

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta tese será disponibilizado somente a partir de 17/10/2021.

JOSÉ RODRIGUES DELFINO

Desenvolvimento de detectores eletroquímicos baseados em eletrodos modificados com materiais nanoestruturados para determinação de antioxidantes em bioquerosene de aviação utilizando cromatografia líquida de alta eficiência

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para a obtenção do título de
Doutor em Química

Orientador: Prof. Dr. Nelson Ramos Stradiotto

Araraquara – SP
2019

FICHA CATALOGRÁFICA

D349d Delfino, José Rodrigues
Desenvolvimento de detectores eletroquímicos baseados em eletrodos modificados com materiais nanoestruturados para determinação de antioxidantes em bioquerosene de aviação utilizando cromatografia líquida de alta eficiência / José Rodrigues Delfino. – Araraquara : [s.n.], 2019
156 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Nelson Ramos Stradiotto

1. Análise eletroquímica. 2. Cromatografia líquida de alta eficiência. 3. Materiais nanoestruturados. 4. Antioxidantes. 5. Biocombustíveis. I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: "Desenvolvimento de detectores eletroquímicos baseados em eletrodos modificados com materiais nanoestruturados para determinação de antioxidantes em bioquerosene de aviação utilizando cromatografia líquida de alta eficiência"

AUTOR: JOSÉ RODRIGUES DELFINO

ORIENTADOR: NELSON RAMOS STRADIOTTO

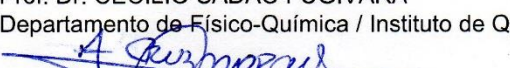
Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. NELSON RAMOS STRADIOTTO

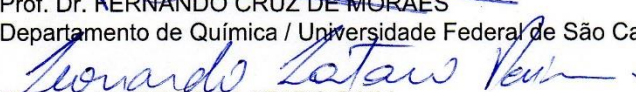
Departamento de Química Analítica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara


Prof. Dr. CECILIO SADAÓ FUGIVARA

Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara


Prof. Dr. FERNANDO CRUZ DE MORAES

Departamento de Química / Universidade Federal de São Carlos - UFSCAr - São Carlos


Prof. Dr. LEONARDO LATARO PAIM

Departamento de Engenharia de Energia / Campus Experimental de Rosana - UNESP - Rosana


Prof. Dr. REGINA MASSAKO TAKEUCHI

Departamento de Química Analítica / Faculdade de Ciências Integradas do Pontal - UFU - Ituiutaba

Araraquara, 17 de outubro de 2019

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: José Rodrigues Delfino

Nome em citações bibliográficas: Delfino, J. R.; Delfino, José R.; Rodrigues Delfino, J.; José Rodrigues Delfino; José R. Delfino;

ENDEREÇO PROFISSIONAL

Endereço: Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”,
Instituto de Química de Araraquara. Departamento de Química Analítica.
Rua Prof. Francisco Degni, 55.
Bairro Quitandinha
Araraquara. 14800-060, SP – Brasil

Endereços eletrônicos: jrdelfino.cv@gmail.com
jr.delfino@unesp.br

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2015-2019 Doutorado em Química

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Instituto de Química – Câmpus de Araraquara (IQ/UNESP), Araraquara - SP, Brasil
Título: Desenvolvimento de detectores eletroquímicos baseados em eletrodos modificados com materiais nanoestruturados para determinação de antioxidantes em bioquerosene de aviação utilizando cromatografia líquida de alta eficiência
Orientador: Prof. Dr. Nelson Ramos Stradiotto

2015 – 2015 Licenciatura em Química

Universidade Católica de Brasília, UCB/DF, Brasil

2012-2014

Mestrado em Química

Universidade Federal do Maranhão (UFMA). São Luís - MA, Brasil

Título: Procedimento analítico para determinação do teor de água em amostras de biodiesel por espectroscopia de impedância eletroquímica

Orientadora: Profa. Dra. Aldaléa Lopes Brandes Marques

Bolsista da: Fundação de Amparo à Pesquisa ao Desenvol. Científico e Tecnológico - MA, FAPEMA, Brasil

2012 – 2013

Especialização em Análise de Risco Ambiental

Universidade Federal do Maranhão (UFMA) Brasil. São Luís - MA, Brasil

Título: Estratégias de gestão com foco na prevenção da poluição por resíduos sólidos gerados em refinarias de petróleo e gás

Orientador: Prof. Ms. Antônio Alves Dias Neto

2008-2011

Bacharel em Química Industrial

Universidade Federal do Maranhão (UFMA) Brasil

Título: Estudo do comportamento voltamétrico de piridoxina (vitamina B6) sobre eletrodos de carbono vítreo

Orientador: Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka

Bolsista do: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, Brasil

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigos completos publicados em periódicos:

1. Delfino, J. R.; Da Silva, J. L.; Marques, A. L. B.; Stradiotto, N. R. Antioxidants detection in aviation biokerosene by high-performance liquid chromatography using gold nanoparticles anchored in reduced graphene oxide. **Fuel**, v. 260, 116315, 2020;

2. Delfino, José Rodrigues; Pereira, Thúlio C.; Costa Viegas, Helmara D.; Marques, Edmar P.; Pupim Ferreira, Antônio A.; Zhang, Lei; Zhang, JiuJun; Brandes Marques, Aldaléa L. A simple and fast method to determine water content in biodiesel by electrochemical impedance spectroscopy. *Talanta*, v. 179, p. 753-759, 2018;
3. Pereira, Thulio César; Delfino, José R.; Ferreira, Antônio A. P.; Barros, Fernando José S.; Marques, Edmar P.; Zhang, JiuJun; Marques, Aldaléa L. B. Stainless Steel Electrodes to Determine Biodiesel Content in Petroleum Diesel Fuel by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Electroanalysis*, v. 29, p. 814-820, 2016;

Trabalhos apresentados e publicados em anais de eventos científicos:

1. Delfino, J. R.; Marques, A. L. B.; Stradiotto, N. R. Amperometric detection of antioxidants in biokerosene by HPLC, using electrode modified with reduced graphene oxide and gold nanoparticles. In: Sociedade Brasileira de Química, 2019, Joinville – SC. **42^a Reunião Annual da Sociedade Brasileira de Química**, 2019;
2. Delfino, J. R.; Da Silva, J. L.; Marques, A. L. B.; Stradiotto, N. R. Amperometric detection of antioxidants in aviation biokerosene by HPLC, using electrode modified with graphene oxide and nickel nanoparticles. In: Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2019, Ribeirão Preto – SP. **XXII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica**, 2019.

Aos meus pais: Raimundo Joaquim Delfino, e
Maria Rodrigues Delfino (*in memoriam*);
Aos meus irmãos: Cicero, Francisco Delfino, e
Raimundo Delfino Filho; e
A minha tia Francisca Lima.

AGRADECIMENTOS

Expresso os mais sinceros votos de gratidão a:

Deus pelo dom da vida e por todas as realizações;

Ao meu pai Raimundo Delfino; meus irmãos Francisco, Cicero e Raimundo Filho, por todo apoio, incentivo e confiança;

Todos meus familiares, tias, tios, primos e primas que sempre me apoiaram;

Meu orientador Prof. Dr. Nelson Ramos Stradiotto, especial agradecimento, pela orientação, ensinamentos, e incentivos nos momentos mais difíceis desta caminhada; pelas oportunidades oferecidas, e imensurável aprendizado propiciado;

Profa. Dr^a. Aldaléa Lopes Brandes Marques, que me acolheu em seu laboratório de pesquisa, permitindo a realização de parte deste trabalho, auxiliando e incentivando em todos os momentos;

Aos professores do grupo de Eletroanalítica de Araraquara: Dra. Maria Valnice Boldrin Zanoni, Dra. Hideko Yamanaka e Dra. Maria Del Pilar Taboada Sotomayor, pela amizade, apoio, agradável convivência e contribuições à minha formação acadêmica;

Aos demais professores do Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, por todo aprendizado, experiências compartilhadas e incentivo propiciados ao longo dessa etapa da minha vida;

Aos companheiros de laboratório, que sempre estiveram à disposição e que muito contribuíram, direta ou indiretamente, para o bom desempenho deste trabalho: José Luíz, Acelino, Maísa, Thúlio, Edervaldo, Daniel, e todos os demais que passaram ou que fazem parte do laboratório IPBEN;

Aos amigos Gláucia, Carlos e Thúlio pela acolhida durante os períodos que estive em Araraquara;

Aos amigos: Raquel Sousa, Leidiana Lima, Gabrielle Soares, Stefanni Everton, e Luis Miguel pelo apoio e incentivo;

Ao LMA-IQ pela disponibilidade de utilização do aparelho de MEV e AFM;

A CAPES, CNPq e FAPESP (Processo nº 2017/25329-6), pelos auxílios financeiros;

E a todos aqueles que, eventualmente não foram aqui mencionados, mas colaboraram de alguma maneira para a execução desse trabalho.

“ O Senhor é o meu pastor, nada me faltará. Deitar-me faz em verdes pastos, guia-me mansamente a águas tranquilas.

Refrigera a minha alma; guia-me pelas veredas da justiça, por amor do seu nome.

Ainda que eu andasse pelo vale da sombra da morte, não temeria mal algum, porque tu estás comigo; a tua vara e o teu cajado me consolam.

Preparas uma mesa perante mim na presença dos meus inimigos, unges a minha cabeça com óleo, o meu cálice transborda.

Certamente que a bondade e a misericórdia me seguirão todos os dias da minha vida; e habitarei na casa do Senhor por longos dias. ”

RESUMO

A globalização e o aumento da população mundial refletem diretamente na demanda energética, principalmente por combustíveis de origem fóssil, que causam diversos problemas de cunho econômico e ambiental. O setor de transporte possui uma demanda crescente por combustíveis, esse cenário contribuiu para o desenvolvimento de novos biocombustíveis, especialmente no setor da aviação. O bioquerosene é um combustível alternativo, oriundo de fontes renováveis que pode ser adicionado ao querosene mineral em até 50%, diminuindo consideravelmente os problemas ambientais ocasionados por querosene de origem fóssil. Apesar dos efeitos benéficos, o bioquerosene possui menor estabilidade a oxidação, característica que pode causar sérios problemas ao motor, e colocar em risco a segurança do usuário. Todavia, antioxidantes sintéticos têm sido utilizados com sucesso para eliminar este problema. Esses fatores tornam indispensável o controle de qualidade do bioquerosene, sendo a determinação de antioxidantes um dos principais parâmetros de qualidade. Neste trabalho, é descrito a construção de eletrodos de carbono vítreo modificados com óxido de grafeno reduzido (GCE/rGO) e nanopartículas metálicas de ouro (AuNPs), níquel (NiNPs) e prata (AgNPs). Os eletrodos modificados foram caracterizados por técnicas eletroquímicas, tais como voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica; e microscópicas, tais como microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica. Os comportamentos eletroquímicos dos antioxidantes N, N'-di-sec-butil-p-fenilenodiamina (BPA); 2,6-di-terc-butilfenol (TBP); 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT) e 2-(tert-butil)-4,6-dimetilfenol (BMP) foram estudados nos eletrodos modificados. Os métodos analíticos desenvolvidos utilizaram GCE/rGO-AuNPs, GCE/rGO-NiNPs e GCE/rGO-AgNPs como detectores em HPLC, para quantificação de antioxidantes em bioquerosene de aviação. Os métodos cromatográficos utilizaram separação de fase reversa, com detecção amperométrica pulsada dos compostos. Os limites de detecção obtidos nos três métodos foram inferiores a $2,8 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, sensibilidade superior a $3,0 \times 10^6 \text{ nA mol}^{-1}$. Os três eletrodos modificados demonstraram ser adequados como detectores eletroquímicos em HPLC para a determinação de antioxidantes em amostras de bioquerosene de aviação, sem problemas de interferência. Os valores de concentração obtidos na amostra variaram entre $2,0 \times 10^{-5} \pm 1,3 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ a $5,4 \times 10^{-5} \pm 2,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Os estudos de recuperação variaram entre $95,3 \pm 2,6\%$ e $103,5 \pm 4,5\%$. As características analíticas dos eletrodos modificados os tornam atraentes, para uso como detectores eletroquímicos em HPLC, podendo ser empregados para determinação rotineira de antioxidantes em matrizes complexas.

Palavras chaves: Detecção eletroquímica. Cromatografia líquida de alta eficiência. Óxido de grafeno reduzido. Nanopartículas metálicas. Antioxidantes; Bioquerosene.

ABSTRACT

Globalization and the increase in world population reflect directly on energy demand, mainly by fossil fuels, which cause various economic and environmental problems. The transportation sector has a growing demand for fuels, this scenario contributed to the development of new biofuels, especially in the aviation sector. Biokerosene is an alternative fuel, from renewable sources that can be added to mineral kerosene by up to 50%, can considerably reduce the environmental problems caused by fossil fuels. Despite the beneficial effects, biokerosene has lower oxidation stability, it can be serious engine problems, and endanger user safety. However, synthetic antioxidants have been successfully used to eliminate this problem. These factors make quality control of bioqueosene indispensable, the determination of antioxidants is one of the main quality parameters. In this work, the construction of modified graphene oxide (GCE/rGO) modified glassy carbon electrodes and gold (AuNPs), nickel (NiNPs) and silver (AgNPs) metal nanoparticles is described. The modified electrodes were characterized by electrochemical techniques, such as cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy; and microscopic, such as scanning electron microscopy and atomic force microscopy. The electrochemical behaviors of the antioxidants N, N'-di-sec-butyl-p-phenylenediamine (BPA); 2,6-di-tert-butylphenol (TBP); 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT) and 2- (tert-butyl) -4,6-dimethylphenol (BMP) were studied on the modified electrodes. The analytical methods developed used GCE / rGO-AuNPs, GCE / rGO-NiNPs and GCE / rGO-AgNPs as HPLC detectors for antioxidant quantification in aviation biokerosene. The chromatographic methods used reverse phase separation, with pulsed amperometric detection of compounds. The detection limits obtained in the three methods were less than $2.8 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, sensitivity greater than $3,0 \times 10^6 \text{ nA mol}^{-1} \text{ L}$. The three modified electrodes have been found to be suitable as HPLC electrochemical detectors for the determination of antioxidants in aviation biokerosene samples, no interference issues. The concentration values obtained in the sample ranged from $2.0 \times 10^{-5} \pm 1.3 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ to $5.4 \times 10^{-5} \pm 2.5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Recovery studies ranged from $95.3 \pm 2.6\%$ to $103.5 \pm 4.5\%$. The analytical characteristics of modified electrodes make them attractive as electrochemical HPLC detectors, they can be used for routine determination of antioxidants in complex matrices.

