

BRUNA DURIGAN

DESENVOLVIMENTO DE SENSOR BASEADO EM ELETRODO MODIFICADO COM
NANOTUBOS DE CARBONO CONTENDO PENTACIANONITROSILFERRATOS DE
METAIS PARA DETERMINAÇÃO DE ANTIOXIDANTES EM MICROEMULSÃO DE
BODIESEL

Dissertação apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte dos
requisitos para obtenção do título de Mestre em
Química.

Orientador: Prof. Dr. Nelson Ramos Stradiotto

Araraquara, 6 de junho de 2014.

DADOS CURRICULARES

Dados pessoais

Nome Bruna Durigan

Filiação Luiz Antonio Durigan e Edwirges Durigan

Nascimento 29/082/1990 – Barretos/SP- Brasil

Endereço eletrônico: duriganb@hotmail.com

FORMAÇÃO ACADÊMICA

2012 – 2014: Mestrado em Química Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP, Araraquara, Brasil.

Título: Desenvolvimento de sensor baseado em eletrodo modificado com nanotubos de carbono contendo pentacianonitrosilferratos de metais para determinação de antioxidantes em microemulsão de biodiesel.

Orientador: Prof. Dr. Nelson Ramos Stradiotto.

2008 – 2011: Graduação em Bacharelado em Química Tecnológica Centro Universitário da Fundação Educacional de Barretos, Unifeb, Barretos, Brasil.

Título: Determinação de ferro em etanol combustível por voltametria de redissolução anódica empregando eletrodo de amálgama de prata

Orientador: Prof. Dr. Jeosadaque J. Sene

TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS CIENTÍFICOS

DURIGAN, B. et al. Comportamento Eletroquímico do Antioxidante TBHQ em Eletrodo Modificado com Nanotubos de Carbono por Voltametria de Redissolução Adsorptiva. **XIX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SiBEE)**, 2013, Campos do Jordao, UNIFESP e UFABC.

BRUNA DURIGAN

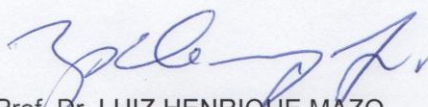
Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestra em Química.

Araraquara, 06 de junho de 2014.

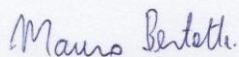
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. NELSON RAMOS STRADIOTTO (Orientador)
Instituto de Química, UNESP – Araraquara



Prof. Dr. LUIZ HENRIQUE MAZO
Instituto de Química de São Carlos, USP - São Carlos



Prof. Dr. MAURO BERTOTTI
Instituto de Química, USP - São Paulo

A minha família, pilar da minha vida, em especial a minha mãe Edwirges, pela compreensão, paciência e incentivo incansável.

Meu amor, carinho e respeito por vocês.

AGRADECIMENTO

Agradeço primeiramente a Deus e aos amigos espirituais que me auxiliaram em diversos momentos e que me fortaleceram sempre que a carga parecia não ser mais suportável.

Aos meus pais Edwirges Durigan e Luiz Antonio Durigan pelo apoio dado, principalmente a minha mãe, meu melhor e maior exemplo de amor e apoio incondicional, obrigada por sempre acreditar em mim, sempre me acalmar quando achava que já não existia mais saída, pois só você sabe os difíceis momentos que passamos.

À minha irmã Beatriz e ao meu cunhado Uires pela amizade e carinho, ao meu sobrinho Renan, pelas horas de brincadeira quando retornava a Barretos, a minha pequena Malu, por ser uma sobrinha tão fofa e delicada.

Ao professor Dr. Nelson Ramos Stradiotto, agradeço não apenas pela orientação e ensinamentos em eletroanalítica, mas também pela atenção, zelo, incentivo e tamanha paciência, obrigada por tudo.

Às Prof^a Dr^a Maria Valnice Boldrin Zanoni, Prof^a Dr^a Maria Del Pilar Taboada Sotomayor, pela contribuição direta e indiretamente na realização deste trabalho.

Ao meu amigo Fábio Vinhado, que através de seu exemplo influenciou fortemente nas minhas decisões, muito obrigada.

Ao meu grande amigo Emanuel Carlos Rodrigues pela amizade que mesmo a tantos quilômetros de distância sempre disponibilizou um momento para os nossos diálogos.

Às amigas Luceli e Célia que inicialmente me auxiliaram financeiramente antes de conseguir a tão desejada bolsa, acreditando que era válido investir no meu sonho, muito obrigada, sem essa ajuda nada seria possível.

À minha amiga Elen Pereira, na qual conheci ao me mudar pra Araraquara e tornou-se além de melhor amiga, irmã, confidente, filha, mãe e psicóloga.

Aos meus amigos e colegas de laboratório NDCom, Bianca F. da Silva, Leonardo L. Paim, Acelino C. de Sá, Josiel da Silva, Carolina G. Rocha, Marco A. Modenes, José L. da Silva, Michele F. Brugnera, Jefferson H. Franco, Thiago M. Lizier e Graziela Sedenho, que me proporcionaram diversos ensinamentos através das nossas discussões sobre eletroanalítica e também sobre a vida, os bons momentos de descontração e amizade durante esses anos de convivência.

Ao LMA-IQ pela disponibilidade de utilização do microscópio eletrônico de varredura.

À FAPESP, pela bolsa de estudo concedida (processo nº 2012/08103-0).

*“Quando você tem uma meta, o que era
obstáculo passa a ser uma etapa do
plano.”*

(Gerhard Erich Boehme)

*Às vezes DEUS acalma as tempestades.
Às vezes DEUS acalma o marinheiro.
Outras ELE nos ensina a nadar.
(Autor desconhecido)*

RESUMO

No Brasil e no mundo a busca por combustíveis alternativos tornou-se cada vez mais importante e o biodiesel é considerado um combustível totalmente viável quando comparado aos combustíveis fósseis, devido a sua baixa emissão de gases causadores do efeito estufa. Porém sua baixa estabilidade à oxidação reflete diretamente em sua qualidade, assim antioxidantes sintéticos constituem os principais compostos que têm sido utilizados na preservação de biodiesel contra esses processos oxidativos. A determinação destes compostos normalmente emprega técnicas sofisticadas que requerem altos custos. Uma alternativa viável para sua determinação é a utilização de técnicas eletroanalíticas, por alcançarem baixos limites de detecção e menor custo, a utilização de eletrodos quimicamente modificados apresentam grande potencial para ampliar o campo de utilização da técnica voltamétrica, por proporcionar uma maior seletividade e sensibilidade. Neste trabalho é apresentado a determinação do antioxidante TBHQ e BHT em microemulsão de biodiesel utilizando um eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono contendo pentacianonitrosilferrado de níquel e de cobre. De acordo com os resultados, foi observado que o antioxidante TBHQ sofre um processo de oxidação no potencial de 53 mV vs (Ag/AgCl) em meio de eletrólito suporte, quando comparado com o potencial obtido em eletrodo de carbono vítreo é notável o ganho provocado pela modificação, devido a uma diminuição de potencial de 130 mV e um ganho de três vezes em valor de corrente. A microemulsão utilizada foi a de composição biodiesel (composição 6% de biodiesel, 21% de eletrólito suporte contendo NaCl 0,5 mol L⁻¹, em tampão fosfato 0,05 mol L⁻¹ pH 7,0 e 73% de propanol). O estudo de concentração do TBHQ, utilizando técnica de redissolução adsorptiva módulo varredura cíclica, apresentou linearidade na faixa de concentração de TBHQ de 5,0x10⁻⁷ a 3,7x10⁻⁵ mol L⁻¹ com LOD de 4,1x10⁻⁷ em eletrólito suporte e 1,1x10⁻⁴ a 9,8x10⁻³ mol L⁻¹ com LOD de 8,4x10⁻⁵ mol L⁻¹ em microemulsão de biodiesel, utilizando o eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE. Os valores de recuperação do antioxidante TBHQ foram de 103,2%± 4,9 em eletrólito suporte e 102,8%±3,8 em meio de microemulsão. A determinação do antioxidante BHT em meio de microemulsão, não foi possível de ser realizada, uma vez que o analito não apresentou picos referente a sua oxidação nesse meio. O eletrodo de CuPCNF/GCE, promove uma diminuição de 44 mV no potencial de oxidação do TBHQ, quando inserido nos MWCNTs, é observado um aumento na corrente no pico de oxidação do TBHQ, mas essa mesma resposta é encontrada ao utilizar o eletrodo de carbono vítreo modificado apenas com MWCNTs.

Palavras chave: Biodiesel. Microemulsões. Pentacianonitrosilferrato. Nanotubos de Carbono. TBHQ. BHT

ABSTRACT

In Brazil and in the world to search for alternative fuels has become increasingly important and biodiesel is considered a totally viable fuel compared to fossil fuels, due to their low emission of gases causing the greenhouse effect. However, its low oxidation stability is directly reflected in their quality, so synthetic antioxidants are the main compounds that have been used in the preservation of biodiesel against such oxidative processes. The determination of these compounds usually employs sophisticated techniques that require high costs. A viable alternative for their determination is the use of electroanalytical techniques for achieving low detection limits and lower cost, the use of chemically modified electrodes have great potential to expand the application range of the voltammetric technique, by providing greater selectivity and sensitivity. This paper presents the determination of the antioxidant BHT and TBHQ microemulsion biodiesel using a modified carbon nanotubes glass carbon electrode containing pentacyanonitrosylferrate nickel and copper. According to the results, it was observed that the antioxidant TBHQ undergoes an oxidation potential in 53 mV vs (Ag/AgCl) in the middle of electrolyte compared with the potential obtained at a glassy carbon electrode is caused notable gain the modification due to a reduction potential of 130 mV and a gain value of three times of current. The microemulsion used was the biodiesel composition (composition 6% biodiesel with 21% NaCl electrolyte containing 0.5 mol L^{-1} in phosphate buffer 0.05 mol L^{-1} pH 7.0 and 73 % propanol). The study of concentration of TBHQ, using adsorptive stripping voltammetry technique module cyclical scan showed linearity in the concentration range of TBHQ 5.0×10^{-7} to $3.7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ with a LOD of 4.1×10^{-7} in electrolyte support and 1.1×10^{-4} to $9.8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ with a LOD of $8.4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ in microemulsion biodiesel, using the electrode NiPCNF-MWCNTs/GCE. The recoverable amounts of the antioxidant TBHQ were $103.2 \% \pm 4.9$ in supporting electrolyte and $102.8 \pm 3.8 \%$ amid microemulsion. The determination of the antioxidant BHT in the middle of the microemulsion was not possible to be performed since the analyte showed no peaks relating to oxidation in the medium. The electrode CuPCNF/GCE, promotes a decrease of 44 mV in the oxidation potential of TBHQ, when inserted in MWCNTs is observed an increase in current at the peak oxidation of TBHQ, but the same answer is found when using the carbon electrode vitreous modified only with MWCNTs.

Keywords : Biodiesel. Microemulsions. Pentacyanonitrosylferrate. Carbon Nanotubes. TBHQ. BHT.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Evolução dos biocombustíveis no Brasil.....	19
Figura 2. Reação de transesterificação de triglicerídeos.....	20
Figura 3. Estrutura fenólica dos antioxidantes sintéticos	22
Figura 4. Aplicação do potencial para a voltametria cíclica e voltamograma obtido para um sistema reversível.....	29
Figura 5. Forma de aplicação dos potencial para de DPV e o voltamograma previsto.	30
Figura 6. Forma de aplicação de potencial para SWV e o voltamograma.	31
Figura 7. Esquema das etapas da voltametria de redissolução adsortiva.	32
Figura 8. Estrutura do ânion pentacianonitrosilferrato.	33
Figura 9. Representação da estrutura do grafeno e dos nanotubos de carbono de paredes simples e múltiplas.....	34
Figura 10. Tipos de microemulsão segundo classificação de Winsor.....	36
Figura 11. Voltamogramas cíclicos obtidos na modificação do eletrodo de MWCNTs/GCE 1,0 mg/mL, em solução contendo $5,0 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹ de Ni(NO ₃) ₂ , $5,0 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹ de PCNF e 0,5 mol L ⁻¹ KCl, $v = 50$ mV s ⁻¹	46
Figura 12. Voltamogramas do eletrodo MWCNTs/GCE em solução contendo 0,5 mol L ⁻¹ de KNO ₃ $v = 50$ mV s ⁻¹	47
Figura 13. Imagens de MEV para: A- modificação NiPCNF-MWCNTs/GCE 25 vezes; B- NTC/CV 75.000; C- NiPCNF-MWCNTs/GCE 75.000 vezes; D- NiPCNF-MWCNTs/GCE 140.000 vezes.....	48
Figura 14. Espectro de EDS do eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE com tensão de aceleração de 20,0 kV.	49
Figura 15. Variação da corrente de pico anódico do NiPCNF-MWCNTs/GCE, em função do número de varreduras sucessivas em solução NaCl 0,5 mol L ⁻¹ , em tampão fosfato 0,05 mol L ⁻¹ , pH 7 ($v = 100$ mV s ⁻¹).	49
Figura 16. Voltamogramas cíclicos na presença de $2,0 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹ de TBHQ em tampão fosfato (pH 7,0) contendo 0,5 M de NaCl $v 20$ mV s ⁻¹ . (—) Eletrodo de carbono Vítreo. (—) Eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE.....	50
Figura 17. Voltamogramas cíclicos na presença de $2,0 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹ de TBHQ em tampão fosfato (pH 7,0) contendo 0,5 M de NaCl $v 50$ mV s ⁻¹ . (—) Eletrodo de carbono Vítreo. (—) Eletrodo NiPCNF/GCE.	51
Figura 18. A - Voltamogramas cíclicos do eletrodo modificado NiPCNF-MWCNTs/GCE na presença de $1,0 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹ TBHQ em solução NaCl 0,5 mol L ⁻¹ , em tampão fosfato 0,05 mol L ⁻¹ , pH 7. B – Corrente de pico de oxidação do TBHQ em função da velocidade de varredura.....	52
Figura 19. Influência do tempo de acumulo do antioxidante TBHQ no eletrodo de NiPCNF-MWCNTs/GC.....	54

