



Estado do Paraná

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - Unioeste**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS – PPGCA**

**ESTUDO DE MÉTODO ALTERNATIVO PARA DETERMINAÇÃO DA  
DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO) POR MEIO DE ELETRODO  
Cu/CuO**

**Daniele Cerri Valerio**

Toledo – Paraná – Brasil

2018



Estado do Paraná

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - Unioeste**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS - PPGCA**

**ESTUDO DE MÉTODO ALTERNATIVO PARA DETERMINAÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO) POR MEIO DE ELETRODO Cu/CuO**

**Daniele Cerri Valerio**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Unioeste/Campus Toledo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Ciências Ambientais.

Orientador: Dr. Cleber Antonio Lindino  
Co-orientador: Dra. Josiane Caetano Dragunski

MAIO/2018

Toledo – PR

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da Unioeste.

Valerio, Daniele Cerri

Estudo de método alternativo para determinação da demanda química de oxigênio (DQO) por meio de eletrodo Cu/CuO. / Daniele Cerri Valerio; orientador(a), Cleber Antonio Lindino; coorientador(a), Joseane Caetano Dragunski, 2018. 52 f.

Dissertação (mestrado), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Toledo, Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, 2018.

1. Eletroquímica. 2. Eletrodo de Cobre. 3. Química Verde. I. Lindino, Cleber Antonio. II. Dragunski, Joseane Caetano. III. Título.

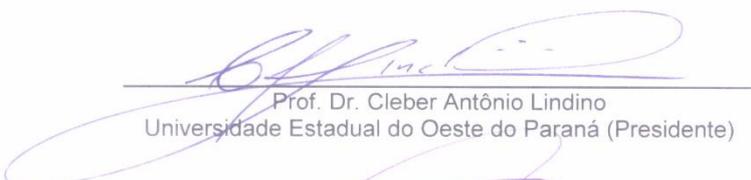
FOLHA DE APROVAÇÃO

**Daniele Cerri Valerio**

"Estudo de método alternativo para determinação da demanda química de oxigênio (DQO) por meio de eletrodo Cu/CuO"

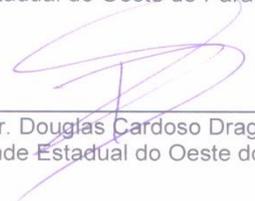
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais – Mestrado, do Centro de Engenharias e Ciências Exatas, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais, pela Comissão Examinadora composta pelos membros:

COMISSÃO EXAMINADORA



---

Prof. Dr. Cleber Antônio Lindino  
Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Presidente)



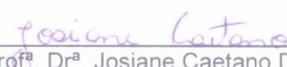
---

Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski  
Universidade Estadual do Oeste do Paraná



---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Roberta Antigo Medeiros  
Universidade Estadual de Londrina



---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Josiane Caetano Dragunski  
Universidade Estadual do Oeste do Paraná

Aprovada em: 22 de março de 2018.  
Local de defesa: Auditório do Gerpel – Unioeste Toledo.

## AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida. Por me dar força e determinação em todos os momentos.

Aos meus pais Osmar e Sueli, agradeço infinitamente por todo apoio, exemplo e amor.

A minha irmã Dalana meu agradecimento especial pela amizade, carinho, amor e apoio.

Ao meu marido Inacio, por ser tão importante em minha vida. Agradeço pelo amor, compreensão, cumplicidade e auxílio em todos os momentos.

Ao professor Dr. Cleber Antonio Lindino pela orientação, por todos os ensinamentos, confiança, apoio, paciência e disponibilidade em sempre me ajudar.

A equipe da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG) pelo auxílio na caracterização dos materiais.

A equipe do Gerpel (Unioeste/ Toledo) por disponibilizar as amostras de DQO.

A todos os professores do programa de mestrado que de alguma forma contribuíram para minha formação.

“É melhor tentar e falhar, que preocupar-se e ver a vida passar.  
É melhor tentar, ainda que em vão que sentar-se, fazendo nada até o final.  
Eu prefiro na chuva caminhar, que em dias frios em casa me esconder.  
Prefiro ser feliz embora louco, que em conformidade viver”  
Martin Luther King

## SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS .....	6
LISTA DE FIGURAS.....	8
LISTA DE TABELAS .....	10
RESUMO.....	11
ABSTRACT .....	12
INTRODUÇÃO .....	13
METODOLOGIA.....	18
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	20
CONSIDERAÇÕES .....	44
REFERÊNCIAS .....	45

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Ag – Prata

Au – Ouro

AgCl – Cloreto de Prata

Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – Sulfato de Prata

C - Carbono

COD – Chemical Oxygen Demand

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente

Cr – Cromo

Cu – Cobre

CuO – Óxido de Cobre (II)

Cu<sub>2</sub>O – Óxido de Cobre (I)

CuOOH – Óxido de Cobre (III)

CV – Coeficiente de Variação

DEO – Demanda Eletroquímica de Oxigênio

DP – Desvio Padrão

DPR – Desvio Padrão Relativo

DQO – Demanda Química de Oxigênio

EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva

EPA – Environmental Protection Agency

Hg - Mercúrio

HgSO<sub>4</sub> – Sulfato de Mercúrio

IAP – Instituto Ambiental do Paraná

ISO – International Organization for Standardization (Organização Internacional de Normalização)

IQA – Índice de Qualidade de Água

LD – Limite de Detecção

LQ – Limite de Quantificação

LSV – Linear Sweep Voltametry

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

N - Nitrogênio

NaOH – Hidróxido de Sódio

NEMI – National Environmental Methods Index (Índice Nacional de Métodos Ambientais)

NiO – Óxido de Níquel (II)

OH – Radical Hidroxila

P - Fósforo

Pt – Platina

PbO<sub>2</sub> – Óxido de Chumbo (IV)

SABESP – Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo

EIS – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Voltamograma do fio de cobre em meio de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>, velocidade de varredura de 20 mV s<sup>-1</sup>, eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl sat e temperatura de 25,0 °C com a formação do óxido de cobre (são apresentados três ciclos). ..... 22
- Figura 2 - Voltamograma do fio de cobre recoberto com óxido de cobre em meio de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>, velocidade de varredura de 20 mV s<sup>-1</sup>, eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl sat e temperatura de 25,0 °C. .... 23
- Figura 3 – Micrografias de varredura do eletrodo de trabalho recoberto por CuO. a) aumento de 200x; b) aumento de 2000x; c) aumento de 10000x; d) aumento de 35000x. .... 24
- Figura 4 - Espectro de EDS do filme de óxido de cobre sintetizado por via química. .... 25
- Figura 5 - Espectro Raman do CuO sobre eletrodo de cobre. .... 26
- Figura 6 - Voltamograma de varredura linear da resposta do eletrodo Cu/CuO à variação na concentração de glicose entre 0,0016 e 0,0091 mol L<sup>-1</sup>. A seta indica o aumento na concentração. A legenda B indica o voltamograma da solução do branco (NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>). O sentido da varredura inicia-se no potencial de 250 mV para 900 mV. .... 27
- Figura 7 - Voltamograma da oxidação de compostos orgânicos em concentração de 0,1 mol L<sup>-1</sup> em meio de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> com potencial de varredura entre -1,0 e 0,70 V e variação de velocidade de varredura de 20 mV s<sup>-1</sup> a 200 mV s<sup>-1</sup>. .... 28
- Figura 8 – I<sub>pa</sub> (+0,75 V) em função de v<sup>1/2</sup> para a oxidação da glicose. Eletrólito de suporte NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. .... 29
- Figura 9 - Resposta do eletrodo de Cu/CuO em diferentes pH na resposta à variação da concentração de glicose, por voltametria de varredura linear. Condições experimentais idênticas à da Figura 6. .... 29
- Figura 10 – Curva analítica obtida para glicose utilizando eletrodo de cobre em função da concentração em meio de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Equação da reta de ΔI = 1,4361 + 1099,7842[Glicose] e R<sup>2</sup> = 0,9984. .... 30
- Figura 11 - Mecanismo proposto para a oxidação de glicose em CuO depositado em eletrodo de carbono vítreo. .... 31
- Figura 12 - Mecanismo de oxidação para a glicose em eletrodo de Cu/CuO em meio alcalino. .... 34
- Figura 13 - Mecanismo de adsorção sugerido por Pletcher (1984). .... 35
- Figura 14 - Estrutura molecular dos compostos orgânicos estudados. .... 37

Figura 15 - Voltamograma da oxidação de compostos orgânicos em concentração de 0,1 mol L<sup>-1</sup> em meio de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> com potencial de varredura entre -1,0 e 0,70 V e velocidade de varredura de 20 mV s<sup>-1</sup> sendo: Glicose; Sorbitol; Sacarose; Frutose; Maltose..... 38

Figura 16 - Voltamograma de varredura linear da resposta do eletrodo Cu/CuO à variação na concentração de frutose entre 0,0016 e 0,0091 mol L<sup>-1</sup> em meio de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>.A seta indica o aumento na concentração. O sentido da varredura inicia-se no potencial de 250 mV para 900 mV. .... 39

Figura 17 - Voltamograma de varredura linear da resposta do eletrodo Cu/CuO à variação na concentração de maltose entre 0,0016 e 0,0091 mol L<sup>-1</sup> em meio de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>.A seta indica o aumento na concentração. O sentido da varredura inicia-se no potencial de 250 mV para 900 mV. .... 40

Figura 18 - Voltamograma de varredura linear da resposta do eletrodo Cu/CuO à variação na concentração de sorbitol entre 0,0016 e 0,0091 mol L<sup>-1</sup> em meio de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>.A seta indica o aumento na concentração. O sentido da varredura inicia-se no potencial de 250 mV para 900 mV ..... 40

Figura 19 - Voltamograma de varredura linear da resposta do eletrodo Cu/CuO à variação na concentração de sacarose entre 0,0016 e 0,0091 mol L<sup>-1</sup> em meio de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>.A seta indica o aumento na concentração. O sentido da varredura inicia-se no potencial de 250 mV para 900 mV. .... 41

Figura 20 - Linear Sweep da amostra real com adições de padrão de glicose na concentração entre 0,0016 a 0,0091 mol L<sup>-1</sup>, no potencial aplicado de +0,75 V. O sentido da varredura ocorre potencial de 250 mV para 900 mV..... 43

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparativo entre os diferentes métodos para análise de DQO .....	36
Tabela 2 - Valores de potencial de pico, em mV, para os voltamogramas da Figura 14. ....	38
Tabela 3 - Resultados obtidos para a oxidação dos carboidratos estudados em meio de NaOH 0,1 mol L <sup>-1</sup> e eletrodo de Cu/CuO. ....	42
Tabela 4 - Comparação entre método eletroquímico e colorimétrico (oficial) para demanda química de oxigênio.....	43

## RESUMO

**VALERIO, D. C.** Estudo de método alternativo para determinação da demanda química de oxigênio (DQO) por meio de eletrodo Cu/CuO. 2018. p.52. Dissertação de Mestrado – UNIOESTE – Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo – PR.

Em função da crescente demanda por atividades que minimizem os impactos ambientais gerados por resíduos, as análises de efluentes são extremamente importantes para determinar a intensidade de contaminação em corpos hídricos. Devido à grande parte desses efluentes possuírem materiais ricos em nutrientes, como C, N e P e outros componentes orgânicos e inorgânicos, a determinação da demanda química de oxigênio (DQO), é a metodologia mais utilizada para medir a quantidade de oxigênio consumido por determinadas substâncias. Neste contexto, o objetivo do presente trabalho foi desenvolver método eletroquímico para a determinação da Demanda Química de Oxigênio utilizando eletrodo de cobre. O eletrodo foi preparado utilizando reagentes químicos de baixo custo e em pequenas quantidades e submetido a teste de desempenho utilizando glicose, por meio de medidas eletroquímicas. Os resultados obtidos demonstraram a formação de uma camada de óxido de cobre que permite a aplicação do eletrodo, visto que, o cobre em meio alcalino oxida compostos orgânicos, como os carboidratos. Realizando o teste de repetitividade utilizando solução padrão de glicose, obteve-se a precisão do método de 2,13% e um limite de detecção de 146 mg L<sup>-1</sup>. Foi possível comparar os compostos frutose, sacarose e sorbitol a fim de avaliar a resposta do eletrodo de cobre por meio de voltametria cíclica nas mesmas condições experimentais para a glicose. O eletrodo Cu/CuO apresenta resposta analítica satisfatória que foi utilizada para estudo de demanda química de oxigênio por adição de padrão, comparando-se com o método oficial. Contudo, devido aos valores encontrados nas amostras pelo método oficial serem abaixo do valor da faixa recomendada para a faixa analítica, à dispersão dos resultados (RSD) entre outros, não foi possível correlacionar os métodos.

**PALAVRAS CHAVE:** Eletroquímica; Eletrodo de Cobre; Química Verde.

## ABSTRACT

**VALERIO, D. C.** Study of alternative method for chemical oxygen demand (COD) by Cu / CuO electrode. 2018. p.52. Msc. Thesis - UNIOESTE - State University of the West of Paraná. Toledo-PR

In function of the growing demand for activities that minimize the impacts environmental created by waste, the effluent analysis are extremely important to determine the intensity of contamination in water bodies. Due to the large part these effluents have materials rich in nutrients, with C, N e P and others organics and inorganics components, it is used to determination the chemical oxygen demand (COD), methodology used to measure the amount of oxygen consumed by certain substances. In this context, the objective of this study was to develop electrochemical method to determination the Chemical Oxygen Demand using copper electrode. The electrode was prepared using accessible chemical reagents and in small quantities. By means of measures electrochemical the performance test was performed using glucose. The obtained results demonstrated the formation of a cooper oxide layer that allows the electrode application, whereas, the copper oxidizes organic compounds in alkaline medium, such as carbohydrates. Performing the repeatability test using standard glucose solution, the method accuracy was 2.13% and a detection limit of 146 mg L<sup>-1</sup>. It was possible to compare the fructose, sucrose and sorbitol compounds in order to evaluate the copper electrode answer by the cyclic voltammetry in the same experimental conditions for glucose. The Cu / CuO electrode presents satisfactory analytical response that was used to study chemical oxygen demand by addition of standard, comparing with the official method. However, because the values found in the samples by the official method were below the value of the recommended range for the analytical range, the results dispersion (RSD) among others, it was not possible to correlate the methods.

**KEYWORDS:** Electrochemical; Copper Electrode; Green Chemistry

## INTRODUÇÃO

No Brasil houve um crescente nível de conscientização das empresas e cidadãos em relação a danos ao ambiente, desde simples atividades domésticas até atividades industriais. Tais atividades têm gerado efluentes, resíduos sólidos e gasosos que tem por destino final a atmosfera, os solos e os corpos d'água. Grande parte desses efluentes e resíduos constitui-se de materiais ricos em nutrientes (carbono, nitrogênio e fósforo), além de outros componentes orgânicos e inorgânicos (MOZETO, 2002).