Keywords: Electrochemical detection. High performance liquid chromatography. Reduced graphene oxide. Metal nanoparticles. Antioxidants; Biokerosene.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura molecular dos antioxidantes. Fonte: elaborado pelo autor, 2019.....	31
Figura 2 - Representação esquemática do processo de obtenção do óxido de grafeno reduzido (rGO). Fonte: adaptado de McCoy, et. al [85].	39
Figura 3 - Síntese de nanopartículas de diferentes tamanhos e morfologias, via métodos mecânicos, “top-down”, ou usando sais de metal, “bottom-up”. Fonte: adaptado de Teow et. al. [93].....	42
Figura 4 - Voltamogramas cíclicos do GCE na presença e na ausência de (A) BHT, (B) TBP e (C) BPA $1,0 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ em NaOH 0,1 mol L ⁻¹ . $v = 50$ mV s ⁻¹ . Fonte: elaborado pelo autor, 2019.....	59
Figura 5: Voltamogramas cíclicos do GCE/rGO 1,0 mg mL ⁻¹ em Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ . $v = 50$ mV s ⁻¹ . 1º ciclo ao 15º ciclo. Fonte: elaborado pelo autor, 2019	60
Figura 6 - Voltamogramas cíclicos do GCE/rGO na presença e na ausência de BHT, TBP e BPA $1,0 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ em NaOH 0,1 mol L ⁻¹ . $v = 50$ mV s ⁻¹ . Fonte: elaborado pelo autor, 2019	61
Figura 7 - Voltamograma cíclico do GCE/rGO-AuNPs em 0,10 mol L ⁻¹ NaOH, após 30 ciclos. $v = 50$ mV s ⁻¹ . Fonte: elaborado pelo autor, 2019.....	63
Figura 8 - Parâmetros da formação de nanopartículas de ouro: (A) Estudo da concentração de H ₂ AuCl ₄ ; (B) Estudo do potencial e (C) Estudo do tempo de eletrodeposição. Corrente de pico anódica de $1,0 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ BHT, 50 mV s ⁻¹ . $n = 3$. Fonte: elaborado pelo autor, 2019.....	63
Figura 9 - (A) Voltamogramas cíclicos do estudo de velocidade: 10 a 750 mV s ⁻¹ , GCE/rGO-AuNPs em solução de NaOH 0,10 mol L ⁻¹ . (B) Correlações lineares de I_{pa} versus $(v)^{1/2}$. Fonte: elaborado pelo autor, 2019	64
Figura 10 - Imagens MEV de: GCE/rGO (A), GCE/rGO-AuNPs (B), Análise EDX da superfície de GCE/rGO-AuNPs (C). Histograma do diâmetro das nanopartículas (D). Fonte: elaborado pelo autor, 2019	66
Figura 11 - Imagens de AFM: eletrodo modificado com rGO; (A) eletrodo modificado com rGO-AuNPs (B). Fonte: elaborado pelo autor, 2019.....	66

Figura 12 - Voltamogramas cíclicos (A); Diagramas de Nyquist (B), em potencial de circuito aberto (OCP): GCE (a), GCE/rGO (b), GCE/rGO-AuNPs (c), em $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ Fe}[(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ e $0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$, $v=50 \text{ mV s}^{-1}$. Fonte: elaborado pelo autor, 201967

Figura 13 - Voltamogramas cíclicos para GCE/rGO e GCE/rGO-AuNPs na ausência e presença de BHT, TBP e BPA $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Fonte: elaborado pelo autor, 2019..69

Figura 14 - Estudos de velocidade de varredura para (A) BHT (B) TBP e (C) BPA $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sobre GCE/rGO-AuNPs. (D) Dependência de I_{pa2} com $v^{1/2}$ para a oxidação de (a) BHT (b) TBP e (c) BPA $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, em NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sobre o GCE/rGO-AuNPs. Fonte: elaborado pelo autor, 201970

Figura 15 - Estudos de concentração dos antioxidantes no GCE/rGO-AuNPs. Curvas analíticas (inseridas) obtidas a partir da relação de I_{pa} versus a concentração de: (A) BHT; (B) TBP e (C) BPA em NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Fonte: elaborado pelo autor, 2019.....72

Figura 16 - Sequência de pulsos aplicada na detecção amperométrica dos antioxidantes. Fonte: elaborado pelo autor, 201974

Figura 17 - (A) Cromatogramas da otimização da fase móvel (ACN), variado de 100 a 85%. (B) influência da acetonitrila na área dos picos e (C) no tempo de retenção. Condições experimentais: Coluna C18, fase móvel: ACN:H₂O, e NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ (pós-coluna), potencial de detecção $0,35 \text{ V}$ versus Pd, fluxo $0,5 \text{ mL min}^{-1}$. Picos: (1) BPA (2) TBP (3) BHT $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Fonte: elaborado pelo autor, 201975

Figura 18 - (A) Cromatogramas da otimização do teor de ácido acético na água que constitui a fase móvel, variando de (a) 0,5 a (c) 1,5%. Coluna C18, fase móvel : ACN:H₂O, e NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, potencial de detecção $0,35 \text{ V}$ versus Pd, fluxo $0,5 \text{ mL min}^{-1}$. Picos: (1) BPA (2) TBP (3) BHT $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. (B) Influência do ácido acético na área dos picos. Fonte: elaborado pelo autor, 201976

Figura 19: (A) Estudos da velocidade da fase móvel, variando de (a) 0,1 a (d) 0,7 mL min^{-1} . (B) Influência da taxa de fluxo no tempo de retenção (t_r) dos picos. Condições experimentais: fase móvel: ACN:H₂O acidificada (90:10%) e NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, potencial de detecção de $0,35 \text{ V}$ versus Pd. Picos: (1) BPA, (2) TBP e (3) BHT $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Fonte: elaborado pelo autor, 2019.....77

Figura 20 - (A) Cromatogramas do estudo de potencial aplicado na resposta amperométrica dos antioxidantes (1) BPA, (2) TBP e (3) BHT $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, variando de (a) 0,25 a (f) 0,50 V vs. Pd. (B) Voltamogramas hidrodinâmicos obtidos para (a) BHT, (b) BPA e (c) TBP usando GCE/rGO-AuNPs.

Condições experimentais: Fase móvel: ACN:H₂O (90:10%) e NaOH 0,3 mol L⁻¹, HAc 1%; fluxo 0,3 mL min⁻¹. Temperatura da coluna e do detector: 30 °C e 35°C, respectivamente. Fonte: elaborado pelo autor, 201977

Figura 21 – Cromatogramas de uma mistura de três antioxidantes, picos: (1) BPA, (2) TBP e (3) BHT 1,0x10⁻⁵ mol L⁻¹. (a) Eletrodo Au não modificado e (b) GCE/rGO-AuNPs. Condições experimentais: fase móvel: ACN:H₂O acidificada (90:10%) e NaOH 0,3 mol L⁻¹, *Eletrododo de ouro* (■) e *GCE/rGO-AuNPs* (■). *E* = 0,4 V vs Pd. Fonte: elaborado pelo autor, 2019.....78

Figura 22 - (A) Cromatogramas obtidos para diferentes concentrações dos antioxidantes. (B) Curvas analíticas relacionando área de pico versus concentração. Detector amperométrico GCE/rGO-AuNPs. Fase móvel: ACN:H₂O acidificada (90:10%) e NaOH 0,3 mol L⁻¹; fluxo 0,3 ml min⁻¹. Potencial de detecção 0,40 V. Picos: (1) BPA, (2) TBP e (3) BHT. Fonte: elaborado pelo autor, 201980

Figura 23 - Separação cromatográfica da amostra de bioquerosene diluída 1:100 com ACN. Picos: 1- espécies não identificadas, 2- BPA, 3- TBP e 3- BHT. Condições: eluição isocrática com ACN:H₂O 90/10% (v/v), com 1,0% de HAc, e NaOH 0,3 mol L⁻¹, potencial de detecção de 0,40 V vs Pd. Fonte: elaborado pelo autor, 201982

Figura 24 - (A) Voltamogramas cíclicos do estudo de concentração de GO, variado de (a)0,1 a (f)1,0 mg mL⁻¹. (B) Concentração de GO versus *I*_{pa}; (C) Concentração de Na₂SO₄ versus *I*_{pa}. (D) Potencial de eletrodeposição versus *I*_{pa}. (E) Tempo de eletrodeposição vs *I*_{pa}. Fonte: elaborado pelo autor, 2019 ...86

Figura 25 - Estudo dos fatores que influenciam na formação das nanopartículas de níquel: concentração de NiSO₄ versus *I*_{pa}; (B) concentração de NiSO₄ versus *E*_{pa}; (C) *E*_{eletrodeposição} versus *I*_{pa}; (D) *t*_{eletrodeposição}. Fonte: elaborado pelo autor, 201988

Figura 26 - (A) Voltamogramas cíclicos de GCE/rGO; GCE/NiNPs e GCE/rGO-NiNPs. *v* = 50mV s⁻¹. (B) Diagramas de Nyquist do GCE não modificado (a); GCE/rGO (b) e GCE/rGO-NiNPs, potencial de circuito aberto (OCP). Circuito elétrico equivalente inserido. Fonte: elaborado pelo autor, 201990

Figura 27 - (A) Voltamogramas cíclicos do GCE/rGO-NiNPs em NaOH 0,1 mol L⁻¹. Velocidades de varredura: 10 a 750 mV s⁻¹. (B) *I*_{pa} e *I*_{pc} versus *v*^{1/2}. Fonte: elaborado pelo autor, 2019.....91

Figura 28 - Imagens MEV de: (A) GCE/rGO, (B) GCE/rGO-NiNPs, (C) Análise EDX da superfície de GCE/rGO-NiNPs. (D) Histograma do diâmetro das nanopartículas. Fonte: elaborado pelo autor, 2019.92

Figura 29 - Imagens de AFM: (A) eletrodo modificado com rGO, (B) eletrodo modificado com NiNPs/rGO. Fonte: elaborado pelo autor, 2019	92
Figura 30 - Voltamogramas cíclicos do GCE/rGO-NiNPs na (I) ausência e (II) presença de $5,0 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ de: BHT (A); BPA (B); TBP (C) e BMP (D), em NaOH 0,1 mol L ⁻¹ ; 50 mV s ⁻¹ . Fonte: Elaborado pelo autor, 2019	94
Figura 31 - Voltamogramas do estudo da velocidade de varredura: (A) BHT; (C) TBP; (E) BMP e (G) BPA. Efeito da raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$) nas correntes de picos anódicos do GCE/rGO-NiNPs em NaOH 0,1 mol L ⁻¹ , antioxidantes $5,0 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ . Fonte: elaborado pelo autor, 2019	95
Figura 32 - (A) Voltamogramas cíclicos dos estudos de concentração de BHT sobre o GCE/rGO-NiNPs em NaOH 0,1 mol L ⁻¹ , velocidade 50mV s ⁻¹ . (B) Curva analítica para BHT, n=3. Fonte: elaborado pelo autor, 2019	96
Figura 33 - (A) Voltamogramas cíclicos dos estudos de concentração de TBP sobre o GCE/rGO-NiNPs em NaOH 0,1 mol L ⁻¹ , velocidade 50mV s ⁻¹ . (B) Curva analítica para TBP, n=3. Fonte: elaborado pelo autor, 2019	97
Figura 34 - (A) Voltamogramas cíclicos dos estudos de concentração de BPA sobre o GCE/rGO-NiNPs em NaOH 0,1 mol L ⁻¹ , velocidade 50mV s ⁻¹ . (B) Curva analítica para BPA, n = 3. Fonte: elaborado pelo autor, 2019	97
Figura 35 - (A) Voltamogramas cíclicos dos estudos de concentração de BMP sobre o GCE/rGO-NiNPs em NaOH 0,1 mol L ⁻¹ , velocidade 50mV s ⁻¹ . (B) Curva analítica para BMP, n = 3. Fonte: elaborado pelo autor, 2019	98
Figura 36 - Amperogramas de adições sucessivas de: (A) BHT; (B) TBP; (C) BMP e (D) BPA, em NaOH 0,1 mol L ⁻¹ , utilizando GCE/rGO-NiNPs, potencial constante de 0,75 V sob agitação. Gráficos da corrente em função da concentração para os respectivos antioxidantes, inseridos. Fonte: elaborado pelo autor, 2019	99
Figura 37 - Voltamograma cíclico obtido em fluxo (HPLC), empregando como eletrólito acetonitrila:água (90:10% v/v) com fluxo 0,5 ml min ⁻¹ ; e NaOH 0,30 mol L ⁻¹ (pós coluna), fluxo de 0,3 mL min ⁻¹ . Utilizando GCE/rGO-NiNPs, no intervalo de potencial 0 a 0,55 V e velocidade 50 mV s ⁻¹ . Fonte: elaborado pelo autor, 2019	101