- Figura 20.** Voltamogramas cíclicos de TBHQ sobre eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE; em solução NaCl 0,5 mol L⁻¹, em tampão fosfato 0,05 mol L⁻¹, pH 7 ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$), nas concentrações de $5,0 \times 10^{-7}$ a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$55
- Figura 21.** Dependência da I_{pa} em função do aumento da concentração do antioxidante TBHQ sobre eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE; em solução NaCl 0,5 mol L⁻¹, em tampão fosfato 0,05 mol L⁻¹, pH 7 ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$), nas concentrações de $5,0 \times 10^{-7}$ a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$55
- Figura 22.** Voltamogramas de onda quadrada para TBHQ $7,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ sobre eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE; em solução NaCl 0,5 mol L⁻¹, em tampão fosfato 0,05 mol L⁻¹, pH 7 ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$), $f = 10 \text{ Hz}$, $\Delta E = 25 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$.).....56
- Figura 23.** Influência da frequência na corrente de pico anódica para solução $7,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de TBHQ sobre eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE; em solução NaCl 0,5 mol L⁻¹ em tampão fosfato 0,05 mol L⁻¹, pH 7,0 ($\Delta E_{sw} = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$).57
- Figura 24.** Influência da amplitude de pulso na corrente de pico anódica para $7,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de TBHQ sobre eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE; em solução NaCl 0,5 mol L⁻¹, em tampão fosfato 0,05 mol L⁻¹, pH 7,0 ($\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ e $f = 15 \text{ Hz}$).57
- Figura 25.** Influência do incremento de potencial na corrente de pico anódica para $7,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de TBHQ sobre eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE; em solução NaCl 0,5 mol L⁻¹, em tampão fosfato 0,05 mol L⁻¹, pH 7,0 ($\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ e $f = 15 \text{ Hz}$).58
- Figura 26.** Voltamogramas de onda quadrada de TBHQ sobre eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE; em solução NaCl 0,5 mol L⁻¹, em tampão fosfato 0,05 mol L⁻¹, pH 7,0, $f = 15 \text{ Hz}$; $E_{sw} = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$, faixa de concentrações de $7,5 \times 10^{-7}$ a $8,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$59
- Figura 27.** Dependência da I_{pa} em função do aumento da concentração do antioxidante TBHQ sobre eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE; em solução NaCl 0,5 mol L⁻¹, em tampão fosfato 0,05 mol L⁻¹, pH 7,0, faixa concentrações de $7,5 \times 10^{-7}$ a $8,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. $f = 15 \text{ Hz}$; $E_{sw} = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$59
- Figura 28.** A- Influência da velocidade de pulso na corrente de pico anódica para $7,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de TBHQ sobre eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE; em solução NaCl 0,5 mol L⁻¹, em tampão fosfato 0,05 mol L⁻¹, pH 7,0 $\Delta E_p = 50 \text{ mV}$, $t_p = 50 \text{ ms}$. B- Corrente de pico em função da velocidade de varredura.60
- Figura 29.** Influência da amplitude de pulso na corrente de pico anódica para $7,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de TBHQ sobre eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE; em solução NaCl 0,5 mol L⁻¹, em tampão fosfato 0,05 mol L⁻¹, pH 7, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$61
- Figura 30.** Influência do tempo de modulação na corrente de pico anódica para $7,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de TBHQ sobre eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE; em solução NaCl 0,5 mol L⁻¹, em tampão fosfato 0,05 mol L⁻¹, pH 7,0, $\Delta E_p = 75 \text{ mV}$, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$61
- Figura 31.** Voltamogramas de pulso diferencial de TBHQ sobre eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE; em solução NaCl 0,5 mol L⁻¹, em tampão fosfato 0,05 mol L⁻¹, pH 7,0 $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$; $\Delta E_p = 75 \text{ mV}$, $t_p = 50 \text{ ms}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$, nas concentrações de $5,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ a $7,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$62
- Figura 32.** Dependência da I_{pa} em função do aumento da concentração do antioxidante TBHQ sobre eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE; em solução NaCl 0,5 mol L⁻¹, em tampão fosfato 0,05 mol L⁻¹, pH 7,0, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$; $\Delta E_p = 75 \text{ mV}$, $t_p = 50 \text{ ms}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$, faixa concentrações de $7,5 \times 10^{-7}$ a $8,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$62

- Figura 33.** Diagrama de fases ternário composto por eletrólito suporte/biodiesel/propanol.64
- Figura 34.** Voltamogramas cíclicos do TBHQ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ com eletrodo MWCNTs/GCE nas três microemulsões (—)06/21/73; (—)9/16/75 (—)10/19/71; biodiesel/eletrólito suporte/ propanol.....64
- Figura 35.** A- Corrente de pico em função da velocidade de varredura para o eletrodo modificado NiPCNF-MWCNTs/GCE em microemulsão composição 6% de biodiesel, 21% de eletrólito suporte contendo NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, em tampão fosfato $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0 e 73% de propanol. B – Corrente de pico em função da velocidade de varredura.65
- Figura 36.** Voltamogramas referente a variação da corrente de pico anódico do NiPCNF-MWCNTs/GCE, em função do número de varreduras sucessivas CV em microemulsão composição 6% de biodiesel, 21% de eletrólito suporte contendo NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, em tampão fosfato $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7 e 73% de propanol ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$), ciclos 1, 5, 15, 30 50 e 100.66
- Figura 37.** A- Voltamogramas obtidos pela técnica de voltametria de redissolução adsortiva módulo voltametria cíclica na oxidação de TBHQ sobre eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE em microemulsão composição 6% de biodiesel, 21% de eletrólito suporte contendo NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, em tampão fosfato $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7 e 73% de propanol ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$), nas concentrações de $2,5 \times 10^{-4}$ a $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$67
- Figura 38.** Dependência da Ipa em função do aumento da concentração do antioxidante TBHQ sobre eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE; em microemulsão composição 6% de biodiesel, 21% de eletrólito suporte contendo NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, em tampão fosfato $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7 e 73% de propanol ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$), nas concentrações de $2,5 \times 10^{-4}$ a $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$68
- Figura 39.** A- Voltamogramas obtidos pela técnica de voltametria de redissolução adsortiva modulo pulso diferencial na oxidação de TBHQ sobre eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE; em microemulsão composição 6% de biodiesel, 21% de eletrólito suporte contendo NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, em tampão fosfato $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0 e 73% de propanol, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$; $\Delta E_p = 75 \text{ mV}$, $t_p = 50 \text{ ms}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$, concentrações de 1×10^{-4} a $7,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$69
- Figura 40.** Voltamogramas obtidos pela técnica de voltametria de redissolução adsortiva modulo onda quadrada na oxidação de TBHQ sobre eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE; em microemulsão composição 6% de biodiesel, 21% de eletrólito suporte contendo NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, em tampão fosfato $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0 e 73% de propanol, $f = 15 \text{ Hz}$; $E_{sw} = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$, faixa de concentrações de $1,5 \times 10^{-5}$ a $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$69
- Figura 41.** Cromatograma referente ao padrão 250ppm de TBHQ. Fase móvel metanol e água acidificada com ácido acético 1% e as condições, vazão de $1,00 \text{ mL min}^{-1}$, volume de injeção de $20 \mu\text{L}$ e detecção em 290 nm70
- Figura 42.** (—) Cromatograma referente a eluição da amostra de biodisel; (—) Cromatograma referente a eluição da amostra de biodisel dopada com 100ppm do TBHQ. Fase móvel metanol e água acidificada com ácido acético 1% e as condições, vazão de $1,00 \text{ mL min}^{-1}$, volume de injeção de $20 \mu\text{L}$ e detecção em 290 nm71
- Figura 43.** A-Voltamogramas referente ao estudo de recuperação em microemulsão composição 6% de biodiesel, 21% de eletrólito suporte contendo NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, em tampão fosfato $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7 e 73%, (—) fortificada com $1,15 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de TBHQ; (—) adições de $1,1 \times 10^{-4}$ a $4,8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ TBHQ. B- Dependência da Ipa em função do aumento da concentração de para o estudo de recuperação do antioxidante TBHQ em microemulsão.72

- Figura 44.** Voltamogramas cíclicos na presença de $2,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de BHT em tampão fosfato (pH 7,0) contendo 0,5 mol L⁻¹ de NaCl, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, (—) Eletrodo de carbono Vítreo. (—) Eletrodo NiPCNF-NTC/CV.....73
- Figura 45.** Voltamogramas cíclicos do BHT $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ sobre eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, (—) eletrólito suporte; (—) eletrólito suporte em meio de 73% de propanol; (—) microemulsão composição 6% de biodiesel, 21% de eletrólito suporte contendo NaCl 0,5 mol L⁻¹, em tampão fosfato 0,05 mol L⁻¹ pH 7 e 73% de propanol.74
- Figura 46.** Voltamogramas referente a ariação da corrente de pico anódico do CuPCNF-MWCNTs/GCE em função do número de varreduras sucessivas em solução KCl 0,5 mol L⁻¹ pH 3,0. Ciclos 1, 10, 30, 50, 100.....75
- Figura 47.** Imagens de MEV para: A- modificação CuPCNF-MWCNTs/GCE 25 vezes; B- modificação CuPCNF-MWCNTs/GCE 500 vezes das bordas da modificação, C- CuPCNF-MWCNTs/GCE 50.000 vezes.76
- Figura 48.** Espectro de EDS do eletrodo CuPCNF-MWCNTs/GCE com tensão de aceleração de 20,0 kV.77
- Figura 49.** Voltamogramas cíclicos obtidos para oxidação de TBHQ $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ em solução de KCl 0,5 mol L⁻¹, pH 3,0, v de 50 mV s^{-1} . (—) Resposta da oxidação com eletrodo CNTs/GCE; (—) Resposta da oxidação com eletrodo CuPCNF-MWCNTs/GCE.77
- Figura 50.** A- Voltamogramas cíclicos de 5×10^{-4} mol L⁻¹ de TBHQ em solução de KCl 0,5 mol L⁻¹, pH 3,0, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, nas concentrações de $2,5 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹. (—) Resposta da oxidação com eletrodo de carbono vítreo; (—) Resposta da oxidação com eletrodo CuPCNF-MWCNTs/GCE B- Curva analítica de TBHQ sobre o eletrodo de carbono vítreo e eletrodo de CuPCNF/GCE.78

LISTA DE TABELA

Tabela 1. Metodologias disponíveis na literatura para determinação de antioxidante em diferentes amostras.	25
Tabela 2. Parâmetros instrumentais otimizados nas técnicas SWAdSV e DPAdSV.	42
Tabela 3. Condições cromatográficas utilizadas na separação de antioxidantes.	44
Tabela 4. Parâmetros eletroquímicos da influência da velocidade de varredura do eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE em solução NaCl 0,5 mol L ⁻¹ , em tampão fosfato 0,05 mol L ⁻¹ , pH 7,0.	53
Tabela 5. Figuras de mérito das técnicas voltamétricas utilizada na oxidação do TBHQ utilizando eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE.	63
Tabela 6. Influência da composição das microemulsões na sensibilidade para técnica de voltametria cíclica.	65
Tabela 7. Recuperação para determinação de TBHQ em microemulsões de biodiesel.	71

LISTA DE ABREVIATURAS

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

BHA - Butil-hidroxi-anisol

BHT - Butil-hidroxitolueno

CuPCNF - Pentacianonitrosilferrato de cobre

CVAdSV - Varredura cíclica (do inglês “*cyclic voltammetry*“)

DPAAdSV - Voltametria de redissolução na modalidade pulso diferencial (do inglês “*Differential Pulse Stripping Voltammetry*”)

EQM - Eletrodo químicamente modificado

FEG - SEM- Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução

GC/MS - Cromatografia gasosa. acoplada a espectrometria de massas (do inglês “*Gas chromatography–mass spectrometry*“)

HPLC - cromatográficas, como cromatografia líquida de alta eficiência (do inglês “*High-performance liquid chromatography*“).

ICP OES - espectrometria de emissão óptica acoplado a um plasma indutivo

ICP MS - espectrometria de massa acoplado a um plasma indutivo

LOD - limite de detecção (do inglês “*limit of detection*“)

LOQ - limite de quantificação (do inglês “*limit of quantification*”)

NiPCNF - Pentacianonitrosilferrato de níquel

MWCNTs – Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (do inglês “*Multi-Walled Carbon Nanotubes*”)

PCNF - Pentacianonitrosilferrato

PG - Propil galato

PNPB - Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel

SWAdSV - Voltametria de redissolução na modalidade pulso diferencial (do inglês “*Differential Pulse Stripping Voltammetry*”) TBHQ - Terc-butil-hidroquinona

TECPAR - Instituto de Tecnologia do Paraná

LISTA DE SÍMBOLOS

E_{pa} - Potencial de pico anódico

E_{pc} - Potencial de pico catódico

E_{sw} - Amplitude da onda no sinal de excitação de onda quadrada

E^0 - Potencial formal e/ou médio

ΔE - Diferença entre potencial de pico catódico e anódico em voltametria cíclica.