A análise de efluentes é importante para se determinar a intensidade da contaminação de corpos d'água e para permitir acompanhar processos de remediação ou tratamento visando atender a legislação ambiental. Dentre os parâmetros determinados nesta análise está a concentração de compostos orgânicos.

Na determinação dos componentes orgânicos presente nos efluentes utiliza-se a demanda química de oxigênio (DQO), que é a metodologia que mede a quantidade de oxigênio consumida por determinadas substâncias que se oxidam em condições definidas. Esta metodologia mede o potencial poluidor de efluentes para estimar o impacto dos mesmos (BAIRD, 2002).

A DQO pode ser definida, de acordo com Zhang (2007), como um indicador de matéria orgânica baseado na quantidade de moléculas de oxigênio consumidas para oxidar a matéria orgânica, biodegradável ou não, por ação de um agente químico oxidante forte.

Conforme a ISO 6060 (1989), a definição de DQO é a concentração de oxigênio equivalente à quantidade de dicromato consumido por matéria dissolvida e suspensa quando uma amostra é tratada com um oxidante em condições definidas.

Embora a Resolução CONAMA nº 357/05 não faça referência ao parâmetro DQO na classificação dos corpos d'água e nos padrões de lançamento de efluentes líquidos, algumas legislações ambientais estaduais estabelecem limites máximos para este parâmetro em seus padrões de lançamento (BRASIL, 2005). A Resolução nº 357/05 foi alterada e complementada pela Resolução nº 430/11 do CONAMA (BRASIL, 2011), na qual mantém parâmetros de lançamentos de efluentes sem preconizar padrões de DQO. O

National Sanitation Foundation, que estabelece o Índice de Qualidade da Água - IQA (BROWN *et al.*, 1970; MITCHELL & STAPP, 2000), nos Estados Unidos, apontam somente valores para DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio).

De acordo com o *Standard Methods*, 20<sup>o</sup> ed. (APHA/AWWA/ WEF, 1998), a análise de DQO baseia-se na oxidação de matéria orgânica em meio ácido, que utiliza ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) e dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) como agentes oxidantes em excesso e o sulfato de prata ( $Ag_2SO_4$ ) como catalisador.

A DQO de amostras de águas residuais pode ser determinada pelos métodos titulométrico e colorimétrico. O método titulométrico tem como vantagem a possibilidade de sua utilização em amostras de elevada turbidez e cor residuais após a digestão com dicromato. Entretanto, as desvantagens são o elevado consumo e preparo de agente titulante e indicador, além da potencial relativização do ponto final da titulação, ou seja, cada analista pode ter uma percepção diferente do ponto de mudança de cor que determina o término da titulação com o sulfato ferroso amoniacal (AQUINO *et al.*, 2006).

Conforme metodologia oficial descrita no *Standard Methods* 20<sup>o</sup> ed. (APHA, 1998), o método titulométrico com refluxo aberto digere a amostra em reatores por duas horas e posterior resfriamento. O dicromato em excesso, que não reagiu com a matéria orgânica, é titulado com uma solução de sulfato ferroso amoniacal ( $Fe(SO_4)_2(NH_4)_2$ ) e, desta forma, o oxidante consumido na reação é quantificado.

Para o método colorimétrico com refluxo fechado, a amostra é também digerida por duas horas, porém o dicromato é quantificado por absorção em espectrofotômetro no comprimento de onda de 600 nm. O princípio desta metodologia é oxidar a matéria orgânica por meio do íon dicromato que reduz do estado de cromo hexavalente ( $Cr^{+6}$ ) para o estado de cromo trivalente ( $Cr^{+3}$ ). Tanto as espécies de cromo (III) e cromo (VI) são absorvidas na região visível do espectro, por se apresentar coloridas, porém o íon dicromato ( $Cr_2O_7$ )<sup>-2</sup> é fortemente absorvido no comprimento de onda de 400 nm, no qual a absorção do íon cromo ( $Cr^{+3}$ ) é muito menor e o íon cromo (III) absorve fortemente na região de 600 nm na qual o dicromato tem absorção próxima à zero (APHA, 1998).

No método colorimétrico por refluxo fechado, são utilizados basicamente os mesmos reagentes químicos empregados no método titulométrico, porém em

quantidades significativamente menores, sendo possível a determinação de DQO de várias amostras de uma só vez.

Por sua vez, vale ressaltar que a grande restrição ao método colorimétrico é o fato de só ser utilizado em amostras que não possuem turbidez ou cor persistente após a digestão da amostra (principalmente com absorção máxima em torno de 600 nm) (AQUINO *et al.*, 2006).

Qualquer um dos métodos exige tempo e pessoal qualificado, além de reagentes que apresentam toxicidade elevada e geram quantidades de resíduos em grande quantidade, consumindo energia. (KIM *et al.*, 2002)

A interferência de cloretos é muito comum na análise de DQO. Eles são oxidados em solução ácida por dicromato, mas esse reagente não é oxidado em processos naturais do meio ambiente (MILLER, 2001). Aditivos como  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HgSO}_4$  e Cr (III), ou outros minimizam a interferência de cloretos, mas não o suficiente para remove-los completamente (AXÉN, 1995).

A utilização dos métodos oficiais tem frequentemente acarretado limitações devido a características peculiares do método, como o tempo de análise, tipo da operação, consumo de reagente com alto valor agregado, corrosivo e tóxicos (YANG *et al.*, 2011). Estes métodos, adicionalmente, tem acarretado a geração de efluentes danosos ao meio ambiente (APHA, 2005).

Em altas concentrações, todas as formas de apresentação do cromo podem ser tóxicas, porém a forma hexavalente é cerca de cem vezes mais tóxica do que a trivalente. Na forma trivalente, o corpo humano necessita do cromo para melhorar o metabolismo e prevenir de doenças. Já na forma hexavalente, o cromo é tóxico e cancerígeno. Os efluentes contendo cromo (VI) possuem alto poder de contaminação necessitando tratamento adequado para posterior destinação final (RIBEIRO *et al.*, 2009).

Na literatura, existem poucos métodos que aplicam procedimentos ambientalmente amigáveis para determinação de DQO (GEERDINK *et al.*, 2017). Por tais motivos, técnicas analíticas estão sendo estudadas para obter um teste simples e rápido para DQO. Dentre estas técnicas está a eletroquímica, sendo considerado um método efetivo para determinação de DQO, por possuir uma alta sensibilidade na análise, tempo de análise curto, baixo custo, muitas vezes portabilidade e manuseio seguro (LIU *et al.*, 2008; TANG *et al.*, 2011); AKHOUNDZADEH *et al.*, 2013).

A versatilidade das técnicas eletroquímicas também merece destaque visto que é possível controlar as reações eletródicas modificando a interface eletrodo-solução e selecionando-se criteriosamente o potencial aplicado à célula (LOWINSOHN; BERTOTTI, 2006).

De acordo com Lowinsohn e Bertotti (2006), a facilidade de automação em virtude da medição de sinais elétricos, a possibilidade de proceder à especificação de íons metálicos em certos casos e a "compatibilidade ambiental", pois o "reagente" empregado é o elétron, também consistem em aspectos que conferem aos métodos eletroanalíticos uma posição de destaque no contexto da Química Analítica.

Usualmente, ao invés de DQO, o termo Demanda Eletroquímica de Oxigênio (DEO) é utilizado para métodos eletroquímicos, que baseia-se da oxidação eletroquímica de espécies orgânicas por meio do oxigênio consumido (LEE *et al.*, 1999; MARTINEZ-HUITLE, 2006).

Ambas as técnicas, DQO e DEO expressam a concentração de matéria orgânica total em solução, diferenciando o método de oxidação entre DEO e DQO (WESTBROCK; TERMMERMAN, 2001)

Juntamente com as propriedades vantajosas da eletroquímica também se encontram aspectos desvantajosos destas medições, principalmente quando comparadas às análises efetuadas com técnicas espectroscópicas. Um dos problemas refere-se à interação do eletrodo com a amostra ou até mesmo irreprodutibilidade nas medidas. O conjunto de compostos passíveis de determinação eletroanalítica também é menos abrangente que no caso das técnicas espectroscópicas (LOWINSOHN; BERTOTTI, 2006).

Martínez-Huitle e Brillas (2009) citam outros benefícios na utilização da eletroquímica: alternativa limpa, pois o princípio utiliza prioritariamente o elétron ao invés de reagentes em excesso; alta eficiência de energia; segurança ao analista. Eletrodos desenvolvidos por materiais metálicos como o cobre tem a vantagem de usar um metal de baixo custo e ambientalmente correto, seguindo os princípios da Química Verde.

O metal cobre e seus óxidos tem desempenho catalítico e estabilidade que eliminam a interação com a amostra e a irreprodutibilidade do método (WANG *et al.*, 2013; KUBACKA *et al.*, 2013;) para uma gama de processos químicos

de importância industrial e processos eletroquímicos (DU *et al.*, 2015) inclusive para tratamento de águas residuais (ZHAO *et al.*, 2015).

Este ponto alavanca o entendimento e desenvolvimento de eletrocatalisadores robustos e estáveis baseados em Cu/CuO, que podem trazer também uma nova produção de componentes ativos para vários dispositivos eletroquímicos e aplicações. O CuO é um dos mais promissores materiais devido à sua condutividade elétrica, alta área superficial e biocompatibilidade (ZHU *et al.*, 2016; LEONARDI *et al.*, 2017).

O eletrodo em soluções alcalinas resultam na formação eletroquímica de filmes de óxido metálico ou hidróxido de estados oxidativos superiores, como CuOOH, que foram propostos para atuarem como mediadores redox associados com as oxidações do analito (WANG, 1990). O cobre é conhecido por possuir capacidade de ligar oxigênio fortemente e assim tende a reduzi-los facilmente (TANG *et al.*, 2011).

Por meio de diversos estudos, é possível observar diferentes processos oxidativos e de redução do eletrodo de cobre em meio alcalino, que envolvem algumas espécies de cobre como: Cu(0)/Cu(I), Cu(I)/Cu(II), Cu(III)/Cu(II), Cu(II)/Cu(I) e Cu(I)/Cu(0). Tais estudos mostram que as espécies de cobre solúveis associadas a diferentes estados de oxidação do cobre são responsáveis na eletrooxidação e eletroredução do cobre em meio alcalino (TORTO *et al.*, 1999).

Na década de 1990, Paul Anastas, da agência de proteção ambiental americana (EPA), introduz uma nova tendência e estimula a adoção de novas tecnologias químicas que reduzam ou eliminem a geração de resíduos de alta toxicidade em detrimento da preocupação exclusiva do tratamento do resíduo gerado no fim da cadeia produtiva (“end of pipe”) (LENARDÃO, *et al.*, 2003; LANCASTER, 2002).

A definição de Lawrence Keith, especialista em métodos analíticos limpos é bastante completa:

*“The use of analytical chemistry techniques and methodologies that reduce or eliminate solvents, reagents, preservatives, and other chemicals that are hazardous to human health or the environment and that also may enable faster and*

*more energy efficient analyses without compromising required performance criteria.”*  
(KEITH, 2010).

Esta é baseada em três conceitos: selecionar ou modificar um método analítico que atenda aos critérios de desempenho; utilizar reagentes químicos menos tóxicos ou perigosos na preparação da amostra e nas medidas analíticas; diminuir o tempo e a quantidade de energia requerida para realizar a análise.

Assim, considerando o contexto de química verde e a aplicação na determinação de matéria orgânica ou DQO, de acordo com Martínez - Huitle (2009), a Eletroquímica surge como alternativa limpa, substituindo muitos reagentes químicos pelo elétron via eletroxidação de compostos orgânicos na superfície de eletrodos. Com isto, a Eletroanalítica, com eletrodos catalíticos como o cobre e seus óxidos, permite obter informações sobre os processos eletroquímicos, permitindo a quantificação de espécies.

Na literatura, estudos envolvendo óxidos de cobre na determinação de DQO envolvem os trabalhos de Wang *et al.* (2013), com o composto Cu<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub> e luz na região do visível; Rossler-Frommer e Scholz (1996) com CuO em pasta de grafite; Yoon *et al.* (2006); Yang *et al.* (2011) com nanocobre; Lee *et al.* (1999) e Silva *et al.* (2009).

Desta forma, este trabalho avaliou o método eletroquímico para a determinação da Demanda Química de Oxigênio utilizando eletrodo de cobre/óxido de cobre com técnicas voltamétricas.

## **METODOLOGIA**

Todos os reagentes químicos utilizados foram de pureza grau para análise. A água utilizada para o preparo de soluções padrão ou diluições de amostras foi destilada e purificada por osmose reversa (ADAMO, resistência da água de 5 MΩ cm<sup>-1</sup> a 25 °C).

Os eletrodos de Cu/CuO foram preparados por duas vias, a química e a eletroquímica.

### **Obtenção do óxido de cobre (síntese química)**

Um fio de cobre com pureza de 99% e diâmetro 0,37 mm foi previamente preparado com lixa de gramatura 400, lavando-se em seguida com água purificada. O fio de cobre limpo foi imerso em solução contendo 4 mL de hidróxido de sódio ( $10,0 \text{ mol L}^{-1}$ ), 2 mL de persulfato de amônio ( $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) com 9 mL em água destilada. Após o período de 1 hora, o fio de cobre foi retirado da solução, lavado com água destilada e seco ao ar em dessecador por 72 horas para a obtenção do óxido de cobre, delimitando a área de contato do óxido em  $6,9 \text{ cm}^2$  para permitir melhor configuração na célula eletroquímica.

### **Obtenção do óxido de cobre (síntese eletroquímica)**

A partir do mesmo tratamento de limpeza adotado para a síntese química, o fio de cobre (eletrodo de trabalho) foi imerso em solução de NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e aplicou-se o potencial entre  $-1,0 \text{ V}$  a  $+0,70 \text{ V}$  com velocidade de varredura de  $20 \text{ mV s}^{-1}$  com eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl sat e eletrodo auxiliar de platina.

### **Caracterização do óxido de cobre nos eletrodos**

Os ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) foram realizados em um Microscópio Eletrônico VEGA SB, 15 kV. As amostras foram previamente recobertas com ouro via técnica de sputtering e as imagens foram obtidas com aumentos de até 35000x. Para as análises de espectroscopia Raman utilizou-se espectrômetro dispersivo Raman com microscopia ótica Bruker Senterra, com laser verde no comprimento de onda de 532 nm e com objetiva de 20x.