Figura 38: Sequência de pulsos aplicada na detecção amperométrica dos antioxidantes. Fonte: elaborado pelo autor, 2019 102

Figura 39 - (A) Cromatogramas do estudo de composição da fase móvel ACN:H₂O: (a- 100% ACN), (b- 90:10 v/v), (c- 80:20 v/v) e (d- 70:30 v/v). (B) Relação ACN:H₂O versus área de pico para diferentes composições da fase móvel. Coluna C18, Detector: GCE/rGO-NiNPs, E=0,40 V vs Pd. Fonte: elaborado pelo autor, 2019 103

Figura 40 - (A) Cromatogramas obtidos para o estudo do teor de ácido acético na fase móvel, variação de 0,5 a 1,5% (a até c). (B) Relação entre área de pico versus teor de ácido acético. Coluna C18, fase móvel ACN:H₂O (80:20%, v/v), Detector: GCE/rGO-NiNPs, E=0,40 V vs Pd. Fonte: elaborado pelo autor, 2019 104

Figura 41: (A) Cromatogramas referentes ao estudo de concentração de NaOH (pós-coluna), variação de (a)0,1 mol L⁻¹ a (d)0,4 mol L⁻¹. (B) Relação entre área de pico dos antioxidantes e concentração de NaOH. Coluna C18, fase móvel ACN:H₂O (80:20%, v/v), HAc 1%, Detector: GCE/rGO-NiNPs, E=0,40 V vs Pd. Fonte: elaborado pelo autor, 2019 105

Figura 42: (A) Cromatogramas referentes ao estudo do fluxo da fase móvel, variando de (a)0,2 a (e)0,6 mL min⁻¹. (B) Relação entre tempo de retenção e fluxo. (C) Relação entre área de pico e fluxo. Coluna C18, fase móvel ACN:H₂O (80:20%, v/v), HAc 1%, Detector: GCE/rGO-NiNPs, E=0,40 V vs Pd. Fonte: elaborado pelo autor, 2019 106

Figura 43 - Estudos de temperatura para: (A) Coluna, variando de 25 a 40°C; (B) Detector, variando de 25 a 40°C. Condições experimentais: coluna C18, fase móvel ACN:H₂O (80:20%, v/v), HAc 1%, Detector: GCE/rGO-NiNPs, E=0,40 V vs Pd. Fonte: elaborado pelo autor, 2019 107

Figura 44: (A) Cromatogramas referente ao estudo de potencial de detecção dos antioxidantes (a- 0,30 até f- 0,55 V), fase móvel ACN:H₂O (80:20 v/v) e HAc 1,0%, fluxo 0,3 ml min⁻¹, NaOH 0,3 mol L⁻¹ (pós-coluna). (B) Relação da área de pico versus potencial de detecção empregado. Coluna C18. Detector: GCE/rGO-NiNPs. t_{coluna} 30°C e $t_{detector}$ 35°C. Fonte: elaborado pelo autor, 2019 108

Figura 45 - Cromatogramas referente a injeção dos antioxidantes na fase móvel, em condições otimizadas. Coluna C18, fase móvel ACN:H₂O (80:20%, v/v), HAc 1%, Detector: GCE/rGO-NiNPs, E=0,45 V vs Pd. t_{coluna} 30°C e $t_{detector}$ 35°C. Fonte: elaborado pelo autor, 2019 109

Figura 46 - (A) Cromatogramas dos antioxidantes para diferentes concentrações. (B) Relação das áreas de pico versus concentração dos antioxidantes: BPA, BMP, TBP e BHT. Coluna C18, fase móvel ACN:H ₂ O (80:20%, v/v), HAc 1%, Detector: GCE/rGO-NiNPs, E=0,45 V vs Pd. t _{coluna} 30°C e t _{detector} 35°C. Fonte: elaborado pelo autor, 2019	110
Figura 47 - Cromatogramas representativos da amostra de bioquerosene (diluição 1:100), antes e após adição dos padrões. Condições: coluna C18. Detector: GCE/rGO-NiNPs; fase móvel ACN:H ₂ O (80:20 v/v) e HAc 1,0%, fluxo 0,4 ml min ⁻¹ . E =0,45 V. Fonte: elaborado pelo autor, 2019	112
Figura 48 - Voltamograma cíclico do GCE/rGO em solução de AgNO ₃ 1,0×10 ⁻³ mol L ⁻¹ em HNO ₃ 0,1 mol L ⁻¹ . Velocidade 50 mV s ⁻¹ . Fonte: elaborado pelo autor, 2019	115
Figura 49 - Voltamograma cíclico do GCE/rGO-AgNPs em 0,10 mol L ⁻¹ NaOH, v = 50 mV s ⁻¹ . Fonte: elaborado pelo autor, 2019	117
Figura 50 - Voltamogramas cíclicos referente a oxidação de 1,0 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ de BHT em NaOH 0,10 mol L ⁻¹ para GCE/rGO-AgNPs, na ausência (linha preta) e na presença (linha vermelha) do BHT. v = 50 mV s ⁻¹ . Fonte: elaborado pelo autor, 2019	117
Figura 51 - Otimização da eletrodeposição das AgNPs sobre a superfície do GCE/rGO. (A) Resposta eletrocatalítica para BHT em função do potencial de eletrodeposição; (B) tempo de eletrodeposição; (C) Concentração de AgNO ₃ ; (D) Concentração de HNO ₃ . Fonte: elaborado pelo autor, 2019	119
Figura 52 - (A) Voltamogramas cíclicos do estudo de velocidade de varredura no intervalo de 10 a 750 mV s ⁻¹ do GCE/rGO-AgNPs em solução de NaOH 0,10 mol L ⁻¹ . (B) Correlação das correntes de pico anódicas (I _{pa}) e catódicas (I _{pc}) versus raiz a quadrada da velocidade (V) ^{1/2} . Fonte: elaborado pelo autor, 2019	120
Figura 53 - Diagramas de Nyquist do GCE (a); GCE/rGO (b) e GCE/rGO-AuNPs (c), potencial de circuito aberto. Circuito elétrico equivalente inserido. Fonte: elaborado pelo autor, 2019	121
Figura 54 - Imagens MEV: (A) GCE/rGO e (B) GCE/rGO-AgNPs. (C) Espectro de EDX do GCE/rGO-AgNPs e (D) Histograma do diâmetro das AgNPs na superfície do GCE/rGO. Fonte: elaborado pelo autor, 2019	122
Figura 55 - Imagens AFM: (A) eletrodo GCE/rGO e (B) GCE/rGO-AgNPs. Fonte: elaborado pelo autor, 2019	123

Figura 56 - Voltamogramas cíclicos do GCE/rGO-AgNPs na presença de $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de: (A) BHT; (B) BMP; (C) BPA e (D) TBP em NaOH 0,1 mol L⁻¹, $v = 100$ mV s⁻¹. Fonte: elaborado pelo autor, 2019 124

Figura 57: Voltamogramas cíclicos do estudo de concentração dos antioxidantes sobre o GCE/rGO-AgNPs em NaOH 0,1 mol L⁻¹; $v = 50$ mV s⁻¹. Figuras inseridas: curvas analíticas obtidas para os antioxidantes: (A) BHT; (B) BMP; (C) BPA e (D) TBP. Fonte: elaborado pelo autor, 2019 125

Figura 58: Voltamogramas do estudo de velocidade do GCE/rGO-AgNPs em NaOH 0,1 mol L⁻¹, na presença de antioxidantes $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹. Efeito da raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$) nas correntes de picos anódicos, Figuras inseridas: (A) BHT; (B) BMP; (C) BPA e (D) TBP. Fonte: elaborado pelo autor, 2019 126

Figura 59 - Voltamograma cíclico obtido no HPLC. Condições: coluna C18. Fase móvel ACN:H₂O (90:10% v/v) com fluxo 0,5 ml min⁻¹; e NaOH 0,3 mol L⁻¹ (pós coluna) fluxo 0,3 ml min⁻¹. GCE/rGO-AgNPs, velocidade 50 mV s⁻¹. Fonte: elaborado pelo autor, 2019 128

Figura 60 - Sequência de pulsos aplicada na detecção amperométrica dos antioxidantes. Detector: GCE/rGO-AgNPs. Condições: coluna C18. Fase móvel: ACN:H₂O (90:10% v/v) com fluxo 0,5 ml min⁻¹; e NaOH 0,3 mol L⁻¹ (pós coluna) fluxo 0,3 ml min⁻¹. Fonte: elaborado pelo autor, 2019 129

Figura 61: (A) Cromatogramas do estudo de composição da fase móvel ACN:H₂O – (a)100 a (d)70% ACN. (B) Relação ACN:H₂O versus tempo de retenção e (C) ACN:H₂O versus área de pico. Coluna C18; fluxo 0,5 ml min⁻¹; detector GCE/rGO-AgNPs. E = 0,40 V vs Pd. Fonte: elaborado pelo autor, 2019 .. 130

Figura 62 - (A) Cromatogramas obtidos para o estudo do teor de ácido acético na fase móvel, variado de: (a)0,5 a (c)1,5%. (B) Relação entre área de pico versus teor de ácido acético. Coluna C18; fase móvel ACN: H₂O (80:20, v/v) fluxo 0,5 ml min⁻¹; detector GCE/rGO-AgNPs. E = 0,40 V vs Pd. Fonte: elaborado pelo autor, 2019 131

Figura 63 - (A) Cromatogramas referentes ao estudo da concentração de NaOH (pós-coluna), variação de 0,1 mol L⁻¹ a 0,4 mol L⁻¹ (a) a (d). (B) Relação entre área de pico dos antioxidantes e concentração de NaOH. Coluna C18; fase móvel ACN: H₂O (80:20, v/v) e HAc 1%; fluxo 0,5 ml min⁻¹; detector GCE/rGO-AgNPs. E = 0,40 V vs Pd. Fonte: elaborado pelo autor, 2019 132

Figura 64 - (A) Cromatogramas referentes ao estudo do fluxo da fase móvel, variando de (e)0,2 a (a)0,6 mL min⁻¹. (B) Relação entre área de pico e fluxo. Coluna C18; fase móvel ACN: H₂O (80:20, v/v) e HAc 1%; detector GCE/rGO-AgNPs. E = 0,40 V vs Pd. Fonte: elaborado pelo autor, 2019 132

Figura 65 - Estudos de temperatura: (A) Coluna, variando de 25 a 40°C. (B) Detector, variando de 25 a 40°C. Coluna C18; fase móvel ACN: H₂O (80:20, v/v) e HAc 1%; fluxo 0,4 ml min⁻¹; detector GCE/rGO-AgNPs. E = 0,40 V vs Pd. Fonte: elaborado pelo autor, 2019 133

Figura 66 - (A) Cromatogramas referente ao estudo do potencial de detecção dos antioxidantes, fase móvel ACN:H₂O (80:20 v/v) e HAc 1,0%, fluxo 0,4 ml min⁻¹, NaOH 0,3 mol L⁻¹ (pós-coluna). (B) Relação da área de pico versus potencial de detecção dos antioxidantes. (a) 0,3 V até (f) 0,5 V. Fonte: elaborado pelo autor, 2019 134

Figura 67: Cromatogramas referente a injeção dos antioxidantes na fase móvel, em condições otimizadas. Empregando GCE/rGO-AgNPs. Coluna C18; fase móvel ACN: H₂O (80:20, v/v) e HAc 1,0%; fluxo 0,4 ml min⁻¹; detector GCE/rGO-AgNPs. E = 0,40 V vs Pd. Fonte: elaborado pelo autor, 2019 .. 135

Figura 68: (A) Cromatogramas das misturas dos antioxidantes em diferentes concentrações. (B) Relação das áreas de pico versus concentração dos antioxidantes: BPA, BMP, TBP e BHT. Coluna C18; Fase móvel ACN:H₂O (80:20% v/v) e 1,0% HAc, fluxo 0,4 ml/min; e NaOH 0,3 mol L⁻¹ (pós coluna) 0,3 ml/min. Detector amperométrico GCE/rGO-AgNPs. Potencial de detecção 0,40 V vs. Pd. Fonte: elaborado pelo autor, 2019 136

Figura 69: Cromatogramas representativos da amostra de bioquerosene (diluição 1:100), antes e após adição dos padrões. Coluna C18; Fase móvel ACN:H₂O (80:20 v/v), fluxo 0,4 ml min⁻¹ e NaOH 0,3 mol L⁻¹ (pós coluna) fluxo 0,3 mol L⁻¹. Detector amperométrico GCE/rGO-AgNPs. E = 0,40 V. Fonte: elaborado pelo autor, 2019 138