ΔE_p - Amplitude do pulso no sinal de excitação pulso diferencial

ΔE_s - Incremento de potencial nos sinais de excitação das técnicas voltamétricas

f - Frequência de oscilação no sinal de excitação de onda quadrada

I_{pa} - Corrente de pico anódico

I_{pc} - Corrente de pico catódico

t_{ac} - Tempo de acúmulo em voltametria de redissolução adsorptiva

t_p - Duração do pulso no sinal de excitação de onda quadrada

v - Velocidade de varredura

$W_{1/2}$ - Largura do pico a meia altura

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	18
1.1.	A busca de novas fontes de energia.....	18
1.2	Biodiesel - O combustível ficando cada vez mais verde.....	19
1.3	Qualidade do biodiesel.....	20
1.4	Antioxidantes.....	21
1.5	Metodologias analíticas para determinação de antioxidantes.....	22
1.6	Técnicas eletroanalíticas.....	28
1.6.1	Voltametria cíclica.....	28
1.6.2	Técnicas de pulso.....	29
1.6.2.2	Voltametria de onda quadrada.....	30
1.6.2	Voltametria de redissolução adsortiva.....	31
1.7	Eletrodo quimicamente modificado com cianoferratos.....	32
1.8	Eletrodos modificados com nanotubos de carbono.....	33
1.9	Microemulsões.....	35
2.	OBJETIVOS.....	38
2.1	Objetivos gerais.....	38
2.2	Objetivos específicos.....	38
3.	PARTE EXPERIMENTAL.....	39
3.1	Equipamentos.....	39
3.2	Reagentes e soluções.....	39
3.3	Procedimento Experimental.....	40
3.3.1	Eletrodo de carbono vítreo com nanotubos de carbono.....	40
3.3.2	Eletrodo de carbono vítreo contendo nanotubos de carbono com pentacianonitrosilferrato de níquel.....	40
3.3.3	Eletrodo de carbono vítreo contendo nanotubos de carbono com pentacianonitrosilferrato de cobre.....	41
3.3.4	Caracterização morfológica.....	41
3.3.5	Voltametria de redissolução adsortiva.....	41
3.3.6	Preparo das microemulsões de biodiesel.....	42
3.6.7	Desenvolvimento da metodologia eletroanalítica.....	43
3.6.8	Estudo de recuperação.....	43
3.6.9	Medidas Cromatográficas.....	44

4.	RESULTADOS	46
4.1	Eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono contendo pentacianonitrosilferrato de níquel NiPCNF-MWCNTs/GCE	46
4.1.1	Caracterização morfológica.....	47
4.1.2	Estudo de estabilidade do eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE	49
4.2	Comportamento voltamétrico do antioxidante TBHQ em eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE.....	50
4.2.1	Influência da velocidade de varredura no eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE	52
4.2.2	Metodologia eletroanalítica para a determinação de TBHQ com eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE utilizando técnica de voltametria de redissolução adsortiva modulo varredura cíclica CVAdSV	53
4.2.3	Metodologia eletroanalítica para a determinação de TBHQ com eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE utilizando voltametria de redissolução adsortiva módulo onda quadrada SWAdSV	56
4.2.4	Metodologia eletroanalítica para a determinação de TBHQ com eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE utilizando voltametria de redissolução adsortiva módulo pulso diferencial DPAdSV	60
4.3	Estudo das microemulsões de biodiesel.....	63
4.3.1	Influência da velocidade de varredura para o eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE em microemulsão.....	65
4.3.2	Estudo de estabilidade do eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE em microemulsão.....	66
4.3.3	Curva analítica para TBHQ em microemulsão com eletrodo modificado NiPCNF-MWCNTs/GCE.....	67
4.4	Comportamento eletroquímico do antioxidante BHT em eletrólito suporte	72
4.4.1	Comportamento eletroquímico do BHT em microemulsões de biodiesel	73
4.5	Modificação do eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono contendo pentacianonitrosilferrato de cobre CuPCNF-MWCNTs/GCE.....	74
4.5.1	Caracterização morfológica.....	75
4.6	Comportamento do antioxidante TBHQ frente ao eletrodo modificado com CuPCNF-MWCNTs/GCE.....	77
5.	CONCLUSÕES	80
	Anexo 1- Biocombustíveis	91

1. INTRODUÇÃO

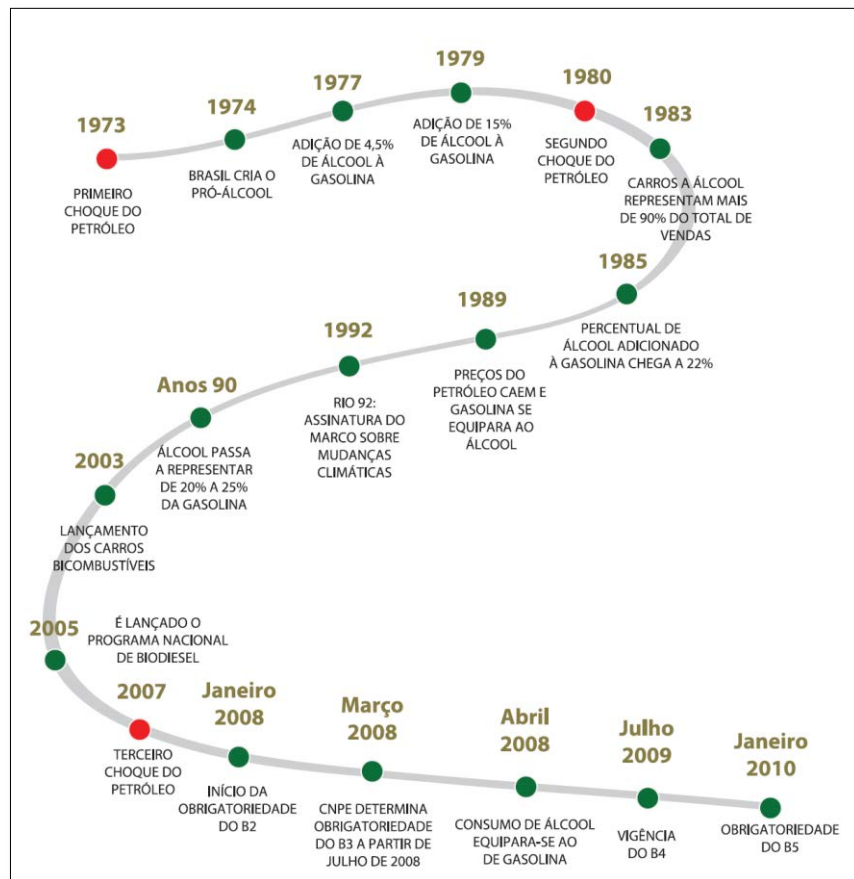
1.1. A busca de novas fontes de energia

Após a crise do petróleo causada nos anos 70, o mundo voltou sua preocupação e tecnologia na busca de desenvolver combustíveis a partir de matérias-primas renováveis e com menor degradação ao meio ambiente. Motivado por fatores ambientais, econômicos e sociais a alternativa com maior destaque foi a utilização de bicompostíveis, sendo eles definidos como todo composto utilizado para a geração de energia, obtido total ou parcialmente de biomassa, podendo substituir parcialmente ou totalmente os combustíveis derivados de petróleo¹.

A evolução dos biocombustíveis no Brasil, um país rico em biomassa, é apresentada na Figura 1. Utilizado inicialmente em pequenas porcentagens apenas para fins carburantes na década de 60, faz com que o governo federal criasse o Programa Nacional do Álcool (Proálcool), aumentando a porcentagem de álcool adicionado a gasolina até surgirem nos anos seguintes os primeiros motores que utilizavam unicamente o álcool hidratado como combustível.

Outra iniciativa mais recente de buscar uma nova fonte alternativa de energia foi a criação do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) criado por decreto Lei em 23 de dezembro de 2003 e complementado pela Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, onde a ANP - a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, na Resolução ANP 42, de 24/11/2004, regulamentou o uso de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos¹⁻².

Figura 1. Evolução dos biocombustíveis no Brasil.



FONTE: ANP, 2010².⁽¹⁾

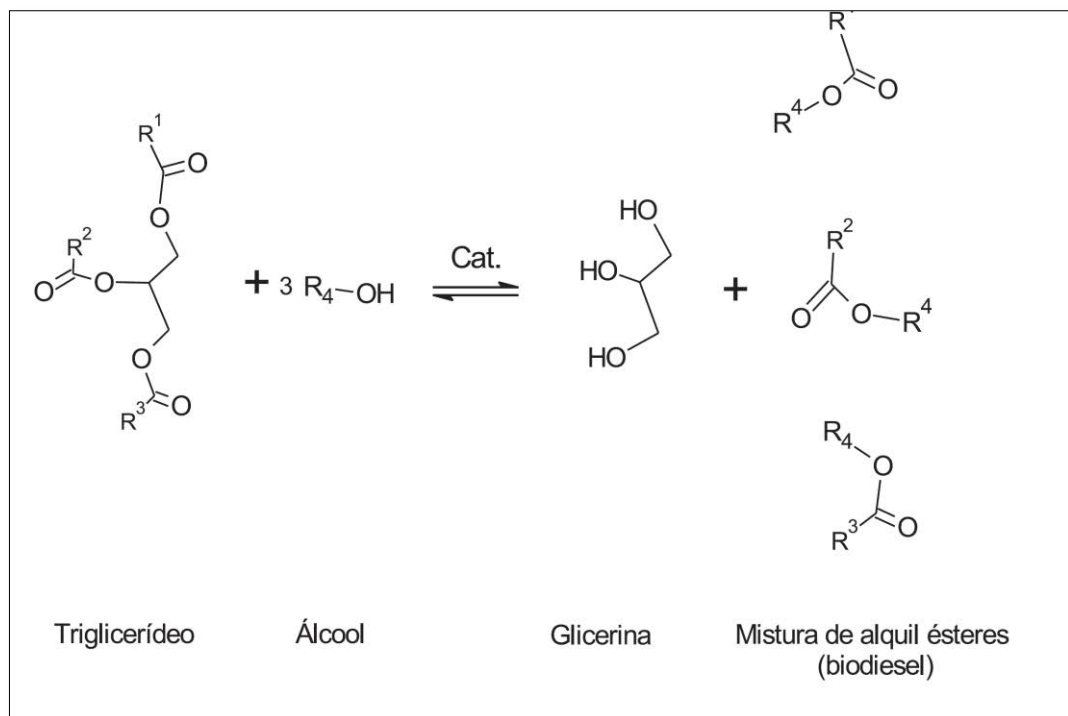
1.2 Biodiesel - O combustível ficando cada vez mais verde

O Biodiesel é um biocombustível renovável e biodegradável produzido a partir de óleos de origem vegetal ou de gordura animal, utilizado em motores a combustão interna com ignição por compressão³. A sua obtenção é através do processo de transesterificação dessa matéria prima que é composta por uma mistura de ésteres derivados do glicerol (triacilgliceróis ou triglicerídeos), por um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador, cujo produto denominado biodiesel terá características similares ao óleo diesel obtido do petróleo⁴.

(1) A referência não se encontra mais disponível, sendo disponibilizado na íntegra no Anexo 1.

Dentre as fontes de biomassa disponíveis no Brasil, os óleos vegetais (entre elas, soja, girassol, mamona, dendê, babaçu, etc.) têm sido investigados não só pelas suas propriedades, mas também por representarem alternativa como forte apoio à agricultura familiar valorizando potencialidades regionais e oferecendo alternativas a problemas econômicos e sócio-ambientais⁵. A Figura 2 ilustra a reação de transesterificação dos triglicerídeos com um álcool de cadeia curta para a produção de biodiesel e glicerina (subproduto).

Figura 2. Reação de transesterificação de triglicerídeos.



Fonte: LOBO, 2009⁴.

O biodiesel apresenta inúmeras vantagens, entre estas, no ponto de vista econômico, a sua utilização está ligada diretamente à redução das importações do óleo diesel e também do ponto de vista ambiental, onde a utilização de misturas possibilita uma redução qualitativa e quantitativa dos níveis de poluição presentes nos gases de exaustão e permitindo que se estabeleça um ciclo fechado de carbono, ou seja, a planta que será utilizada como matéria-prima, enquanto em fase de crescimento, absorve o gás carbônico liberado pela queima do biodiesel na combustão do motor⁵.

1.3 Qualidade do biodiesel

A maior parte do biodiesel produzido no mundo deriva dos óleos de soja e canola, sendo que a maioria dos óleos vegetais podem ser transformados em biodiesel. Apesar do biodiesel ser um substituto promissor para os combustíveis fósseis, este apresenta uma estabilidade à oxidação relativamente baixa devido ao perfil de ácidos graxos dos óleos que favorecem o desenvolvimento da rancidez oxidativa, principalmente os ácidos oléico, linoléico e linolênico ⁶.

O biodiesel é sensível à luz e aos efeitos da oxidação causados pelo contato do biocombustível com o ar ambiente, reduzindo sua qualidade durante o armazenamento, a pureza do combustível com relação à presença de água, partículas sólidas, produtos de degradação do mesmo e de microrganismos também influenciam sua estabilidade.

A sua oxidação leva a formação de produtos indesejáveis, como: aldeídos, hidroperóxidos, ésteres, cetonas, ácidos e alcoóis. Esses produtos formados alteram as propriedades do biodiesel, como por exemplo: aumento no índice de acidez, índice de peróxidos, viscosidade cinemática, densidade, índice de iodo e o teor de polímeros ^{4,7}. Sendo assim a estabilidade à oxidação é, portanto, um parâmetro de grande importância para o controle da qualidade do biodiesel, sendo um dos parâmetros avaliados pela ANP na Resolução 07/2008⁸.

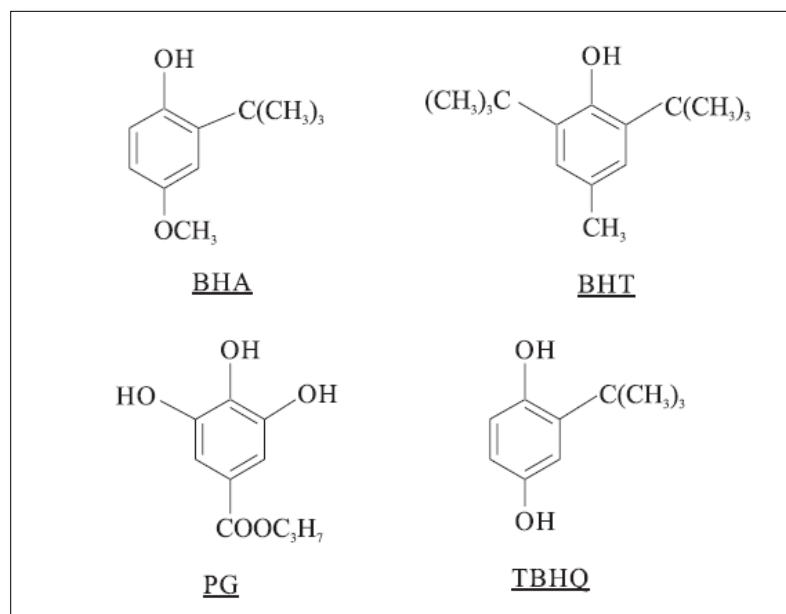
Para inibir ou retardar a oxidação lipídica são empregados compostos conhecidos como antioxidantes sintéticos uma vez que os antioxidantes naturais, baseado em alfa-tocoferol, presentes nos óleos vegetais podem ser perdidos durante o processo de refino ou por degradação térmica⁴.

1.4 Antioxidantes

Os tratamentos do biodiesel com antioxidante sintético são promissores, uma vez que facilitam a estocagem em tanques já existentes e permitem a manipulação dos combustíveis sem requerer melhoramentos ou nova estrutura. Os antioxidantes podem ser classificados em diferentes classes; primários, sinergistas, removedores de oxigênio, biológicos, agentes quelantes e antioxidantes mistos⁹.

Os antioxidantes mais utilizados na indústria de biodiesel são pertencentes ao grupo dos antioxidantes primários; onde os compostos mais conhecidos são os polifenóis, como butil-hidroxi-anisol (BHA), butil-hidroxitolueno (BHT), terc-butil-hidroquinona (TBHQ) e propil galato (PG), sendo suas estruturas químicas apresentadas na Figura 3.

Figura 3. Estrutura fenólica dos antioxidantes sintéticos .