Nas medidas eletroquímicas voltamétricas (VC) e por meio de voltametria de varredura linear (LSV) utilizou-se placa de platina como eletrodo auxiliar, como referência o eletrodo Ag/AgCl/KCl sat e o fio de cobre como eletrodo de trabalho ligados a um potenciostato modelo EG&G PAR modelo 273A. A velocidade de varredura utilizada foi de  $20 \text{ mV s}^{-1}$  com o ciclo de potencial entre  $-1,0$  e  $0,70 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl (PEITER *et al.*, 2017), utilizando NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como eletrólito de suporte (SILVA *et al.*, 2009; JING *et al.*, 2012; ARUL e JOHN, 2017).

### Desempenho do eletrodo

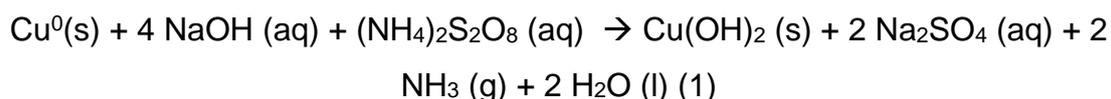
Os testes de desempenho do eletrodo foram realizados utilizando-se solução estoque de glicose em meio de solução de NaOH de concentração 0,1 mol L<sup>-1</sup> utilizando a técnica de voltametria de varredura linear (LSV) entre potenciais de 0,25 a 0,90 V vs. Ag/AgCl a velocidade de varredura de 20 mV s<sup>-1</sup>. A solução de NaOH, sem adição de amostra, foi utilizada como linha de base (branco) nas medidas.

Por meio desta técnica, determinaram-se a faixa linear, a correlação entre a resposta analítica e concentração de glicose, a repetitividade e os limites de detecção e quantificação, a resposta voltamétrica em relação às substâncias sacarose, frutose, maltose e sorbitol para estimar a seletividade, de acordo com o preconizado pelo Inmetro (INMETRO, 2016), além do efeito do pH na resposta do eletrodo à glicose.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Obtenção do óxido de cobre por meio de síntese química.

Durante o processo de preparação do eletrodo observou-se a formação de filme azul na interface fio de cobre com a solução de NaOH, indicando a formação da espécie Cu(OH)<sub>2</sub>. A reação foi acompanhada pela produção de gás, sugerindo a formação de NH<sub>3</sub>, conforme a reação de oxidação apresentada na Equação 1. O desenvolvimento da reação entre o metal cobre e a solução alcalina de hidróxido de sódio e persulfato de amônio é observado pelo surgimento de um filme azul escuro, que aumenta gradativamente sua espessura de acordo com o tempo de contato (ZHANG *et al.*, 2003; ZOU *et al.*, 2014; KONAR *et al.*, 2016).



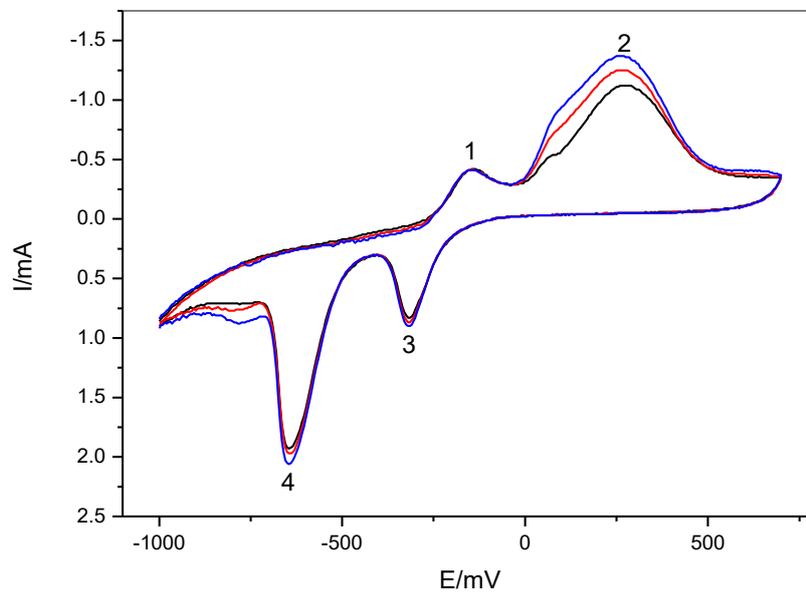
A formação do hidróxido de cobre é influenciada diretamente pelo tempo de armazenamento das soluções de hidróxido de sódio e persulfato de amônia utilizadas no preparo. O hidróxido de cobre formado na superfície do cobre é uma fase metaestável e facilmente se transforma em óxido de cobre, de

coloração negra, uma fase estável, por meio da desidratação térmica, ao secar em condições controladas. Cudennec e Lecerf (2003) descreveram a estrutura cristalina do hidróxido de cobre como sendo ortorrômbica e a do óxido de cobre como sendo monoclínica.

### **Obtenção do óxido de cobre por meio de síntese eletroquímica.**

A Figura 1 apresenta o voltamograma cíclico do fio de cobre em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaOH, na faixa de potencial de  $-1,0$  a  $0,7 \text{ V}$ , no qual é possível avaliar a formação do filme de óxido de cobre, no decorrer no potencial aplicado. O pico anódico 1 ( $-0,110 \text{ V}$ ) corresponde à formação da camada de óxido de cobre (I) ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), corroborando com Papadimitropoulos *et al.* (2005) sobre a formação de óxidos de cobre em baixas temperaturas. De acordo com Sierra *et al.*, (2008), os processos oxidativos geram um filme de óxidos e hidróxidos de cobre insolúveis e o aumento na corrente no pico 2 se deve à formação de  $\text{CuO}$ , enquanto que os picos 3 e 4 são processos redutores  $\text{Cu(II)}$  para  $\text{Cu(I)}$  e  $\text{Cu(I)}$  para  $\text{Cu}^0$ , respectivamente. Foram aplicados 30 ciclos, mas o filme de óxido não apresentou aderência ao eletrodo de cobre, mesmo após modificações no processo. Em virtude disto, optou-se por utilizar o eletrodo obtido por síntese química, caracterizando-o e avaliando-o como catalisador na reação de oxidação de glicose, como molécula teste para avaliar o desempenho na determinação posterior de DQO.

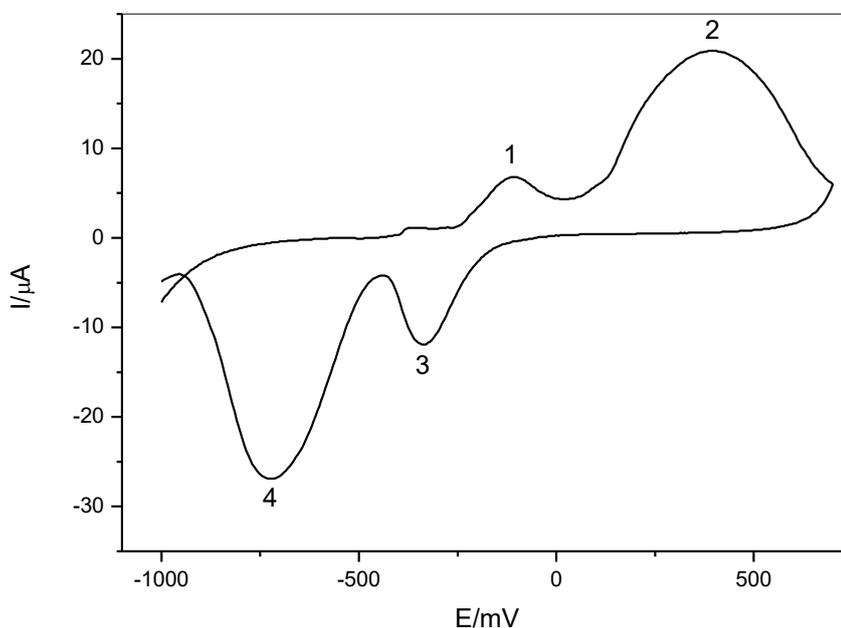
Figura 1 - Voltamograma do fio de cobre em meio de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>, velocidade de varredura de 20 mV s<sup>-1</sup>, eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl sat e temperatura de 25,0 °C com a formação do óxido de cobre (são apresentados três ciclos).



### Caracterização do eletrodo de cobre/óxido de cobre obtido por síntese química

A Figura 2 apresenta o voltamograma cíclico da resposta eletroquímica do eletrodo de cobre recoberto com o filme óxido de cobre (obtido por síntese química), em solução de NaOH com concentração de 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

Figura 2 - Voltamograma do fio de cobre recoberto com óxido de cobre em meio de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>, velocidade de varredura de 20 mV s<sup>-1</sup>, eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl<sub>sat</sub> e temperatura de 25,0 °C.



O pico anódico 1 (-0,110 V) corresponde à camada de óxido de cobre (I) (Cu<sub>2</sub>O) (PAPADIMITROPOULOS *et al.*, 2005). O pico anódico 2 (0,395 V) corresponde a formação de camada mista de óxido de cobre(II)/hidróxido de cobre(II) (CuO/Cu(OH)<sub>2</sub>) na superfície do eletrodo (KUNZE *et al.*, 2001), indicando a oxidação de Cu(I) do Cu<sub>2</sub>O a Cu(II) do CuO. O pico de oxidação Cu(II) a Cu(III), conforme relatado por Silva *et al.* (2007), pode ser observado somente quando aplicados potenciais acima de +0,80 V. Contudo, a formação de Cu(III) é contestada devido à instabilidade desta espécie e será discutida adiante.

Os picos correspondentes ao processo Cu(II)/Cu(I) (-0,340 V) e Cu(I)/Cu(0) (-0,720 V), respectivamente, estão de acordo com os encontrados na literatura (DONG *et al.*, 1992; KUNZE *et al.*, 2001; SILVA *et al.* (2007).

A variação observada nas correntes de pico (Figura 2) entre o primeiro e o terceiro ciclo aplicado no voltamograma é menor que 1%, indicando estabilização do filme, com arranjo estável do cristal de CuO formado.

A Figura 3 apresenta a morfologia do óxido formado no eletrodo de cobre por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), na qual observa-se a presença de filme homogêneo com morfologia do óxido similar a encontrada por Volanti *et al.* (2008), Wang *et al.* (2010) e Momemi *et al.* (2016), que descreveram a estrutura do CuO como monoclínica tipo *flower*. A composição CuO foi comprovada por EDS (Figura 4).

Figura 3 – Micrografias de varredura do eletrodo de trabalho recoberto por CuO. a) aumento de 200x; b) aumento de 2000x; c) aumento de 10000x; d) aumento de 35000x.

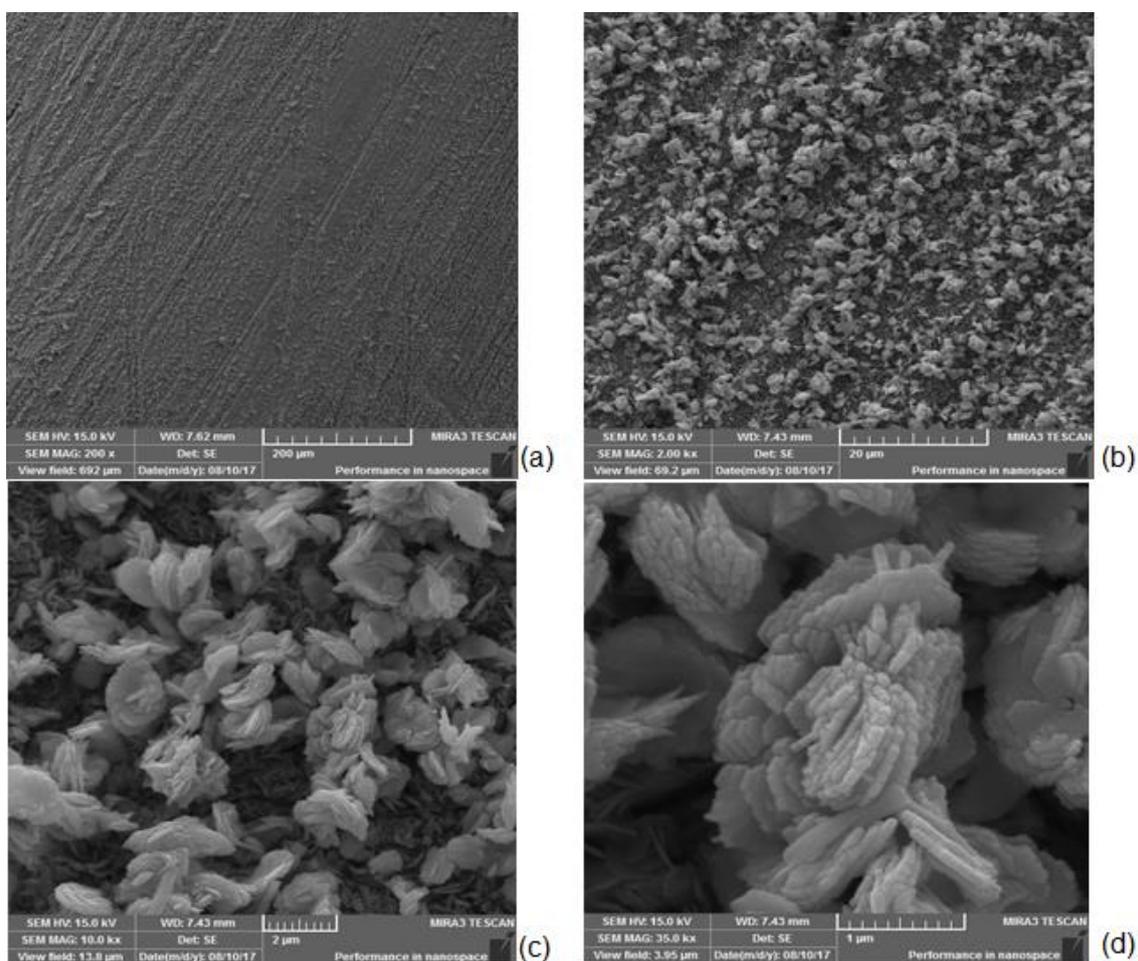
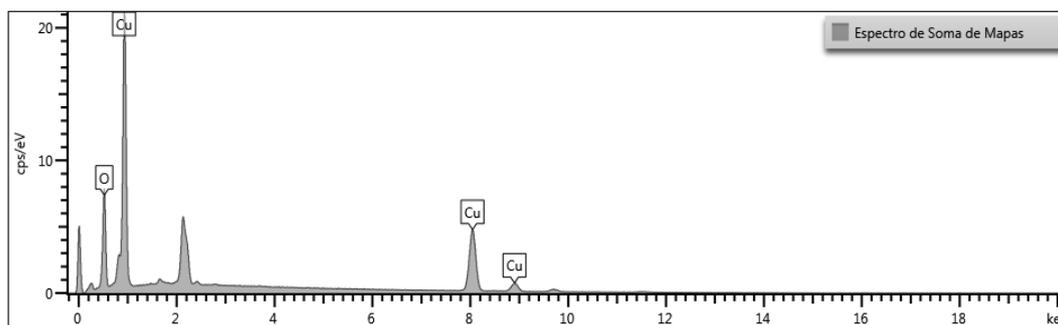


Figura 4 - Espectro de EDS do filme de óxido de cobre sintetizado por via química.