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Combustíveis de aviação alternativos certificados pela ASTM [24].	30
Tabela 2 - Especificação dos querosenes de aviação alternativos. RANP 778/2019 [6]	32
Tabela 3: Parâmetros obtidos a partir das correlações lineares da Figura 9. $n = 3$	64
Tabela 4 - Parâmetros obtidos a partir das correlações lineares da Figura 14-D. $n = 3$	70
Tabela 5: Parâmetros analíticos para os antioxidantes BHT, TBP e BPA no GCE/rGO-AuNPs em NaOH 0,1 mol L ⁻¹ . $n = 3$	72
Tabela 6: Parâmetros cromatográficos para a separação de BPA, TBP e BHT.	79
Tabela 7 – Desempenho analítico do GCE/rGO-AuNPs como detector amperométrico para antioxidantes ($n=3$)	80
Tabela 8 - Valores de recuperação obtidos para o método empregado na quantificação de antioxidantes na amostra de bioquerosene por RP-HPLC-PAD. $n=3$.	82
Tabela 9 - Parâmetros voltamétricos para GCE e rGO-GCE. Diferentes concentrações de GO	85
Tabela 10: Parâmetros obtidos a partir das correlações lineares de corrente de pico anódica e raiz quadrada da velocidade, para os antioxidantes BHT, TBP, BMP e BPA, obtidas a partir da Figura 31.	95
Tabela 11: Figuras de mérito para os antioxidantes utilizando a técnica de amperometria pulsada com eletrodo de GCE/rGO-NiNPs. $n=3$	100
Tabela 12 - Parâmetros cromatograficos para separação dos antioxidantes. Detector: GCE/rGO-NiNPs	109
Tabela 13: Figuras de mérito para os antioxidantes utilizando RP-HPLC-PAD e GCE/rGO-NiNPs. $n=3$	110
Tabela 14 - Valores de recuperação obtidos para o método empregado na quantificação de antioxidantes na amostra de bioquerosene por RP-HPLC-PAD. $n = 3$.	112
Tabela 15: Parâmetros obtidos a partir das correlações lineares da Figura 52-B.	120

Tabela 16: Parâmetros obtidos a partir das correlações lineares de corrente de pico anódica e raiz quadrada da velocidade, para os antioxidantes BHT, TBP, BMP e BPA, obtidas a partir da Figura 58.	127
Tabela 17: Parâmetros Cromatográficos para separação de antioxidantes. Detector: GCE/rGO-AgNPs	135
Tabela 18: Figuras de mérito obtidas a partir da detecção dos antioxidantes utilizando RP-HPLC-PAD, com eletrodo GCE/rGO-AgNPs. n=3.....	137
Tabela 19: Valores de recuperação obtidos para o método empregado na quantificação de antioxidantes na amostra de bioquerosene por RP-HPLC-PAD. Detector: GCE/rGO-AgNPs.	138

LISTA DE ABREVIATURAS

ACN: Acetonitrila

AFM: Microscopia de força atômica

AgNPs: Nanopartículas de prata

ANP: Agência Nacional de Petróleo

ASTM: American Society for Testing and Materials

AuNPs: Nanopartículas de ouro

BHT: 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol

BMP: 2-(terc-butil)-4,6-dimetilfenol

BPA: N,N'-di-sec-butil-parafenilenodiamina

EIS: Electrochemical Impedance Spectroscopy

GC: Cromatografia a gás

GCE/rGO: Eletrodo de carbono vítreo modificado com óxido de grafeno reduzido

GCE: Eletrodo de carbono vítreo (Glassy Carbon Electrode)

GO: Óxido de grafeno

HPLC: Cromatografia líquida de alta eficiência (do inglês *High Performance Liquid Chromatography*)

I_{pa} : Corrente de pico anódica

Jet A-1: Querosene de origem fóssil

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

NiNPs: Nanopartículas de níquel

NPs: Nanopartículas

RANP: Resolução da agência nacional de petróleo

rGO: Óxido de grafeno reduzido

R_s : Resistência da solução

R_{ct} : Resistência de transferência de carga

RP-HPLC: Cromatografia líquida de alta eficiência de fase reversa

RP-HPLC-PAD: Cromatografia líquida de fase reversa com detecção amperométrica pulsada

RSD: Desvio padrão relativo

SIP: Iso-parafinas sintetizadas

SPK/A: Querosene parafínico sintetizado mais aromáticos

SPK: Querosene parafínico sintetizado

SPK-ATJ: Querosene parafínico sintetizado por álcool

SPK-FT: Querosene parafínico sintetizado por Fischer-Tropsch

SPK-HEFA: Querosene parafínico sintetizado de ácidos graxos e ésteres hidroprocessados

TBP: 2,6-Di-terc-butilfenol

UV-VIS: Ultravioleta visível

SUMÁRIO

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO	26
CAPÍTULO II: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	28
2.1. Bioquerosene de aviação	28
2.2. Antioxidantes	30
2.2.1. Determinação eletroquímica de antioxidantes	34
2.3. Eletrodos modificados com materiais nanoestruturados	37
2.3.4. Óxido de Grafeno Reduzido	38
2.3.5. Nanopartículas metálicas	41
2.4. Cromatografia líquida de alta eficiência	44
2.4.4. Detectores eletroquímicos em HPLC	48
CAPÍTULO III: OBJETIVOS	53
3.1. Objetivo geral	53
3.2. Objetivos específicos	53
CAPÍTULO IV: PARTE EXPERIMENTAL	54
4.1. Reagentes	54
4.2. Medidas eletroquímicas	54
4.3. Modificação eletroquímica do eletrodo de carbono vítreo (GCE) com óxido de grafeno reduzido (rGO) e nanopartículas metálicas (NPs)	54
4.3.1. Eletrodo de carbono vítreo com óxido de grafeno reduzido e nanopartículas ouro (GCE/rGO-AuNPs)	55
4.3.2. Eletrodo de carbono vítreo com óxido de grafeno reduzido e nanopartículas níquel (GCE/rGO-NiNPs)	55
4.3.3. Eletrodo de carbono vítreo com óxido de grafeno reduzido e nanopartículas prata (GCE/rGO-AgNPs)	56
4.4. Caracterização	56
4.5. Análises cromatográficas	56
4.6. Preparo de amostras	57
CAPÍTULO V: DETERMINAÇÃO AMPEROMÉTRICA DE ANTIOXIDANTES EM BIOQUEROSENE DE AVIAÇÃO POR CROMATOGRAFIA DE FASE REVERSA, UTILIZANDO ELETRODOS MODIFICADOS COM ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO E NANOPARTÍCULAS DE OURO	58
5.1. RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
5.1.1. Comportamento eletroquímico dos antioxidantes no eletrodo de carbono vítreo não modificado (GCE), e modificado com óxido de grafeno reduzido (GCE/rGO)	58

5.1.2.	Comportamento eletroquímico do eletrodo de carbono vítreo modificado com óxido de grafeno reduzido e nanopartículas de ouro (GCE/rGO-AuNPs).....	61
5.1.3.	Caracterização morfológica e eletroquímica do eletrodo modificado com óxido de grafeno reduzido e nanopartículas de ouro	65
5.1.4.	Comportamento eletroquímico dos antioxidantes	68
5.1.5.	Estudo da concentração dos antioxidantes	71
5.1.6.	Comportamento cromatográfico	73
5.1.7.	Curvas analíticas.....	79
5.1.8.	Determinação de antioxidantes em bioquerosene por RP-HPLC-PAD	80
5.2.	CONCLUSÕES PARCIAIS:.....	83
CAPÍTULO VI: DETERMINAÇÃO AMPEROMÉTRICA DE ANTIOXIDANTES EM BIOQUEROSENE DE AVIAÇÃO POR CROMATOGRAFIA DE FASE REVERSA, UTILIZANDO ELETRODOS MODIFICADOS COM ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO E NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL		84
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	84
6.1.1.	Estudos de otimização do eletrodo de carbono vítreo modificado com óxido de grafeno reduzido (GCE/rGO) e nanopartículas de níquel (GCE/rGO-NiNPs)	84
6.1.2.	Comportamento eletroquímico do eletrodo de carbono vítreo modificado com óxido de grafeno reduzido e nanopartículas de níquel.....	88
6.1.3.	Caracterização morfológica do eletrodo modificado com óxido de grafeno reduzido e nanopartículas de níquel	91
6.1.4.	Comportamento eletroquímico dos antioxidantes	93
6.1.5.	Estudos da concentração de antioxidantes	96
6.1.6.	Resposta amperométrica dos antioxidantes em GCE/rGO-NiNPs.....	98
6.1.7.	Comportamento cromatográfico	100
6.1.8.	Otimização do sistema de detecção cromatográfica.....	101
6.1.9.	Otimização da separação cromatográfica.....	102
6.1.10.	Curvas analíticas.....	110
6.1.11.	Determinação dos antioxidantes em bioquerosene de aviação	111
6.2.	CONCLUSÕES PARCIAIS	113
CAPÍTULO VII: DETERMINAÇÃO AMPEROMÉTRICA DE ANTIOXIDANTES EM BIOQUEROSENE DE AVIAÇÃO POR CROMATOGRAFIA DE FASE REVERSA, UTILIZANDO ELETRODOS MODIFICADOS COM ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO E NANOPARTÍCULAS DE PRATA.....		114
7.1.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	114
7.1.1.	Estudo eletroquímico das nanopartículas de prata sobre o eletrodo de carbono vítreo modificado com óxido de grafeno reduzido	114

7.1.2.	Caracterização de superfície do eletrodo modificado com óxido de grafeno reduzido e nanopartículas de prata (GCE/rGO-AgNPs)	121
7.1.3.	Eletro-oxidação dos antioxidantes	123
7.1.4.	Estudos da concentração dos antioxidantes	124
7.1.5.	Comportamento cromatográfico	127
7.1.6.	Otimização do sistema de detecção cromatográfica	128
7.1.7.	Otimização da separação cromatográfica	129
7.1.8.	Curvas analíticas	136
7.1.9.	Determinação dos antioxidantes em bioquerosene de aviação	137
7.2.	CONCLUSÕES PARCIAIS	139
	CAPÍTULO VII: CONCLUSÕES	140
	REFERÊNCIAS	141

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO

Segundo dados das Nações Unidas, a população mundial pode chegar a aproximadamente 8,1 bilhões de habitantes em 2025 [1]. Em razão desse aumento, a demanda energética tem crescido significativamente, principalmente por combustíveis destinados ao setor de transportes [2]. Nesse contexto, os biocombustíveis surgem como uma alternativa promissora, visando sanar problemas relacionados aos combustíveis fósseis, tais como a instabilidade dos preços, emissão de poluentes e a necessidade de diversificar as matrizes energéticas [3]. Por essas razões, recentemente muito têm se discutido a respeito do bioquerosene como combustível para a aviação, especialmente devido ao aumento expressivo no número de voos [4].

Visando diminuir a emissão de gases poluentes, e atender as metas estabelecidas pelos governos e entidades internacionais, o setor da aviação tem empregado o bioquerosene na mistura com o querosene de origem fóssil [4,5]. Todavia, para que esse biocombustível seja utilizado de forma segura e eficaz é exigido o atendimento a rigorosos padrões de qualidade. Um dos principais parâmetros que determinam a qualidade do bioquerosene é a presença de antioxidantes [6]. Esses compostos são adicionados ao biocombustível afim de impedir a formação de radicais, que levam a formação de compostos tais como, aldeídos, cetonas, ácidos, peróxidos e polímeros, que modificam as propriedades do biocombustível, comprometendo o armazenamento do produto e suas especificações [7,8].

Os principais antioxidantes sintéticos encontrados no bioquerosene são 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT), N,N'-di-sec-butil-p-fenilenodiamina (BPA), 2,6-di-terc-butilfenol (TBP) e 2-(terc-butil)-4,6-dimetilfenol (BMP) [8]. Portanto, a qualidade do bioquerosene está diretamente relacionada à presença e a concentração de desses compostos. Para este controle, são necessários métodos analíticos confiáveis, altamente sensíveis, capazes de quantificar baixíssimas concentrações. Todavia, o desenvolvimento destes métodos analíticos não é uma tarefa trivial, uma vez que os biocombustíveis são considerados matrizes relativamente complexas e, portanto, exigem métodos analíticos com elevada seletividade.

Métodos de detecção para antioxidantes em amostras de interesse alimentar, ambiental e industrial têm sido propostos, empregando principalmente

métodos cromatográficos [9], espectrométricos [10] e eletroquímicos [11]. Geralmente, mais de um antioxidante são empregados em biocombustíveis, exigindo, portanto, métodos analíticos com elevada seletividade.

As técnicas eletroquímicas constituem-se poderosa ferramenta analítica para determinação de antioxidantes, seu uso tem sido justificado por características, tais como elevada sensibilidade, custo moderado, portabilidade e versatilidade [11,26,36-38]. De outro modo, a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC, do inglês *High Performance Liquid Chromatography*) tem sido amplamente utilizada para a determinação de compostos fenólicos em amostras lipídicas, proporcionando estabilidade e eficiência de separação [41-43]. Nesse sentido, pesquisas empregando detectores eletroquímicos acoplados a sistemas de separação têm recebido atenção crescente, principalmente por redução da exposição do eletrodo a contaminações provenientes de amostras reais, problemas de estabilidade e diminuição dos processos de adsorção.

O desenvolvimento de métodos analíticos mais simples, precisos e exatos para a quantificação de antioxidantes em biocombustíveis é altamente desejável. A fim de cumprir todos os requisitos exigidos na detecção e quantificação dessas espécies em amostras complexas, esta tese descreve o desenvolvimento de detectores eletroquímicos para HPLC, baseados em eletrodos modificados com materiais nanoestruturados, visando detectar simultaneamente baixas concentrações de antioxidantes em amostras de bioquerosene de aviação.

CAPÍTULO VII: CONCLUSÕES

Eletrodos de carbono vítreo foram modificados com óxido de grafeno reduzido, e suas propriedades eletroquímicas frente a quatro antioxidantes sintéticos foram investigadas. O GCE/rGO não apresentou atividade eletrocatalítica frente aos antioxidantes. Este eletrodo foi modificado com nanopartículas de óxidos metálicos (ouro, níquel e prata), que proporcionaram elevada atividade eletrocatalítica para os antioxidantes BHT, BMP, TBP e BPA.

