utilizado teve em sua constituição 70% de carbono, 25% de Nujol<sup>®</sup> e 5% do composto.



**Figura 31.** Resposta potenciométrica super-nernstiana do EQMPC (70:25:5).

Durante as repetições também foram observadas variações expressivas do potencial após adição dos últimos quatro pontos da curva analítica. Segundo dados da literatura, os EQMPC para íons Cu(II) que apresentam sensibilidade super-nernstiana (maior que 29,6 mV/década de atividade para Cu II) para espécie bivalentes, justificam esse aumento do valor ideal da sensibilidade devido ao processo de absorção do íon na superfície do eletrodo pelo aglutinante (óleo de silicone, parafina, graxa de silicone) que é apto a extrair estes íons da solução teste.

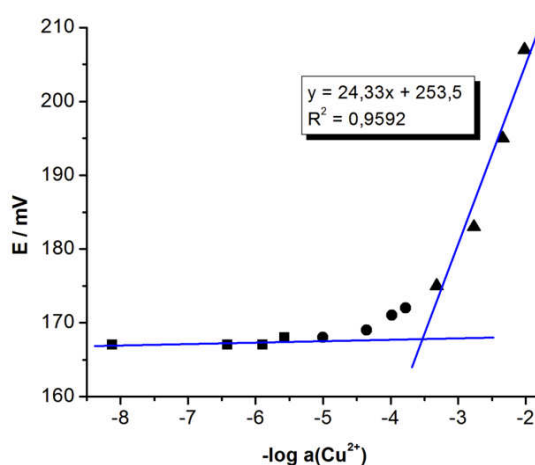
Isso explica o aumento da concentração de íons Cu(II) na solução, resultando no aumento da taxa de extração do íon pelo aglutinante, conseqüentemente o aumento do potencial (HU *et al*, 1995; GISMERA *et al*, 2007). O efeito do carbono e do aglutinante é responsável pelo comportamento super-Nernstiano do EQMPC com o composto SIL15NH, por isso foi proposto o uso de solução-tampão para o estudo do eletrólito de suporte para tentar sanar esse problema.

#### 4.2.3 Efeito do Eletrólito de Suporte

O experimento do eletrólito de suporte teve como objetivo avaliar a sensibilidade da resposta potenciométrica (sensibilidade) do EQMPC (70:25:5) na solução tampão biftalato/HCl (pH 3,00) e também na solução tampão ácido acético/acetato de sódio (pH 3,60), ambos nas concentrações de 0,1 mol L<sup>-1</sup>. A escolha do pH na faixa ácida foi de acordo com os experimentos de Abbaspour & Moosavi (2002), que demonstraram respostas nernstiana para Cu(II) em pHs abaixo de 3,00, e quando submetido a pH acima de 5,50, o íon precipitava na forma de hidróxido de cobre.

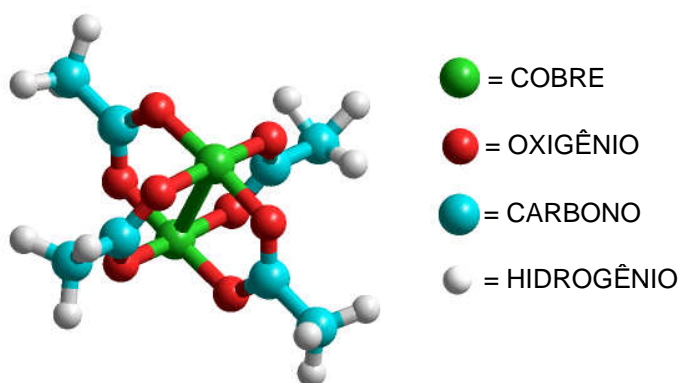
Portanto, para nossos experimentos foi utilizado pH mais ácido possível desses tampões escolhidos. A escolha por esses tampões foi feita pelo fato de apresentarem faixa ácida de trabalho, baixo custo e disponibilidade em laboratório.

A Figura 32 mostra a curva analítica para tampão ácido acético/acetato em estudo. A sensibilidade para esse eletrólito apresentou uma inclinação de 24,33 mV/Dec de atividade para o íon Cu(II).



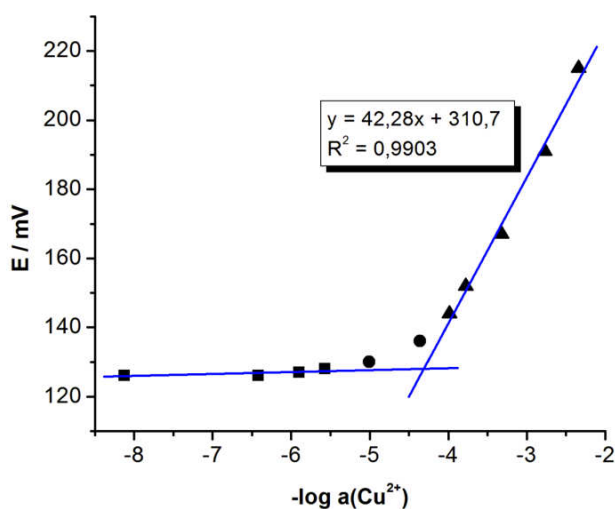
**Figura 32.** Curva analítica para tampão ácido acético/acetato do EQMPC (70:25:5).

A sensibilidade nessas condições se aproxima da resposta teórica para íons bivalentes, porém o limite de detecção apresentou valor de  $4,34 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e faixa linear de  $6,348 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  a  $1,294 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , ou seja, nessas condições o EQMPC responde potenciométricamente somente em concentrações altas de íon cobre (II). Esse efeito pode ter ocorrido pelo fato dos íons acetato interagirem fortemente com íons Cu(II) mascarando-o na solução. A presença de íons Cu(II) em solução proporciona a formação de dímeros de acetato de cobre que apresentam muita estabilidade em solução aquosa, o que prejudica a sensibilidade do EQMPC. Na Figura 33 é apresentada a estrutura dimérica do acetato de Cu(II) (BUSCH, 1980).



**Figura 33.** Estrutura dimérica do acetato de cobre (II).

A Figura 34 apresenta a curva analítica obtida pelo EQMPC no tampão biftalato/HCl pH = 3,0.



**Figura 34.** Curva analítica para tampão Biftalato/HCl pH 3,00 do EQMPC (70:25:5).



A curva obtida apresenta sensibilidade super-nernstiana em torno de 42,28 mV/Dec de atividade de íons Cu(II), com limite de detecção de  $6,02 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e faixa linear de  $1,36 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  a  $1,29 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  e apresenta um coeficiente de linearidade ( $R^2 = 0,9903$ ) em relação ao experimento usando tampão acetato.

Entretanto, os dados fornecidos usando KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como eletrólito de suporte foram os melhores apresentados para sensibilidade, limite de detecção e faixa linear de trabalho. Porém durante as análises, valores super-Nernstiano foram encontrados, isto é devido ao íon Cu(II) formar composto com íons  $\text{Cl}^-$ , presentes no eletrólito de suporte, com característica apolar sendo esse adsorvido pelo aglutinante da pasta de carbono, contribuindo assim, para o aumento da sensibilidade do EQMPC com o composto SIL15NH (HU *et al*, 1995).

Por esse motivo o tampão biftalato/HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH = 3,0 foi escolhido para a realização dos demais experimentos.

#### 4.2.4 Planejamento de Mistura

Buscou-se, através de um planejamento experimental de mistura, obter a melhor composição para o EQMPC, dentro dos parâmetros já avaliados anteriormente, mantendo o pH = 3,00 e tampão biftalato/HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . A proposta de realizar dois planejamentos experimentais de mistura foi de obter melhores informações sobre os EQMPC. Segundo Torres *et al.* (2006), a introdução de aditivos na composição da mistura se faz necessária. Os aditivos garantem que nenhuma quantidade de íons com carga oposta ao íon de interesse seja extraída da mistura. Isto significa que a mistura deve ser permeável somente a íons com a mesma carga que o íon de interesse. Semelhante como na operação dos ISEs de membrana polimérica, mantendo a concentração do íon de interesse constante na membrana.

Na Tabela 10 são apresentados os resultados obtidos pelos ensaios dos parâmetros de sensibilidade, limite de detecção e faixa linear de trabalho, e de suas duplicatas, para análise do 1º planejamento experimental de mistura, onde a massa fixa de grafite é de 60%.

**Tabela 10.** Resultados do planejamento experimental, cuja massa fixada de pó de grafite foi 60%.

Ensaio	Nujol (%m/m)	SIL15NH (%m/m)	Aditivo (%m/m)	Sensibilidade (mV/dec)		LOD* (mol L <sup>-1</sup> )		Faixa linear	
01	30	10	0	50,3	52,0	1,88x10 <sup>-5</sup>	1,77x10 <sup>-5</sup>	2,017	2,018
02	20	20	0	43,5	45,3	2,73x10 <sup>-5</sup>	2,84x10 <sup>-5</sup>	2,018	2,017
03	20	10	10	38,3	39,6	1,34x10 <sup>-5</sup>	1,64x10 <sup>-5</sup>	2,017	2,019
04	25	10	5	37,4	37,9	6,86x10 <sup>-6</sup>	6,17x10 <sup>-6</sup>	2,664	2,665
05	25	15	0	43,9	46,0	3,18x10 <sup>-5</sup>	2,90x10 <sup>-5</sup>	2,017	2,016
06	20	15	5	50,6	52,7	6,61x10 <sup>-6</sup>	6,25x10 <sup>-6</sup>	2,665	2,664
07	23,33	13,33	3,33	56,4	58,0	1,19x10 <sup>-5</sup>	1,21x10 <sup>-5</sup>	2,018	2,017

\*LOD: Limite de Detecção.