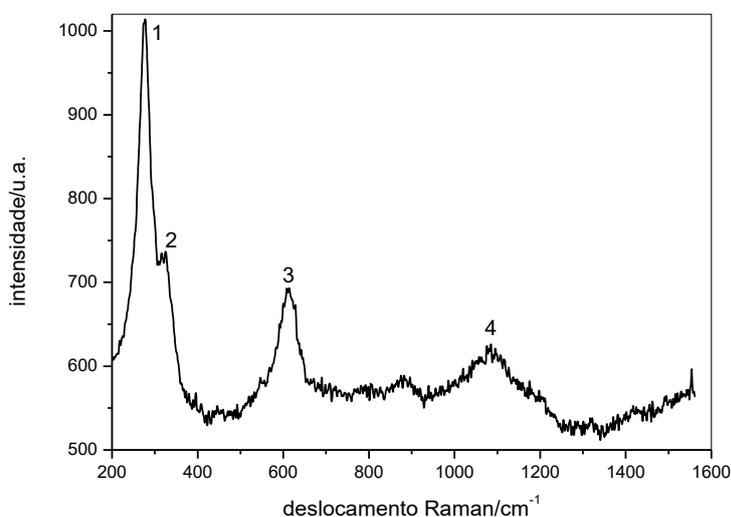


Na Figura 4 observou-se por EDS somente os elementos cobre e oxigênio, com razão molar entre cobre (79,89% massa) e oxigênio (20,11% massa) próxima da razão estequiométrica molar, indicando a espécie CuO. Simon *et al.* (2015), Wang *et al.* (2010) e Momemi *et al.* (2016) observaram espectros similares.

O CuO pertence ao grupo espacial  $C^{6_{2h}}$  com duas moléculas por célula unitária e espera-se três modos de vibração Raman,  $A_g + 2B_g$  (VOLANTI *et al.*, 2008).

A análise de espectroscopia Raman (Figura 5) identificou no óxido formado modos de vibração em  $277,5\text{ cm}^{-1}$  (pico 1),  $324,0\text{ cm}^{-1}$  (pico 2),  $610,0\text{ cm}^{-1}$  (pico 3) e  $1090\text{ cm}^{-1}$  (pico 4). Fan *et al.* (2006), estudando nanocristais de CuO por espectroscopia Raman, encontraram os valores de  $277,5\text{ cm}^{-1}$  (espalhamento  $A_g$ ),  $329,9\text{ cm}^{-1}$  ( $B_g$ , estiramento no plano  $x^2-y^2$ ) e  $610,8\text{ cm}^{-1}$  ( $B_g$ ) em suas amostras, valores próximos aos obtidos neste trabalho, confirmando que o filme de óxido formado tem estequiometria CuO. Em relação ao pico 4 encontrado neste trabalho, Fan *et al.* (2006) encontraram o valor de  $1130\text{ cm}^{-1}$  para o CuO, atribuído à transição multifonon e dependente do tamanho de partícula. Esta onda foi encontrada entre os tamanhos estudados pelos autores entre 86 e 36 nm, mas não é detectada em valores menores que 17 nm, podendo indicar que o óxido formado neste trabalho apresenta tamanho de partícula acima deste valor.

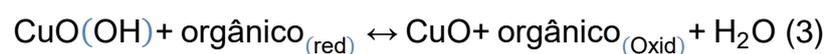
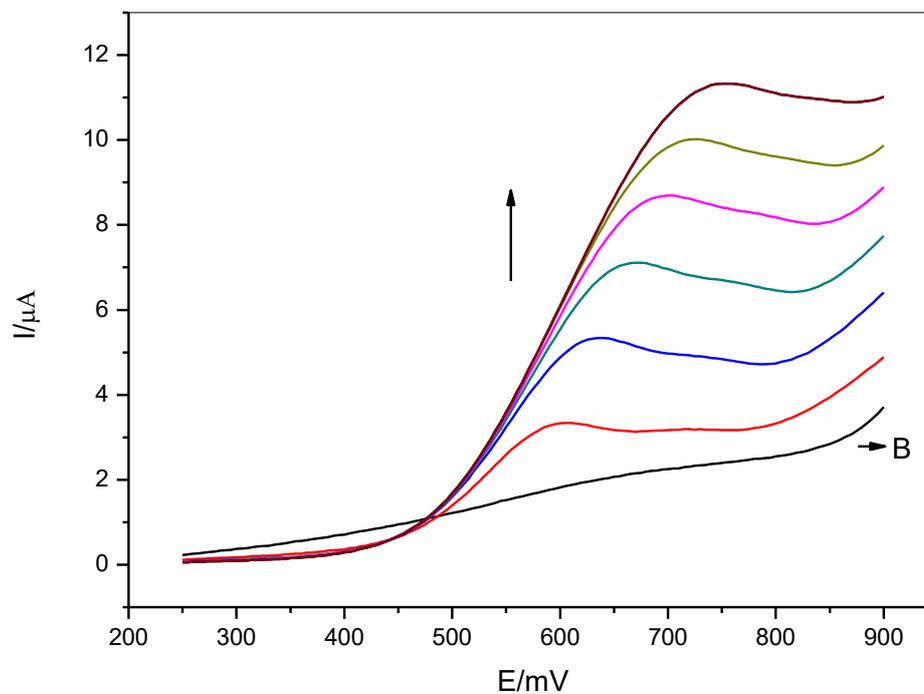
Figura 5 - Espectro Raman do CuO sobre eletrodo de cobre.



### Desempenho do eletrodo Cu/CuO na oxidação de carboidratos

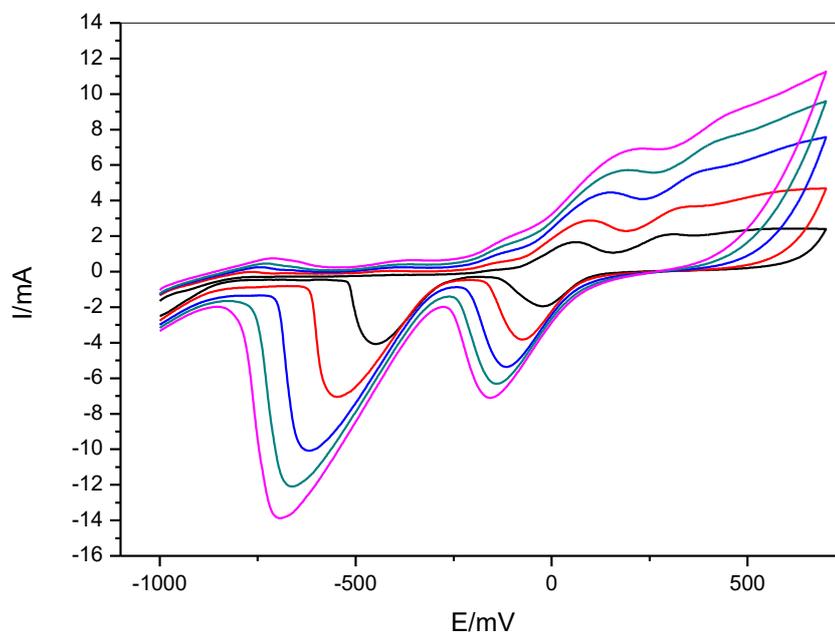
A voltametria de varredura linear (LSV) foi utilizada para estudar a oxidação eletroquímica da glicose (molécula teste) em solução alcalina. Os voltamogramas foram obtidos por varredura linear na faixa de concentração de 0,0016 a 0,0091 mol L<sup>-1</sup> de glicose em solução de 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaOH. De acordo com a Figura 6, os resultados indicam que há aumento na corrente anódica devido à oxidação da glicose (LUO *et al.*, 1991 ou 1995; TORTO *et al.*, 1999), proporcional à sua concentração. Este processo oxidativo pode ser representado pelas reações 2 e 3 (BURKE *et al.*, 1998; SILVA *et al.*, 2005).

Figura 6 - Voltamograma de varredura linear da resposta do eletrodo Cu/CuO à variação na concentração de glicose entre 0,0016 e 0,0091 mol L<sup>-1</sup>. A seta indica o aumento na concentração. A legenda B indica o voltamograma da solução do branco (NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>). O sentido da varredura inicia-se no potencial de 250 mV para 900 mV.



A Figura 7 demonstra o voltamograma de varredura de variação da velocidade de varredura para a glicose na concentração em solução de NaOH.

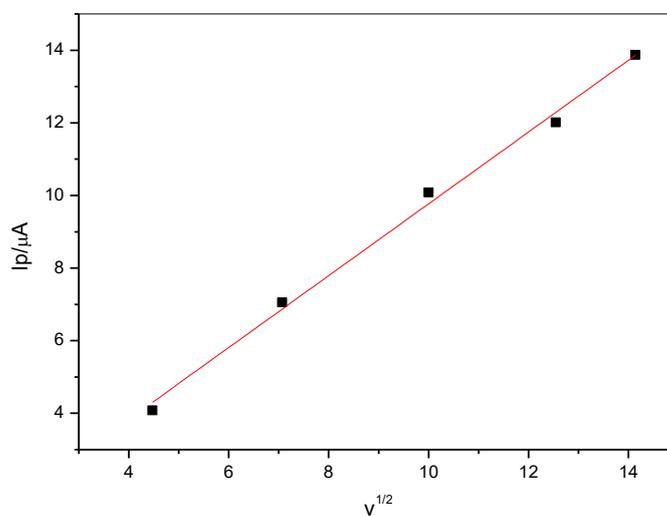
Figura 7 - Voltamograma da oxidação de compostos orgânicos em concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em meio de NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com potencial de varredura entre  $-1,0$  e  $0,70 \text{ V}$  e variação de velocidade de varredura de  $20 \text{ mV s}^{-1}$  a  $200 \text{ mV s}^{-1}$ .



Com o aumento da velocidade de varredura, pode ser observado o aumento da corrente de pico e o deslocamento do potencial de pico para valores mais negativos. Em velocidades de varredura maiores, o filme formado tem menos tempo para a recombinação durante o crescimento, sendo mais defeituoso e, portanto, possuindo uma resistividade específica menor, o que permite uma maior passagem de corrente. Já para velocidades menores, em um mesmo potencial durante a voltametria, a espessura do óxido formado é maior que para velocidades maiores, oferecendo maior resistência à passagem de corrente (MOTTA, 2005).

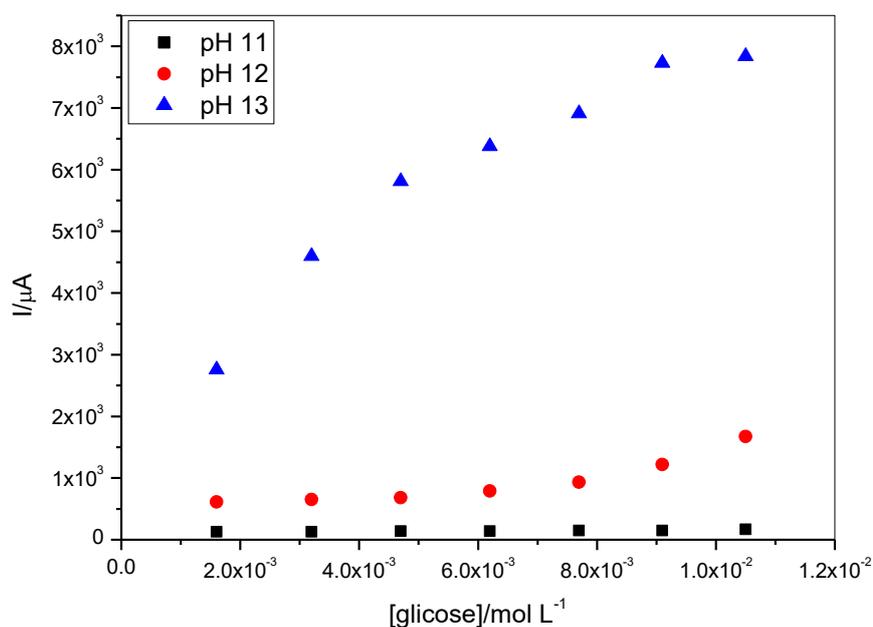
No estudo de velocidade de varredura entre  $20$  e  $200 \text{ mV s}^{-1}$ , verificou-se linearidade no gráfico  $I_{pa}$  em função de  $v^{1/2}$ , com  $R^2 = 0,9944$ , indicando realmente que a oxidação da glicose é um processo controlado por difusão (Figura 8).

Figura 8 –  $I_{pa}$  (+0,75 V) em função de  $v^{1/2}$  para a oxidação da glicose. Eletrólito de suporte NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>.



A Figura 9 apresenta o estudo realizado do efeito do pH com soluções de NaOH com valores 11 (0,001 mol L<sup>-1</sup>), 12 (0,01 mol L<sup>-1</sup>) e 13 (0,1 mol L<sup>-1</sup>), para avaliar seu efeito na resposta do eletrodo.

Figura 9 - Resposta do eletrodo de Cu/CuO em diferentes pH na resposta à variação da concentração de glicose, por voltametria de varredura linear. Condições experimentais idênticas à da Figura 6.