Fonte: RAMALHO, 2006⁹.

A estrutura fenólica destes compostos permite a remoção ou inativação dos radicais livres formados durante a iniciação ou propagação da reação, através da doação de átomos de hidrogênio a estas moléculas, interrompendo a reação em cadeia⁹.

Dentre estes antioxidantes fenólicos o butilhidroxitolueno (BHT) e terc-butilhidroquinona (TBHQ) são os antioxidantes mais utilizados em biodiesel, embora existem relatos de que o butilhidroxianisol (BHA) e propil galato (PG), também tem sido utilizados por aumentarem a resistência à oxidação de óleos vegetais⁹⁻¹⁰.

1.5 Metodologias analíticas para determinação de antioxidantes

Dentre os métodos utilizados para determinação de antioxidantes sintéticos em matrizes variadas, como biodiesel, óleo mineral, óleos e gorduras e produtos alimentícios, os métodos mais comumente usados são os que empregam as técnicas cromatográficas, como cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)¹¹⁻¹⁶ e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC/MS)¹⁷. No entanto a utilização de técnicas eletroanalíticas como voltametrias¹⁸⁻³⁴ e amperométricas³⁵⁻³⁸ tem despertado interesse, devido ao baixo custo operacional envolvido, alta sensibilidade, rápido procedimento de detecção, e também a obtenção de informações com relação ao processo envolvido.

No trabalho de Diaz e colaboradores¹⁸, os autores estudaram o comportamento voltamétrico do PG, BHA e BHT em eletrodo de carbono vítreo empregando métodos quimiométricos, para a determinação simultânea dos antioxidantes em sopas industrializadas.

Ni e colaboradores¹⁹, descrevem o estudo do comportamento voltamétrico dos antioxidantes BHA, BHT, PG e TBHQ em eletrodo de carbono vítreo. Devido os potenciais de pico apresentados para a determinação simultânea destes antioxidantes serem próximos, ocorrendo uma sobreposição entre estes, utilizou-se ferramentas quimiométricas, para sua determinação em amostras de óleo vegetal, bolos, biscoitos e doce de leite industrial na faixa de concentração de (0,5–15,0); (0,5–8,0); (1,0–15,0) e (1,0–15,0) mg L⁻¹ BHA, BHT, PG e TBHQ, respectivamente.

Raymundo e colaboradores²⁰ otimizaram a metodologia para determinação de forma separada e simultânea dos antioxidantes BHA, BHT e TBHQ em amostras de maionese, comparando as respostas obtidas entre o eletrodo de platina e eletrodo de carbono vítreo, utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada onde para o eletrodo de carbono vítreo a faixa linear de concentração foram de 2,0–100,0 mg L⁻¹ BHA, 4,0–100,0 mg L⁻¹ para TBHQ e para 2,0–20,0 mg L⁻¹ BHT, utilizando eletrodo de platina a faixa linear de concentração foi de 8,0–120,0 para BHA, 10,0–130,0 para o TBHQ e 4,0–30,0 mg L⁻¹ para o BHT.

Ceballos e Fernandez²¹ utilizaram a técnica de voltametria de onda quadrada com ultramicro eletrodos de carbono para determinar simultaneamente BHT e BHA em óleos vegetais. As faixas de trabalho foram obtidas nas concentrações de 62, 2 a 435,4 ppm para BHT e de 60,4 a 422,8 ppm para o BHA.

Agui e colaboradores²² desenvolveram micro-elérodos de fibra de carbono cilíndrico para a determinação de BHA e BHT em flocos de batata, empregando a técnica de voltametria de onda quadrada, obtendo um limite de detecção na ordem de $4,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ para o BHA e $3,7 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ para o BHT. A determinação simultânea do BHA e BHT, foi possível devido a diferença de potencial de 300 mV entre os antioxidantes.

Jayasri e colaboradores²³ descrevem a determinação de BHA, utilizando um sensor de composto de grafite modificado com hexacianoferrato de manganês (II), onde a faixa linear de concentração do antioxidante foi de dinâmica linear de $5,0 \times 10^{-7}$ a $1,5 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ com um limite de detecção de $5,0 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹.

Medeiros e colaboradores²⁴ descrevem a determinação simultânea de BHA e BHT em amostras de margarina e maionese, utilizando eletrodo de diamante dopado com boro, obtendo um limite de detecção de 0,14 µmol L⁻¹ de BHA e 0,25 µmol L⁻¹ de BHT.

Yáñez-Sedeño e colaboradores²⁵ utilizam um eletrodo de carbono vítreo em análise de injeção em fluxo para determinação de BHA e BHT, em amostras de óleo de milho, obtendo limites de detecção de $2,5 \mu\text{g L}^{-1}$ para BHA e $6,0 \mu\text{g L}^{-1}$ em BHT.

De La Fuente e colaboradores²⁶ usaram um eletrodo de platina modificado com polipirrol contendo ftalocianina de níquel, para a determinação separada de BHA e TBHQ em diferentes amostras de alimentos obtendo um limite de detecção de 2,1 ppm para ambos antioxidantes, quando foi empregada a técnica de voltametria cíclica e 18,7 ppm para o BHA e 1,23 ppm para o TBHQ, quando foi empregada a voltametria de pulso diferencial.

Freitas e colaboradores²⁷ desenvolveram um método para análise simultânea de BHA e BHT em amostras de maionese, empregando um eletrodo composto de carbono modificado com fosfato de cobre, onde o limite de detecção foi de $7,2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ para BHA e de $9,3 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ para BHT.

Kumar e Narayanan²⁸ utilizaram um eletrodo de grafite modificado com aquapentacianoferrato de níquel no desenvolvimento de um sensor para a determinação de BHA em cereais, onde as faixas de trabalho obtidas foram de $6,24 \times 10^{-7}$ a $2,19 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e com um limite de detecção $2,49 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$.

Araújo e colaboradores²⁹ determinaram TBHQ em biodiesel etílico de soja utilizando a técnica de varredura linear em eletrodo de pasta de carbono, alcançando um limite de detecção de $7,11 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. Posteriormente, esse mesmo grupo desenvolveu um método eletroanalítico para determinação de TBHQ em amostras de biodiesel de soja na presença de surfactante Triton X-100, utilizando a voltametria de onda quadrada com um eletrodo de gota pendente de mercúrio³⁰.

Tomášková e colaboradores³¹ desenvolveram um eletrodo de disco de ouro para a determinação simultânea dos antioxidantes BHA e BHT em óleo mineral utilizando voltametria de varredura linear, os resultados obtido indicam que o método desenvolvido pode tornar-se um procedimento simples para aplicação em práticas rotineiras.

Lin e colaboradores³² estudaram o comportamento dos antioxidantes BHA, TBHQ e BHT utilizando um eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de ouro, possibilitando a determinação simultânea e três antioxidantes em amostras de óleo vegetal, apresentando um limite de detecção de 0,039, 0,080 e 0,079 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para BHA, BHT e TBHQ respectivamente.

Caramit e colaboradores³³ realizaram a determinação simultânea de TBHQ e BHA, utilizando eletrodos impressos com nanotubos de carbono, onde a resposta foi linear na faixa

de concentração de $5,0 \times 10^{-7}$ a $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ para TBHQ e BHA, com limites de detecção de $3,40 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ e de $1,76 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹, respectivamente. O método proposto foi aplicado com sucesso na quantificação do TBHQ e BHA em amostras de biodiesel, obtendo ótimos valores de recuperação.

Em um trabalho proposto por Goulart e colaboradores³⁴, para determinação de TBHQ em biodiesel, com a técnica de voltametria de pulso diferencial, utilizando um eletrodo de carbono vítreo, os limites de detecção foi inferior a 2,0 mg L⁻¹ obtendo-se uma recuperação na ordem de 101% apresentando um desvio padrão menor que 3%.

Jayasri e colaboradores³⁵ utilizaram um eletrodo de compósito de grafite modificado com AgHCF na determinação amperométrica de BHA em salgadinho de batata, apresentando uma faixa de concentração linear de $7,4 \times 10^{-6}$ a $8,3 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, sendo obtido o limite de detecção de $3,7 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹.

Tormin e colaboradores³⁶ relatam a determinação amperométrica de BHA em amostras de biodiesel de soja, onde a alíquota de biodiesel é inserido diretamente em célula eletroquímica contendo como eletrólito 75% v/v da solução de etanol-água com 0,05 mol L⁻¹ HClO₄, sendo utilizando um eletrodo de carbono vítreo. Os resultados obtidos pelo método amperométrico apresentaram concordância com os resultados obtidos por cromatografia líquida. Em outro trabalho³⁷ estes autores os autores descrevem a determinação amperométrica de TBHQ em amostras de biodiesel de soja, obtendo valores de recuperação de 93 a 101% e respostas satisfatórias quando comparado com a técnica de cromatografia líquida alcançando-se um limite de detecção de 100 ng g⁻¹.

Riber e colaboradores³⁸ usaram um eletrodo de polipirrol modificado com ftalocianina de níquel tetrassulfurada em um sistema de análise de injeção em fluxo, onde os antioxidantes analisados foram TBHQ, BHA e PG em amostra de caldo de peixe.

Na Tabela 1 é apresentado um resumo das informações referentes aos métodos eletroanalíticos descritos pela literatura na determinação de antioxidantes

Tabela 1. Metodologias disponíveis na literatura para determinação de antioxidante em diferentes amostras.

Antioxidante	Eletrodo	Faixa Linear (mol L ⁻¹)	Técnica	LOD (mol L ⁻¹)	Amostra	Referência
BHA		$2,8 \times 10^{-6} - 8,3 \times 10^{-5}$		$1,0 \times 10^{-6}$	Óleo, doce,	

BHT	GC	$2,8 \times 10^{-6} - 3,6 \times 10^{-5}$	LSV- Quimiometria	$6,8 \times 10^{-7}$	biscoito	[19]
PG		$7,9 \times 10^{-6} - 1,2 \times 10^{-4}$		$4,3 \times 10^{-6}$		
TBHQ		$6,0 \times 10^{-6} - 9,0 \times 10^{-5}$		$4,4 \times 10^{-7}$		
		$1,1 \times 10^{-5} - 6,0 \times 10^{-4}$				
		$1,8 \times 10^{-5} - 4,5 \times 10^{-4}$	CV			[20]
BHA	GC e Pt	$1,1 \times 10^{-5} - 1,1 \times 10^{-4}$	SWV	–	Maionese	
BHT						
TBHQ		$4,8 \times 10^{-5} - 7,2 \times 10^{-4}$				
		$4,5 \times 10^{-5} - 5,9 \times 10^{-4}$	Pt			
		$2,2 \times 10^{-5} - 1,7 \times 10^{-4}$				
BHT	UMEC	$2,8 \times 10^{-4} - 2,2 \times 10^{-3}$	SWV		Óleo vegetal	[21]
BHA		$3,4 \times 10^{-4} - 2,3 \times 10^{-4}$		–		
BHA	MECFC	$1,0 \times 10^{-5} - 1,0 \times 10^{-4}$		$4,0 \times 10^{-7}$		
BHT		$1,0 \times 10^{-6} - 1,0 \times 10^{-5}$	DPV	$3,1 \times 10^{-7}$	Batata Chips	[22]
BHA	Grafite-MnHCF	$4,9^{-7} - 1,4 \times 10^{-3}$	Amperometria	5×10^{-8}	Batata Chips	[23]
BHA				$1,0 \times 10^{-7}$	Margarina	[24]
BHT	BDD	$6,1 \times 10^{-7} - 1,0 \times 10^{-5}$	SWV	$2,5 \times 10^{-7}$	maionese	
BHA	GC	–	FIA	$1,4 \times 10^{-8}$	Óleo de milho	[25]
BHT				$2,7 \times 10^{-8}$		
		$2,0 \times 10^{-4} - 2,0 \times 10^{-3}$	CV	$1,2 \times 10^{-5}$		
BHA		$2,0 \times 10^{-4} - 1,8 \times 10^{-3}$		$2,3 \times 10^{-5}$		

	Pt-Mod				Alimentos	[26]
TBHQ		$2,0 \times 10^{-4} - 1,1 \times 10^{-3}$	DPV	$1,04 \times 10^{-4}$		
		$1,2 \times 10^{-4} - 2,2 \times 10^{-4}$		$7,4 \times 10^{-6}$		
BHA	MCCE/Cu			$7,2 \times 10^{-8}$		
BHT	$3(\text{PO}_4)_2$	$3,4 \times 10^{-7} - 4,1 \times 10^{-5}$	SWV	$9,3 \times 10^{-8}$	Maionese	[27]
BHA	EPC-Mod	$6,24 \times 10^{-7} - 2,2 \times 10^{-4}$	Amperometria	$2,5 \times 10^{-7}$	Cereais	[28]
TBHQ	EPC	$1,0 \times 10^{-6} - 1,0 \times 10^{-5}$	LSV	$7,11 \times 10^{-8}$	Biodiesel	[29]
TBHQ	HMDE	$1,0 \times 10^{-6} - 1,0 \times 10^{-5}$	SWV	$3,43 \times 10^{-8}$	Biodiesel	[30]
BHA		$5,5 \times 10^{-7} - 8,3 \times 10^{-6}$		$2,1 \times 10^{-7}$		
BHT	AuNP's/C	$9,1 \times 10^{-7} - 9,9 \times 10^{-6}$	LSV	$3,6 \times 10^{-7}$	Óleo vegetal	
TBHQ	V	$1,2 \times 10^{-6} - 1,7 \times 10^{-5}$		$4,7 \times 10^{-7}$		[32]
TBHQ	SPE-	$5,0 \times 10^{-7} - 1,0 \times 10^{-5}$		$3,40 \times 10^{-7}$		
BHA	MWCNT		LSV	$1,76 \times 10^{-7}$	Biodiesel	[33]
TBHQ	GC	$1,2 \times 10^{-6} - 6,0 \times 10^{-4}$	DPV	$3,3 \times 10^{-6}$	Biodiesel	[34]
BHA	Grafite-AgHCF	$7,4 \times 10^{-6} - 8,3 \times 10^{-4}$	Amperometria	$3,7 \times 10^{-6}$	Batata Chips	[35]
BHA	GC	$5 \times 10^{-7} - 7,5 \times 10^{-5}$	Amperometria	$4,9 \times 10^{-7}$	Biodiesel	[36]
TBHQ	GC	$6,0 \times 10^{-5} - 6 \times 10^{-4}$	Amperometria	5×10^{-6}	Biodiesel	[37]
TBHQ				$1,6 \times 10^{-6}$		
BHT	GC-NiPcTs	–	FIA	$1,7 \times 10^{-6}$	Caldo de peixe	[38]
PG				$3,0 \times 10^{-6}$		

Embora os artigos relatados na literatura mostrem a grande potencialidade da aplicação das técnicas eletroanalíticas na determinação de antioxidantes sintéticos em diversas

matrizes são encontrados poucos trabalhos sobre a determinação de antioxidantes em amostras de biodiesel.