A significância estatística de um resultado é uma medida estimada do grau em que este resultado é "verdadeiro" (no sentido de que seja realmente o que ocorre na população, ou seja, no sentido de "representatividade da população"). Mais tecnicamente, o valor **nível-p** ou **valor-P** representa um índice decrescente da confiabilidade de um resultado. Quanto mais alto o valor-P, menos se pode acreditar que a relação observada entre as variáveis na amostra é um indicador confiável da relação entre as respectivas variáveis na população.

Especificamente, o valor-P representa a probabilidade de erro envolvida em aceitar o resultado observado como válido. Por exemplo, um valor-P de 0,05 indica que há 5% de probabilidade de que a relação entre as variáveis, encontrada na amostra. Em muitas áreas de pesquisa, o valor-P de 0,05 é costumeiramente tratado como um "limite aceitável" de erro (BARROS NETO, 2010).

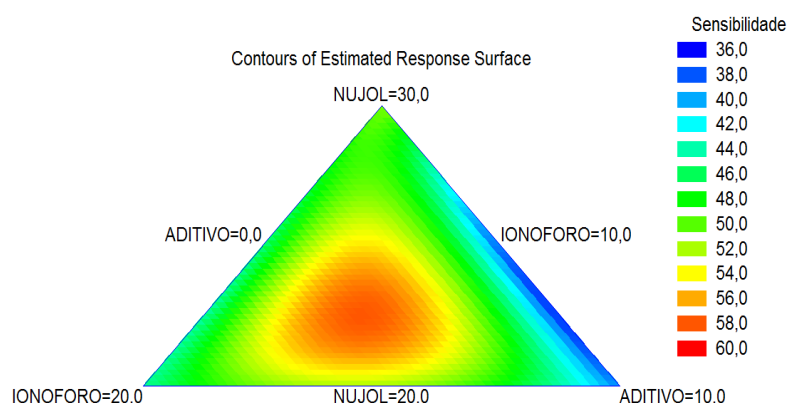
A Tabela 11 apresenta os valores calculados para os modelos (linear, quadrático, cúbico especial) do parâmetro de sensibilidade do 1º planejamento de mistura, avaliados em função do valor-P.

**Tabela 11.** Resultados dos modelos ajustado para sensibilidade (mV/década).

Fator	Soma dos Quadrados	GL*	Média Quadrática	Razão F	Valor-P
Media	30363,2	1	30363,2	----	----
Linear	86,7118	2	43,3559	0,90	0,4362
Quadrático	332,764	3	110,921	4,44	0,0407
Especial Cúbico	190,335	1	190,335	141,41	<b>0,0000</b>
Erro	9,42192	7	1,34599	----	----
<b>Total</b>	<b>30982,4</b>	<b>14</b>	----	----	----

\*GL: Grau de liberdade.

Segundo a Tabela 11, observa-se que o modelo cúbico especial é o mais adequado para representar a variação do parâmetro de sensibilidade em função da concentração relativa dos constituintes do eletrodo. A Figura 35 mostra a curva de nível do parâmetro sensibilidade. Pela análise do gráfico a melhor proporção para obter a melhor composição da mistura da pasta corresponde à coloração azul, onde se encontram os valores intermediários das proporções de Nujol<sup>®</sup> e do aditivo, e o valor mínimo da proporção para o composto SIL15NH.



**Figura 35.** Curva de nível para o modelo cúbico especial, para a sensibilidade (mV/década) no 1º planejamento de mistura.

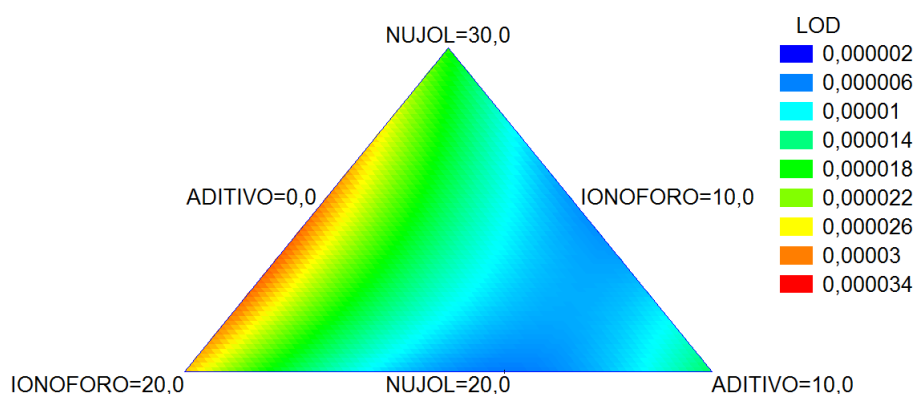
A Tabela 12 apresenta os valores calculados para os modelos linear, quadrático e cúbico especial; do parâmetro limite de detecção do 1º planejamento de mistura.

**Tabela 12.** Resultados dos modelos ajustado para limite de detecção ( $\text{mol L}^{-1}$ ).

Fator	Soma dos Quadrados	GL	Média Quadrática	Razão F	Valor-P
Media	$3,8677 \times 10^{-9}$	1	$3,8677 \times 10^{-9}$	----	----
Linear	$5,04291 \times 10^{-10}$	2	$2,5215 \times 10^{-10}$	4,60	0,0353
Quadrático	$5,92536 \times 10^{-10}$	3	$1,9751 \times 10^{-10}$	155,40	<b>0,0000&lt;</b>
Especial Cúbico	$2,65579 \times 10^{-13}$	1	$2,6558 \times 10^{-13}$	0,19	0,6778
Erro	$9,90246 \times 10^{-12}$	7	$1,4146 \times 10^{-12}$	----	----
Total	$4,97469 \times 10^{-9}$	14	----	----	----

Segundo a Tabela 12 o modelo cúbico especial é o mais adequado para representar a variação quadrática do parâmetro do limite de detecção em função da concentração relativa dos constituintes do eletrodo. A Figura 36 mostra a curva de nível do parâmetro do limite de detecção. Pela análise do gráfico para obter a melhor proporção em dois patamares da coloração azul, onde se encontra o menor e

intermediário valor da proporção de Nujol<sup>®</sup>, o valor máximo do aditivo e para o menor e intermediário valor da proporção do composto SIL15NH.



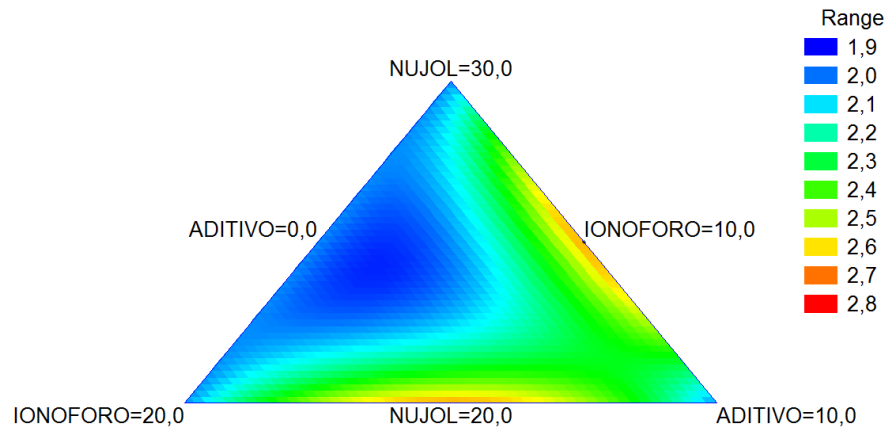
**Figura 36.** Curva de nível para o modelo quadrático para o limite de detecção ( $\text{mol L}^{-1}$ ).

A Tabela 13 apresenta os valores calculados para os modelos linear, quadrático e cúbico especial; do parâmetro da faixa linear de trabalho do 1º planejamento de mistura. A faixa linear de trabalho foi calculada como a diferença entre o logaritmo da maior atividade menos o logaritmo da menor atividade.