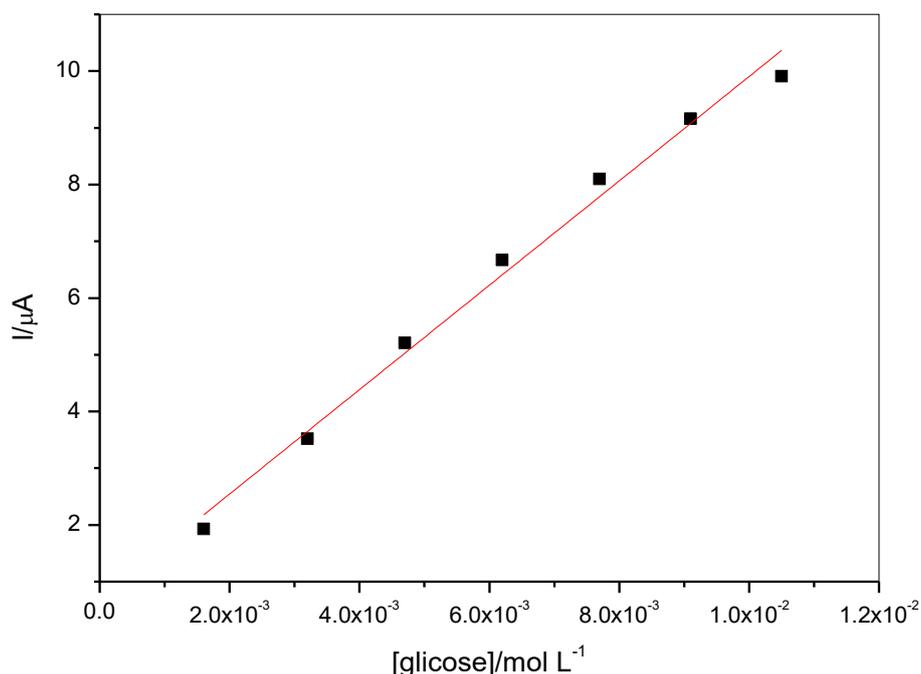


De acordo com o mecanismo proposto por Barragan (2016), a oxidação da glicose ocorre devido ao acúmulo de hidroxilas na superfície do eletrodo, a formação de pseudocapacitância no eletrodo e a formação de espécies reativas. Assim, o aumento no pH aumenta a quantidade de hidroxilas adsorvidas no eletrodo, favorecendo a reação.

A solução em pH menor que 13 pode também influenciar o limite de detecção e a faixa linear do método, devido às correntes de pico mais baixas.

Na Figura 10 observa-se a resposta em corrente de pico anódico (+0,75 V) do eletrodo de cobre em função da concentração de glicose, com coeficiente de determinação ( $R^2$ ) da curva linear de 0,9984.

Figura 10 – Curva analítica obtida para glicose utilizando eletrodo de cobre em função da concentração em meio de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Equação da reta de  $\Delta I = 1,4361 + 1099,7842[\text{Glicose}]$  e  $R^2 = 0,9984$ .



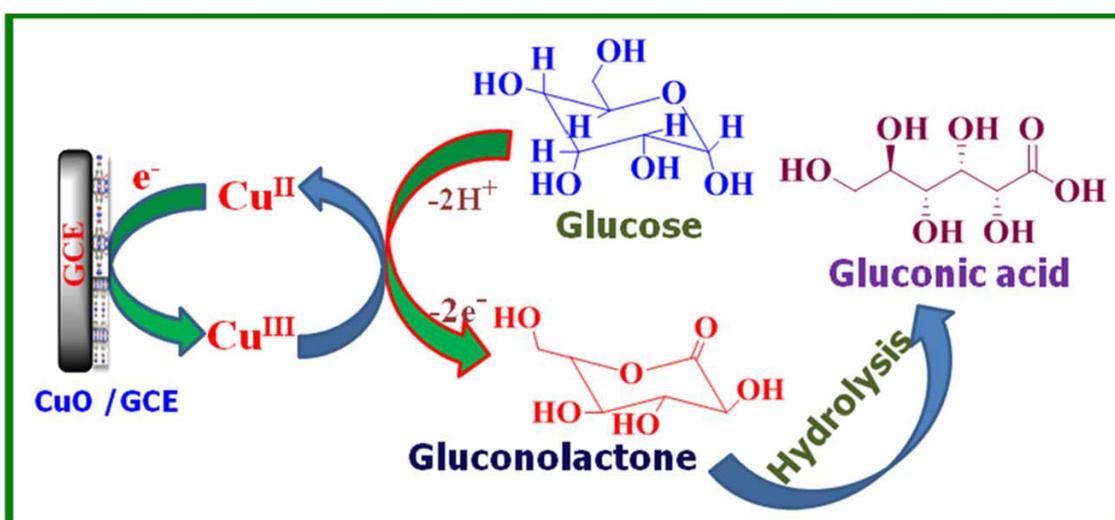
Em relação ao possível mecanismo do processo de oxidação de carboidratos, diversos processos são apresentados na literatura.

Galato (1998) observou que o processo de oxidação da glicose, em meio básico de NaHCO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ocorre no potencial de 0,600 V de forma irreversível, indicando também que a glicose adsorve primeiramente no

eletrodo antes da oxidação. Torto (2009) argumenta que a oxidação da glicose independe da camada de óxido formada e do tempo de tratamento.

Nagy *et al.* (2001) indicam que o processo de oxidação completa da glicose envolve em torno de 12 elétrons com formação de íons formiato. Já Arul e John (2017) propõem o mecanismo de oxidação da glicose em meio básico (NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>) apresentado na Figura 11, a partir de estudos de CuO em eletrodo de carbono vítreo.

Figura 11 - Mecanismo proposto para a oxidação de glicose em CuO depositado em eletrodo de carbono vítreo



Fonte: ARUL e JOHN (2017)

De acordo com os autores, o Cu (II) é oxidado a Cu (III) e a glicose é desprotonada e isomerizada em estrutura de enediol pela oxidação eletroquímica. A estrutura de enediol da glicose reage com CuOOH para formar a gluconolactona que hidrolisa a ácido glicônico.

Contudo, os autores não relataram que, no meio fortemente básico (NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH = 13), o ácido glicônico forma gluconato de sódio, liberando uma molécula de água, de acordo com a reação 4.



Outros autores (TOGHILL *et al.*, 2010; LUO *et al.*, 2012; SHEKARZADEH *et al.*, 2013; NI *et al.*, 2014, ZHANG *et al.*, 2014; FELIX *et al.*, 2015; PAWAR *et al.*, 2016) também apresentam a formação de CuOOH, indicando a forma de

Cu(III) como proposta de mecanismo na oxidação da glicose. Contudo, a presença de Cu(III) é motivo de controversias.

Barragan (2016) contrapõe a formação da espécie Cu(III) argumentando que é instável em meio aquoso, como o  $\text{Cu}_2\text{O}_3$ . Além disso, o potencial formal do processo Cu(II) para Cu(III) se daria somente em +2,4 V (vs eletrodo padrão de hidrogenio, EPH), como relatado por Dobberpuhl e Johnson (1996), potencial este muito acima do normalmente aplicado em estudos deste tipo. Barragan (2016) também ressalta que o potencial de ionização do  $\text{Cu}^{2+}$  em estado gasoso é de  $3554,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ , contra o do  $\text{O}_2$  de  $844,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Segundo ele, os autores tem justificado o mecanismo de oxidação de carboidratos em eletrodos de cobre/óxidos de cobre baseados em mecanismos para o par Ni/NiOOH, o que não é necessariamente correlacionável.

Barragan (2016) também estudou o processo de reação entre glicose e Cu/CuO por voltametria cíclica a  $100 \text{ mV s}^{-1}$  em condições hidrodinâmicas de velocidade de rotação do eletrodo Cu/CuO entre 100 rpm a 3600 rpm. A partir desses voltamogramas os autores verificaram que não há uma relação direta entre a resposta de corrente e a velocidade de rotação do eletrodo. Assim é possível afirmar que nessas condições de eletrólito ( $\text{NaOH } 0,100 \text{ mol L}^{-1}$ ), a corrente resultante não é limitada pela difusão de espécies.

Ainda, o perfil de Q-t para os voltamogramas mostra que, com o avanço no potencial ocorre aumento exponencial da carga com máximo de  $869 \text{ } \mu\text{C}$  em +0,60 V. Isso mostra que uma quantidade considerável de carga pode ser armazenada ( $869 \text{ } \mu\text{C}$ ) nesse sistema. Com a inversão da varredura se observa uma descarga também exponencial e de maneira quase simétrica. Esses resultados mostram que nessa velocidade de varredura praticamente toda a carga acumulada na varredura anódica é recuperada na varredura catódica, sem perdas por processos de difusão.

Por meio dessa interpretação é possível inferir que o eletrodo Cu/CuO em meio alcalino na região de potencial estudada compreendida entre -0,10 V a 0,60 V apresenta característica semelhante a um pseudocapacitor. Mas que se divergem da idealidade, pois apresentam valores de capacitâncias que dependem do potencial aplicado.

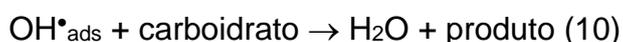
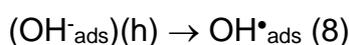
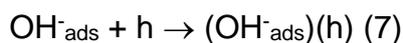
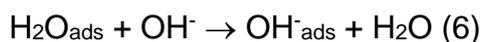
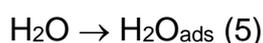
Barragan (2016) também investigou o eletrodo Cu/CuO em solução de  $\text{NaOH } 0,100 \text{ mol L}^{-1}$  por meio da técnica de espectroscopia de impedância

eletroquímica (EIS). Espectros foram obtidos para o eletrodo polarizado em diferentes potenciais DC e com incrementos de 0,10 V no sentido anódico. Os resultados mostram que na região de elevadas frequências (10 kHz) o módulo da impedância se torna aproximadamente independente da frequência e os sinais alternados ( $E_{ac}$ ) e ( $I_{ac}$ ) tendem a ficar em fase ( $-\phi = 0$ ) e os valores da parte imaginária no diagrama de Nyquist se aproximam de zero ( $-Z'' = 0$ ). Esses são indicativos que em frequências elevadas o sistema é dominado por um comportamento resistivo.

Nota-se também que à medida que se diminuem as frequências, o módulo da impedância aumenta de maneira inversamente proporcional à frequência, os sinais alternados  $E_{ac}$  e  $I_{ac}$  tendem a ficar completamente fora de fase e apresentam valores não nulos para os valores imaginários. Esse comportamento foi observado até a menor frequência empregada nesses experimentos (1 mHz). Esses são indicativos que nessas condições o sistema é dominado por um comportamento capacitivo e a medida que se aumenta o potencial DC esse comportamento se torna mais evidente.

Estes resultados indicam que no lado da interface voltada para o eletrólito ocorre acúmulo de hidroxilas com carga negativa e vacâncias de elétrons na superfície contrária ao eletrólito.

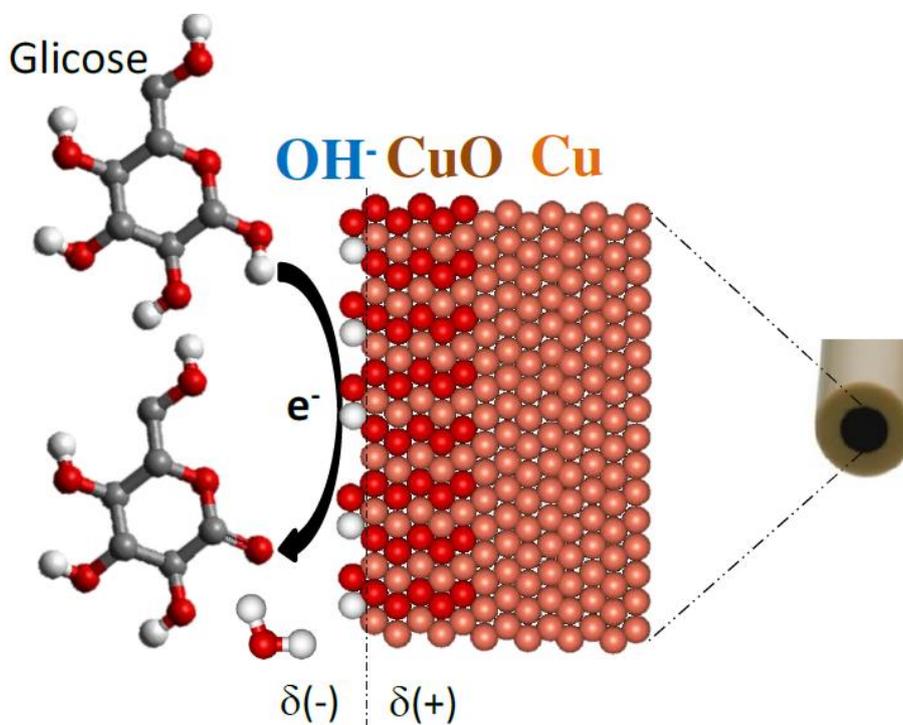
Medidas complementares de difratometria de Raios-X indicaram sítios de adsorção de espécies oxigenadas e de cronoamperometria de corrente zero, no qual observou-se que o aumento do pH promoveu balanço entre as hidroxilas na solução e hidroxilas adsorvidas na superfície do eletrodo, permitiram propor o mecanismo de oxidação de carboidratos de acordo com as equações 5 a 10 (BARRAGAN, 2016).



Após a imersão em solução aquosa, ocorre a hidratação da camada de óxido do eletrodo e em seguida a troca por hidroxilas em meio fortemente alcalino (Equações 5 e 6). A característica capacitiva sugere a formação de vacâncias de elétrons ( $h$ ) e a formação de espécies reativas (Equações 7 e 8). Estas espécies reativas reagem com carboidratos formando produtos como o ácido glicônico na oxidação da glicose (Equações 9 e 10).

Em todos os casos, os produtos podem ser novamente oxidados por meio de reações químicas sucessivas e sugerem que a oxidação de carboidratos seja mediada por transferência de carga mediante átomos de oxigênio O(I)/O(II) ao invés de átomos de cobre nos estados de oxidação Cu(III)/Cu(II). A Figura 12 apresenta a ilustração do mecanismo de reação por hidroxilas adsorvidas, sugerido por Barragan (2016). Assim como nos metais nobres, uma suposta interação por ponte de hidrogênio dos hidrogênios dos grupos álcoois com o oxigênio das hidroxilas adsorvidas devem favorecer a transferência eletrônica.

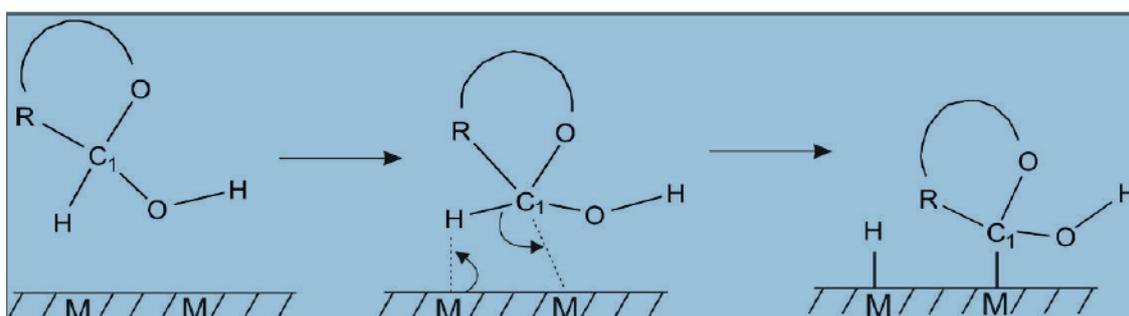
Figura 12 - Mecanismo de oxidação para a glicose em eletrodo de Cu/CuO em meio alcalino.