Três métodos foram desenvolvidos para a determinação dos antioxidantes sintéticos em bioquerosene de aviação. Os métodos empregaram eletrodos modificados (GCE/rGO-AuNPs, GCE/rGO-NiNPs e GCE/rGO-AgNPs) como detectores amperométricos em HPLC. Os métodos utilizaram um sistema de separação RP-HPLC, em modo de eluição isocrática, e detecção amperométrica pulsada. A fase móvel consistiu de: acetonitrila/água e NaOH (pós coluna). Os limites de detecção obtidos nos três sistemas de detecção para quatro antioxidantes foram inferiores a $2,8 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹. Sendo que o GCE/rGO-AuNPs apresentou os menores valores de LD, na ordem de $2,0 \times 10^{-7}$ e melhor sensibilidade.

Os detectores foram utilizados com sucesso na análise de antioxidantes em uma amostra de bioquerosene, com uma simples diluição em acetonitrila. As análises por RP-HPLC-PAD demonstraram a presença de três antioxidantes na amostra de bioquerosene, os quais foram identificados e quantificados: BMP, TBP e BHT. O antioxidante BPA não foi identificado na amostra por nenhum dos três métodos.

Os eletrodos modificados GCE/rGO-AuNPs, GCE/rGO-NiNPs e GCE/rGO-AgNPs podem ser utilizados como detectores amperométricos para determinação rotineira de antioxidantes sintéticos em bioquerosene, empregando RP-HPLC com boa precisão e sem tratamento exaustivo da amostra.

REFERÊNCIAS

- [1] TRIPATHI, A. D.; MISHRA, R.; MAURYA, K. K.; SINGH, R. B.; WILSON, D. W. Estimates for World Population and Global Food Availability for Global Health. **The Role of Functional Food Security in Global Health**, p. 3-24, 2019. DOI:10.1016/B978-0-12-813148-0.00001-3;
- [2] ARAMCO, G. K. S.; GOSLING, C.; UOP, M. J. W. The outlook for transport fuels: Part 1. **Technology Quarterly**, p. 23-31; 2016;
- [3] CARDOSO, L. C. B.; BITTENCOURT, M. V. L.; LITT, W. H.; IRWIN, E. G. Biofuels policies and fuel demand elasticities in Brazil. **Energy Policy**. v. 128, p. 296-305, 2019. DOI: 10.1016/j.enpol.2018.12.035;
- [4] KOUSOULIDOU, M.; LONZA, L. Biofuels in aviation: Fuel demand and CO₂ emissions evolution in Europe toward 2030. **Transportation Research Part D**. v. 46, 166–181, 2016. DOI: 10.1016/j.trd.2016.03.018;
- [5] CREMONEZ, P. A.; FEROLDI, M.; OLIVEIRA, C. J.; TELEKEN, J. G.; ALVES, H. J.; SAMPAIO, S. C. Environmental, economic and social impact of aviation biofuel production in Brazil. **New Biotechnology**, v. 32, n. 2, p. 263-271, 2015. DOI: 10.1016/j.nbt.2015.01.001;
- [6] BRASIL. Resolução nº 778, de 5 de abril de 2019. Diário Oficial da União Publicado em: 08/04/2019, edição: 67, seção: 1, página: 40;
- [7] BASTOS, F. A.; TUBINO, M. The Use of the Liquid from Cashew Nut Shells as an Antioxidant in Biodiesel. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 28, n. 5, p. 748-755, 2017. DOI: 10.21577/0103-5053.20160223
- [8] CHUCK, C. J. **Biofuels for Aviation: Feedstocks, Technology and Implementation**. 1. ed. Amsterdam, Elsevier, 2016;
- [9] KAROVICOVA, J.; SIMKO, P. Determination of synthetic phenolic antioxidants in food by high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 882, p. 271–281, 2000. DOI: 10.1016/S0021-9673(00)00353-8;
- [10] OROIAN, M.; ESCRICHE, I. Antioxidants: Characterization, natural sources, extraction and analysis. **Food Research International**, v. 74, p. 10–36, 2015. DOI: 10.1016/j.foodres.2015.04.018;
- [11] OLIVEIRA-NETO, J. R.; REZENDE, S. G.; REIS, C. F.; BENJAMIN, S. R.; ROCHA, M. L.; GIL, E. S. Electrochemical behavior and determination of major phenolic antioxidants in selected coffee samples. **Food Chemistry**, v. 190, p. 506–512, 2016. DOI: 10.1016/j.foodchem.2015.05.104;

- [12] HU, J.; WOOD, R.; TUKKER, A.; BOONMAN, H.; DE BOER, B. Global transport emissions in the Swedish carbon footprint. **Journal of Cleaner Production**, v. 226, p. 210–220, 2019. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.03.263;
- [13] DIMITRIOS, D.; SARTZETAKI, M. Assessing air transport socio-economic footprint. **International Journal of Transportation Science and Technology**, v. 7, p. 283–290, 2018. DOI: 10.1016/j.ijtst.2018.07.001;
- [14] CREMONEZ, P. A.; FEROLDI, M.; DE ARAÚJO, A. V.; BORGES, M. N.; MEIER, T. W.; FEIDEN, A.; TELEKEN, J. G. Biofuels in Brazilian aviation: Current scenario and prospects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 43, p. 1063–1072, 2015. DOI: 10.1016/j.rser.2014.11.097;
- [15] DODD, T.; ORLITZKY, M.; NELSON, T. What stalls a renewable energy industry? Industry outlook of the aviation biofuels industry in Australia, Germany, and the USA. **Energy Policy**, v. 123, p. 92–103, 2018. DOI: 10.1016/j.enpol.2018.08.048;
- [16] ZHOU, W.; WANG, T.; YU, Y.; CHEN, D.; ZHU, B. Scenario analysis of CO₂ emissions from China's civil aviation industry through 2030. **Applied Energy**, v. 175, p. 100–108, 2016. DOI: 10.1016/j.apenergy.2016.05.004;
- [17] LLAMAS, A.; GARCÍA-MARTÍNEZ M-J.; AL-LAL, A-M.; CANOIRA, L.; LAPUERTA, M. Biokerosene from coconut and palm kernel oils: Production and properties of their blends with fossil querosene. **Fuel**, v. 102, p. 483–490, 2012. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.06.108;
- [18] REBOREDO, J. C. Is there dependence and systemic risk between oil and renewable energy stock prices?. **Energy Economics**, v. 48, p. 32–45, 2014. DOI: 10.1016/j.eneco.2014.12.009;
- [19] CHIARAMONTI, D.; PRUSSI, M.; BUFFI, M.; TACCONI, D. Sustainable bio kerosene: Process routes and industrial demonstration activities in aviation biofuels. **Applied Energy**, v. 136, n. 31, p. 767–774, 2014. DOI: 10.1016/j.apenergy.2014.08.065;
- [20] ARNOLD, M.; TAINTER, J. A.; STRUMSKY D. Productivity of innovation in biofuel technologies. **Energy Policy**, v. 124, p. 54–62, 2018. DOI: 10.1016/j.enpol.2018.09.005;
- [21] ARCHER, S. A.; STEINBERGER-WILCKENS, R. Systematic analysis of biomass derived fuels for fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 52, 2018, p. 23178–23192. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.10.161;
- [22] NEULING, U.; KALTSCHMITT, M. Conversion routes for production of biokerosene-status and assessment. **Biomass Conv. Bioref.**, v. 5, p. 367–385, 2014. DOI: 10.1007/s13399-014-0154-2;
- [23] HARI, T. K.; YAAKOB, Z.; BINITHA, N. N. Aviation biofuel from renewable resources: Routes, opportunities and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 1234–1244, 2015. DOI: 10.1016/j.rser.2014.10.095;

- [24] ASTM D7566-19, Standard Specification for Aviation Turbine Fuel Containing Synthesized Hydrocarbons, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019;
- [25] NEULING, U.; KALTSCHMITT, M. Techno-economic and environmental analysis of aviation biofuels. **Fuel Processing Technology**, v. 171, p. 54–69, 2018. DOI: 10.1016/j.fuproc.2017.09.022;
- [26] CARAMIT, R. P.; ANDRADE, A. G. F.; SOUZA, J. B. G.; ARAUJO, T. A.; VIANA, L. H.; TRINDADE, M. A. G.; FERREIRA, V. S. A new voltammetric method for the simultaneous determination of the antioxidants TBHQ and BHA in biodiesel using multi-walled carbon nanotube screen-printed electrodes. **Fuel**, v. 105, p. 306–313, 2013. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.06.062;
- [27] DELFINO, J. R.; PEREIRA, T. C.; VIEGAS, H. D. C.; MARQUES, E. P.; FERREIRA, A. A. P.; ZHANG, L.; ZHANG, J.; MARQUES, A. L. B. A simple and fast method to determine water content in biodiesel by electrochemical impedance spectroscopy. **Talanta**, v. 179, n. 1, p. 753-759, 2018. DOI: 10.1016/j.talanta.2017.11.053;
- [28] CHUCK C. J. **Biofuels for Aviation: Feedstocks, Technology and Implementation**. 1 ed. Amsterdam, Elsevier, 2016;
- [29] YANG, J.; XIN, Z.; HE Q. S.; CORSCADDEN K.; NIU, H. An overview on performance characteristics of bio-jet fuels. **Fuel**, v. 237, p. 916-936, 2018. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.10.079;
- [30] YAAKOB Z.; NARAYANAN B. N.; PADIKKAPARAMBIL, S.; UNNI, K. S; AKBAR, P. M. A review on the oxidation stability of biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 35, p. 136-153, 2014. DOI: 10.1016/j.rser.2014.03.055
- [31] WEBSTER, R. L.; RAWSON, P. M.; EVANS, D. J.; MARRIOTT, P. Synthetic Phenolic Antioxidants in Middle Distillate Fuels Analyzed by Gas Chromatography with Triple Quadrupole and Quadrupole Time-of-Flight Mass Spectrometry. **Energy Fuels**, v. 28, n. 2, p. 1097-1102, 2014. DOI: 10.1021/ef402144v;
- [32] LOEGEL, T. N.; MORRIS, R. E.; MYERS, K. M.; KATILIE, C. J. Analysis of Phenolic Antioxidants in Navy Mobility Fuels by Gas Chromatography–Mass Spectrometry. **Energy Fuels**, v. 28, p. 6267–6274, 2014. DOI: 10.1021/ef5013984;
- [33] RODIL, R.; QUINTANA, J. B.; BASAGLIA G.; PIETROGRANDE M. C.; CELA R. Determination of synthetic phenolic antioxidants and their metabolites in water samples by downscaled solid-phase extraction, silylation and gas chromatography–mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, n. 41, p. 6428–6435, 2010. DOI: 10.1016/j.chroma.2010.08.020;
- [34] DING, M.; ZOU, J. Rapid micropreparation procedure for the gas chromatographic–mass spectrometric determination of BHT, BHA and TBHQ in edible oils. **Food Chemistry**, v. 131, n. 3, p. 1051–1055, 2012. DOI: 10.1016/j.foodchem.2011.09.100;

- [35] CAPITÁN-VALLVEY L. F.; VALENCIA, M. C.; NICOLAS, E. A. Solid-phase ultraviolet absorbance spectrophotometric multisensor for the simultaneous determination of butylated hydroxytoluene and co-existing antioxidants. **Analytica Chimica Acta**, v. 503, n. 2, p. 179-186, 2004. DOI: 10.1016/j.aca.2003.10.027;
- [36] FREITAS, K. H. G.; FATIBELLO-FILHO O. Simultaneous determination of butylated hydroxyanisole (BHA) and butylated hydroxytoluene (BHT) in food samples using a carbon composite electrode modified with $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ immobilized in polyester resin. **Talanta**, v. 81, n. 3, p. 1102-1108, 2010. DOI: 10.1016/j.talanta.2010.02.004;
- [37] TOMÁŠKOVÁ, M.; CHYLKOVÁ, J.; JEHLICK, V.; NAVRÁTIL, T.; ŠVANCARA, S.; ŠELEŠOVSKÁ, R. Simultaneous determination of BHT and BHA in mineral and synthetic oils using linear scan voltammetry with a gold disc electrode. **Fuel**, v. 123, p. 107-112, 2014. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.01.052;
- [38] TOMÁŠKOVÁ, M.; CHÝLKOVÁ, T.; NAVRÁTIL, T.; ŠELEŠOVSKA, R. Voltammetric Determination of TBHQ Individually and Mixed with BHT in Petroleum Products Using a Gold Disc Electrode. **Energy Fuels**, v. 28, n. 7, p. 4731-4736, 2014. DOI: 10.1021/ef500743t;
- [39] WANG, L.; YANG, R.; WANG, H.; LI, J.; QU, L.; HARRINGTON, P. B. High-selective and sensitive voltammetric sensor for butylated hydroxyanisole based on AuNPs-PVP-graphene nanocomposites. **Talanta**, v. 138, p. 169-175, 2015. DOI: 10.1016/j.talanta.2015.01.016;
- [40] LIN, X.; NI, Y.; KOKOT, S. Glassy carbon electrodes modified with gold nanoparticles for the simultaneous determination of three food antioxidants. **Analytica Chimica Acta**, v. 765, p. 54-62, 2013. DOI: 10.1016/j.aca.2012.12.036;
- [41] CHEN, M.; HU, X.; TAI, Z.; QIN, H.; TANG, H.; LIU, M.; YANG, Y. Determination of Four Synthetic Phenolic Antioxidants in Edible Oils by High-Performance Liquid Chromatography with Cloud Point Extraction Using Tergitol TMN-6. **Food Anal. Methods**, v. 6, n.1, p. 28-35, 2013. DOI: 10.1007/s12161-012-9413-7;
- [42] SAAD, B.; SING, Y. Y.; NAWI, M. A.; HASHIM, N. H.; ALI, A. S. M.; SALEH, M. I.; SULAIMAN, S. F.; TALIB, K. M.; AHMAD K. Determination of synthetic phenolic antioxidants in food items using reversed-phase HPLC. **Food Chemistry**, v. 105, n. 1, p. 389–394, 2007. DOI: 10.1016/j.foodchem.2006.12.025;
- [43] KIM, J-M.; CHOI, S-H.; SHIN, G-H.; LEE, J-H.; KANG, S-R.; LEE, K-Y.; LIM, H-S.; KANG, T. S.; LEE, O-H. Method validation and measurement uncertainty for the simultaneous determination of synthetic phenolic antioxidants in edible oils commonly consumed in Korea. **Food Chemistry**, v. 213, p. 19–25, 2016. DOI: 10.1016/j.foodchem.2016.06.053;
- [44] LI, J.; BI, Y.; SUN, S.; PENG, D. Simultaneous analysis of tert-butylhydroquinone, tert-butylquinone, butylated hydroxytoluene, 2-tert-butyl-4-hydroxyanisole, 3-tert-butyl-4-hydroxyanisole, α -tocopherol, γ -tocopherol, and δ -tocopherol in edible oils by normal-phase high performance liquid chromatography. **Food Chemistry**, v. 234, p. 205-211, 2017. DOI: 10.1016/j.foodchem.2017.04.176;