**Tabela 13.** Resultados dos modelos ajustado para a faixa linear de trabalho.

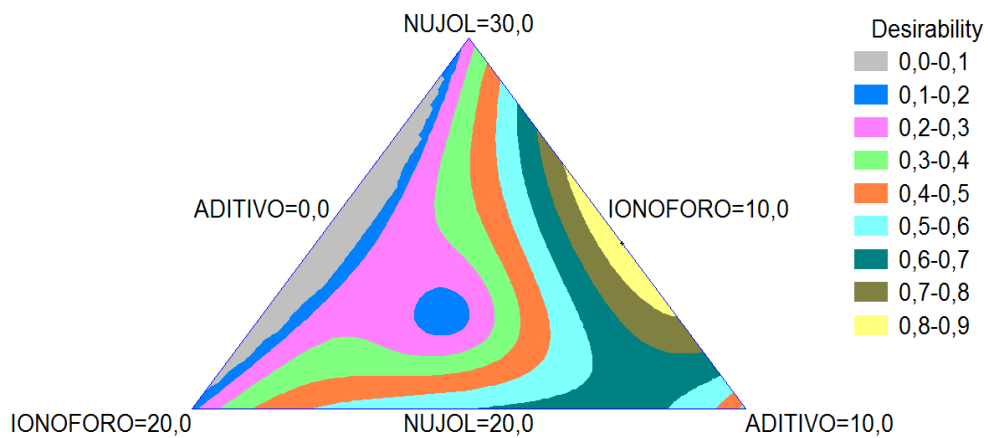
Fator	Soma dos Quadrados	GL	Média Quadrática	Razão F	Valor-P
Media	67,9185	1	67,9185	----	----
Linear	0,111284	2	0,0556422	0,57	0,5834
Quadrático	0,676381	3	0,22546	4,46	<b>0,0404&lt;</b>
Especial Cúbico	0,404666	1	0,404666	0,18	0,6859
Erro	$4,70179 \times 10^{-14}$	7	$6,7169 \times 10^{-15}$	----	----
Total	69,1108	14	----	----	----

Segundo a Tabela 13, o modelo quadrático é o mais adequado para representar a variação do parâmetro da faixa linear em função da concentração relativa dos constituintes do eletrodo. A Figura 37 mostra a curva de nível do parâmetro da faixa linear. Através da análise do gráfico observa-se a melhor proporção para dois patamares da coloração amarela, semelhantes aos apresentados e analisados para o limite de detecção, com valor igual a 2,664.



**Figura 37.** Curva de nível para o modelo quadrático para a faixa linear de trabalho.

A Figura 38 apresenta a curva de nível para a função desejabilidade no 1º planejamento de mistura. A função desejabilidade é um recurso calculado para os valores ótimos de cada parâmetro. Para o parâmetro sensibilidade o valor ótimo deve ser próximo de 29,6 mV/década, o limite de detecção deve ser o menor possível e a faixa linear deve ser a maior possível. Então a função desejabilidade normaliza os resultados de cada curva de nível dos parâmetros em uma escala que vai de 0 = indesejável e 1 = desejável, ou seja, se o desejável é ter um maior faixa linear de trabalho, então o valor deverá estar o mais próximo de 1. Na Figura 38 é possível dizer que a melhor proporção se encaminha para coloração amarelo claro, onde o valor máximo de desejabilidade tende a 1 e se encontra um valor intermediário do Nujol®, além do valor mínimo do composto e um valor intermediário do aditivo.



**Figura 38.** Curva de nível para a função desejabilidade do 1º planejamento de mistura para um valor máximo de desejabilidade de 0,88988.

A Tabela 14 mostra os valores desejáveis para o 1º planejamento experimental de mistura. A melhor proporção foi com 24,5% de Nujol®; 10,0% do ligante e 5,5% do aditivo para um valor máximo de desejabilidade do modelo de 0,88988.

**Tabela 14.** Valores da função desejabilidade do 1º planejamento de mistura.

Fator	Nível baixo	Nível alto	Melhor valor
Nujol®	20,0	30,0	24,5
Ligante	10,0	20,0	10,0
Aditivo	0,0	10,0	5,5

As respostas previstas para a mistura com a configuração de 60% de pó de grafite; 24,5% de Nujol®; 10,0% do ligante e 5,5% do aditivo, dentro do modelo adequado foi a sensibilidade de 37,0 mV/Dec com limite de detecção de  $6,3 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> e faixa linear de trabalho de 2,5 mol L<sup>-1</sup>.

A Tabela 15 apresenta os resultados obtidos pelos ensaios dos parâmetros de sensibilidade, limite de detecção e faixa linear de trabalho, e de suas duplicatas, para análise do 2º planejamento experimental de mistura, cuja massa fixa de grafite é de 70%.

**Tabela 15.** Resultados do planejamento experimental, cuja massa fixada de pó de grafite foi 70%.

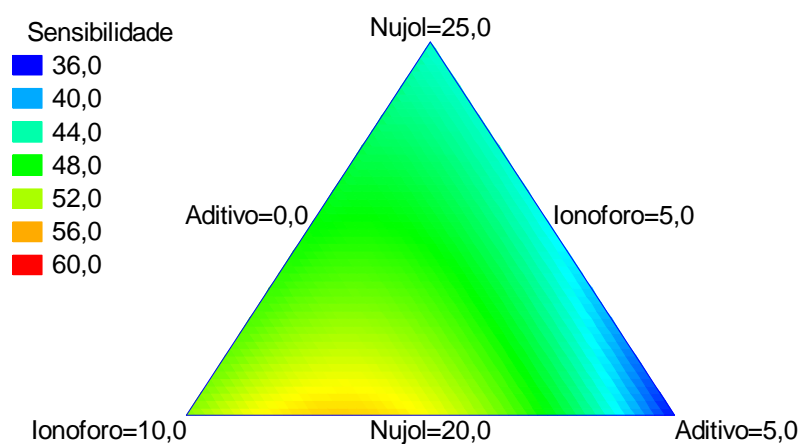
Ensaio	Nujol (%m/m)	Ligante (%m/m)	Aditivo (%m/m)	Sensibilidade (mV/dec)		LOD (mol L <sup>-1</sup> )		Faixa linear	
01	25	5	0	42,4	43,9	$3,95 \times 10^{-5}$	$3,83 \times 10^{-5}$	2,34	1,969
02	20	10	0	50,5	52,0	$2,40 \times 10^{-5}$	$1,86 \times 10^{-5}$	2,34	2,35
03	20	5	5	35,8	36,0	$8,45 \times 10^{-6}$	$7,77 \times 10^{-5}$	2,99	2,987
04	22,5	5	2,5	39,9	42,1	$3,31 \times 10^{-5}$	$2,53 \times 10^{-5}$	2,34	2,38
05	22,5	7,5	0	47,0	47,0	$6,18 \times 10^{-6}$	$1,46 \times 10^{-5}$	2,99	2,34
06	20	7,5	2,5	52,0	53,7	$2,40 \times 10^{-5}$	$1,87 \times 10^{-5}$	2,37	2,34
07	21,66	6,67	1,67	48,4	53,9	$2,16 \times 10^{-5}$	$1,62 \times 10^{-5}$	2,36	2,34

A Tabela 16 apresenta os valores calculados para os modelos linear, quadrático e cúbico especial; do parâmetro de sensibilidade do 2º planejamento de mistura, avaliados em função do Valor-P.

**Tabela 16.** Resultados dos modelos ajustado para sensibilidade (mV/década).

Fator	Soma dos Quadrados	GL	Média Quadrática	Razão F	Valor-P
Media	29725,7	1	29725,7	----	----
Linear	283,697	2	141,848	7,94	0,0073
Quadrático	163,117	3	54,3725	13,05	<b>0,0019&lt;</b>
Especial Cúbico	11,6005	1	11,6005	3,74	0,0945
Erro	21,7341	7	3,10488	----	----
<b>Total</b>	<b>30205,9</b>	<b>14</b>	----	----	-----

Segundo a Tabela 16, observa-se que o modelo quadrático é o mais adequado para representar a variação do parâmetro de sensibilidade em função da concentração relativa dos constituintes do eletrodo. A Figura 39 mostra a curva de nível do parâmetro de sensibilidade. Pela análise do gráfico a melhor proporção corresponde à coloração azul, onde se encontra o valor mínimo da proporção de Nujol<sup>®</sup>, o valor máximo do aditivo e o valor mínimo da proporção para o composto SIL15NH.

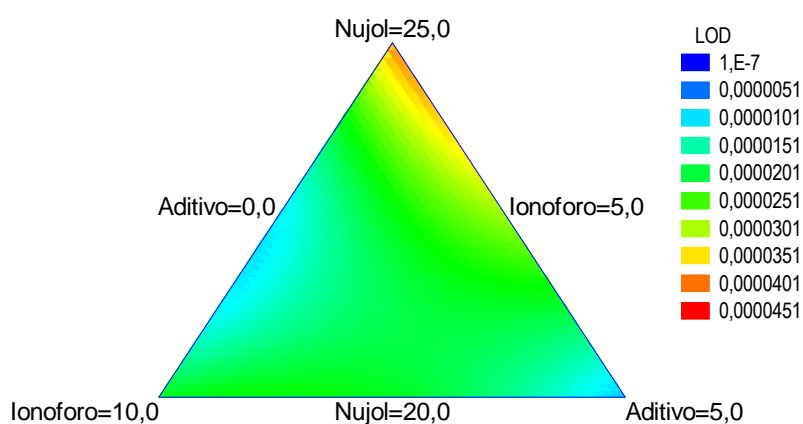
**Figura 39.** Curva de nível do modelo cúbico especial para a sensibilidade (mV/dec) no 2º planejamento de mistura.

A Tabela 17 apresenta os valores calculados para os modelos linear, quadrático e cúbico especial; do parâmetro limite de detecção do 2º planejamento de mistura, calculados para obter o melhor valor do Valor-P.