Fonte: Barragan (2016)

Outros autores também indicaram este possível mecanismo (BURKE, 1994; PLETCHER, 1984), mas Pletcher (1984) também sugere que o processo catalítico ocorre pela remoção do átomo de hidrogênio hemicetilico simultânea à quimisorção da molécula orgânica (Figura 13). Este mecanismo indica que os sítios ativos no metal devem ser ocupados por uma molécula do adsorbato.

Figura 13 - Mecanismo de adsorção sugerido por Pletcher (1984)



Considerando o mecanismo proposto na Figura 12, o hidrogênio reagiria com a hidroxila na superfície do eletrodo, gerando uma molécula de água. Desta forma, o mecanismo adotado neste estudo é o proposto por Barragan (2016).

No teste de repetitividade, a partir de nove repetições em sequência na concentração de  $0,0047 \text{ mol L}^{-1}$  de glicose, a média de  $I_{\text{pico}}$  encontrada foi  $4,1821 \mu\text{A}$  com um desvio padrão de  $0,0892$  e coeficiente de variação (CV) de  $2,13\%$ .

O limite de detecção (LD) foi determinado como 3,3 vezes o desvio padrão do intercepto sobre o coeficiente angular da reta da curva de calibração com valor de  $146,1 \text{ mg L}^{-1}$ . O limite de quantificação (LQ) foi estabelecido com o menor valor da faixa linear da curva de analítica.

A partir dos dados apresentados na Tabela 1, é possível comparar o limite de detecção e a precisão do método proposto com os valores informados pela Agência de Proteção Ambiental (EPA) para os diferentes métodos de DQO já utilizados. Esta comparação foi feita pois a molécula de glicose pode ser utilizada como molécula teste na padronização de metodologias para DQO.

Tabela 1 - Comparativo entre os diferentes métodos preconizados pela EPA para determinação de DQO e este trabalho.

Fonte	Método	LD (mg L <sup>-1</sup> )	Precisão (DPR)%
EPA – NERL	DQO (Titulométrico com refluxo aberto)	50,0	21,92
EPA – NERL	DQO (Titulométrico com refluxo fechado)	5,0	17,6 %
EPA – ORD/ EPA – OST	DQO (Colorimétrico)	3,0	27,5%
Standard Methods	DQO (Titulométrico com refluxo fechado)	40,0	11
Standard Methods	DQO (Colorimétrico com refluxo fechado)	50,0	24
ASTM	DQO (Digestão e espectrometria)	5,0	28
<b>Este trabalho</b>	<b>DEO</b>	<b>146,1</b>	<b>2,13</b>

Fonte: *National Environmental Methods Index* (NEMI)

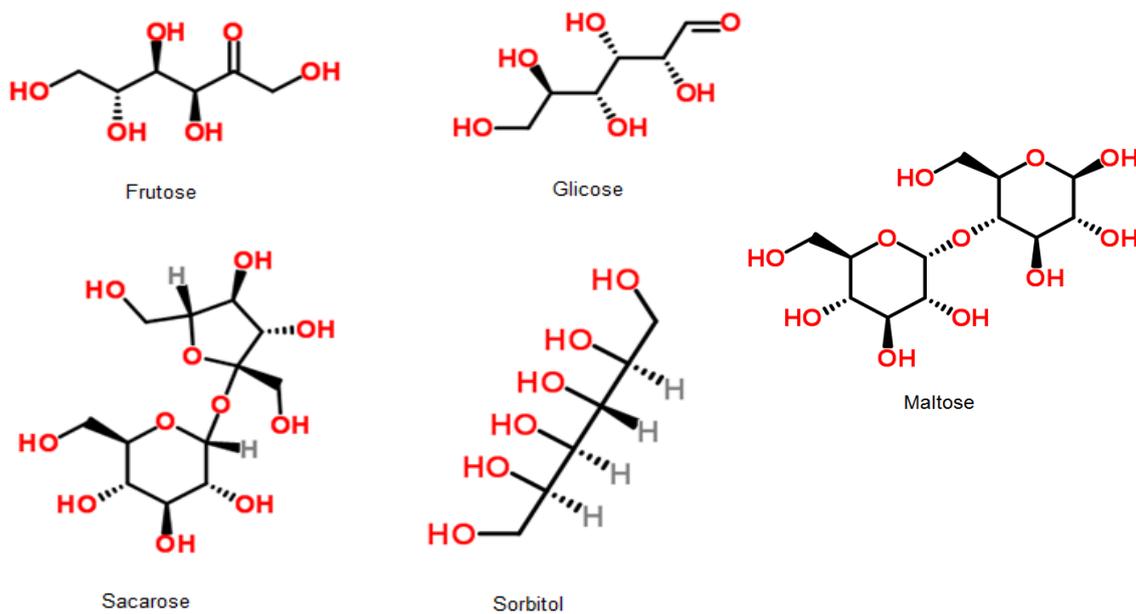
Alguns dados apontados na literatura pelo *Standard Methods*, mostram que a precisão do método colorimétrico para a faixa de concentração de 193 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> possui um desvio padrão relativo (DPR) de 8,5%. Já o *National Environmental Methods Index* (NEMI), aponta que este valor pode chegar a 24%.

Outros estudos concluem que ao diminuir o limite de detecção em uma análise, há um aumento proporcional de erro relativo e consequentemente diminui a precisão. Os autores exemplificam que para uma concentração de 1 mg L<sup>-1</sup> o coeficiente de variação é de 16% (HORWITZ, 1982; ALBERT; HORWITZ, 1997).

A Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP) considera eficiente o tratamento de esgoto doméstico se a DQO atingir valores de até 180 mg L<sup>-1</sup>.

Para avaliar o desempenho do eletrodo de Cu/CuO na oxidação de carboidratos, as espécies frutose, sacarose, sorbitol e maltose (Figura 14) foram avaliadas na resposta do eletrodo de cobre por meio de voltametria cíclica nas mesmas condições experimentais para a glicose para avaliar a interferência.

Figura 14 - Estrutura molecular dos compostos orgânicos estudados.



Fonte: ChemSpider (Copyright Royal Society of Chemistry, 2017).

A Figura 15 apresenta os voltamogramas cíclicos das respostas obtidas para o eletrodo de cobre recoberto com óxido de cobre em NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>, para glicose, sacarose, frutose, sorbitol e maltose. Os valores de potencial de pico estão sumarizados na Tabela 2.

Figura 15 - Voltamograma da oxidação de compostos orgânicos em concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em meio de NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com potencial de varredura entre  $-1,0$  e  $0,70 \text{ V}$  e velocidade de varredura de  $20 \text{ mV s}^{-1}$  sendo: — Glicose; — Sorbitol; — Sacarose; — Frutose; — Maltose.

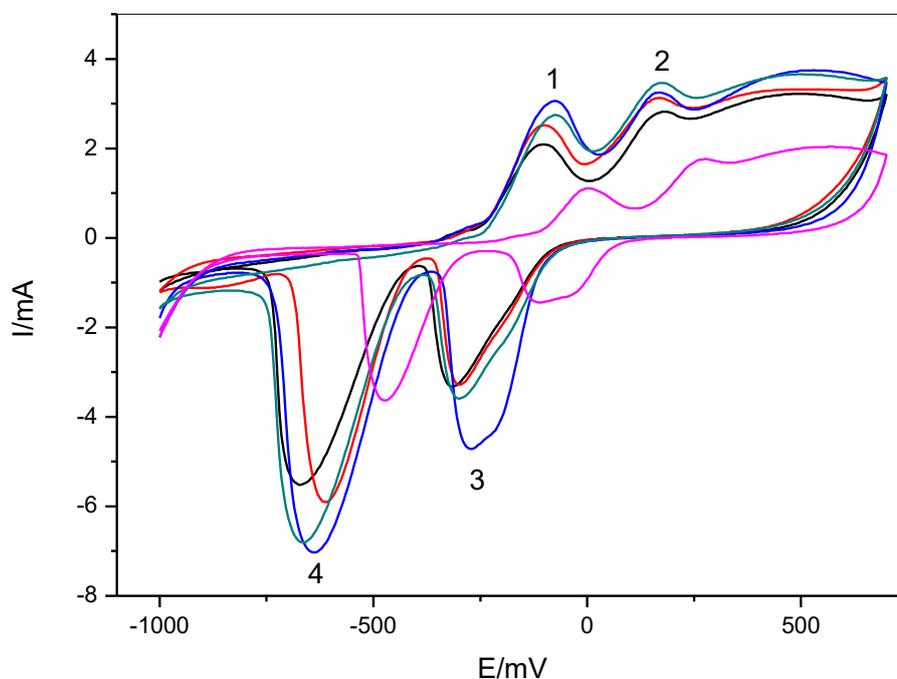


Tabela 2 - Valores de potencial de pico, em mV, para os voltamogramas da Figura 15.

Molécula	E (mV) no pico			
	1	2	3	4
Sacarose	-75,0	+ 170,0	-270,0	-640,0
Frutose	-75,0	+ 172,0	-300,0	-660,0
Glicose	-100,0	+ 180,0	-315,0	-673,0
Sorbitol	-100,0	+ 170,0	-297,0	-615,0
Maltose	+ 5,0	+ 277,0	-110,0	-473,0
Branco*	-110,0	+ 395,0	-340,0	-720,0

\* Eletrodo de Cu/CuO em meio de NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  sem adição de carboidratos.

Observa-se que a resposta voltamétrica tem perfil similar à resposta do eletrodo Cu/CuO, mas com valores de potenciais deslocados dependendo do carboidrato estudado. A maltose apresenta maior diferença nos perfis voltamétricos.

O pico 3 reflete o processo da redução do Cu(II) a Cu(I), reação característica do teste de Fehling em meio básico para açúcares redutores (IAL, 2008), e mostra que a glicose, frutose e sorbitol tem perfis similares neste potencial, enquanto que a sacarose (carboidrato não redutor) tem

deslocamento do potencial e corrente mais intensa. Neste caso, a corrente de pico da sacarose é maior que para a frutose (+31,48%) e glicose e sorbitol (+41,74% e + 43,90%, respectivamente), podendo indicar processo de hidrólise em meio básico catalisada pelo CuO.

Em todos os picos, a corrente obtida para a sacarose é maior que para os outros carboidratos (com exceção do pico 2) e a maltose apresenta a menor corrente observada em todos os picos.

Aplicando-se as mesmas condições de voltametria de varredura linear para os carboidratos estudados, verificou-se que a sacarose e a maltose tem pico de oxidação no potencial maior que +0,90 V, enquanto que glicose, frutose e sorbitol apresentam perfis muito próximos (Figuras 16 a 19).

Figura 16 - Voltamograma de varredura linear da resposta do eletrodo Cu/CuO à variação na concentração de frutose entre 0,0016 e 0,0091 mol L<sup>-1</sup> em meio de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. A seta indica o aumento na concentração. O sentido da varredura inicia-se no potencial de 250 mV para 900 mV.

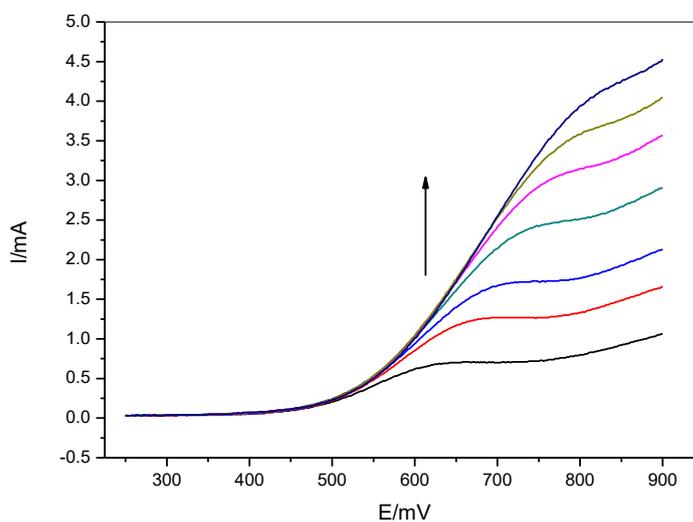


Figura 17 - Voltamograma de varredura linear da resposta do eletrodo Cu/CuO à variação na concentração de maltose entre 0,0016 e 0,0091 mol L<sup>-1</sup> em meio de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. A seta indica o aumento na concentração. O sentido da varredura inicia-se no potencial de 250 mV para 900 mV.

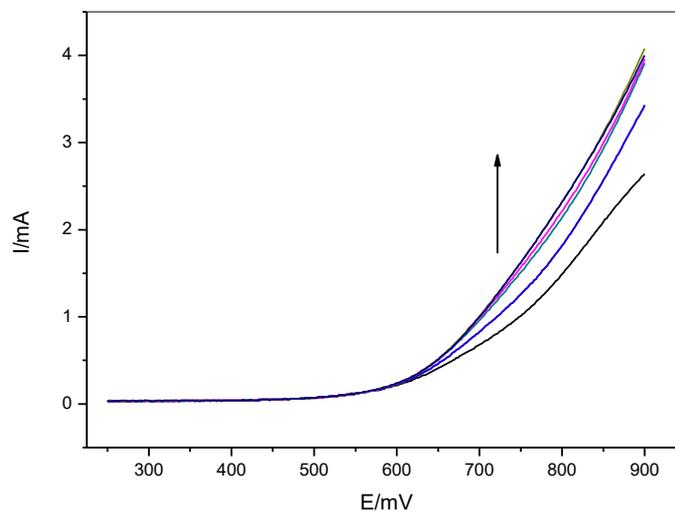


Figura 18 - Voltamograma de varredura linear da resposta do eletrodo Cu/CuO à variação na concentração de sorbitol entre 0,0016 e 0,0091 mol L<sup>-1</sup> em meio de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. A seta indica o aumento na concentração. O sentido da varredura inicia-se no potencial de 250 mV para 900 mV.