1.6 Técnicas eletroanalíticas

As técnicas eletroanalíticas consistem na aplicação de um potencial variando continuamente com o tempo, o que conduz a reações de oxidação e de redução de espécies eletroativas em solução. A forma como o potencial em função do tempo é aplicado, e conseqüentemente a resposta de corrente de pico em função do potencial é adquirida, denomina o tipo de técnica utilizada³⁹.

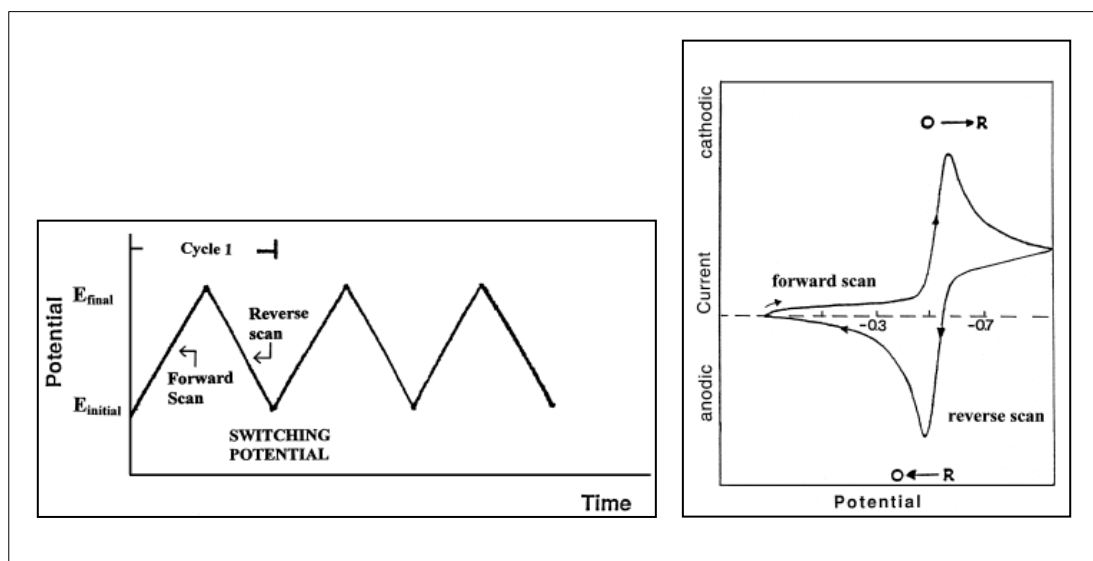
Nos parágrafos seguintes será apresentada uma breve descrição das técnicas utilizadas nesse trabalho, como voltametria de varredura cíclica (CV), voltametria de onda quadrada (SWV) e voltametria de pulso diferencial (DPV) e voltametria de redissolução adsortiva.

1.6.1 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica é uma das primeiras técnicas a serem utilizadas, uma vez que a mesma possibilita estudar o comportamento eletroquímico, seja do analito estudado ou a superfície do eletrodo.

Nesta técnica é feita uma varredura de potencial, sob uma velocidade de varredura constante, até um determinado valor de potencial, a partir daí é realizada uma inversão no sentido da varredura de potenciais⁴⁰. Na Figura 4 são apresentados a forma de aplicação dos potenciais dessa técnica e o formato característico de um voltamograma cíclico (quando a reação for reversível).

Figura 4. Aplicação do potencial para a voltametria cíclica e voltamograma obtido para um sistema reversível.



Fonte: WANG, 2000⁴¹.

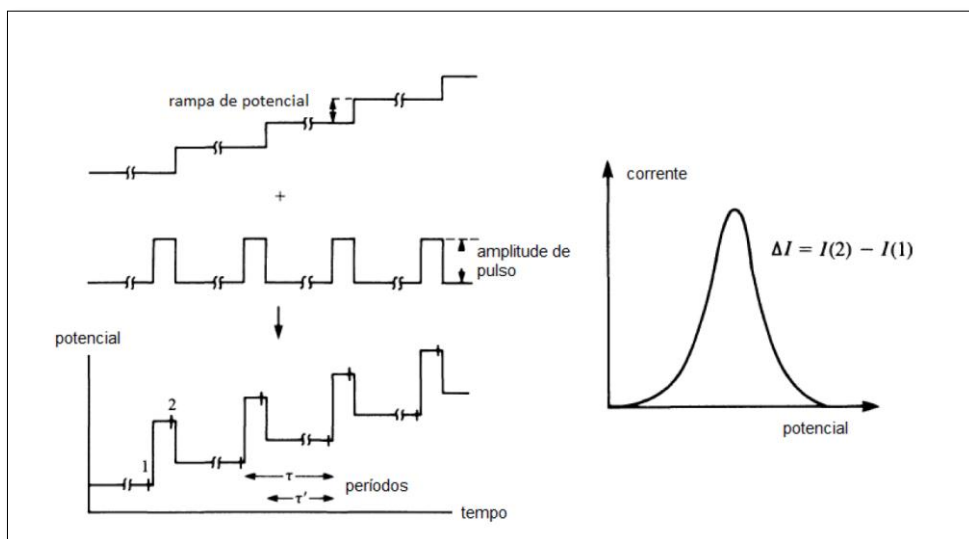
1.6.2 Técnicas de pulso

As técnicas de DPV e SWV são consideradas técnicas de pulso e foram desenvolvidas para minimizar a corrente capacitiva presente nas técnicas voltamétricas, melhorando assim a sensibilidade e fazendo com que os limites de detecção se tornem cada vez menores⁴¹.

1.6.2.1 Voltametria de pulso diferencial

Na voltametria de pulso diferencial uma rampa de potencial em forma de degraus é aplicada sendo, a corrente medida antes da aplicação do pulso e no fim do pulso e a diferença entre as duas correntes é colocada em um gráfico contra o potencial aplicado⁴¹. Para essa técnica é atribuído uma alta sensibilidade atingindo limites de detecção da ordem de $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. Na Figura 5 são apresentados a forma de aplicação dos potenciais dessa técnica e o formato característico do voltamograma.

Figura 5. Forma de aplicação dos potencial para de DPV e o voltamograma previsto.

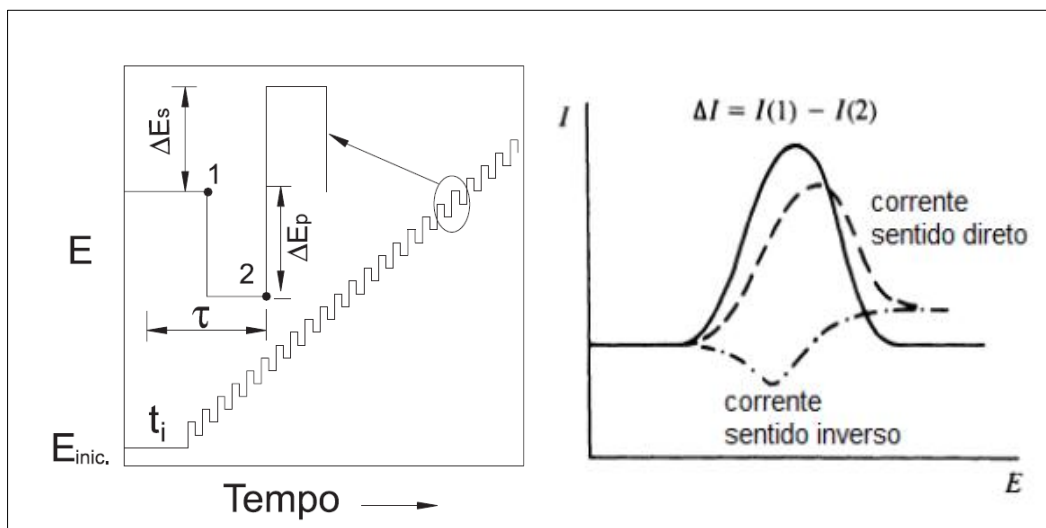


Fonte: WANG, 2000⁴¹.

1.6.2.2 Voltametria de onda quadrada

Na voltametria de onda quadrada é uma técnica onde a corrente de pico resultante é proveniente da sobreposição de pulsos de potencial de amplitude E_{sw} , em uma escada de potencial de largura ΔE_s , a um frequência de aplicação dos pulso. As medidas são feitas no final dos pulsos direto (no sentido da varredura) e reverso (no sentido oposto da varredura). O limite de detecção alcançado para está técnica é comparável com a proveniente da voltametria de pulso diferencial, porém sua maior vantagem está na alta velocidade de aquisição dos dados. Enquanto na voltametria de pulso diferencial a velocidade de varredura varia de 1 a 10 $mV s^{-1}$, na voltametria de onda quadrada esta velocidade varia de 100 a 1000 $mV s^{-1}$, diminuindo assim o tempo de análise sem haver perda da resolução dos picos⁴². A Figura 6 apresenta a forma de aplicação de potencial para SWV e também o voltamograma que pode ser obtido.

Figura 6. Forma de aplicação de potencial para SWV e o voltamograma.



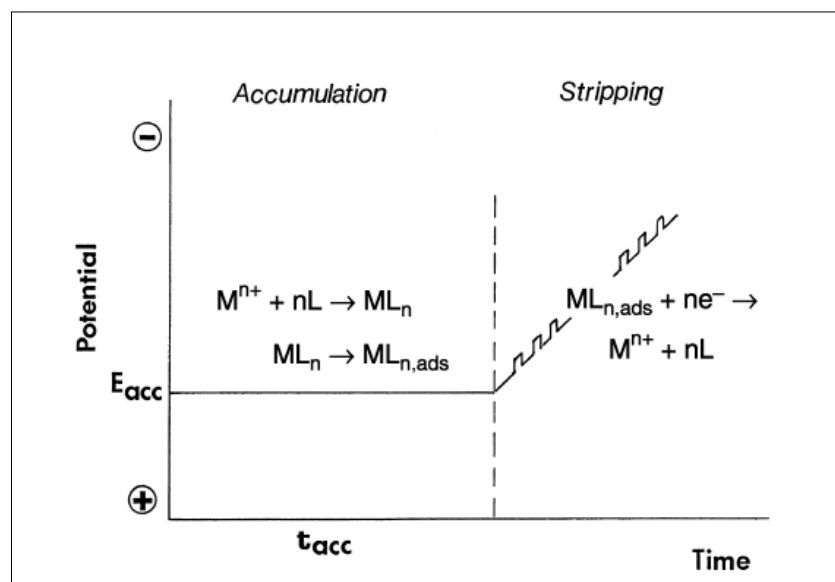
Fonte: SOUZA, 2003⁴².

1.6.3 Voltametria de redissolução adsortiva

Esta técnica é baseada na capacidade que alguns compostos (orgânicos e inorgânicos) possuem de adsorverem na superfície do eletrodo de trabalho. Esta adsorção pode ocorrer espontaneamente na superfície de um eletrodo comum, ou pode-se fazer uso de um eletrodo quimicamente modificado para se conseguir tal adsorção.

A técnica de voltametria de redissolução adsortiva consiste em duas etapas, onde a primeira é o acúmulo da espécie eletroativa na superfície do eletrodo durante um determinado tempo e em seguida é realizada a etapa de redissolução, fazendo a varredura utilizando uma técnica voltamétrica adequada⁴³. Na Figura 7 é apresentado o esquema de como a voltametria de redissolução adsortiva para metais na presença de um ligante.

. **Figura 7.** Esquema das etapas da voltametria de redissolução adsortiva.



Fonte: PACHECO, 2013⁴³.

1.7 Eletrodo quimicamente modificado com cianoferratos

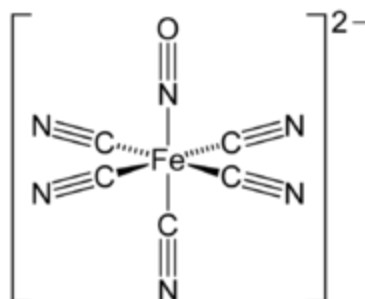
Embora os eletrodos convencionais apresentem ótimas propriedades, a utilização de eletrodo quimicamente modificado, realizado inicialmente por Murray e colaboradores para designar eletrodos com espécies quimicamente ativas convenientemente imobilizadas na superfície desses dispositivos, apresenta inúmeras vantagens. A principal vantagem dessa modificação é a possibilidade de controlar a natureza físico-química da interface eletrodo/solução como uma forma de alterar a reatividade e seletividade da base do sensor, favorecendo assim, o desenvolvimento de eletrodos para vários fins e aplicações⁴⁴.

Dentre os eletrodos quimicamente modificados os cianoferratos são considerados um dos grupos mais importantes e compostos inorgânicos para modificações devido suas propriedades, como estabilidade química, fácil preparo e baixo custo⁴⁵. Nos últimos anos os eletrodo quimicamente modificado (EQM) tem recebido uma maior atenção principalmente os hexacianoferratos, que tem contribuído para o desenvolvimento de vários sensores utilizados na determinação de diversos analitos como⁴⁶, ácido ascórbico⁴⁷, sulfitos em sucos de uva⁴⁸, glicose em sangue em via enzimática⁴⁹, fluidos biológicos⁵⁰, hidrazina⁵¹, entre outros.

O íon pentacianonitrosilferrato $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, cuja estrutura é apresentada na Figura 8 e também conhecido como nitrosil, tem sido objeto de vários estudos em função das suas

propriedades químicas e eletroquímicas podendo ser utilizado na formação de compostos polinucleares de metais de transição, como os hexacianoferratos.

Figura 8. Estrutura do ânion pentacianonitrosilferrato.



Os pentacianonitrosilferratos metálicos têm sido aplicados na eletroxidação de espécies como hidrazina, utilizando CoPCNF^{52} e NiPCNF^{53} ; dopamina utilizando CoPCNF^{54} e NiPCNF^{55} ; ácido ascórbico usando FePCNF^{56} , CdPCNF^{57} , CoPCNF e NiPCNF^{58} , CuPCNF^{59} , iodo utilizando NiPCNF^{60} ; compostos de enxofre utilizando NiPCNF^{61} e CoPCNF^{62} e PdPCNF^{63} ; peróxido de hidrogênio usando FePCNF^{64} , SnPCNF^{65} , PbPCNF^{66} e CuPCNF^{67} .