**Tabela 17.** Resultados dos modelos ajustado para limite de detecção ( $\text{mol L}^{-1}$ ).

Fator	Soma dos Quadrados	GL	Média Quadrática	Razão F	Valor-P
Media	$6,25829 \times 10^{-9}$	1	$6,25829 \times 10^{-9}$	----	----
Linear	$5,94986 \times 10^{-10}$	2	$2,97493 \times 10^{-10}$	3,83	0,0546
Quadrático	$7,41505 \times 10^{-10}$	3	$2,47168 \times 10^{-10}$	17,54	<b>0,0007&lt;</b>
Especial Cúbico	$3,41645 \times 10^{-10}$	1	$3,41645 \times 10^{-13}$	0,02	0,8881
Erro	$1,12409 \times 10^{-10}$	7	$1,60585 \times 10^{-11}$	----	----
<b>Total</b>	<b><math>7,70753 \times 10^{-9}</math></b>	<b>14</b>	----	----	----

Segundo a Tabela 17 o modelo quadrático é o mais adequado para representar a variação do parâmetro do limite de detecção em função da concentração relativa dos constituintes do eletrodo. A Figura 40 mostra a curva de nível do parâmetro do limite de detecção. Pela análise do gráfico da curva de nível pode-se verificar que a melhor proporção situa-se em dois patamares na coloração azul claro. Nesses patamares é encontrado o valor mínimo e intermediário da proporção de Nujol<sup>®</sup>, o valor máximo e mínimo do aditivo e para o menor e intermediário valor da proporção do composto SIL15NH.

**Figura 40.** Curva de nível para o modelo quadrático para o limite de detecção ( $\text{mol L}^{-1}$ ).

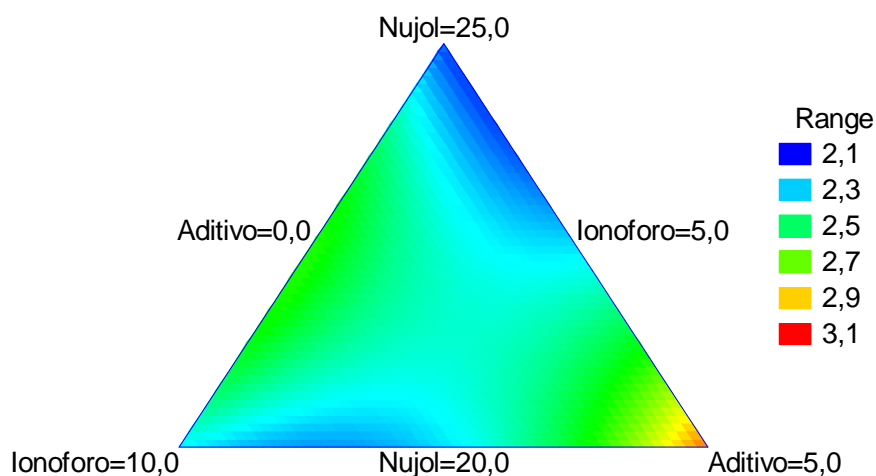
A Tabela 18 apresenta os valores calculados para os modelos linear, quadrático e cúbico especial; do parâmetro faixa linear de trabalho do 2º planejamento de mistura. A faixa linear foi calculada através da diferença entre o logaritmo da maior atividade menos o logaritmo da menor atividade.



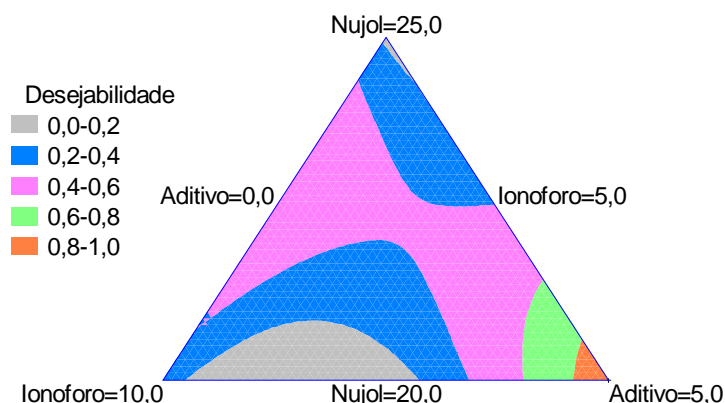
**Tabela 18.** Resultados dos modelos ajustado para a faixa linear de trabalho.

Fator	Soma dos Quadrados	GL	Média Quadrática	Razão F	Valor-P
Media	84,1821	1	84,1821	----	----
Linear	0,383884	2	0,191942	2,53	0,1245
Quadrático	0,544893	3	0,181631	5,03	<b>0,0301&lt;</b>
Especial Cúbico	0,0105011	1	0,0105011	0,26	0,6230
Erro	0,278125	7	0,0397321	----	----
<b>Total</b>	<b>85,3995</b>	<b>14</b>	----	----	----

Segundo a Tabela 18 o modelo quadrático é o mais apropriado para representar a variação do parâmetro da faixa linear em função da concentração relativa dos constituintes do eletrodo. A Figura 41 mostra a curva de nível do parâmetro da faixa linear, pela análise do gráfico, cuja melhor proporção está na região de coloração amarela. A melhor proporção apresenta um valor mínimo do Nujol<sup>®</sup>, máximo valor do aditivo e o valor mínimo para o composto SIL15NH. O melhor valor obtido para faixa linear foi igual a 2,987.

**Figura 41.** Curva de nível para o modelo quadrático para a faixa linear de trabalho.

A Figura 42 apresenta a curva de nível para a função desejabilidade do 2º planejamento de mistura. Através da Figura 42 é possível dizer que a melhor proporção se encaminha para coloração laranja, onde o valor máximo de desejabilidade tende a 1, para um valor intermediário do Nujol<sup>®</sup>, um valor mínimo do SIL15NH e um valor máximo do aditivo.



**Figura 42.** Curva de nível para a função desejabilidade do 1º planejamento de mistura para um valor máximo de desejabilidade de 0,959142.

A Tabela 19 mostra os valores desejáveis para o 1º planejamento experimental de mistura. A melhor proporção foi com 20,0% de Nujol®; 5,0% do ligante e 5,0% do aditivo para um valor máximo de desejabilidade do modelo de 0,959142.

**Tabela 19.** Valores da função desejabilidade do 2º planejamento de mistura.

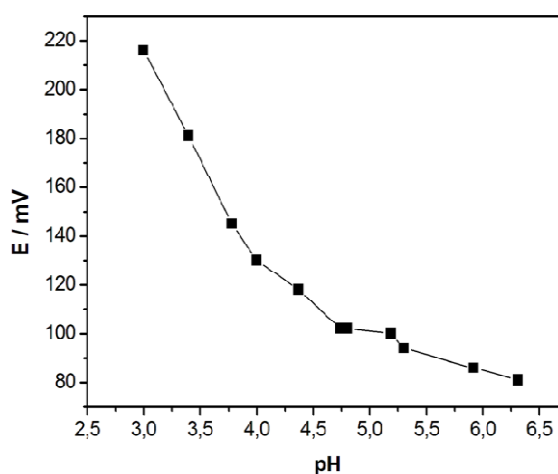
Fator	Nível baixo	Nível alto	Melhor valor
Nujol®	20,0	25,0	20,0
Ligante	5,0	10,0	5,0
Aditivo	0,0	5,0	5,0

As respostas previstas para a mistura com a configuração de 70% de pó de grafite foi 20,0% de Nujol®, 5,0% do composto e 5,0% do aditivo; dentro do modelo adequado foi sensibilidade de 35,8 mV/década de atividade da espécie iônica, limite de detecção de  $7,7 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  e faixa linear de trabalho de 3,0 ( $\text{mol L}^{-1}$ )

As curvas de níveis apontaram que a melhor composição para o EQMPC foi de 70% de carbono, 20% de Nujol®, 5% do ligante e 5% do aditivo. Esses resultados mostram que à medida que se diminui a percentagem do óleo mineral, a sensibilidade tende a um valor próximo de 29,6mV/década de atividade da espécie iônica, corroborando com os valores para íons bivalentes. Como já foi dito anteriormente, os aglutinantes (óleo mineral e parafina) da pasta de carbono são citados na literatura como responsáveis pelo aumento da sensibilidade, pois esses são capazes de participar na resposta do potencial extraído o cobre da solução (HU *et al*, 1995; ABBASPOUR *et al*, 2002; GISMERA *et al*, 2004). Esse resultado da composição será utilizado nas próximas análises para a otimização do EQMPC.

#### 4.2.5 Efeito do pH

Uma vez definida a melhor composição do eletrodo (70:20:5:5), avaliou-se o efeito do pH sobre o potencial. Como pode ser visto na Figura 43 o potencial é fortemente influenciado pelo pH da solução, fato este já observado para o estudo do eletrólito de suporte e escolha da solução tampão. Desta forma, torna-se necessário o controle rigoroso do pH na determinação de Cu(II), fato já reportado na literatura (HU *et al*, 1995).