- [45] WANG, J-Y.; WU, H-L.; CHEN, Y.; SUN, Y-M.; YU, Y.; ZHANG, X-H.; YU, R-Q. Fast analysis of synthetic antioxidants in edible vegetable oil using trilinear component modeling of liquid chromatography–diode array detection data. **Journal of Chromatography A**, v. 1264, p. 63–71, 2012. DOI: 10.1016/j.chroma.2012.09.070;
- [46] ROVIRA-GALIMANY, F.; PÉREZ-LOZANO, P.; SUÑE-NEGRE, J.; GARCÍA-MONTOYA, E.; MIÑARRO, M.; TICÓ, J. R. Development and validation of a new RP-HPLC method for the simultaneous determination of hydroquinone, kojic acid, octinoxate, avobenzone, BHA and BHT in skin-whitening cream. **Anal. Methods**, v. 8, p. 1170-1180, 2016. DOI: 10.1039/C5AY02207J;
- [47] WANG, J-Y.; WU, H-L.; SUN, Y-M.; GU, H-W.; LIU, Z.; LIU, Y-J.; YU, R-Q. Simultaneous determination of phenolic antioxidants in edible vegetable oils by HPLC–FLD assisted with second-order calibration based on ATLD algorithm. **Journal of Chromatography B**, v. 947-948, p. 32-40, 2014. DOI: 10.1016/j.jchromb.2013.12.009;
- [48] SILVEIRA, G. D.; MOTTA, M. J.; MULLER, L. S.; LAMEIRA, O.; ATHAYDE, M. L.; PIANA, M.; ROSA, M. B.; VIANA, C.; CARVALHO, L. M. Determination of Phenolic Antioxidants in Amazonian Medicinal Plants by HPLC with Pulsed Amperometric Detection. **Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies**. v. 38, n. 13, p. 1259-1266, 2015. DOI: 10.1080/10826076.2015.1037450;
- [49] BARDPHO, C.; RATTANARAT, P.; SIANGPROH W.; CHAILAPAKUL, O. Ultra-high performance liquid chromatographic determination of antioxidants in teas using inkjet-printed graphene-polyaniline electrode. **Talanta**, v. 148, p. 673-679, 2016. DOI: 10.1016/j.talanta.2015.05.020;
- [50] ÖZGÜR, M.; KALAYCIOĞLU, Z.; DÜLGER, O. Simultaneous spectrophotometric determination of phenolic Antioxidant (BHA and BHT) concentrations in pharmaceutical preparations and chewing gums using the h-point standard addition method. **Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering**. v. 36, n. 2, p. 211-222, 2017. DOI: 10.20450/mjcce.2017.1330;
- [51] PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G. K.; RITTA, A. G. S. L.; AUCÉLIO, R. Q. Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. **Rev. Virtual Quim.** v. 5, n. 4, p. 516-537, 2013. DOI: 10.5935/1984-6835.20130040;
- [52] LOWINSOHN, D.; BERTOTTI, M. Sensores eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos. **Quim. Nova**, v. 29, n. 6, p. 1318-1325, 2006. DOI: 10.1590/S0100-40422006000600029;
- [53] PEREIRA, F. C.; BERGANO, E. P.; ZANONI, M. V. B.; MORETTO, L. M.; UGO, P. Aplicações de nanoeletrodos como sensores na química analítica. **Quim. Nova**, v. 29, n. 5, p. 1054-1060, 2006. DOI: 10.1590/S0100-40422006000500027;
- [54] BAVOL, D.; ECONOMOU, A.; ZIMA, J.; BAREK, J.; DEJMKOVA, H. Simultaneous determination of tert-butylhydroquinone, propyl gallate, and butylated hydroxyanisole by flow-injection analysis with multiple-pulse amperometric detection. **Talanta**. v. 178, p. 231-236, 2018. DOI: 10.1016/j.talanta.2017.09.032;

- [55] TORMIN, T. F.; CUNHA, R. R.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Fast simultaneous determination of BHA and TBHQ antioxidants in biodiesel by batch injection analysis using pulsed-amperometric detection. **Talanta**. v. 99, p. 527-531, 2012. DOI: 10.1016/j.talanta.2012.06.024;
- [56] TORMIN, T. F.; GIMENES, D. T.; SILVA, L. G.; RUGGIERO, R.; RICHTER, E. M.; FERREIRA, V. S.; MUÑOZ, R. A. A. Direct amperometric determination of tert-butylhydroquinone in biodiesel. **Talanta**. v. 82, n. 4, p. 1599-1603, 2010. DOI: 10.1016/j.talanta.2010.07.011;
- [57] STRADIOTTO, N. R.; YAMANAKA, H.; ZANONI, M. V. B. Electrochemical Sensors: A Powerful Tool in Analytical Chemistry. **J. Braz. Chem. Soc.** v. 14, n. 2, p. 159-173, 2003. DOI: 10.1590/S0103-50532003000200003;
- [58] DOBES, J.; ZITKA, O.; SOCHOR, J.; RUTTKAY-NEDECKY, B.; BABULA, P.; MIROSLAVA, B.; KYNICKY, J.; HUBALEK, J.; KLEJDUS, B.; KIZEK, R.; ADAM, V. Electrochemical Tools for Determination of Phenolic Compounds in Plants. A Review. **Int. J. Electrochem. Sci.** v. 8, p. 4520-4542, 2013.
- [59] NI, Y.; WANG, L.; SOKOT, S. Voltammetric determination of butylated hydroxyanisole, butylated hydroxytoluene, propyl gallate and tert-butylhydroquinone by use of chemometric approaches. **Analytica Chimica Acta**, v. 412, n. 1-2, p. 185-193, 2000. DOI: 10.1016/S0003-2670(00)00720-0;
- [60] CHÝLKOVÁ, J.; MACHALICKÝ, O.; TOMÁŠKOVÁ, M.; ŠELEŠOVSKÁ, R.; NAVRÁTIL, T. Voltammetric Determination of Nitro Derivative of Synthetic Antioxidant 2,6-di-tert-butyl-4-methyl-phenol. **Analytical Letters**. v. 49, n. 1, p. 92-106, 2015. DOI: 10.1080/00032719.2015.1007376;
- [61] DE ARAUJO, T. A.; BARBOSA, A. M. J.; VIANA, L. H.; FERREIRA, V. S. Electroanalytical determination of TBHQ, a synthetic antioxidant, in soybean biodiesel samples. **Fuel**, v. 90, n. 2, p. 707-712, 2011. DOI: 10.1016/j.fuel.2010.09.022;
- [62] GOULART, L. A.; TEIXEIRA, A. R. L.; RAMALHO, D. A.; TEREZO, A. J.; CASTILHO, M. Development of an analytical method for the determination of tert-butylhydroquinone in soybean biodiesel. **Fuel**, v. 115, p. 126-131, 2014. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.06.050;
- [63] DELLA PELLE, F.; BATTISTA, R. D.; VÁZQUEZ, L.; PALOMARES, F. J.; DEL CARLO, M.; SERGI, M.; COMPAGNONE, D.; ESCARPA, A. Press-transferred carbon black nanoparticles for class-selective antioxidant electrochemical detection. **Applied Materials Today**, v. 9, p. 29-36, 2017. DOI: 10.1016/j.apmt.2017.04.012;
- [64] DE OLIVEIRA, L. H.; SOUZA, A. C. D.; PIZZUTI, L.; FERREIRA, V. S.; PRADELA FILHO, L. A.; TAKEUCHI, R. M.; DOS SANTOS, A. L.; TRINDADE, M. A. G. Determinação Voltamétrica do Antioxidante Galato de Propila em Biodiesel Empregando Eletrodos de Pasta de Carbono Modificados com Líquido Iônico. **Orbital: Electron. J. Chem.** v. 6, n. 4, p. 255-266, 2014;

- [65] IFTIKHAR, F. J.; SHAH, A.; AKHTER, M. S.; KURBANOGU, S.; OZKAN, S. A. **Introduction to Nanosensors**. In: *New Developments in Nanosensors for Pharmaceutical Analysis*. p. 1-46, 2019. DOI: 10.1016/B978-0-12-816144-9.00001-8;
- [66] BEZZON, V. D. N.; MONTANHEIRO, T. L. A.; MENEZES, B. R. C.; RIBAS, R. G.; RIGHETTI, V. A. N.; RODRIGUES, K. F.; THIM, G. P. Carbon Nanostructure-based Sensors: A Brief Review on Recent Advances. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2019, p. 1-21. DOI: 10.1155/2019/4293073;
- [67] BARRY, S.; O'RIORDAN, A. **Electrochemical nanosensors: advances and applications**. Reports in Electrochemistry, 2016:6 1–14. DOI: 10.2147/RIE.S80550;
- [68] YU, S.; SUN, C.-J.; CHOW, G.-M. Chemical Synthesis of Nanostructured Particles and Films. Carl C. Koch (ed.), **Nanostructured Materials: Processing, Properties, and Applications**, 2nd Ed., 3–46, 2007. DOI: 10.1016/B978-081551534-0.50003-8;
- [69] BAKIRHAN, N. K.; SHAH, A.; OZKAN, S. A. Noble Metal Nanoparticles in Electrochemical Analysis of Drugs. In: **New Developments in Nanosensors for Pharmaceutical Analysis**. p. 171-195, 2019. DOI: 10.1016/B978-0-12-816144-9.00006-7
- [70] VISWANATHAN, P.; RAMARAJ, R. Functionalized Graphene Nanocomposites for Electrochemical Sensors. **Graphene-Based Electrochemical Sensors for Biomolecules**. 1st Edition, 2018. DOI: 10.1016/B978-0-12-815394-9.00002-9;
- [71] LEE, X. J.; HIEW, B. Y. Z.; LAI, K. C.; LEE, L. Y.; GAN, S.; THANGALAZHY-GOPAKUMAR, S.; RIGBY, S. Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 98, p. 163–180, 2019. DOI: 10.1016/j.jtice.2018.10.028;
- [72] LAWAL, A. T. Graphene-based nano composites and their applications. A review. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 141, 111384. DOI: 10.1016/j.bios.2019.111384;
- [73] PAPAGEORGIOU, D. G.; KINLOCH, I. A.; YOUNG, R. J. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. **Progress in Materials Science**, v. 90, p. 75-127, 2017. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2017.07.004;
- [74] WANG, H.; SHEN, C.; LIU, J.; ZHANG, W.; YAO, S. Three-dimensional MnCo2O4/graphene composites for supercapacitor with promising electrochemical properties. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 792, p. 122-129, 2019. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.03.405;
- [75] IQBAL, M. Z.; REHMAN, A.-U.; SIDDIQUE, S. Prospects and challenges of graphene based fuel cells. **Journal of Energy Chemistry**. v. 39, p. 217-234, 2019. DOI: 10.1016/j.jechem.2019.02.009;
- [76] MA, J.; QIN, C.; LI, Y.; REN, F.; LIU, Y.; WANG, G. Properties of reduced graphene oxide for Mg-air battery. **Journal of Power Sources**. v. 430, p. 244-251, 2019. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.05.034;