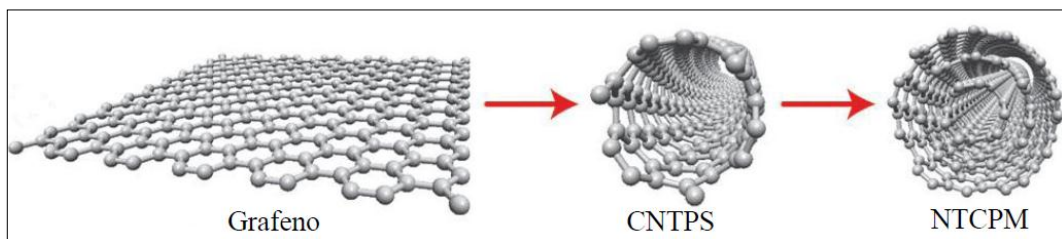
Como pode ser visto nos exemplos citados, os eletrodos quimicamente modificados com pentacianoferratos de metais têm sido utilizados para determinação de várias espécies químicas, porém não é encontrada qualquer aplicação destes eletrodos na determinação de antioxidantes sintéticos.

1.8 Eletrodos modificados com nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono CNTs desde sua descoberta em 1991, têm sido amplamente estudados no campo da pesquisa de sensores, devido as suas propriedades únicas, como elevada condutividade elétrica, resistência mecânica, estabilidade química e alta área superficial, o que permite uma amplificação no sinal analítico⁶⁸.

Os CNTs são formados por arranjos hexagonais de carbono dispostos em folhas de grafeno, que são enrolados em formato cilíndrico com diâmetro na ordem de nanômetros. Existem duas estruturas para os CNTs, os nanotubos de carbono de parede simples, que podem ser considerados como uma única folha de grafeno enrolada sobre si mesma para formar um tubo cilíndrico e os nanotubos de parede múltipla, que compreendem um conjunto de três ou mais nanotubos concêntricos enrolados sobre si⁶⁹⁻⁷⁰ representados na Figura 9.

Figura 9. Representação da estrutura do grafeno e dos nanotubos de carbono de paredes simples e múltiplas.



Fonte: DUMITRESCU, 2009⁷⁰.

Na literatura são encontrados vários exemplos de diferentes tipos de eletrodos de CNTs modificados com cianoferratos. Dentre eles podemos destacar o trabalho de Xun e colaboradores⁷¹ onde os autores desenvolveram um sensor para detecção de dopamina, utilizando eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de cobalto. Os voltamogramas cíclicos apresentaram dois pares de picos redox bem definidos, além de rápida resposta eletroanalítica na oxidação da dopamina.

Lin e colaboradores⁷² desenvolveram um biossensor de glicose através da imobilização de enzimas em filme de quitosana, contidas em nanotubos de carbono modificados com hexacianoferrato de prata. Em condições otimizadas o biossensor detecta glicose em um intervalo de concentração de 0,5 a 5 μM , com um limite de detecção de 0,1 μM .

Yang e colaboradores⁷³ utilizaram um sistema para a fabricação de biossensores, utilizando nanopartículas de hexacianoferrato de cobalto em quitosana em nanotubos de carbono, para a detecção de peróxido de hidrogênio, onde a combinação desses modificadores oferece acesso operacional para um grande grupo de enzimas oxidase, podendo assim desenvolver variados dispositivos bioeletroquímicos.

Shen e colaboradores⁷⁴ descreveram as propriedades eletroquímicas de um eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de hexacianoferrato de cromo (III), depositadas em nanotubos de carbono de múltipla camada, obtendo uma resposta para a L-cisteína com um limite de detecção na faixa de 10^{-8} mol L⁻¹.

Fang e colaboradores⁷⁵ utilizaram um eletrodo para determinação de ácido úrico, um eletrodo obtido através da eletrodeposição de nanopartículas de hexacianoferrato de níquel, na superfície do nanotubo de carbono, sendo que este eletrodo apresentou um limite de detecção inferior a 50 nM.

Wang e colaboradores⁷⁶ desenvolveram um sensor para determinações de peróxido de hidrogênio, construído pela eletrodeposição pulsada de hexacianoferrato de níquel, em quitosana sobre nanotubos de carbono. A introdução dos nanotubos de carbono no sistema promoveu uma melhora significativa, alcançando elevada estabilidade, tempo resposta rápida e um limite de detecção de $2,8 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹.

Através destes estudos é possível observar que os eletrodos de nanotubos de carbono modificados com cianoferratos de metais possibilitam a detecção de vários analitos em diferentes matrizes, podendo alcançar baixos limites de detecção, porém não é encontrado na literatura nenhum trabalho sobre eletrodos de nanotubos de carbono modificados com pentacianonitrosilferrato de metais.

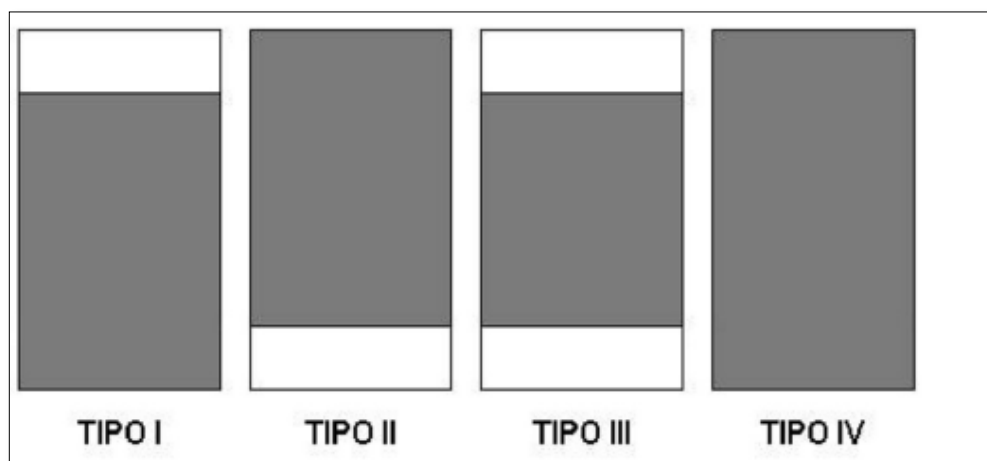
1.9 Microemulsões

As microemulsões são compostas de no mínimo três componentes: água, óleo e agente tensoativo, podendo chegar a possuir a cinco componentes: água, solvente hidrofóbico (ex. óleo, biodiesel, gasolina, etc), tensoativo (surfactantes), co-tensoativo (alcoóis de cadeia média) e eletrólito⁷⁷.

São consideradas sistemas termodinamicamente estáveis, isotrópicos, são opticamente transparentes em decorrência do diminuto tamanho das gotículas de água e óleo (5-100 nm)⁷⁸. Esta estrutura é formada devido à propriedades físico-químicas dos componentes utilizados e da razão entre os componentes⁷⁹, podendo ser do tipo óleo em água (O/A), onde o sistema é rico em água e as microgotículas são ditas diretas ou do tipo água em óleo (A/O), onde o sistema é rico em óleo e as microgotículas são ditas inversas⁸⁰.

Um sistema de classificação das microemulsões foi proposto por Winsor (1948) para definir vários equilíbrios entre os componentes. Desse modo, os sistemas podem ser classificados em quatro tipos, sendo estes: Winsor I – Uma pequena porção da fase oleosa esta em equilíbrio com o sistema microemulsionado, apresentando um excesso de óleo na fase superior; Winsor II – Uma pequena porção da fase aquosa está em equilíbrio com o sistema microemulsionado, apresentando um excesso de água na fase inferior; Winsor III – O sistema homogêneo está em equilíbrio com excesso de água e óleo formando um sistema trifásico; Winsor IV – Ocorre quando não há excesso de um dos componentes tornando um sistema homogêneo e monofásico. A Figura 10 ilustra a classificação dos tipos de microemulsão segundo Winsor.

Figura 10. Tipos de microemulsão segundo classificação de Winsor.



Fonte: Damasceno e colaboradores, 2010⁸⁰.

Uma abordagem clássica para a formulação das microemulsões é a utilização do diagrama de fase, no qual durante sua construção as propriedades dos triângulos equiláteros devem ser bem exploradas⁸¹.

As aplicações das microemulsões vão desde a utilização para sistemas de liberação de fármacos⁸², para o deslocamento do petróleo a superfície⁸³ e para determinações analíticas em combustíveis como gasolina e biodiesel.

Diversos trabalhos têm utilizado o método de microemulsão como preparo de amostra na análise da composição do biodiesel, utilizando diferentes técnicas como espectrometria de absorção atômica para determinação de metais como Na, K, Ca e Mg⁸⁴⁻⁸⁶; espectrometria de massa acoplado a um plasma indutivo (ICP MS) para análise direta de Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Ti e Zn⁸⁷, espectrometria de emissão óptica acoplado a um plasma indutivo (ICP OES) para análise simultânea de Ca, Cu, Fe, K, Mn, Mg, Na e P⁸⁸.

No entanto, recentemente alguns trabalhos têm sido encontrados na literatura utilizando técnicas eletroanalíticas, onde inicialmente Mendonça e colaboradores⁸⁹, comprovaram ser possível realizar estudos nesse meio reacional, através dos resultados obtidos com um ultramicroeletrodo de disco de platina, onde estudou-se as reações de oxidação do ferroceno nesse meio.

Matianiano e colaboradores⁹⁰ desenvolveu um eletrodo de carbono vítreo com filme de mercúrio para a determinação simultânea de Pb (II) e Cu (II) através da voltametria de redissolução anódica, cuja faixa de concentração para os metais Pb (II) e Cu (II), foi linear em

uma faixa de concentração de $2,0 \times 10^{-8}$ a $1,0 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹, apresentando os limites de detecção de $2,91 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹ e $4,69 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹ para o Pb (II) e Cu (II), respectivamente.

Sedenho e colaboradores⁹¹ desenvolveram um método potenciométrico utilizando um eletrodo quimicamente modificado com nanopartículas de hexacianoferrato de níquel para a determinação de íons potássio em microemulsão de biodiesel, obtendo um limite de detecção de $5,3 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, sendo a composição da microemulsão de Biodiesel/Propan- 1-ol/fase aquosa (5/70/25) em volume.

Assim, a eliminação das etapas de extração da amostra, utilizando o método de microemulsão como preparo, proporciona um aumento da rapidez e a diminuição dos erros aleatórios e sistemáticos, tornando a utilização de microemulsões altamente atrativa.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Desenvolver um sensor eletroquímico capaz de quantificar TBHQ e BHT, em miroemulsões de biodiesel tipo B100, utilizando eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono contendo pentacianonitrosilferrato de níquel e cobre.

2.2 Objetivos específicos

- Preparação dos eletrodos modificação com nanotubos de carbono contendo pentacianonitrosilferrato de níquel e cobre;
- Caracterização química e morfológicamente dos eletrodos modificados com nanotubos de carbono contendo pentacianonitrosilferrato de níquel e cobre;
- Desenvolvimento de metodologia analítica para determinação de antioxidante TBHQ utilizando técnica de voltametria de varredura cíclica com redissolução adsortiva;
- Aplicação do método desenvolvido na determinação dos antioxidantes em amostras de biodiesel da cidade de Maringá -Paraná.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Equipamentos

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando-se um potenciostato/galvanostato AUTOLAB modelo PGSTAT 30 (Eco Chemie), interfaceado a um microcomputador e gerenciado pelo software GPES 4.9 (Eco Chemie) para aquisição dos dados. Foi utilizado um sistema convencional de três eletrodos, composto por um eletrodo de Ag/AgCl em KCl 3 mol L⁻¹ como eletrodo de referência, um de fio de platina em espiral como eletrodo auxiliar e como eletrodo de trabalho, o eletrodo de carbono vítreo de diâmetro de 3 mm (GCE).

As medidas de pH foram realizadas com o pHmetro do fabricante Thermo Orion modelo 3 star. Foi utilizado um banho de ultrassom (Unique) modelo USC-1800, para a dispersão dos nanotubos de carbono em meio de dimetilformamida.

As imagens de microscopia foram realizadas com um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo do modelo JSM-7500F do fabricante JEOL.

As medidas cromatográficas foram realizadas utilizando um cromatógrafo Shimatzu, modelo LC-10AT, equipado com duas bombas, injetor automático (volume de injeção de 20 µL) e utilizando detector de arranjo de diodos (modelo SPD-M10AVP). A separação cromatográfica dos antioxidantes foram realizadas utilizando uma coluna analítica de fase reversa e pré-coluna Luna-C18 da marca Phenomenex (150 mm x 4,6 mm x 5 µ) (Agilent HP) mantida a 25°C.

3.2 Reagentes e soluções

Em todos os experimentos eletroquímicos foram utilizados reagentes de alto grau de pureza analítica adquiridos da Sigma-Aldrich. Para a preparação das soluções utilizou-se água deionizada (MILLI-Q). A superfície do eletrodo de GCE foi polida com pó de alumina 0,3 mm e lavada abundantemente com água.

As soluções estoque dos antioxidantes terc-butil-hidroquinona (TBHQ) e butilhidroxitolueno (BHT) e butilhidroxianisol (BHA) foram preparadas em duas concentrações de 1x10⁻² e 1x10⁻³ mol L⁻¹ solubilizados em etanol absoluto, preparadas antes das medidas.

3.3 Procedimento Experimental

3.3.1 Eletrodo de carbono vítreo com nanotubos de carbono

A modificação do eletrodo de carbono vítreo com nanotubos de carbono (MWCNTs) de paredes múltiplas foi feita pela técnica de “casting” (evaporação do solvente). Os MWCNTs foram dispersos em DMF e submetida ao processo de sonificação por 30 minutos na temperatura ambiente.

Foram obtidas suspensões de MWCNTs nas concentrações de 0,3; 0,5; 0,75, 1,0 e 1,5 mg NTC/mL DMF. O volume da dispersão depositada sobre a superfície do sensor foi variado de 5 a 20 μL . O eletrodo foi secado em estufa, 50 $^{\circ}\text{C}$, por 45 minutos para completa evaporação do solvente, sendo a seguir realizada a estabilização do eletrodo em eletrólito.