**Figura 43.** Gráfico do efeito da influência do pH sobre o potencial do EQMPC.

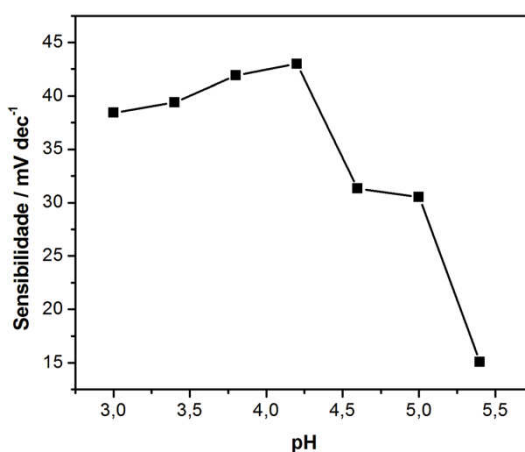
#### 4.2.6 Efeito do pH na sensibilidade

Os resultados apresentados no tópico anterior (4.2.5) mostra que o EQMPC com SIL15NH sofre séria interferência do pH da solução teste, demonstrando a importância de se manter fixo o pH na determinação de Cu(II). Porém, o estudo do pH sobre sensibilidade tem também como objetivo avaliar o pH que resulta a melhor sensibilidade. Ressalte-se que respostas super-nernstianas (sensibilidades além da nernstiana) indicam que outros fatores de difícil controle, geralmente não seletivos, devem estar influenciando a resposta do sensor e, portanto, não são interessantes. A Tabela 20 e apresenta os valores de sensibilidade em diferentes pHs para experimentos em duplicata.

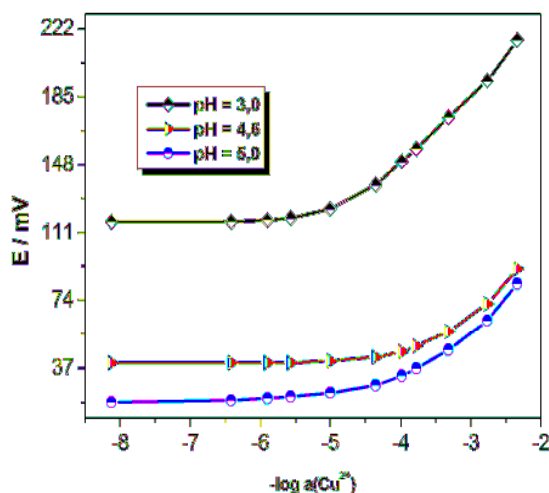
**Tabela 20.** pH e Sensibilidade.

pH	Sensibilidade (mV/dec)	
3,00	38,5	38,4
3,42	39,4	39,4
3,83	41,4	42,4
4,21	42,9	43,1
4,63	34,3	28,3
5,03	31,5	29,5
5,42	12,0	18,1

Na Figura 44 mostra os dados da Tabela 20 através de um gráfico de pH vs. Sensibilidade.

**Figura 44.** Estudo de pH vs. Sensibilidade.

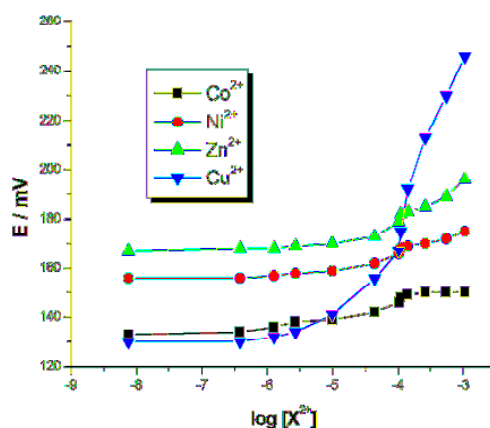
Pelos dados apresentados na Tabela 20 e Figura 44, os melhores valores da sensibilidade são encontrados nos pHs 4,63 e 5,03 obtendo um comportamento Nernstiano, próximo do valor ideal de 29,6 mV/dec. Entretanto, curvas analíticas referentes à esses pHs revelam uma piora significativa no coeficiente de correlação linear e no limite de detecção, além de diminuição da faixa linear de trabalho em relação ao pH = 3,0 (Figura 45). Por esses motivos optou-se pelo pH 3,0.



**Figura 45.** Curvas analíticas dos pHs: 3,0; 4,63 e 5,03.

#### 4.2.7 Resposta do EQMPC a vários cátions

Este ensaio teve como objetivo avaliar a resposta potenciometria do EQMPC aos cátions Co(II), Ni(II) e Zn(II). Esses cátions foram escolhidos por possuírem grande semelhança com Cu(II), podendo se coordenar com a amina primária e com os grupamentos glicóis do ionóforo SIL15NH. Os resultados apresentados na Figura 46 demonstram que o EQMPC não possui sensibilidade para os cátions estudados, sugerindo que não são interferentes para íon Cu(II).



**Figura 46.** Diagrama esquemático das respostas potenciométricas para os cátions Co(II), Ni(II) e Zn(II).

O EQMPC exibe uma resposta linear para o logaritmo de atividade dos íons Cu(II) dentro de uma faixa linear de  $5,81 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  a  $6,06 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e limite de detecção de  $2,04 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , com comportamento Nernstiano de 38,5 mV/década de atividade e coeficiente de correlação de 0,9954.

## 5 CONCLUSÃO

A síntese do composto 3-(2-etoxi-1,3,6,9,12-pentaoxa-2-silaciclotetradecan-2-il)propano-1-amino (SIL15NH) mostrou-se promissora apresentando com resultado de 84%, partindo de precursor sililante comercial. O composto SIL15NH foi caracterizado por análise elementar (erro<1%), ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , e espectroscopia na região do infravermelho. O RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  do composto SIL15NH apresentou todos os sinais característicos esperados para a estrutura sugerida, indicando a formação do composto desejado. O espectro de infravermelho do composto SIL15NH apresentou bandas de absorção na região de  $1120\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ , referentes aos grupos C-O-C, Si-O-C e Si-O-Si, sugerindo assim a formação do composto desejado.

A forte afinidade do SIL15NH por íons Cu(II) possibilitou a utilização desse composto como ionóforo no desenvolvimento de um ISE.

A fim de verificar os possíveis sítios de coordenação do composto SIL15NH frente ao íon Cu(II), foi sintetizado e caracterizado o seu complexo através do processo de difusão lenta. O espectro de infravermelho do complexo sintetizado (Cu-SIL15NH) apresentou deslocamento das bandas C-O-C, Si-O-C, C-N e N-H para menores frequências, sugerindo assim, a formação do complexo através da coordenação a estes sítios.

Neste estudo desenvolveu-se um sensor potenciométrico para íons cobre (II) a partir da modificação de um eletrodo de pasta de carbono com sílica funcionalizada (3-(2-etoxi-1,3,6,9,12-pentaoxa-2-silaciclotetradecan-2-il)propano-1-amino)).

O sensor apresentou resposta potenciométrica super-ernstiana (sensibilidade de 38,5mV/década de atividade), que foi atribuída à afinidade do aglutinante pelo íon cobre (II). O processo de preparação do eletrodo modificado é simples e o sensor pode ser reutilizado por vários dias sem requerer cuidados especiais, exceto pela necessidade de calibração. O limite de detecção ( $2,04 \times 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$ ) é comparável aos limites apresentados na literatura.

Pelo estudo eletroquímico também foi possível averiguar que a resposta do sensor proposto sofre séria influência do pH da solução, exigindo um controle do pH da solução teste. A escolha do tampão biftalato/HCl justifica-se por apresentar baixa interação com o íon Cu(II) para o EQMPC proposto. O pH 3,0 resultou a melhor condição de compromisso entre limite de detecção e sensibilidade quase ernstiana,

devido aos valores previstos pelo 2º planejamento de mistura para sensibilidade (35,8 mV/dec), limite de detecção ( $7,7 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>). O sensor não apresentou resposta potenciométrica significativa para os cátions Co(II), Ni(II) e Zn(II), sugerindo que esses íons não são interferentes para análise de Cu(II).

A representação do processo estudado através de expressões matemáticas e curvas de níveis mostraram-se eficientes na interpretação de resultados experimentais. Cada modelo (linear, quadrático e cúbico especial) foi devidamente avaliado para a análise dos parâmetros (sensibilidade, limite de detecção e faixa linear de trabalho), onde a obtenção dos valores da função desejabilidade ficou próximo do desejável (valor = 1). Pelos estudos do delineamento da mistura da pasta de carbono foi possível chegar a uma proporção ideal de 70% de pó de grafite, 20% de Nujol<sup>®</sup> (óleo mineral), 5% do composto (SIL15NH) e 5% do aditivo (KTPCIPB).

## 6 PERSPECTIVAS

- Determinar com precisão o tempo de resposta do sensor.
- Determinar o coeficiente de seletividade do sensor diante de outros interferentes pelo Método do Interferente Fixo (FIM, do inglês *Fixed Interferente Methods*).
- Aplicação do EQMPC na determinação de Cu(II) em bebidas destiladas e resíduos industriais.
- Sintetizar análogos do SIL15NH e testar seu desempenho como sensores eletroquímicos para estudos futuros.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBASPOUR, A.; MOOSAVI, S. M. M. Chemically modified carbon paste electrode for determination of copper(II) by potentiometric method. **Talanta**, v. 56, n. 4, p. 91-96, 2002.