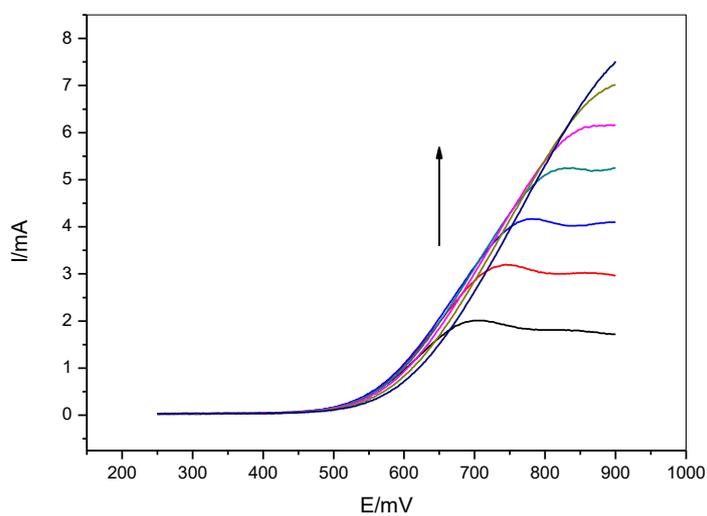
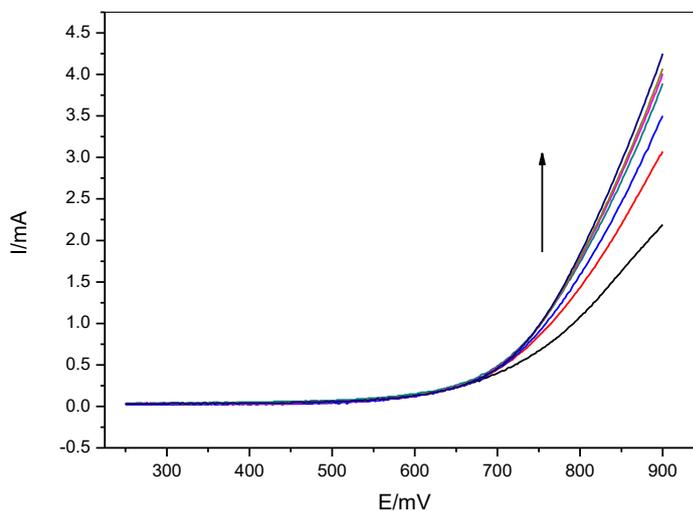


Figura 19 - Voltamograma de varredura linear da resposta do eletrodo Cu/CuO à variação na concentração de sacarose entre 0,0016 e 0,0091 mol L<sup>-1</sup> em meio de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. A seta indica o aumento na concentração. O sentido da varredura inicia-se no potencial de 250 mV para 900 mV.



Isto ocorre, pois glicose, sorbitol e frutose tem OH livre no carbono 1, sendo agentes redutores eficazes e, conseqüentemente, oxidam-se mais facilmente no meio básico catalisado pelo CuO, o que não ocorre com sacarose e maltose, cuja estrutura molecular não apresentam OH livre, não sendo facilmente reduzidos, a menos que haja previamente hidrólise destes compostos. Segundo Ribeiro *et al.* (2006), outro fator refere-se ao tamanho e massa molar das moléculas estudadas e pode estar relacionado ao maior coeficiente de difusão apresentado pelas moléculas menores (glicose e frutose) em relação á moléculas maiores (sacarose e maltose).

Para os carboidratos estudados, foi possível observar o aumento da corrente anódica com o aumento na concentração com o eletrodo Cu/CuO e LSV e os resultados obtidos para a faixa linear dos carboidratos estudados estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Resultados obtidos para a oxidação dos carboidratos estudados em meio de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> e eletrodo de Cu/CuO.

Analito	R <sup>2</sup>	Equação da reta	Faixa linear (mol L <sup>-1</sup> )
Glicose	0,9984	$I_p = 1,4361 + 1099,7842[\text{glicose}]$	$1,60 \times 10^{-3}$ a $9,10 \times 10^{-3}$
Frutose	0,9941	$I_p = 0,1019 + 364,9818[\text{frutose}]$	$1,66 \times 10^{-3}$ a $7,70 \times 10^{-3}$
Sorbitol	0,9965	$I_p = 0,6879 + 709,9226[\text{sorbitol}]$	$1,60 \times 10^{-3}$ a $9,10 \times 10^{-3}$
Maltose	0,9966	$I_p = 3,7749 + 29,2621[\text{maltose}]$	$4,70 \times 10^{-3}$ a $9,10 \times 10^{-3}$
Sacarose	0,9948	$I_p = 6,534 + 1,7484\log[\text{sacarose}]$	$1,60 \times 10^{-3}$ a $7,71 \times 10^{-3}$

Os resultados mostram que o eletrodo Cu/CuO é ferramenta para a determinação dos carboidratos estudados, ampliando a faixa de aplicação do eletrodo, apesar da dificuldade de se distinguir entre os carboidratos, afetando a seletividade.

### Testes com amostras reais

O eletrodo Cu/CuO foi avaliado na determinação da demanda química de oxigênio pelo método de adição de padrão de seis alíquotas de solução de glicose com concentração conhecida em amostras de água fornecidas por laboratório de Limnologia comparando-se os resultados como o método oficial colorimétrico – 5220D, do Standards Methods (STANDARD METHODS, 2012). O pH das amostras avaliadas é de 13. O valor em mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> das amostras pelo método eletroquímico foi calculado a partir da equação 11 obtida a partir da equação da reta de cada amostra (SKOOG, 2006).

$$C_x = \frac{b \cdot C_p}{m \cdot V_x} \quad (11)$$

Na qual:

C<sub>x</sub> = concentração da amostra desconhecida

b = Intercepto no eixo y

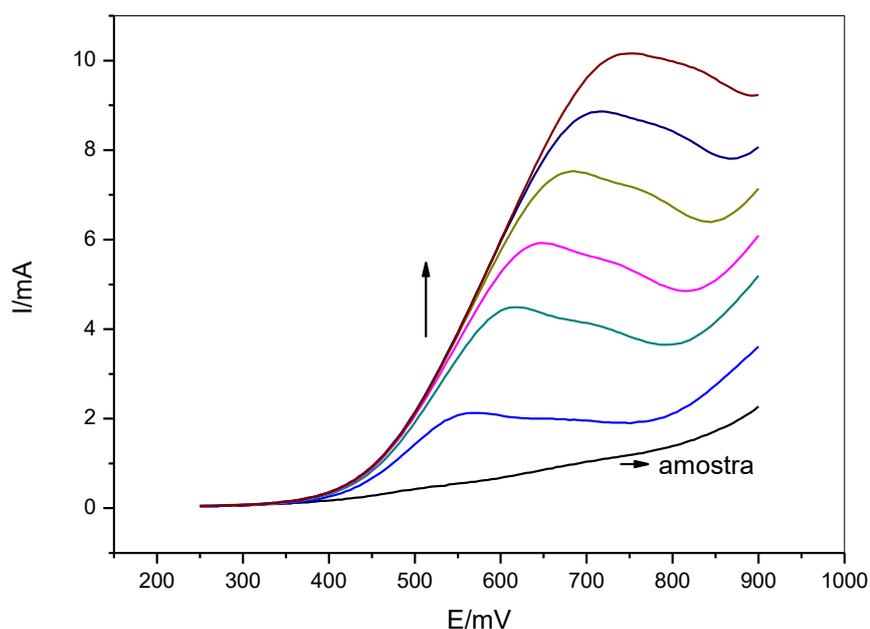
m = *Slope* (inclinação da reta)

V<sub>x</sub> = Volume da amostra

C<sub>p</sub> = Concentração da solução padrão de glicose

A Figura 20 apresenta o gráfico com o voltamograma cíclico da resposta do eletrodo de cobre/óxido de cobre em concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaOH e adições padrão.

Figura 20 - Linear Sweep da amostra real com adições de padrão de glicose na concentração entre  $0,0016$  a  $0,0091 \text{ mol L}^{-1}$ , no potencial aplicado de  $+0,75 \text{ V}$ . O sentido da varredura ocorre potencial de  $250 \text{ mV}$  para  $900 \text{ mV}$ .



Os resultados encontrados nestas determinações encontram-se na Tabela 4, juntamente com o erro relativo percentual (ER%).

Tabela 4 - Comparação entre método eletroquímico e colorimétrico (oficial) para demanda química de oxigênio.

Amostras	Método proposto $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$	Método Oficial $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$	ER (%)
1	9,03	9,35	03,42
2	18,32	16,15	13,46
3	19,52	17,85	09,35
4	19,26	25,50	24,50

É importante ressaltar que as amostras fornecidas não indicavam a procedência tornando mais difícil avaliar a presença de possíveis interferentes que influenciariam na medida eletroquímica.

Além disso, o método colorimétrico para cálculo da demanda química de oxigênio tem desvio padrão relativo de 24%, o que significa dispersão alta nos resultados, dificultando a comparação. Também, de acordo com o Standard Methods (2012), a faixa analítica deste método é válida para valores acima de 50 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>. Os valores encontrados nas amostras estão abaixo deste valor e indicam que não há confiabilidade analítica.

Bado *et al.* (2012) avaliaram os métodos oficiais titulométricos e colorimétricos para a determinação da demanda química de oxigênio e verificaram que o método colorimétrico pode apresentar picos de absorção máximo entre 602-596 nm, causando erros em espectrofotômetros com medidas de um ponto e com aberturas de fenda acima de 4 nm. Também verificou-se que a estabilidade da leitura das soluções até o período de 10 minutos, em seguida há um aumento na absorbância encontrada para os dois métodos.

Este aumento foi de 22,2% até o tempo de 30 minutos. Esta variação nas leituras pode ter ocorrido por um aumento na concentração de Cr<sup>3+</sup> presente nas amostras. Possivelmente, o dicromato de potássio pode continuar reagindo com traços de matéria orgânica ainda presentes na amostra. Outro fator que pode ter ocasionado esta variação nas leituras das absorbâncias pode ser uma possível flutuação na intensidade da lâmpada do espectrofotômetro. Ou ainda, devido ao fato de as concentrações das amostras analisadas serem baixas, pode ocorrer um erro na linearidade da Lei de Beer-Lambert.

## **CONSIDERAÇÕES**

O eletrodo preparado por via química mostrou a presença de CuO sobre o cobre de acordo com a caracterização e este material se mostrou robusto e catalítico para a oxidação de carboidratos, de acordo com mecanismo proposto na literatura, na qual a presença de hidroxilas é fundamental para a reação, condição reforçada no estudo de pH que mostrou a necessidade de este estar acima do valor de 13.

O eletrodo apresentou resposta linear à variação na concentração de glicose, frutose, sorbitol, sacarose e frutose com R<sup>2</sup> entre 0,9941 e 0,9984. Sacarose e maltose tem potencial de oxidação acima de +0,90 V, enquanto

que glicose, frutose e maltose oxidam-se em menores valores de potencial devido à presença de OH livre no carbono 1.

O eletrodo Cu/CuO apresenta resposta analítica satisfatória que foi utilizada para estudo de demanda química de oxigênio por adição de padrão, comparando-se com o método oficial. Contudo, devido aos valores encontrados nas amostras pelo método oficial serem abaixo do valor da faixa recomendada para a faixa analítica, à dispersão dos resultados (RSD) entre outros, não foi possível correlacionar os métodos.

Considerando também que o método eletroquímico provoca a oxidação parcial da matéria orgânica e o método oficial promove a oxidação total da mesma, uma proposta de cálculo do consumo de O<sub>2</sub> deve ser realizada para aprimorar a técnica.

## REFERÊNCIAS

AKHOUNZADEH, J; COSTAS, M; LAVILLA, I; CHAMSAZ, M; BENDICHO, C. **Miniaturized and green method for determination of chemical oxygen demand using UV-induced oxidation with hydrogen peroxide and single drop microextraction.** *Microchimica Acta*, v. 180, p. 1029–1036, 2013.

ALBERT, R; HORWITZ, W. A. **Heuristic Derivation of Horwitz Curve.** *Analytical Chemistry*, v. 69, n. 789, 1997.

APHA-AWWA-WPCF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.** American Public Health Association, Washington, DC, 21st edn, 2005, pp. 5.1–5.15.

APHA (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.** 20<sup>o</sup> ed. Washington (USA), 1998, 1162p.

AQUINO, S. F; SILVA, S. Q; CHERNICHARO, C. A. L. **Practical aspects of the chemical oxygen demand (COD) test applied to the analysis of anaerobic effluents.** *Eng. Sanit. Ambient.* vol.11. no.4. Rio de Janeiro. Oct./Dec. 2006.

ARUL, P.; JOHN, A. **Electrodeposition of CuO from Cu-MOF on glassy carbon electrode: a non-enzymatic sensor for glucose.** *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 799, 61-69, 2017.

AXÉN, E; G. M. MORRISON. **A Mercury-Free Microwave Method for the Chemical Oxygen Demand Analysis of Sewage.** *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, v. 59, p. 69 – 78, 1995.

BADO, C.; PERCIO, J.E.; LINDINO, C.A. **A Demanda Química de Oxigênio: questionamentos.** Analytica, 62, 44-51, 2012.

BAIRD, C. **Química Ambiental.** University of Western Ontario. 2<sup>o</sup> ed. Artmed editora S.A., 2002.

BARRAGAN, J.T.C. **Melhorias nos sistemas de detecção de carboidratos para cromatografia de íons.** Tese de doutorado. Campinas: Programa de Pós-Graduação em Química, 2016. 154p.

BRASIL. **Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA.** Resolução n<sup>o</sup> 357, de 17 de março de 2005.

BRASIL. **Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA.** Resolução n<sup>o</sup> 430, de 13 de maio de 2011.

BROWN, R. M; McCLELLAND, N. I; DEININGER, R. A; TOZER, R. G. **“A water quality index- do we dare?” Water and Sewage Works.** p. 339-343, 1970.

BURKE, L.D., BRUTON, G.M., COLLINS, J.A. **The redox properties of active sites and the importance of the latter in electrocatalysis at copper in base.** Electrochimica Acta, 44:1467–1479, 1998.

BURKE, L. D. **Premonolayer oxidation and its role in electrocatalysis.** Electrochim. Acta 39, 11-12, 1841-1848, 1994.

CHEMSPIDER. **ChemSpider (Copyright Royal Society of Chemistry, 2017).** Disponível em: <<http://www.chemspider.com/>> Acesso em: 13 de junho de 2017.

CUDENNEC, Y; LECERF, A. **The transformation of Cu(OH)<sub>2</sub> into CuO, revisited.** Solid State Sciences 5. v. 11-12, 1471–1474, 2003.

DOBBERPUHL, D.A.; JOHNSON, D.C. **A study of ethylamine at a gold rotating ring-disk electrode using pulsed electrochemical detection at the ring.** Electroanalysis, v. 8, n. 8-9, p. 726-731, 1996.

DONG, S. J; XIE, Y. W; CHENG, G. J. **Cyclic voltammetric and spectroelectrochemical studies of copper in alkaline solution.** Electrochimica Acta, v. 37, p. 17 – 22, 1992

DU, J; CHEN, Z; YE; WILEY, B.J; MEYER, T.J. Meyer. **Copper as a robust and transparente electrocatalyst for water oxidation.** Angewandte Chemie International Edition, v. 54, p. 2073–2078, 2015.

FAN, H.; ZOU, B.; LIU, Y.; XIE, S. **Size effect on the electron–phonon coupling in CuO nanocrystals.** Nanotechnology 17 (2006) 1099–1103.