3.3.2 Eletrodo de carbono vítreo contendo nanotubos de carbono com pentacianonitrosilferrato de níquel

A modificação do eletrodo de carbono vítreo com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) foi preparada pela técnica de “casting” (evaporação do solvente). Os MWCNTs foram dispersos em DMF e submetida ao processo de sonificação por 30 minutos na temperatura ambiente, a concentração de MWCNTs utilizada para a modificação foi de 1,0 mg NTC/mL DMF e o volume da dispersão depositada sobre a superfície do sensor foi 10 μL , onde o eletrodo foi secado em estufa, 50 $^{\circ}\text{C}$, por 45 minutos para completa evaporação do solvente. Sendo a seguir realizada a estabilização do eletrodo em eletrólito.

Foi otimizada a modificação com pentacianonitrosilferrato de níquel (NiPCNF) no eletrodo de carbono vítreo já contendo MWCNTs, sendo que a melhor condição escolhida foi em uma solução contendo $5,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} de nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$), $5,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} de pentacianonitrosilferrato de sódio ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e 0,5 mol L^{-1} de cloreto de potássio (KCl), por 10 varreduras sucessivas no intervalo de potencial de 1,0 a -1,0 V desareada com nitrogênio por 10 min. Após o processo de modificação o eletrodo foi secado na temperatura ambiente por 6 horas.

O estudo de estabilidade do eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE foi realizado em um intervalo de potencial de 0 a 1,0 V em solução em solução de $0,5$ mol L^{-1} de NaCl em tampão

fosfato 0,05 mol L⁻¹ pH 7, utilizando-se de 100 varreduras sucessivas com velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹.

3.3.3 Eletrodo de carbono vítreo contendo nanotubos de carbono com pentacianonitrosilferrato de cobre

A modificação com pentacianonitrosilferrato de cobre (CuPCNF) foi realizada de forma semelhante ao trabalho publicado por Gao⁹². O eletrodo já modificado com os NTC foi submetido a 20 ciclos em uma janela de potencial de 0 até -0,6 V, utilizando uma velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹ em uma solução contendo 1x10⁻³ mol L⁻¹ de nitrato de cobre (Cu(NO₃)₂), e 0,1 mol L⁻¹ de nitrato de potássio (KNO₃), desareada com nitrogênio por 10 min. Em seguida foi aplicado ao eletrodo um potencial constante de -0,6 V por 60 segundos. A seguir o eletrodo foi transferido para uma cela eletroquímica contendo solução de 0,1 mol L⁻¹ de pentacianonitrosilferrato de sódio (Na₂[Fe(CN)₅NO]·2H₂O) e 0,1 mol L⁻¹ de nitrato de potássio (KNO₃). O eletrodo foi submetido a 20 varreduras com velocidade de 20 mV s⁻¹ em uma janela de potencial de -0,2 a 0,5 V. Após o eletrodo foi secado em temperatura ambiente por 6 horas.

O estudo de estabilidade do eletrodo CuPCNF-MWCNTs/GCE foi realizado em um intervalo de potencial de 0 a 1,0 V em solução em solução de 0,5 mol L⁻¹ de NaCl em tampão fosfato 0,05 mol L⁻¹ pH 7, utilizando-se de 100 varreduras sucessivas com velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹.

3.3.4 Caracterização morfológica

A caracterização morfológica da superfície do eletrodo de carbono vítreo foi feita com imagens de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FEG- SEM). Para isso, foram utilizadas placas de carbono vítreo 1cm x 1cm modificadas com nanotubos de carbono, nanotubos de carbono contendo pentacianonitrosilferrato de níquel e nanotubos de carbono contendo pentacianonitrosilferrato de cobre .

3.3.5 Voltametria de redissolução adsortiva

Ocorrendo uma adsorção espontânea do antioxidante TBHQ no eletrodo modificado, o tempo de acúmulo (t_{ac}) foi estudado no intervalo de 1 a 8 minutos, em circuito aberto. Na

etapa de redissolução foi utilizando o módulo de voltametria de varredura cíclica. Os experimentos foram realizados em eletrólito suporte tampão BR 0,02 mol L⁻¹, pH 2, contendo 3,0x10⁻⁵ mol L⁻¹ TBHQ.

Após estabelecido o tempo de acúmulo para, foram otimizados os parâmetros instrumentais para as técnicas de voltametria de redissolução adsortiva modulo de pulso diferencial (DPAdSV) e voltametria de redissolução adsortiva modulo de onda quadrada (SWAdSV), realizado na presença de 7,5 x 10⁻⁶ mol L⁻¹ de TBHQ. Os parâmetros estudados de cada uma das técnicas estão reunidos na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros instrumentais otimizados nas técnicas SWAdSV e DPAdSV.

Técnica	Parâmetro estudado	Faixa de otimização
SWAdSV	E_{sw}	10 -100 (mV)
	ΔE_s	0,5 – 10 (mV)
	f	10 – 60 (Hz)
DPAdSV	ΔE_p	10 - 100(mV)
	tp	5 – 100 (ms)
	v	1 – 12 (mV s ⁻¹)

3.3.6 Preparo das microemulsões de biodiesel

As microemulsões de biodiesel foram preparadas a partir de uma mistura de três componentes, sendo estes, eletrólito suporte contendo NaCl 0,5 mol L⁻¹, em tampão fosfato 0,05 mol L⁻¹, (pH 7,0), biodiesel de soja (Instituto de Tecnologia do Paraná – TECPAR) e propanol, seguindo essa mesma ordem para adição, após total homogeneização, a característica indicativa da formação de microemulsão foi a obtenção de uma solução translúcida e homogênea.

Construiu-se um diagrama ternário de fases variando a proporção dos reagentes a fim de obter diferentes composições de microemulsões. O comportamento eletroquímico do antioxidante TBHQ foi avaliado em termos de perfil voltamétrico (ΔE e I_p_a/I_p_c), e também através do estudo de concentração do analito, levando-se em consideração os valores de sensibilidade obtido.

A mistura que apresentou as melhores condições foi utilizada posteriormente no desenvolvimento e na validação da metodologia eletroanalítica para determinação de antioxidantes em amostras de biodiesel.

3.6.7 Desenvolvimento da metodologia eletroanalítica

Após otimização dos parâmetros experimentais, foi realizado um estudo da dependência das correntes de pico em relação à concentração do antioxidante TBHQ, visando estabelecer o intervalo de determinação, bem como linearidade, sensibilidade, limite de detecção (LOD) e limite de quantificação (LOQ) para esta técnica voltamétrica, tanto em eletrólito suporte quanto em microemulsões de biodiesel.

Para a realização do estudo de concentração do antioxidante TBHQ utilizando a técnica de voltametria de redissolução adsorptiva modulo voltametria cíclica, realizou-se adições de alíquotas com volumes que variaram de 10µL a 400 µL da solução estoque na concentração de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, para obtenção de concentrações na faixa $5,0 \times 10^{-7}$ a $3,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em uma cela eletroquímica contendo 20 mL de eletrólito suporte, realizado em triplicata, sendo o tempo de acumulo de 4 minutos. Para as técnicas de SWAdSV e DPAdS, realizou-se adições de alíquotas com volumes de 2µL e 20 µL de uma solução estoque de $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, para obtenção de concentrações na faixa de $7,5 \times 10^{-7}$ a $7,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em uma cela eletroquímica contendo 20 mL de eletrólito suporte, realizado em triplicata, utilizando um tempo de acumulo de 4 minutos.

O limite de detecção e o limite de quantificação foram calculados conformes as equações 1 e 2 respectivamente⁹³.

$$LD = \frac{3 \times S_b}{b} \quad (\text{equação 1})$$

$$LQ = \frac{10 \times S_b}{b} \quad (\text{equação 2})$$

Onde:

S_b = desvio padrão obtido pela estimativa de erro através do ajuste linear;

b = inclinação da reta.

3.6.8 Estudo de recuperação

Para verificar a exatidão do método foi realizado ensaio de recuperação. Este estudo foi realizado através da fortificação tanto para o meio de eletrólito suporte como também o de

microemulsão de biodiesel com duas concentrações conhecidas, $1,15 \times 10^{-4}$ e $3,59 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de TBHQ. Após realizou-se adição de quatro alíquotas de 20 µL da solução padrão do antioxidante TBHQ de concentração de 0,1 mol L⁻¹ utilizando técnica de voltametria de redissolução adsortiva módulo varredura cíclica. Os resultados foram avaliados utilizando a equação abaixo:

$$\% \text{ Recuperação} = \frac{C_{\text{encontrada}}}{C_{\text{conhecida}}} \times 100\% \quad (\text{equação 3})$$

Onde:

$C_{\text{encontrada}}$ foi o valor da concentração encontrado após análise voltamétrica e $C_{\text{conhecida}}$ é o conhecido adicionado na amostra de biodiesel.

3.6.9 Medidas Cromatográficas

Os experimentos cromatográficos foram realizados com objetivo de comparação dos resultados encontrados a partir da metodologia eletroanalítica proposta neste trabalho.

Em um tubo de centrífuga adicionou-se aproximadamente 0,5 mL de biodiesel e 4,5 mL de metanol, realizou-se agitação por 15 minutos para a completa homogeneização e extração, em seguida centrifugou-se por 10 minutos.

Para confirmação do modo de extração dos antioxidantes presentes na amostra era adequado, realizou-se a fortificação do biodiesel com uma concentração conhecida dos antioxidantes.

O procedimento utilizado foi adaptado a partir de metodologias encontradas na literatura^{17, 33} para determinação de antioxidantes em amostras de biodiesel. A fase móvel utilizada foi metanol e água acidificada com ácido acético 1% e as condições cromatográficas utilizada são apresentadas na Tabela 3, sendo a vazão de 1,00 mL min⁻¹, volume de injeção de 20µL e detecção em 290 nm.

Tabela 3. Condições cromatográficas utilizadas na separação de antioxidantes.

Eluição (minutos)	Fase móvel metanol : água (v/v)
0-4	55:45
4-6	100% de metanol
6-13	100% de metanol

13-14

55:45

14-18

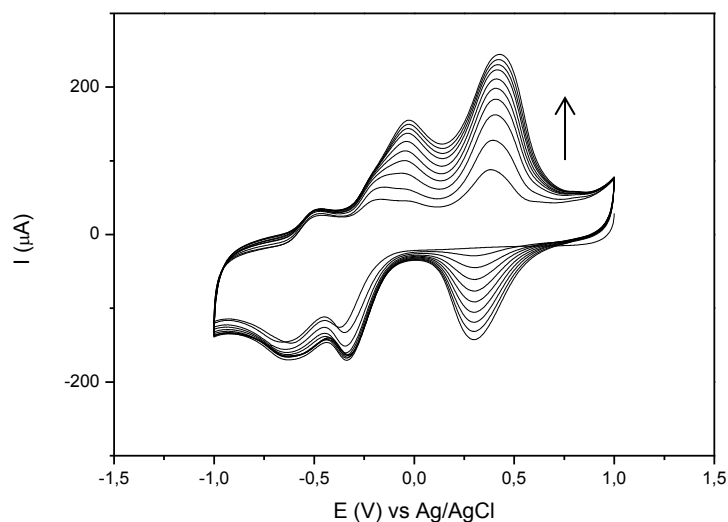
55:45

4. RESULTADOS

4.1 Eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono contendo pentacianonitrosilferrato de níquel NiPCNF-MWCNTs/GCE

A modificação com NiPCNF foi realizada pelo método descrita por Wang⁷⁶, sendo realizados ciclos sucessivos (10 ciclos) com o eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono em uma solução contendo o sal de níquel e do PCNF em uma faixa de potencial de 1,0 à -1,0 V. Na Figura 11 são apresentados os voltamogramas referente a este processo de modificação do eletrodo, onde é possível observar 4 picos no sentido anódico nos potenciais de -474 mV, 8 mV, 197 mV e 480 mV e no sentido catódico picos nos potenciais de -666 mV, -394 mV e 308 mV.

Figura 11. Voltamogramas cíclicos obtidos na modificação do eletrodo de MWCNTs/GCE 1,0 mg/mL, em solução contendo $5,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de Ni(NO₃)₂, $5,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de PCNF e 0,5 mol L⁻¹ KCl, $v = 50$ mV s⁻¹.

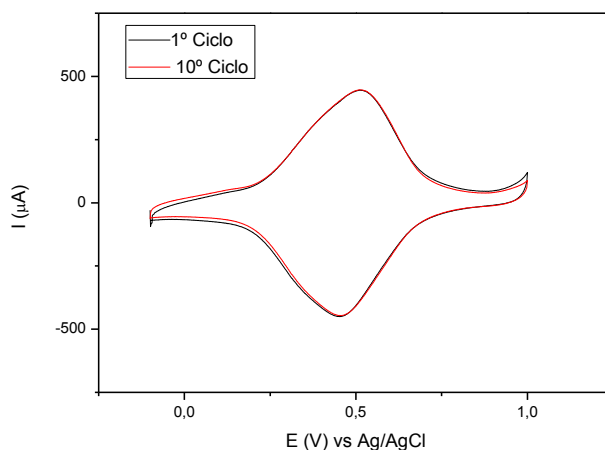


Após a modificação o eletrodo foi secado em temperatura ambiente por 12 horas e em seguida foi realizada a estabilização através de 10 ciclos, realizados em eletrólito suporte de KNO₃, uma vez que a literatura indica a utilização de um eletrólito suporte que contenha K⁺ ou Na⁺, para conferir a estabilização do complexo formado⁵⁸.

Na Figura 12 são mostrados os voltamogramas da estabilização na janela de potencial de -0,2 até 1,0 V. Nesta figura observa-se um par de pico redox em 404 mV, o qual pode ser atribuído ao processo redox $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III/II}}(\text{CN})_5]^{0/-1}$ na literatura é indicado um valor de potencial de 480 mV para esse processo eletrodico⁹⁴. A diferença entre os valores de

potencias relatados na literatura se deve a fato que o NiPCNF encontra-se adsorvido nos nanotubos de carbono.