ABBASTABAR-AHANGAR, H.; SHIRZADMEHR, A.; MARJANI, K.; KHOSHSAFAR, H.; CHALOOSI, M.; MOHAMMADI, L. Ion-selective carbon paste electrode based on new tripodal ligand for determination of cadmium (II). **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**, v. 63, n. 3, p. 287-293, 2009.

ABU-SHAWISH, H. M. & SAADEH, S. M. Chemically modified carbon paste electrode for potentiometric analysis of Cyproheptadine hydrochloride in serum and urine. **Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy**, v. 52, n. 4, p. 225-232, 2007.

ABU-SHAWISH, H. M.; GHALWA, N. A.; ZAGGOUT, F. R.; SAADEH, S. M.; AL-DALOU, A. R.; ABOU ASSI, A. A. Improved determination of tramadol hydrochloride in biological fluids and pharmaceutical preparations utilizing a modified carbon paste electrode. **Biochemical Engineering Journal**, v. 48, n. 2, p. 237-245, 2010.

ADAMS R. N. Carbon Paste Electrodes. **Analytical Chemistry**, v. 30, n. 9, p. 1576, 1958.

AGHAIEA, H.; GIAHIA, M.; MONAJJEMIA, M.; ARVANDB, M.; NAFISSIC, G. H.; AGHAIED, M. Tin(II)-selective membrane potentiometric sensor using a crown ether as neutral carrier. **Sensors and Actuators B**, v. 107, n. 2, p. 756-761, 2005.

AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 84-88, 2004.

ÁLVAREZ-ROMERO, G. A.; LOZADA-ASCENCIO, S. M.; RODRÍGUEZ-ÁVILA J. A.; GALÁN-VIDAL, C. A.; MARÍA ELENA PÁEZ-HERNÁNDEZ. Potentiometric quantification of saccharin by using a selective membrane formed by pyrrole electropolymerization. **Food Chemistry**, v. 120, n. 4, p. 1250-1254, 2010.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (AOAC). **Official Methods of Analysis**, v. 26, p. 7, 2000.

ARESTA, M.; BOSCOLO, M. & FRANCO, D. W. Copper(II) catalysis in cyanide conversion into ethyl carbamate in spirits and relevant reactions. **Journal of the Agricultural Food Chemistry**, v. 49, n. 6, p. 2819-2824, 2001.

ARNOLD, KRISTIN A., ECHEGOYEN, L., FRONCZEK, F. R., GANDOUR, R. D., GATTO, V. J., WHITE, B. D., GOKEL, G. W. Evidence for Cryptand-like Behavior in Bibracchial Lariat Ether (BiBLE) Complexes Obtained from X-ray Crystallography and Solution Thermodynamic Studies. **Journal of the American Chemical Society**, v. 109, n.12, p. 3716-3721, 1987.

ARVAND, M.; ASADOLLAHZADEH, S. A. Ion-selective electrode for aluminum determination in pharmaceutical substances, tea leaves and water samples. **Talanta**, v. 75, n. 4, p. 1046-1054, 2008.

BAKKER, E.; PRETSCH, E. Potentiometric Sensors for Trace-Level Analysis. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 24, n. 3, p. 199-207, 2005.

BAKKER, E. Electrochemical Sensors. **Analytical Chemistry**, v. 76, n. 12, p. 3285-3298, 2004.

BAKKER, E.; BUHLMANN, P. & PRETSCH, E. Carrier-Based Ion-Selective Electrodes and Bulk Optodes. 1. General Characteristics. **Chemical Review**, v. 97, n. 8, p. 3083-3132, 1997.

BAKKER, E. & CHUMBIMUNI-TORRES, K. Modern Directions for Potentiometric Sensors. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, n.4, p. 621-629, 2008.

BAKKER, E.; PRETSCH, E. Peer reviewed: the new wave of ion-selective electrodes. **Analytical Chemical**, v. 74, n. 15, p. 420 A-426 A, 2002.

BAKKER, E. & QIN, Y. Electrochemical Sensors. **Analytical Chemistry**, v. 78, n. 12, p. 3965-3984, 2006.

BAKKER, E. & Telting-Diaz, M. Electrochemical Sensors. **Analytical Chemistry**, v. 74, n. 12, p. 2781-2800, 2002.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 4<sup>a</sup> ed. Porto Alegre, Bookman, 2010.

BRATOV, A.; ABRAMOVA, N.; IPATOV, A. Recent trends in potentiometric sensor arrays - A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 678, n. 2, p. 149-159, 2010.

BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Eletroquímica – Princípios, Métodos e Aplicações**; 2<sup>o</sup> ed. Oxford University Press Inc. New York, 1996.

BROWN, S. D.; BEAR, R. S. Jr. Chemometric techniques in electrochemistry: A critical Review. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 24, n. 2, p. 99-131, 1993.

BUCK, R. P., LINDNER, E. **Pure and Applied Chemistry**. v. 66, n. 12, p. 2527-2536, 1994.

BÜHLMANN, P.; PRETSCH, E.; BAKKER, E. Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes. 2. Ionophores for potentiometric and optical sensors. **Chemical Reviews**, v. 98, n. 4, p. 1593-1688, 1998.

BUSCH, D. H.; KIRCHNER, S. J.; FERNANDO, Q.; DARBY, D.; DILTS, J. A. Copper(I) Acetate. **Inorganic Syntheses**, v. 20, p. 53-55, 1980.

BUTTON, S. T. **Metodologia para planejamento experimental e análise de resultado**. São Paulo, Programa de Pós-Graduação de Engenharia Mecânica, Unicamp, 2005.

CAPELLA, J. V.; BONASTRE, A.; ORS, R.; PERIS, M. A Wireless Sensor Network approach for distributed *in-line* chemical analysis of water. **Talanta**, v. 80, n. 5, p. 1789-1798, 2010.

CARDOSO, D. R.; LIMA-NETO, B. S.; FRANCO, D. W.; NASCIMENTO, R. F. Influência do material do destilador na composição química das aguardentes de cana. Parte II. **Química Nova**, v. 26, n. 2, p. 165-169, 2003.

CHANDRA, S.; BUSCHBECK, R.; LANG, H. A 15-crown-5-functionalized carbosilane dendrimer as ionophore for ammonium selective electrodes. **Talanta**, v. 70, n. 5, p. 1087-1093, 2006.

COSTA, C. M. M.; PESCO, C. Adsorção Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) sobre a superfície de sílica gel modificada com o grupo N-Acil, N'-Benzoiltiureia em soluções etanólicas". **Química Nova**, v. 16, n. 1, p. 18-22, 1993.

EISENMAN, G.; RUSKIN, D. C.; CASBY, J. H. Glass Electrode for Measuring Sodium Ion. **Science**, v. 126, p. 831-834, 1957.

EL BOUHOUTI, H.; NARANJO-RODRÍGUEZ I.; HIDALGO-HIDALGO DE CISNEROS, J. L.; ELKAOUTIT M.; TEMSAMANI, K. R.; BOUCHTA, D.; AGUILERA L. M. C. Electrochemical behaviour of epinephrine and uric acid at a Sonogel–Carbon L-cysteine modified electrode. **Talanta**, v. 79, n. 1, p. 22-26, 2009.

FERNANDES, J. C. B. & KUBOTA, L. T.; NETO, G. O. Eletrodos Íon-seletivos: Histórico, Mecanismo de Resposta, Seletividade e Revisão dos Conceitos. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 120-130, 2001.

FREIRE, R. S.; PESSOA, C. A. E KUBOTA, L. T. Emprego de monocamadas auto-organizadas no desenvolvimento de sensores eletroquímicos. **Química Nova**, v. 26 n. 3, p. 381-389, 2003.

GANJALI, M. R.; KHOSHSAFAR, H.; SHIRZADMEHR, A.; JAVANBAKHT, M.; FARIDBOD, F. Improvement of Carbon Paste Ion Selective Electrode Response by Using Room Temperature Ionic Liquids (RTILs) and Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNTs). **International Journal Electrochemical Science**, v. 4, p. 435-443, 2009.

GISMERA, M. J.; HUESO, D.; PROCOPIO, J. R.; SEVILLA, M. T. Ion-selective carbon paste electrode based on tetraethyl thiuram disulfide for copper(II) and mercury(II). **Analytica Chimica Acta**, v. 524, n. 1-2, p. 347-353, 2004.

GISMERA, M. J.; SEVILLA, M. T.; PROCOPIO, J. R. Flow and batch systems for copper(II) potentiometric sensing. **Talanta**, v. 74, n. 2, p. 190-197, 2007.

GUPTA, V. K.; KHAYATB, M. AL.; MINOCHAC, A. K.; KUMARC, P. Zinc(II)-selective sensors based on dibenzo-24-crown-8 in PVC matrix. **Analytica Chimica Acta**, v. 532, n. 2, p. 153-158, 2005.