- [77] ALBERO, J.; GARCIA, H. Doped graphenes in catalysis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 408, p. 296-309, 2015. DOI: 10.1016/j.molcata.2015.06.011;
- [78] LI, M.-F.; LIU, Y.-G.; ZENG, G.-M.; LIU, N.; LIU, S.-B. Graphene and graphene-based nanocomposites used for antibiotics removal in water treatment: A review. **Chemosphere**. v. 226, p. 360-380, 2019. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.03.117;
- [79] JUSTINO, C. I. L.; GOMES, A. R.; FREITAS, A. C.; DUARTE, A. C.; ROCHA-SANTOS, T. A. P. Graphene based sensors and biosensors. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 91, p. 53-66, 2017. DOI: 10.1016/j.trac.2017.04.003;
- [80] AL-GAASHANI, R.; NAJJAR, A.; ZAKARIA, Y.; MANSOUR, S.; ATIEH, M. A. XPS and structural studies of high quality graphene oxide and reduced graphene oxide prepared by different chemical oxidation methods. **Ceramics International**, v. 45, n. 11, p. 14439-14448, 2019. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.04.165;
- [81] ROWLEY-NEALE, S. J.; RANDVIIR, E. P.; DENA, A. S. A.; BANKS, C. E. An overview of recent applications of reduced graphene oxide as a basis of electroanalytical sensing platforms. **Applied Materials Today**. V.10, p. 218–226, 2018. DOI: 10.1016/j.apmt.2017.11.010;
- [82] VÁZQUEZ-SÁNCHEZ, P.; RODRÍGUEZ-ESCUADERO, M. A.; BURGOS, F. J.; LLORENTE, I.; CABALLERO-CALERO, O.; GONZÁLEZ, M. M.; FERNÁNDEZ, R.; GARCÍA-ALONSO, M. C. Synthesis of Cu/rGO composites by chemical and thermal reduction of graphene oxide. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 800, p. 379-391, 2019. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.06.008;
- [83] SALEEM, H.; HANEEF, M.; ABBASI, H. Y. Synthesis route of reduced graphene oxide via thermal reduction of chemically exfoliated graphene oxide. **Materials Chemistry and Physics**. V. 204, p. 1-7, 2018. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.10.020;
- [84] MARRANI, A. G.; MOTTA, A.; SCHREBLER, R.; ZANONI, R.; DALCHIELE, E. A. Insights from experiment and theory into the electrochemical reduction mechanism of graphene oxide. **Electrochimica Acta**. v. 304, p. 231-238, 2019. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.02.108;
- [85] MCCOY, T. M.; TURPIN, G.; TEO, B. M.; TABOR, R. F. Graphene oxide: a surfactant or particle? **Current Opinion in Colloid & Interface Science**. V. 39, p. 98-109, 2019. DOI: doi.org/10.1016/j.cocis.2019.01.010;
- [86] SMITH, A.; LACHANCE, A. M.; ZENG, S.; LIU, B.; SUN, L. Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites. **Nano Materials Science**, v. 1, p. 31-47, 2019. DOI: 10.1016/j.nanoms.2019.02.004;
- [87] PHONG, N. H.; TOAN, T. T. T.; TINH, M. X.; TUYEN, T. N.; MAU, T. X.; KHIEU, D. Q. Simultaneous Voltammetric Determination of Ascorbic Acid, Paracetamol, and

Caffeine Using Electrochemically Reduced Graphene-Oxide-Modified Electrode. **Journal of Nanomaterials**. v. 2018. DOI: 10.1155/2018/5348016;

[88] WANG, P.; HAN, C.; ZHOU, F.; LU, J.; HAN, X.; WANG, Z. Electrochemical determination of tert-butylhydroquinone and butylated hydroxyanisole at choline functionalized film supported graphene interface. **Sensors and Actuators B**, v. 224 p. 885-891, 2016. DOI: 10.1016/j.snb.2015.10.098;

[89] FILIK, H.; ÇETINTAS, G.; AVAN, A. A.; AYDAR, S.; KOÇ, S. N.; BOZ, I. Square-wave stripping voltammetric determination of caffeic acid on electrochemically reduced graphene oxide-Nafion composite film. **Talanta**, v. 116, p. 245–250, 2013. DOI: 10.1016/j.talanta.2013.05.031;

[90] HU, F.; CHEN, S.; WANG, C.; YAN, R.; YUAN, D.; WANG, C. Study on the application of reduced graphene oxide and multiwall carbon nanotubes hybrid materials for simultaneous determination of catechol, hydroquinone, p-cresol and nitrite. **Analytica Chimica Acta**. v. 724, p. 40-46, 2012. DOI: 10.1016/j.aca.2012.02.037;

[91] SHNOUDEH, A. J.; HAMAD, I.; ABDO, R. W.; QADUMII, L.; JABER, A. Y.; SURCHI, H. S.; ALKELANY, S. Z. Synthesis, Characterization, and Applications of Metal Nanoparticles. In: **Biomaterials and Bionanotechnology Advances in Pharmaceutical Product Development and Research**. 2019, p. 527-612. DOI: 10.1016/B978-0-12-814427-5.00015-9

[92] NAM, N. H.; LUONG, N. H. Nanoparticles: synthesis and applications. **Materials for Biomedical Engineering Inorganic Micro and Nanostructures**. 2019, p. 211-240. DOI: 10.1016/B978-0-08-102814-8.00008-1

[93] TEOW, Y.; ASHARANI, P. V.; HANDE, M. P.; VALIYAVEETTIL, S. Health impact and safety of engineered nanomaterials. **Chem. Commun.**, v. 47, 7025–7038, 2011. DOI: 10.1039/C0CC05271J;

[94] KIM, H.-K.; ARAVINDAN, V.; MHAMANE, D.; YOON, S.-B.; PARK, S.-H.; NAZARIAN-SAMANI, M.; HAN, J. T.; PARK, H. S.; ROH, K. C.; KIM, K.-B. Bulk metal-derived metal oxide nanoparticles on oxidized carbon surface. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 752, p. 198-205, 2018. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.04.125

[95] QU, J.; CHEN, H.; DONG, S. In Situ Fabrication of Noble Metal Nanoparticles Modified Multiwalled Carbon Nanotubes and Related Electrocatalysis. **Electroanalysis**, v. 20, n. 22, p. 2410-2415, 2008. DOI: 10.1002/elan.200704323;

[96] LIU, F.; LONG, H.; DUAN, X.; LI, YUN-YAN.; HU, JIN-QUAN; LI, BAI-HUI; LU, J. A facile method to prepare noble metal nanoparticles modified Self-Assembly (SAM) electrode. *Journal of Experimental Nanoscience*, v. 13, n. 1, p. 1–10, 2018. DOI: 10.1080/17458080.2017.1373202;

[97] YUE, X.; SONG, W.; ZHU, W.; WANG, J.; WANG, Y. In situ surface electrochemical co-reduction route towards controllable construction of AuNPs/ERGO electrochemical sensing platform for simultaneous determination of BHA and TBHQ.

Electrochimica Acta, v. 182, p. 847–855, 2015. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.09.162;

[98] THIRUMALRAJ, B.; RAJKUMAR, C.; CHEN, S-M, PALANISAMY, S. One-Pot Green Synthesis of Graphene Nanosheets Encapsulated Gold Nanoparticles for Sensitive and Selective Detection of Dopamine. **Scientific Reports**, v. 7, n. 41213, p. 1-11, 2017. DOI: 10.1038/srep41213;

[99] BELUOMINI, M. A.; SILVA, J. L.; SEDENHO, G. C.; STRADIOTTO, N. R. D-mannitol sensor based on molecularly imprinted polymer on electrode modified with reduced graphene oxide decorated with gold nanoparticles. **Talanta**, v. 165, p. 231-239, 2017. DOI: 10.1016/j.talanta.2016.12.040;

[100] YI, W.; LI, Z.; DONG, C.; LI, H.-W.; LI, J. Electrochemical detection of chloramphenicol using palladium nanoparticles decorated reduced graphene oxide. **Microchemical Journal**, v. 148, p. 774-783, 2019. DOI: 10.1016/j.microc.2019.05.049;

[101] LIU, Y.; HUANG, Z.; XIE, Q.; SUN, L.; GU, T.; LI, Z.; BU, L.; YAO, S.; TU, X.; LUO, X.; LUO, S. Electrodeposition of electroreduced graphene oxide-Au nanoparticles composite film at glassy carbon electrode for anodic stripping voltammetric analysis of trace arsenic(III). **Sensors and Actuators B**, v. 188, p. 894-901, 2013. DOI: 10.1016/j.snb.2013.07.113;

[102] DONINI, C. A.; DA SILVA, M. K. L.; SIMÕES, R. P.; CESARINO, I. Reduced graphene oxide modified with silver nanoparticles for the electrochemical detection of estriol. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 809, p. 67-73, 2018. DOI: 10.1016/j.jelechem.2017.12.054;

[103] IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version, 2019;

[104] COSKUN, O. Separation techniques: Chromatography. **North Clin Istanbul**, v. 3, n. 2, p. 156–60, 2016. DOI: 10.14744/nci.2016.32757;

[105] MOLDOVEANU, S. C.; DAVID, V. Chapter 3 - Short Overviews of the Main Analytical Techniques Containing a Separation Step. **Selection of the HPLC Method in Chemical Analysis**, v. 2017, p. 55-85. DOI: 10.1016/B978-0-12-803684-6.00003-2;

[106] DIEHL, D. M.; BELL, D. S.; BOJKO, B. Liquid Chromatography: Pharmaceutical Applications. Encyclopedia of Analytical Science (Third Edition). 2019, p. 192-208. DOI: 10.1016/B978-0-12-409547-2.14492-0;

[107] SANDER, L. C.; SCHANTZ, M. M.; WISE, S. A. Chapter 14 - Environmental Analysis: Persistent Organic Pollutants. **Liquid Chromatography Applications**, p. 337-388, 2017. DOI: 10.1016/B978-0-12-805392-8.00014-1;

- [108] HERRERO, M. Liquid Chromatography: Food Applications. **Encyclopedia of Analytical Science (Third Edition)**, 2019, p. 64-74. DOI: 10.1016/B978-0-12-409547-2.00290-0
- [109] KOSTAKIS, C.; HARPAS, P.; STOCKHAM, P. Chapter 10 - Forensic Toxicology. **Liquid Chromatography Applications**. 2013, p. 249-293. DOI: 10.1016/B978-0-12-415806-1.00010-3;
- [110] SNYDER, L. R.; KIRKLAND, J. J.; DOLAN, J. W. **Introduction to modern liquid chromatography**. 3rd ed. John Wiley & Sons. 2009. DOI: 10.1002/9780470508183;
- [111] KUMAR, B. R. K. Application of HPLC and ESI-MS techniques in the analysis of phenolic acids and flavonoids from green leafy vegetables (GLVs). **Journal of Pharmaceutical Analysis**, v. 7 p. 349–364, 2017. DOI: 10.1016/j.jpha.2017.06.005;
- [112] KLIMEK-TUREK, A.; DZIDO, T. H. Separation selectivity of some phenolic acids in RP HPLC systems with binary mobile phase comprised various modifiers. **Adsorption**. v. 16, n. 4–5, p. 287–294, 2010. DOI: 10.1007/s10450-010-9241-2;
- [113] PARRIS, N. A.; **Instrumental liquid chromatography a practical manual on high-performance liquid chromatographic methods**. Second edition, Elsevier Science, 1985;
- [114] WANG, J.-Y.; WU, H.-L.; CHEN, Y.; SUN, Y.-M.; YU, Y.-J.; ZHANG, X.-H.; YU, R.-Q. Fast analysis of synthetic antioxidants in edible vegetable oil using trilinear component modeling of liquid chromatography–diode array detection data. **Journal of Chromatography A**, v. 1264, p. 63–71, 2012. DOI: 10.1016/j.chroma.2012.09.070;
- [115] KAROVICOVA, J.; SIMKO, P. Determination of synthetic phenolic antioxidants in food by high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 882, p. 271-281, 2000. DOI: 10.1016/S0021-9673(00)00353-8;
- [116] CAMPÍNS-FALCÓ, P.; HERRÁEZ-HERNÁNDEZ, R.; SERRA-MORA, P. Liquid Chromatography: Instrumentation. **Encyclopedia of Analytical Science (Third Edition)**. 2019, p. 108-116. DOI: 10.1016/B978-0-12-409547-2.14218-0;
- [117] FANALI, S.; HADDAD, P. R.; POOLE, C. F.; SCHOENMAKERS, P.; LLOYD, D. **Liquid Liquid Chromatography: Fundamentals and Instrumentation**. Elsevier, 2013. DOI: 10.1016/C2015-0-04294-0;
- [118] ZHANG, J.; LIU, W.-W.; QIAO, J.-Q.; LIAN, H.-Z. Determination of 2,6-di-tert-butylphenol in Irganox 1425. **Res Chem Intermed**. v. 39, p. 2035–2041, 2013. DOI: 10.1007/s11164-012-0734-3;
- [119] LIU, R.; RUAN, T.; SONG, S.; LIN, Y.; JIANG, G. Determination of synthetic phenolic antioxidants and relative metabolites in sewage treatment plant and recipient river by high performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, V. 1381, p. 13-21, 2015. DOI: 10.1016/j.chroma.2014.11.042;