FELIX, S.; KOLLU, P.; RAGHUPATHY, B.P.C.; JEONG, S.K.; GRACE, A.N. **Electrocatalytic oxidation of carbohydrates and dopamine in alkaline and neutral medium using CuO nanoplatelets.** Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 739, n. 0, p. 1-9, 2015.

GALATO, D. **Estudo eletroquímico da oxidação da glicose, eletrossíntese e análise do gliconato de zinco.** Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Santa Catarina, 81 p. 1998.

GEERDINK, R. B; HURK, R. S. V. D; EPEMA, O. J. **Chemical Oxygen Demand: Historical perspective and future challenges.** Analytica Chimica Acta, 961, p. 1 – 11, 2017.

HORWITZ, W. **Evaluation of Analytical Methods Used for Regulation of Food and Drugs.** Analytical Chemistry, v. 54, n. 67A, 1982.

HU, Q.; TAN, L.; HENG,Z.; SU, X.; ZHANG, T.; JIANG, Z.; XIONG, X. **Quantification of Sugar Compounds and Uronic Acids in Enzymatic Hydrolysates of Lignocellulose Using High-Performance Anion Exchange Chromatography with Pulsed Amperometric Detection.** Energy Fuels,26, 2942–2947, 2012.

ZHU, H; LI, L; ZHOU, W; SHAO, Z; CHEN, X. **Advances in nonenzymatic glucose sensors based on metal oxides,** J. Mater. Chem. B 4 (2016) 7333–7349.

IAL. INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico químicos para análise de alimentos.** São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.

IAP. INSTITUTO AMBIENTAL DO PARANÁ. **Parâmetros de Lançamentos de Efluentes Líquidos.** Disponível em: <<http://www.iap.pr.gov.br/pagina-49.html>> Acesso em: 12 de junho de 2017

INMETRO. INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL. **Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos.** DOQ-CGCRE-008, Rev. 05, 2016

ISO 6060. **Determination of the Chemical Oxygen Demand.** International Organization for Standardization, Geneve, Switzerland, 1989.

JING,T.; ZHOU, Y.; HAO, Q.; ZHOU, Y.; MEI, S. **A nano-nickel electrochemical sensor for sensitive determination of chemical oxygen demand.** Analytical Methods, 4, 1155-1159, 2012.

KEITH, L. H. **Green Analytical Methodology Curriculum.** Disponível em: <<http://www.chemistshelpingchemists.org/profile.html>>. Acesso em: 27/nov/2010.

KIM, Y. C; SASAKI, S; YANO, K; IKEBUKURO, K; HASHIMOYO, K; KARUBE, I. **A flow method with photocatalytic oxidation of dissolved organic matter using a solid-phase (TiO<sub>2</sub>) reactor followed by amperometric detection of consumed oxygen.** Analytical Chemical v. 74, p. 3858 – 3864, 2002.

KONAR, S., KALITA, H., PUVVADA, N., TANTUBAY, S., MAHTO, M. K., BISWAS, S., & PATHAK, A. (2016). **Shape-dependent catalytic activity of CuO nanostructures.** Journal of Catalysis, 336,11–22.

KUBACKA, A; SI, R; MICHORCZYK, P; MARTÍNEZ-ARIAS, A; XU, W; HANSON, J.C; RODRIGUEZ, J. A; FERNÁNDEZ-GARCÍA, M. **Tungsten as an interface agent leading to highly active and stable copper–ceria water gas shift catalyst.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 132–133, p. 423–432, 2013

KUNZE, J; MAURICE, V; KLEIN, L. H; STREHLOW H. H; MARCUS, P. **In Situ Scanning Tunneling Microscopy Study of the Anodic Oxidation of Cu(111) in 0.1 M NaOH.** The Journal of Physical Chemistry B. v. 105, p. 4263–4269, 2001

LANCASTER, M.; **Green Chemistry- An Introductory Text.** Royal Society Chemistry, Cambridge, 2002.

LEE, K. H; ISHIKAWA, T; MCNIVEN, S. J; NOMURA, Y; HIRATSUKA, A; SASAKI, S; ARIKAWA, Y; KARUBE, I. **Evaluation of chemical oxygen demand (COD) based on coulometric determination of electrochemical oxygen demand (EOD) using a surface oxidized copper electrode.** Analytica Chimica. Acta. 398, p. 161 - 171, 1999.

LEONARDI, S. G; MARINI, S; ESPRO, C; BONAVITA, A; GALVAGNO, S; NERI, G. **In-situ grown flower-like nanostructured CuO on screen printed carbon electrodes for nonenzymatic amperometric sensing of glucose,** *Microchim. Acta* (2017) 1–11, <http://dx.doi.org/10.1007/s00604-017-2232-1>.

LENARDÃO, E. J; FREITAG, R. A; DABDOUB, M. J; BATISTA, A. C. F; SILVEIRA, C.C. **“Green chemistry” – os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa.** Química Nova, 123 – 129, 2003.

LIU, W; ZHANG, Z; ZHANG, Y. **Chemiluminescence micro-flow system for rapid determination of chemical oxygen demand in water.** *Microchimica Acta*, v. 160, p. 141–146, 2008.

LOWINSOHN, D; BERTOTTI, M. **Electrochemical sensors: fundamentals and applications in microenvironments.** Quím. Nova. vol.29. no.6. São Paulo. Nov./Dec. 2006.

LUO, L.; ZHU, L.; WANG, Z. **Nonenzymatic amperometric determination of glucose by CuO nanocubes–graphene nanocomposite modified electrode.** *Bioelectrochemistry*, v. 88, n. 0, p. 156-163, 2012.

LUO, P; ZHANG, F; BALDWIN, R. P. **Constant-potential amperometric detection of underivatized amino acids and peptides at a copper electrode.** Analytical Chemistry, v. 63, p. 1702–1707, 1991

MARTÍNEZ – HUITLE, C. A; BRILLAS, E. **Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review.** Applied Catalysis B: Environmental. v. 87, n. 3-4, p. 105 – 145, 2009.

MILLER, D.G; BRAYTON, S.V; BOYLES, W.T. **Chemical oxygen demand analysis of wastewater using trivalent manganese oxidant with chloride removal by sodium bismuthate pretreatment.** Water Environmental Res. p. 63 – 71, 2001.

MITCHELL, M. K; STAPP, W. B. **Field Manual for Water Quality Monitoring.** 3ª Edition, 2000.

MOMENI, M. M., MIRHOSSEINI, M., & MOHAMMADI, N. (2016). **Efficient photo catalytic degradation of methyl orange over Ag–CuO nanostructures grown on copper foil under visible light irradiation.** Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 27, 6542–6551.

MOTTA, H. N. **Estudo da cinética de crescimento de óxidos sobre metais. O caso do cádmio em meio alcalino.** Universidade Federal do Paraná, 2005.

MOZETO, A. A; JARDIM, W. F. **A química ambiental no Brasil.** Química Nova, 2002.

NAGY, I.; NAGY, G.; HAJÓS, P. **Copper electrode based amperometric detector cell for sugar and organic acid measurements.** Sensors and Actuators B, 76, 494-499, 2001.

**NEMI – National Environmental Methods Index.** Disponível em [www.nemi.gov](http://www.nemi.gov). Acesso em: 12 de junho de 2017.

NI, P; SUN, Y; SHI, Y; DAI, H; HU, J; WANG, Y; LI, Z. **Facile fabrication of CuO nanowire modified Cu electrode for non-enzymatic glucose detection with enhanced sensitivity.** Royal Society of Chemistry Advances, v. 4, n. 55, p. 28842-28847, 2014.

PAPADIMITROPOULOS, G; VOIRDAS, N; VAMVAKAS, V; DAVAZOGLU, D. **Deposition and characterization of copper oxide thin films.** Journal of Physics. v.10, 182–185, 2005.

PAWAR, S. M; KIM, J; INAMDAR, A. I; WOO, H; JO, Y; PAWAR, B. S; CHO, S; KIM, H; IM, H. **Multi-functional reactively-sputtered copper oxide electrodes for supercapacitor and electro-catalyst in direct methanol fuel cell applications.** Scientific reports, v. 6, p. 21310, 2016.

PEITER, A.; FIUZA, T. E. R.; MATOS, R.; ANTUNES, A. C.; ANTUNES, S. R. M.; LINDINO, C.A. **System Development for Concomitant Degradation of Pesticides and Power Generation.** *Water, Air & Soil Pollution.* v. 228, n. 3, 114, 2017.

PLETCHER, D. **Electroanalysis: present and future.** *J. Appl. Electrochem.* 14, 403-415, 1984.

RIBEIRO, A.C.F.; ORTONA, O.; SIMÕES, S.M.N.; SANTOS, C.I.A.V.; PRAZERES, P.M.R.A.; VALENTE, A.J.M.; LOBO, V.M.M.; BURROWS, H.D. **Binary Mutual Diffusion Coefficients of Aqueous Solutions of Sucrose, Lactose, Glucose, and Fructose in the Temperature Range from (298.15 to 328.15) K.** *Journal of Chemical & Engineering Data,* v. 51, n. 5, p. 1836-1840, 2006.

RIBEIRO, I. C. M; ROSOLEM, J. C; GRUBHOFER, N. J; ANDRADES, S. A; **Seminário Metais Pesados: O Cromo e o Meio Ambiente.** Centro Universitário Franciscano, Curitiba, 2009.

SABESP. COMPANHIA DE SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Padrões de lançamento para Estações de Tratamento de Esgotos Domésticos.** Disponível em:

<<http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/EFABF603/ApresEstacoesTratamEsgotosDomesticos.pdf>> Acesso em: 12 de junho de 2017

SHEKARCHIZADEH, H.; KADIVAR, M.; ENSAFI, A.A. **Rapid nonenzymatic monitoring of glucose and fructose using a CuO/multiwalled carbon nanotube nanocomposite-modified glassy carbon electrode.** *Chinese Journal of Catalysis,* v. 34, n. 6, p. 1208-1215, 2013.

SILVA, C. R; CONCEIÇÃO, C. D. C; BONIFÁCIO, V. G; FILHO, O. F; TEIXEIRA, M. F. S. **Determination of the chemical oxygen demand (COD) using a copper electrode: a clean alternative method.** *J Solid State Electrochem,* 13, p. 665 – 669, 2007.

SIMON, I. A., MEDEIROS, N. G., GARCIA, K. C., SOARES, R. M. D., ROSA, A. T., & SILVA, J. A. **CuO nanofibers immobilized on paraffin-impregnated graphite electrode and its application in the amperometric detection of glucose.** *Journal of the Brazilian Chemical Society,* 26, 1710–1717, 2015.

SKOOG, D. A; WEST, D. M; HOLLER, F. J; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química analítica.** São Paulo, Pioneira Thomson Learning, 2006.

TANG, W; ZHANG, L; HENKELMAN, G. **Catalytic activity of Pd/Cu random alloy nanoparticles for oxygen reduction.** *The Journal of Physical Chemistry Letters,* v. 2, p.1328–1331, 2011

TOGHILL, K. E.; COMPTON, R. G. **Electrochemical Non-enzymatic Glucose Sensors: A Perspective and an Evaluation.** *Int. J. Electrochem. Sci.,* 5, 1246 – 1301, 2010.

TORTO, N; RUZGAS, T; GORTON, L.O. **Electrochemical oxidation of mono and disaccharides at fresh as well oxidized copper electrodes in alkaline media.** *Journal Electroanalytical Chemistry*, 464, p. 252–258, 1999.

VOLANTI, D. P; KEYSON, D; CAVALCANTE, L. S; SIMÕES, A. Z; JOYA, M. R; LONGO, E; VARELA, J.A; PIZANI, P. S; SOUZA, A.G. **Synthesis and characterization of CuO flower nanostructure processing by a domestic hydrothermal microwave.** *Journal of Alloys and Compounds*, 459, 537–542, 2008.

WANG, J. **Analytical Electrochemistry.** New Jersey, 3 ed. p. 262, 2006.

WANG, J. **Modified electrodes for electrochemical detection in flowing Streams.** *Analytica Chimica Acta*, v. 234, p. 41–48, 1990.

WANG, X.; HU, C.; LIU, H., DU, G.; HE, X.; XI, Y. **Synthesis of CuO nanostructures and their application for nonenzymatic glucose sensing.** *Sensors and Actuators B* 144 (2010) 220–225.

WANG, W; WANG, S; MA, X; GONG, J. **Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide.** *Chemical Society Reviews*, v. 40, p. 3703–3727, 2013.

WESTBROCK, P; TEMMERMAN, E. **In line measurement of chemical oxygen demand by means of multipulse amperometry at a rotating Pt ring — Pt/PbO<sub>2</sub> disc electrode.** *Analytical Chimica Acta*, v, 437, p. 95 – 105, 2001.

YANG, J; CHEN, J; ZHOU, Y; WU, K. **A nano-copper electrochemical sensor for sensitive detection of chemical oxygen demand.** *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 153, p. 78 – 82, 2011.

YOON, S. M; CHOI, C. H; PARK, B. S; JIN, G. J; JEONG, B. G; HYUN, M. S; PARK, J. M; LEE, S. S; YI, D. H.; KIM, H. J; KOREAN, J. **Performance of an electrochemical COD (chemical oxygen demand) sensor with an electrode-surface grinding unit.** *Journal Environmental Monitoring*, v. 28, p. 453, 2006.

ZHANG, W., WEN, X., YANG, S., BERTA, Y., & WANG, Z. L. (2003). **Single-crystalline scroll-type nanotube arrays of copper hydroxide synthesized at room temperature.** *Advanced Materials*, 15, 822–825.

ZHANG, Y.; LIU, Y.; SU, L.; ZHANG, Z.; HUO, D.; HOU, C.; LEI, Y. **CuO nanowires based sensitive and selective non-enzymatic glucose detection.** *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 191, n. 0, p. 86-93, 2014.

ZHANG, Z; YUAN, Y; FANG, Y; LIANG, L; DING, H; JIN, L. **Preparation of photocatalytic nano-ZnO/TiO<sub>2</sub> film and application for determination of chemical oxygen demand.** *Talanta*, p. 523–528, 2007.

ZHAO, G; WANG, W; BAE, T. S; LEE, S. G; MUN, C; LEE, S; YU, H; LEE, G. H; SONG, M; YUN, J. **Stable ultrathin partially oxidized copper film electrode for highly efficient flexible solar cells.** Nature Communications, v. 6, n. 8830, 2015.

ZOU, Y., LI, Y., LIAN, X., & AN, D. (2014). **Preparation and characterization of flower-shaped CuO nanostructures by complex precipitation method.** Research of Materials Science, 3, 44–51.