GUPTA, V. K.; JAIN, A. K.; MAHESHWARI, G.; LANG, H.; ISHTAIWI, Z. Copper(II)-selective potentiometric sensors based on porphyrins in PVC matrix. **Sensors and Actuators B**, v. 117, n. 1, p. 99-106, 2006.

GUPTA, V. K.; CHANDRA, S.; AGARWAL S.; LANG H. Lithium-selective potentiometric sensor based on a second generation carbosiloxane dendrimer. **Sensors and Actuators B**, v. 107, n. 2, p. 762-767, 2005.

HULANICKI, A.; GLAB, S.; INGMAN, F. Chemical sensors definitions and classification. **Pure and Applied Chemistry**, v. 63, n. 9, p. 1247-1250, 1991.

HU, X.; LENG, Z. Highly selective and super-nernstian potentiometry for determination of  $\text{Cu}^{+2}$  using carbon paste electrode. **Analytical Letters**, v. 28, n. 6, p. 979-989, 1995.

ISILDAK, I.; YOLCU, M.; ISILDAK, O.; DEMIREL, N.; TOPAL, G. & HOSGOREN, H. All-Solid-State PVC Membrane  $\text{Ag}^+$ -Selective Electrodes Based on Diaza-18-Crown-6 Compounds. **Microchimica Acta**, v. 144, n. 1-3, p. 177-181, 2004.

JANATA, J. & BEZEGH, A. Chemical Sensors. **Analytical Chemistry**, v. 60, n. 12, p. 62-74, 1988.

JONES, C. J. A. **Química dos Elementos do Bloco d e f**. 1ª ed. São Paulo: Bookman, p. 91, 2002.

JANEGITZ, B. C.; JUNIOR, L. H. M. & FATIBELLO-FILHO, O. Determinação voltamétrica por redissolução anódica de  $\text{Cu(II)}$  em águas residuárias empregando um eletrodo de pasta de carbono modificado com quitosana. **Química Nova**, v. 30 n. 7, p. 1673-1676, 2007.

JUNIOR, L. R.; NETO, G. O.; LIMA, J. L. F. C.; MONTENEGRO, C. M. B. S. M. "Construção e avaliação de um eletrodo tubular íon-seletivo a amônio com ionóforo nonactina. **Química Nova**, v. 19, n. 5, p. 549-553, 1996.

KAZEMI, S. Y.; HAMIDI, A. S.; ASANJARANI, N.; ZOLGHARNEIN, J. Optimization of a new polymeric chromium (III) membrane electrode based on methyl violet by using experimental design. **Talanta**, v. 81, n. 4-5, p. 1681-1687, 2010.

KHALED, E.; HASSAN, H. N. A.; MOHAMED, G. G.; SELEIM, A. A. Carbon paste and PVC electrodes for the flow injection potentiometric determination of dextromethorphan. **Talanta**, v. 81, n. 1-2, p. 510-515, 2010.

KRAKOWIAK, K. E.; BRADSHAW, J. S. & ZAMECKA-KRAKOWIAK, D. J. Synthesis of Aza-Crown Ethers. **Chemical Review**, v. 89, n. 4, p. 929-972, 1989.

LANG, H.; CHANDRA, S. A new sodium ion selective electrode based on a novel silacrown ether. **Sensors and Actuators B**, v. 114, n. 2, p. 849-854, 2006.

LAZARIN, A. M.; BORGIO, C. A. & GUSHIKEM, Y. Filme fino de  $ZrO_2$  enxertado sobre a superfície de sílica gel: preparação e propriedade de adsorção de Cr(vi). **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 499-501, 2002.

LIMA, A. W. O. & AGNES, L. Biocatálise em Meios Aquo-Restritos: Fundamentos e Aplicações em Química Analítica. **Química Nova**, v. 22, n. 2, p. 229-245, 1999.

LIN, O. W.; NETO, J. T. X. B. Agentes complexantes: Podantes, coronantes e criptantes e nomenclatura. **Química Nova**, v. 21, n. 5, p. 630-634, 1998.

LIU, Y., HAN, BAO-HANG, CHEN, YUN-TI. The complexation thermodynamics of light lanthanides by crown ethers. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 200, p. 53-73, 2000.

LIU, Z., LINDNER, E., MAYER, H. A. Applications of Sol-Gel-Processed Interphase Catalysts. **Chemical Review**, v. 102, n. 10, p. 3543-3578, 2002.

MARINO, G.; BERGAMINI, M. F.; TEIXEIRA, M. F. S.; CAVALHEIRO, E. T. G. Evaluation of a carbon paste electrode modified with organofunctionalized amorphous silica in the cadmium determination in a differential pulse anodic stripping voltammetric procedure. **Talanta**, v. 59, n. 5, p. 1021-1028, 2003.

MASHHADIZADEH, M. H.; ESKANDARI, K.; FOROUMADI, A.; SHAFIEE, A. Copper(II) modified carbon paste electrodes based on self-assembled mercapto compounds-gold-nanoparticle. **Talanta**, v. 76, n. 3, p. 497-502, 2008.

MASHHADIZADEH, M. H.; HADI, K.; FOROUMADI, A.; SAGHARICHI, P. Comparative studies of mercapto thiadiazoles self-assembled on gold nanoparticle as ionophores for Cu(II) carbon paste sensors. **Analytica Chimica Acta**, v. 665, n. 2, p. 208-214, 2010.

MISTLBERGER, G.; KOREN, K.; BORISOV, S. M. & KLIMANT, I. Magnetically remote-controlled optical sensor spheres for monitoring oxygen and pH". **Analytical Chemistry**, v. 82, n. 5, p. 2124-2128, 2010.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. **Complementação de Padrões de Identidade e Qualidade para Destilados Alcoólicos**; Portaria nº 371; Brasília, 1974.

MURRAY, R. W.; EWLING, A. G.; DUST, R. A. Chemically Modified Electrodes: Molecular design for electroanalysis. **Analytical Chemistry**, v. 59, n. 5, p. 379A-390A, 1987.

NARANG, U.; PASAD, P. N.; BRIGHT, F. V.; RAMANATHAN, K.; KUMAR, N. D.; MALHOTRA, B. D.; KAMALASANAN, M. N.; CHANDRA, S. Glucose biosensor based on a Sol-Gel-Derived Platform. **Analytical Chemistry**, v. 66, n. 19, p. 3139-3144, 1994.

PAULO, T. F.; DIOGENES, I. C. N. & ABRUNA, H. D. Direct electrochemistry and electrocatalysis of myoglobin immobilized on L-cysteine self-assembled gold electrode. **Langmuir**, v. 27, n. 5, p. 2052-2057, 2011.

PIMENTA, A. M.; ARAÚJO, A. N.; MONTENEGRO, M. C. B. S. M.; PASQUINI, C.; ROHWEDDER J. J. R.; RAIMUNDO, I. M. J. Chloride-selective membrane electrodes and optodes based on an indium(III) porphyrin for the determination of chloride in a sequential injection analysis system. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 36, n. 1, p. 49-55, 2004.

PRETSCH, E. The new wave of ion-selective electrodes. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 26, n. 1, p. 46-51, 2007.

PRIVETT, B. J.; SHIN, J. H. & SCHOENFISCH, M. H. Electrochemical Sensors. **Analytical Chemistry**, v. 82, n. 12, p. 4723-4741, 2010.

PUNGOR, E. Ion-Selective Electrodes, Misinterpretation of Functional Mechanism, and New Results. **Microchemical Journal**, v. 57, n. 2, p. 251-254, 1997.

QIN, W.; ZWICKL, T.; PRETSCH, E. Improved Detection Limits and Unbiased Selectivity Coefficients Obtained by Using Ion-Exchange Resins in the Inner Reference Solution of Ion-Selective Polymeric Membrane Electrodes. **Analytical Chemistry**, v. 72, n. 14, p. 3236-3240, 2000.

RAMANJANEYULU, P. S.; SINGH, P.; SAYI Y. S.; CHAWLA, H. M.; RAMAKUMAR, K. L. Ion selective electrode for cesium based on 5-(4-nitrophenylazo)25,27-bis(2-propyloxy)26,28-dihydroxycalix(4)arene. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, n. 1-3, p. 1031-1036, 2010.

ROSS, J. W. Calcium-Selective Electrode with Liquid Ion Exchanger. **Science**, v. 156, p. 1378-1379, 1967.

SABBATINI, N.; GUARDIGLI, M.; LEHN, J-M. Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 123, n. 1-2, p. 201-228, 1993.

SHAMSIPUR, M.; SOLEYMANPOUR, A.; AKHOND, M.; SHARGHI, H.; NASERI, M. A. Iodide-selective carbon paste electrodes based on recently synthesized Schiff base complexes of Fe(III). **Analytica Chimica Acta**, v. 450, n. 1-2, p. 37-44, 2001.

SHRIVER D. F.; ATKINS P. W.; OVERTON, T. L.; ROURKE, J. P.; WELLER, M. T.; & ARMSTRONG, F. A. **Química Inorgânica**, Tradução: Roberto de Barros Faria - UFRJ, 4ª ed. Rio de Janeiro, Bookman, p. 756, 780, 788-789, 2008.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**, Tradução: Paula Fernandes de Aguiar - UFRJ, 6ª ed. Rio de Janeiro, LTC, 2000.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. Tradução: Iñez Caracelli – UFSCar, 5ª ed. São Paulo, Bookman, p. 544-546 e p. 769-771, 2002.