- [120] WANG, J.; THOMSON, M.; CONNOLLY, T.; TONG, A. Z. Development of an analytical method for determining hindered phenolic antioxidants in exhaust emissions from light-duty vehicles. **Atmospheric Pollution Research**, v. 7, p. 326-332, 2016. DOI: 10.1016/j.apr.2015.10.009;
- [121] AKKBIK, M.; ASSIM, Z. B.; AHMAD, F. B. Optimization and Validation of RP-HPLC-UV/Vis Method for Determination Phenolic Compounds in Several Personal Care Products. **International Journal of Analytical Chemistry**, v. 2011, n. 858153, p. 1-9. DOI: 10.1155/2011/858153;
- [122] VAGHELA, B.; RAO, S. S.; SHARMA, N.; BALAKRISHNA, P.; REDDY, A. M. Development and validation of a reverse phase-liquid chromatographic method for the estimation of butylated hydroxytoluene as antioxidant in paricalcitol hard gelatin capsule formulation dosage form. **Pharmaceutical Methods**, v. 2, n. 4. p. 235-241, 2011. DOI: 10.4103/2229-4708.93392;
- [123] WANG, J.-Y.; WU, H.-L.; SUN, Y.-M.; GU, H.-W.; LIU, Z.; LIU, Y.-J.; YU, R.-Q. Simultaneous determination of phenolic antioxidants in edible vegetable oils by HPLC-FLD assisted with second-order calibration based on ATLD algorithm. **Journal of Chromatography B**, v. 947-948, p. 32-40, 2014. DOI: 10.1016/j.jchromb.2013.12.009;
- [124] SHASHA, D.; MAGOGO, C.; DZOMBA, P. Reversed Phase HPLC-UV Quantitation of BHA, BHT and TBHQ in Food Items Sold in Bindura Supermarkets, Zimbabwe. **International Research Journal of Pure & Applied Chemistry**, v. 4, n. 5, p. 578-584, 2014;
- [125] LI, J.; BI, Y.; SUN, S.; PENG, D. Simultaneous analysis of tert-butylhydroquinone, tert-butylquinone, butylated hydroxytoluene, 2-tert-butyl-4-hydroxyanisole, 3-tert-butyl-4-hydroxyanisole, α -tocopherol, γ -tocopherol, and δ -tocopherol in edible oils by normal-phase high performance liquid chromatography. **Food Chemistry**, v. 234, p. 205–211, 2017. DOI: 10.1016/j.foodchem.2017.04.176;
- [126] THIBEAULT, D.; SU, H.; MACNAMARA E.; SCHIPPER, H. M. Isocratic rapid liquid chromatographic method for simultaneous determination of carotenoids, retinol, and tocopherols in human serum. **Journal of Chromatography B**, v. 877, p. 1077-1083, 2009. DOI: 10.1016/j.jchromb.2009.02.051;
- [127] APARICIO, A.; ANDRÉS, M. P. S.; VERA, S. Separation and Determination of Phenolic Antioxidants by HPLC with Surfactant/n-Propanol Mobile Phases. **J. High Resol. Chromatogr.** v. 23, n. 4, p. 324–328, 2000. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4168(20000401)23:4<324::AID-JHRC324>3.0.CO;2-I;
- [128] ZHANG, K.; KURITA, K.; VENKATRAMANI, C.; RUSSELL, D. Seeking universal detectors for analytical characterizations. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**. v. 162, p. 192-204, 2019. DOI: 10.1016/j.jpba.2018.09.029;
- [129] SHARMA, S.; TOLLEY, L. T.; TOLLEY, H. D.; PLISTIL, A.; STEARNS, S. D.; LEE, M. L. Hand-portable liquid chromatographic instrumentation. **Journal of Chromatography A**. v. 1421, p. 38-47, 2015. DOI: 10.1016/j.chroma.2015.07.119;

- [130] GIL, R. L.; AMORIM, C. G.; MONTENEGRO, M. C. B. S. M.; ARAÚJO, A. N. Potentiometric detection in liquid chromatographic systems: An overview. **Journal of Chromatography A**, v. 1602, p. 326-340, 2019. DOI: 10.1016/j.chroma.2019.06.006;
- [131] ŠTULÍK, K.; PACÁKOVÁ, V. Electrochemical detection techniques in high-performance liquid chromatography. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 129, n. 1–2, p. 1-24, 1981. DOI: 10.1016/S0022-0728(81)80002-2;
- [132] PENG, L.-Q.; CAO, J.; DU, L.-J.; ZHANG, Q.-D.; SHI, Y.-T.; XU, J.-J. Analysis of phenolic acids by ionic liquid-in-water microemulsion liquid chromatography coupled with ultraviolet and electrochemical detector. **Journal of Chromatography A**, v. 1499, p. 132-139, 2017. DOI: 10.1016/j.chroma.2017.03.086;
- [133] LACOURSE, W. R. Pulsed Electrochemical Detection in High-Performance Liquid Chromatography. John Wiley & Sons, Inc. New York, Techniques in Analytical Chemistry Series, 1997;
- [134] JOHNSON, D. C.; LACOURSE, W. R. Liquid Chromatography with Pulsed Electrochemical Detection. **Analytical Chemistry**, v. 62, n. 10, 1990. DOI: 10.1021/ac00209a001;
- [135] SWARTZ, M. HPLC Detectors: A Brief Review. **Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies**, v. 33, p. 1130–1150, 2010. DOI: 10.1080/10826076.2010.484356;
- [136] BERNABEI, M.; BOCCHINFUSO, G.; CARROZZO, P.; DE ANGELIS, C. Determination of phenolic antioxidants in aviation jet fuel. **Journal of Chromatography A**, v. 871, n. 1-2, p. 235-241, 2000. DOI: 10.1016/S0021-9673(99)01274-1;
- [137] DA SILVA, J. L.; BELUOMINI, M. A.; STRADIOTTO, N. R. Determination of furanic aldehydes in sugarcane bagasse by high-performance liquid chromatography with pulsed amperometric detection using a modified electrode with nickel nanoparticles. **J. Sep. Sci.** v. 38, p. 3176–3182, 2015. DOI: 10.1002/jssc.201500253;
- [138] BARDPHO, C.; RATTANARAT, P.; SIANGPROH, W.; CHAILAPAKUL, O. Ultra-high performance liquid chromatographic determination of antioxidants in teas using inkjet-printed graphene–polyaniline electrode. **Talanta**, v. 148, p. 673–679, 2016. DOI: 10.1016/j.talanta.2015.05.020;
- [139] FREITAS, P. V.; DA SILVA, D. R.; BELUOMINI, M. A.; DA SILVA, J. L.; STRADIOTTO, N. R. Determination of Phenolic Acids in Sugarcane Vinasse by HPLC with Pulse Amperometry. **Journal of Analytical Methods in Chemistry**, v. 2018, p. 1-10. DOI: 10.1155/2018/4869487;
- [140] SEDENHO, G. C.; DA SILVA, J. L.; BELUOMINI, M. A.; DE SÁ, A. C.; STRADIOTTO, N. R. Determination of Electroactive Organic Acids in Sugarcane Vinasse by High Performance Anion-Exchange Chromatography with Pulsed Amperometric Detection Using a Nickel Nanoparticle Modified Boron-Doped Diamond.

Energy Fuels, v. 31, n. 3, p. 2865-2870, 2017. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b02783;

[141] DALE, A.; BROWNSON, C.; BANKS, C. E. Graphene electrochemistry: an overview of potential applications. **Analyst**, v. 135, p. 2768–2778, 2010. DOI: 10.1039/C0AN00590H;

[142] YANG, S.; LOHE, M. R.; MULLEN, K.; FENG, X. New-Generation Graphene from Electrochemical Approaches: Production and Applications. **Adv. Mater.** v. 28, p. 6213–6221, 2016. DOI: 10.1002/adma.201505326;

[143] WANG, Z.; ZHOU, X.; ZHANG, J.; BOEY, F.; ZHANG, H. Direct electrochemical reduction of a single-layer graphene oxide and subsequent functionalization with glucose oxidase, **J. Phys. Chem., C**, v. 113, p. 14071-14075, 2009. DOI: 10.1021/jp906348x;

[144] RAJ, M.A.; JOHN, S. A. Fabrication of Electrochemically Reduced Graphene Oxide Films on Glassy Carbon Electrode by Self-Assembly Method and Their Electrocatalytic Application, **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, p. 4326-4335, 2013. DOI: 10.1021/jp400066z;

[145] AOUN, S. B. Size-controlled Electrocatalysis of Glucose Oxidation in an Alkaline Solution at AuNPS Electrodeposited onto Glassy Carbon Electrodes. **Int. J. Electrochem. Sci.**, v. 8, p. 10454-10460, 2013;

[146] KOTNIK, D.; NOVIC, M.; LACOURSE, W. R.; PIHLAR, B. Cathodic re-activation of the gold electrode in pulsed electrochemical detection of carbohydrates. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 663, n. 1, p. 30-35, 2011. DOI: 10.1016/j.jelechem.2011.09.026;

[147] SUGANO Y, LATONEN R-M, AKIEH-PIRKANNIEMI M, BOBACKA J, IVASKA A. Electrocatalytic Oxidation of Cellulose at a Gold Electrode. **ChemSusChem**, v. 7, p. 2240-2247, 2014. DOI: 10.1002/cssc.201402139;

[148] SREJIĆ I, SMILJANIĆ M, RAKOČEVIĆ Z, ŠTRBAC S. Oxygen Reduction on Au(100)-like Polycrystalline Gold Electrode in Alkaline Solution. **Int. J. Electrochem. Sci.** v. 11, p. 10436-10448, 2016. DOI: 10.20964/2016.12.51;

[149] GREKULOVIĆ, V. J.; RAJČIĆ-VUJASINOVIĆ, M. M.; STEVIĆ, Z. M. Electrochemical Characterization of a Commercial Au-Ag-Cu Alloy in an Acidic Medium. **Int. J. Electrochem. Sci.** v. 11, p. 165-174, 2016;

[150] BARD, A. J.; FAULNER, L. R. Electrochemical methods: fundamentals and applications. 2nd. ed. New York: John Wiley & Sons, 2001;

[151] RHIEU SY, REIPA V. Tuning the Size of Gold Nanoparticles with Repetitive Oxidation-reduction Cycles. **American Journal of Nanomaterials**, v. 3, p. 15-21, 2015. DOI: 10.12691/ajn-3-1-2;

- [152] PAJKOSSY T, JURCZAKOWSKI R. Electrochemical impedance spectroscopy in interfacial studies. **Curr. Opin. Electrochem.** V. 1, n. 1, p. 53–58, 2017. DOI: 10.1016/j.coelec.2017.01.006;
- [153] ROVIRA-GALIMANY, F.; PÉREZ-LOZANO, P.; SUÑE-NEGRE. J; GARCÍA-MONTOYA, E.; MIÑARRO, M.; TICÓ, J. R. Development and validation of a new RP-HPLC method for the simultaneous determination of hydroquinone, kojic acid, octinoxate, avobenzone, BHA and BHT in skin-whitening cream. **Anal. Methods**, v. 8, p. 1170-1180, 2016. DOI: 10.1039/C5AY02207J;
- [154] SILVA, J. L.; BELUOMINI, M. A.; SEDENHO, G. C.; STRADIOTTO, N. R. Determination of amino acids in sugarcane vinasse by ion chromatographic using nickel nanoparticles on reduced graphene oxide modified electrode. **Microchemical Journal**, v. 134, p. 374-382, 2017. DOI: 10.1016/j.microc.2017.07.007;
- [155] BICKING, M. K. L. Integration Errors in Chromatographic Analysis, Part I: Peaks of Approximately Equal Size. LCGC North America, Vol 24, N. 4, 2006;
- [156] MEYER, V. R. Practical High-Performance Liquid Chromatography. 5 ed. Switzerland: John Wiley & Sons, 2010. DOI: 10.1002/9780470688427;
- [157] ZHONG, L.; GAN, S.; FU, X.; LI, F.; HAN, D.; GUO, L.; NIU, L. Electrochemically controlled growth of silver nanocrystals on graphene thin film and applications for efficient nonenzymatic H₂O₂ biosensor. **Electrochimica Acta**, v. 89, p. 222– 228, 2013. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.10.161;
- [158] MACHINI, W. B. S.; DAVID-PARRA, D. N.; TEIXEIRA, M. F. S. Electrochemical investigation of the voltammetric determination of hydrochlorothiazide using a nickel hydroxide modified nickel electrode. **Materials Science and Engineering C**, v. 57, p. 344-348, 2015. DOI: 10.1016/j.msec.2015.07.035;
- [159] CISZEWSKI, A.; STEPNIAK, I. Deposition of Nickel Hydroxide Nanoparticles Derivatized from Nickel Chitosan Complex on Glassy Carbon Electrode for Oxidative Electrocatalysis. **Int. J. Electrochem. Sci.**, v. 8, p. 6377 – 6392, 2013;
- [160] THOUFEEQ, S.; RASTOGI, P. K.; SREEKANTH, S.; ANANTHARAMAN, M. M. R. I.; NARAYANAN, T. N. N. Nickel-reduced graphene oxide composite foams for electrochemical oxidation processes: towards biomolecule sensing. **MRS Communications**, v. 8, p. 695-702, 2018. DOI: 10.1557/mrc.2018.123;
- [161] KAUR, B.; PANDIYAN, T.; SATPATI, B.; SRIVASTAVA, R. Simultaneous and sensitive determination of ascorbic acid, dopamine, uric acid, and tryptophan with silver nanoparticles-decorated reduced graphene oxide modified electrode. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 111, p. 97-106, 2013. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2013.05.023;
- [162] BASILE, A.; BHATT, A. I.; O'MULLANE, A. P.; BHARGAVA, S. K. An investigation of silver electrodeposition from ionic liquids: Influence of atmospheric water uptake on the silver electrodeposition mechanism and film morphology.

Electrochimica Acta, v. 56, p. 2895-2905, 2011. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.12.083;

[163] CASELLA, I. G.; RITORTI, M. Electrodeposition of silver particles from alkaline aqueous solutions and their electrocatalytic activity for the reduction of nitrate, bromate and chlorite ions. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 6462-6468, 2010. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.06.038;

[164] QUAN, H.; PARK, S.-U.; PARK, J. Electrochemical oxidation of glucose on silver nanoparticle-modified composite electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 2232-2237, 2010. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.11.074;

[165] ZAMORA-GARCIA, I. R.; ALATORRE-ORDAZ, A.; IBANEZ, J. G.; GARCIA-JIMENEZ, M. G.; NOSAKA, Y.; KOBAYASHI, T.; SUGITA, S. Thermodynamic and electrochemical study on the mechanism of formation of $\text{Ag}(\text{OH})_4^-$ in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 111, p. 268-274, 2013. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.07.205;

[166] AZEVEDO, V. H. R.; DA SILVA, J. L.; STRADIOTTO, N. R. Silver oxide nanoparticles in reduced graphene oxide modified electrode for amino acids electrocatalytic oxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 845, p. 57–65, 2019.