SOKALSKI, T.; CERESA, A.; ZWICKL, T.; PRETSCH, E. Large improvement of the lower detection limit of ion-selective polymer membrane electrodes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 119, n. 46, p. 11347-11348, 1997.

SOLOMONS, G. T. W.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**. Tradução: Whei Oh Lin, 7ª ed. v. 2. Rio de Janeiro, LTC, Volume 1, p. 442, 2001.

SOUZA, M. F. B. Eletrodos quimicamente modificados aplicados a eletro-análise: uma breve abordagem. **Química Nova**, v. 20, n. 2, p. 191-195, 1997.

STEINRAUF, L. K.; HAMILTON, J. A.; SABESAN, M. N. Crystal structure of valinomycin-sodium picrate. Anion effects on valinomycin-cation complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 104, n. 15, p. 4085-4091, 1982.

SVANCARA, I.; VYTRAS, K.; KALCHER, K.; WALCARIUS, A.; WANG, J. Carbon paste electrodes in facts, numbers, and notes: A review on the occasion of the 50-years jubilee of carbon paste in electrochemistry and electroanalysis. **Electroanalysis**, v. 21, n. 1, p. 7-28, 2009.



TORRES, K. Y. C.; MARZAL, P. C.; KUBOTA, L. T. & BAKKER, E. Recentes avanços e novas perspectivas dos eletrodos íon-seletivos. **Química Nova**, v. 29, n. 5, p. 1094-1100, 2006.

WAGGONER, D. J.; BARTNIKAS, T. B. & GITLIN, J. D. The role of copper in neurodegenerative disease. **Neurobiology of Disease**, v. 6, n. 4, p. 221-230, 1999.

WALCARIUS, A. & COLLINSON, M. M. Analytical Chemistry with Silica Sol-Gels: Traditional routes to new materials for chemical analysis. **Annual Review of Analytical Chemistry**, v. 2, p. 121-143, 2009.

WANG, J.; GU, M.; DI, J.; GAO, Y.; WU, Y.; TU, Y. A carbon nanotube/silica sol-gel architecture for immobilization of horseradish peroxidase for electrochemical biosensor. **Bioprocess Biosystems Engineering**, v. 30, n. 4, p. 289-296, 2007.

WENG J.; ZHANG Z.; SUN, L.; WANG, J. High sensitive detection of cancer cell with a folic acid-based boron-doped diamond electrode using an AC impedimetric approach. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 26, n. 5, p. 1847-1852, 2011.

ZHANG, J.; DING, J.; YIN, T.; HU, X.; YU, S.; QIN, W. Synthesis and characterization of monoazathiacrown ethers as ionophores for polymeric membrane silver-selective electrodes. **Talanta**, v. 81, n. 3, p. 1056-1062, 2010.

ZHOU, Y.; ZHI, J.; ZOU, Y.; WENJUN, Z.; & SHUIT-TONG, L. Direct electrochemistry and electrocatalytic activity of cytochrome c covalently immobilized on a boron-doped nanocrystalline diamond electrode. **Analytical Chemistry**, v. 80, n. 11, p. 4141-4146, 2008.

## APÊNDICE

### Coeficientes de atividades

A relação entre *atividade*  $a_X$  de uma espécie e sua concentração molar (X) é dada pela expressão:

$$a_X = \gamma_X(X)$$

onde  $\gamma_X$  é uma quantidade adimensional chamada de *coeficiente de atividade*. O coeficiente de atividade, e portanto a atividade de X, varia com a força iônica de uma solução de modo que o uso de  $a_X$  em vez de (X) no cálculo de um potencial de um eletrodo, ou em outros cálculos de equilíbrio, permite que se obtenha um valor numérico independente da força iônica. A força iônica  $\mu$  é definida pela equação:

$$\mu = \frac{1}{2} (c_1 Z_1^2 + c_2 Z_2^2 + c_3 Z_3^2 + L)$$

onde  $c_1, c_2, c_3, \dots$  representa a concentração molar dos vários íons em solução e  $Z_1, Z_2, Z_3, \dots$  são suas respectivas cargas. No cálculo da força iônica, é necessário levar em conta todas as espécies iônicas em uma solução, não apenas as reativas.

### EQUAÇÃO DE DEBYE-HÜCKEL

Em 1923, P. Debye e E. Hückel obtiveram a seguinte expressão teórica, que permite o cálculo dos coeficientes de atividade dos íons:

$$-\log \gamma_X = \frac{0,509 \cdot Z_A^2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + 3,28 \cdot \alpha_A \sqrt{\mu}}$$

Onde,

$\gamma_A$  = coeficiente de atividade da espécie A;

$Z_A$  = carga da espécie;

$\mu$  = força iônica da solução;

$\alpha_A$  = diâmetro efetivo do íon hidratado em Angstrom.

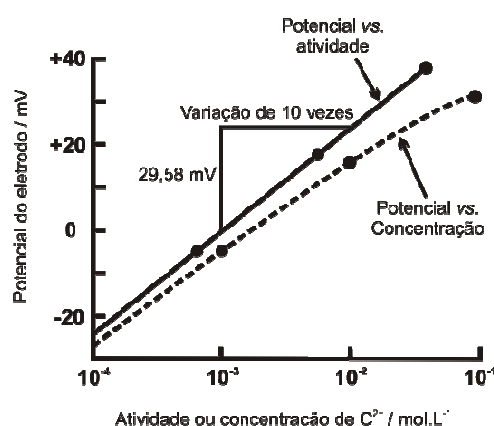
As constantes 0,509 e 3,28 são aplicáveis para soluções a 25°C; outros valores devem ser usados em diferentes temperaturas (SKOOG, 2002).

## Atividade versus concentração

A resposta dos eletrodos íon-seletivos está relacionada à atividade e não a concentração do analito. Geralmente, nas análises de laboratório se está interessado na concentração e a determinação dessa grandeza a partir de medidas potenciométricas requer dados dos coeficientes de atividade. Na maioria dos casos, os coeficientes de atividade não estão disponíveis porque a força iônica da solução é desconhecida ou porque a equação de Debye-Hückel não se aplica. Considerar que atividades e concentração idênticas nas medidas potenciométricas pode levar a erros graves sérios, particularmente quando o analito for polivalente.

A diferença de atividade e concentração é ilustrada na Figura 47 na qual a curva tracejada mostra a variação no potencial de um eletrodo bivalente  $C^{2+}$  em função da concentração desse cátion em solução (a escala é logarítmica). A não linearidade da curva é devido ao aumento da força iônica – e conseqüente diminuição no coeficiente de atividade do  $C^{2+}$  - conforme aumenta a concentração do eletrólito. Quando essas concentrações são convertidas em atividades, obtém-se a curva contínua. Observa-se que a linha reta apresenta inclinação Nernstiana de 0,0296 (0,0592/2).

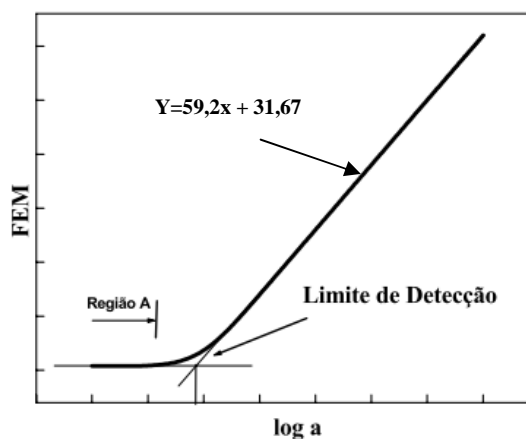
Os coeficientes de atividades para íons com cargas unitárias são menos afetados por variações na força iônica do que coeficiente para espécies com cargas múltiplas. Assim, o efeito mostrado na Figura 47 será menos pronunciado para eletrodos que respondem a  $H^+$ ,  $Na^+$  e a outros íons monovalentes (SKOOG, 2002).



**Figura 47.** Resposta de um eletrodo de íon bivalente a variações na concentração e na atividade do deste ion em soluções.

## Limite de detecção

Desvios na resposta linear do eletrodo são normalmente observados em baixas atividades do íon primário (analito), e são estes desvios que determinam o limite de detecção de um eletrodo de ion-seletivo. Segundo as recomendações da IUPAC, o limite de detecção de um eletrodo de ion-seletivo é definido como a concentração na qual, a força eletromotriz (FEM) apresenta um desvio da média da força eletromotriz na região A (Figura 48) por um múltiplo do erro padrão de uma única medida da força eletromotriz nesta região A. Na prática, o limite de detecção é normalmente referido como a concentração obtida da seção que cruza os dois segmentos lineares extrapolados da curva de calibração (BUCK *et al*, 1994).



**Figura 48.** Limite de detecção de um eletrodo íon-seletivo segundo as recomendações da IUPAC.

Vale ressaltar que, quando a atividade do íon primário é menor que o limite de detecção, a resposta do eletrodo está determinada pela atividade do íon interferente (a qual permanece constante) e não pela atividade do íon primário (BAKKER *et al.* 2008).