Figura 12. Voltamogramas do eletrodo modificado MWCNTs/GCE em solução contendo KNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

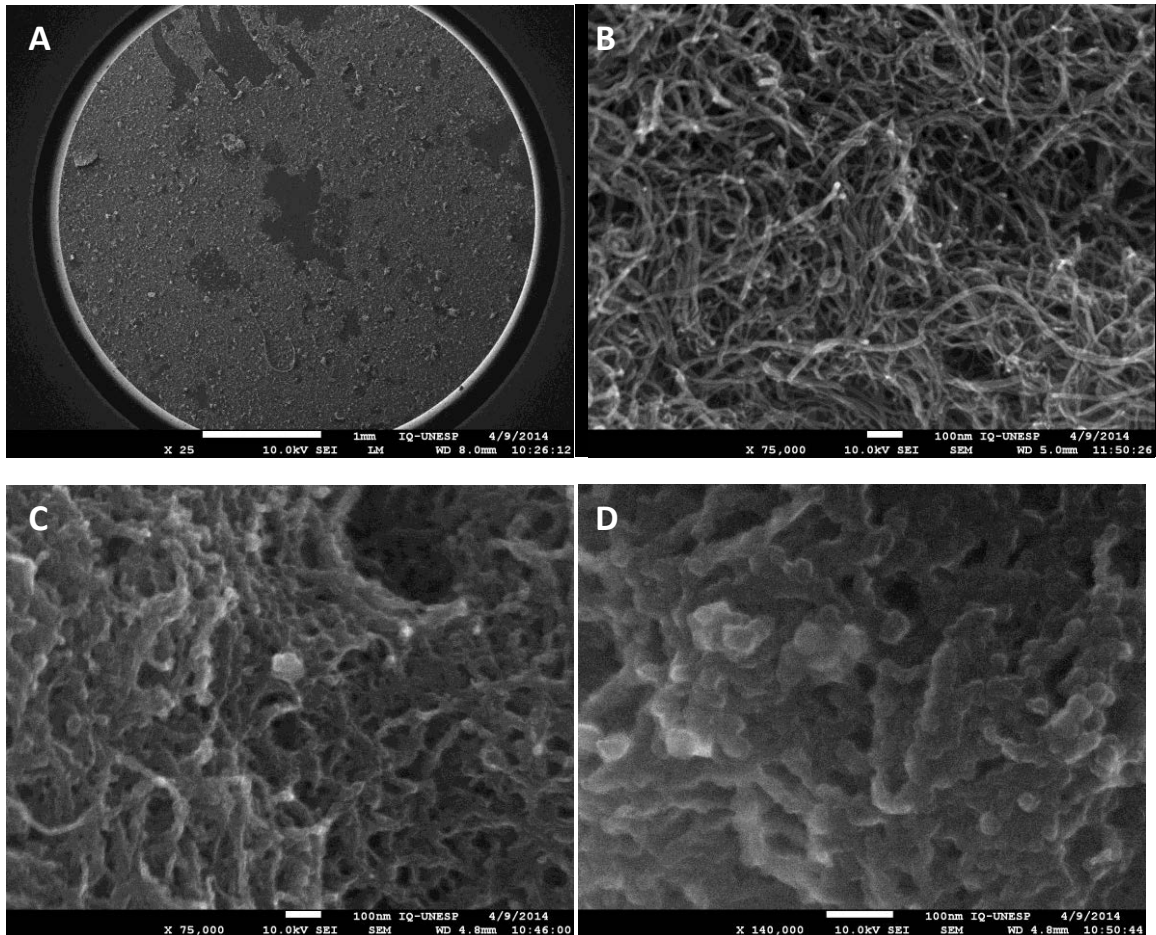


4.1.1 Caracterização morfológica

Para verificar o recobrimento da superfície e a morfologia da modificação realizada no eletrodo de carbono vítreo foram feitas imagens do eletrodo modificado apenas com nanotubos de carbono e também NiPCNF-MWCNTs/GCE utilizando a técnica FEG-SEM.

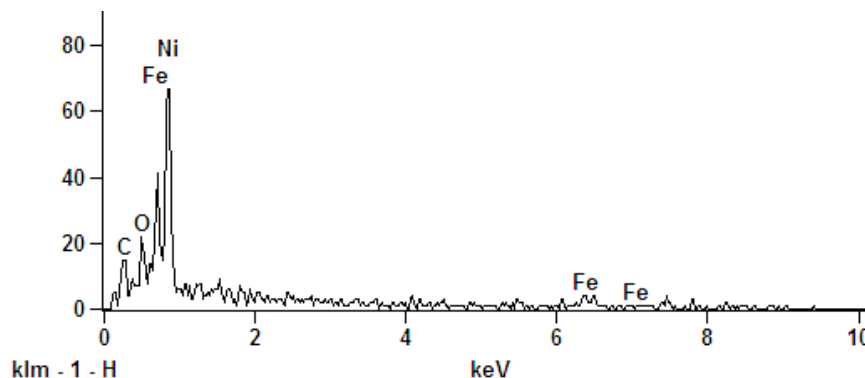
Na Figura 13-A é possível observar que a distribuição da modificação com NiPCNF-MWCNTs na superfície do carbono vítreo modificado não é parcialmente uniforme. Na Figura 13-B (imagem do eletrodo modificado apenas com MWCNTs com ampliação de 75.000) é possível observar que a modificação apresenta um emaranhado de nanotubos, características essas já reportadas na literatura. Na Figura 13-C (na mesma resolução de 75.000 vezes) observa-se uma característica um pouco mais esponjosa, aparência semelhante ao de rochedos de corais, provocado pela modificação com NiPCNF que forma um aglomerado de partículas esféricas em volta dos nanotubos, visualizado na Figura 13-D com um aumento de 140.000 vezes, é possível observar melhor o contorno esférico da modificação com NiPCNF.

Figura 13. Imagens de MEV para: A- modificação NiPCNF-MWCNTs/GCE 25 vezes; B- NTC/CV 75.000; C- NiPCNF-MWCNTs/GCE 75.000 vezes; D- NiPCNF-MWCNTs/GCE 140.000 vezes



Utilizando a espectroscopia de energia dispersiva (EDS) pode-se comprovar a presença dos elementos químicos na modificação, na Figura 14 é apresentando o espectro que comprova a presença de todos os elementos, como o carbono procedente do nanotubos de carbono e também ferro e níquel oriundos do NiPCNF.

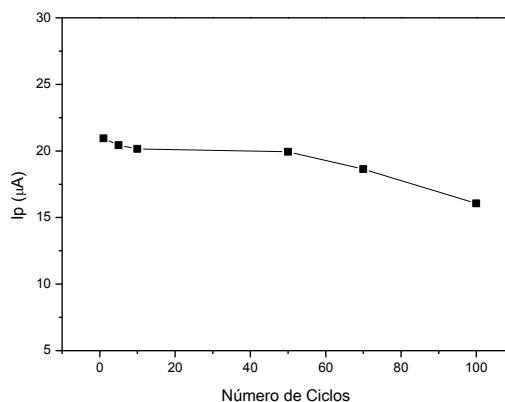
Figura 14. Espectro de EDS do eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE com tensão de aceleração de 20,0 kV.



4.1.2 Estudo de estabilidade do eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE

O estudo da estabilidade do eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE foi realizado utilizando um eletrodo preparado 12 horas antes e submetido a 100 varreduras cíclicas sucessivas em um intervalo de potencial de 0 a 1 V em solução tampão fosfato 0,05 mol L⁻¹, pH 7,0, contendo NaCl 0,5 mol L⁻¹, na presença de 5,0x10⁻⁴ mol L⁻¹ de TBHQ. O resultado obtido é apresentado na Figura 15.

Figura 15. Variação da corrente de pico anódico do NiPCNF-MWCNTs/GCE, em função do número de varreduras sucessivas em solução NaCl 0,5 mol L⁻¹, em tampão fosfato 0,05 mol L⁻¹, pH 7 ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

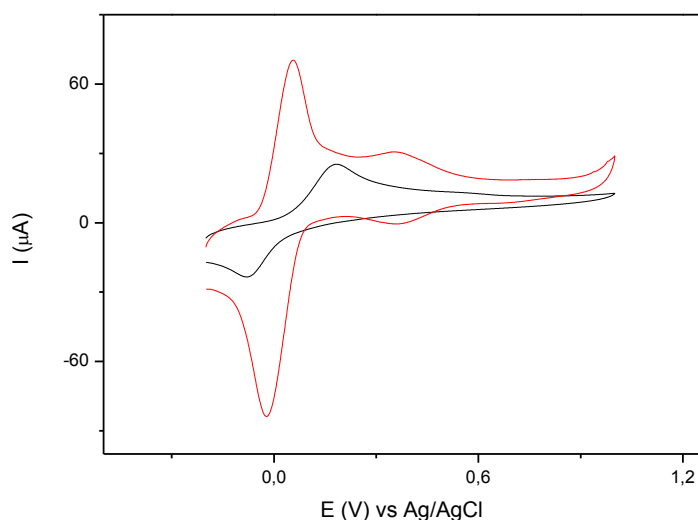


Onde é possível observar que a corrente de pico decai em torno de 12,6% entre a primeira e a 100^a varredura, indicando que a modificação se mantém estável.

4.2 Comportamento voltamétrico do antioxidante TBHQ em eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE

Foram realizados experimentos preliminares de voltametria cíclica com o eletrodo de carbono vítreo modificado de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono contendo pentacianonitrosilferratos (NiPCNF-MWCNTs/GCE) na velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} afim de observar o comportamento voltamétrico do antioxidante TBHQ. Na Figura 16 é apresentado o voltamograma, onde é possível observar que ocorre um processo de oxidação do antioxidante TBHQ sobre a superfície do eletrodo, apresentando um par redox, com um pico anódico em 53 mV e um pico catódico em potencial negativo de 15 mV atribuído a oxidação do grupo hidroquinona presente na molécula do TBHQ.

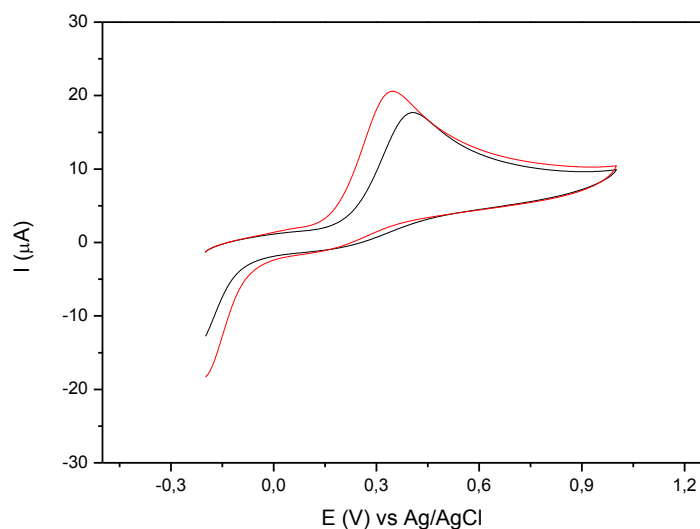
Figura 16. Voltamogramas cíclicos na presença de $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de TBHQ em tampão fosfato (pH 7,0) contendo 0,5 M de NaCl $v 20 \text{ mV s}^{-1}$. (—) Eletrodo de carbono Vítreo. (—) Eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE.



Na Figura 16 são apresentados os voltamogramas cíclicos obtidos, para a oxidação do TBHQ em eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE e em eletrodo de carbono vítreo, quando comparamos as respostas obtidas para os dois eletrodos, é possível observar uma diminuição de 130 mV no potencial de oxidação do TBHQ e um aumento de 3 vezes na corrente de pico, quando utilizado o eletrodo modificado.

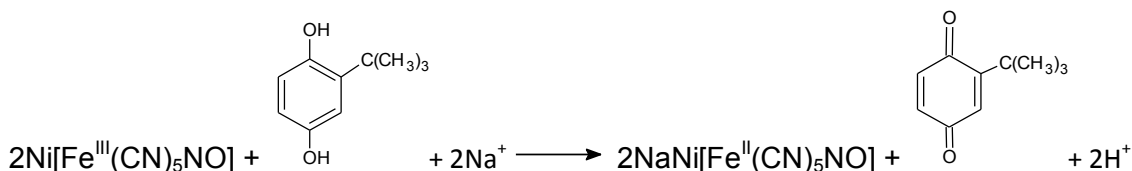
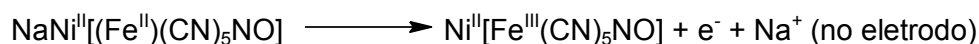
Outra maneira utilizada para observar que papel o NiPCNF realizava foi a comparação entre os resultados obtidos entre a resposta do eletrodo de carbono vítreo na presença de $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de TBHQ e o eletrodo de carbono vítreo modificado com NiPCNF. Os voltamogramas referentes a esse estudo são apresentados na Figura 17, onde é observada uma diminuição de 60 mV no potencial de oxidação do TBHQ e um aumento de 1,2 vezes na corrente de pico.

Figura 17. Voltamogramas cíclicos na presença de $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de TBHQ em tampão fosfato (pH 7,0) contendo 0,5 M de NaCl v 50 mV s^{-1} . (—) Eletrodo de carbono Vítreo. (—) Eletrodo NiPCNF/GCE.



A oxidação electrocatalítica do antioxidante TBHQ ocorre como indicado pelo Esquema 1, sendo o $\text{Ni}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{NO}]$, responsável por catalisar a reação de oxidação⁹⁴:

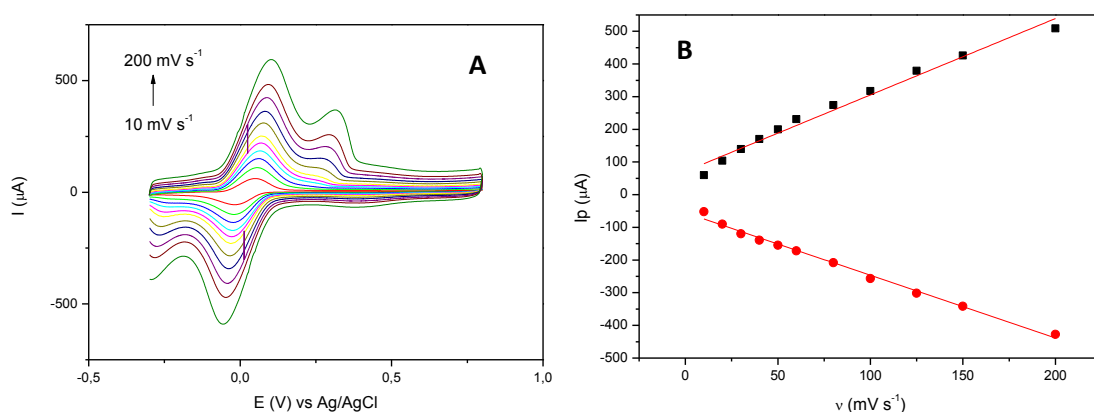
Esquema 1. Esquema do mecanismo proposto para reação de eletroxidação do eletrodo modificado na determinação de TBHQ.



4.2.1 Influência da velocidade de varredura no eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE

O estudo do efeito da velocidade de varredura de potenciais na presença de $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de TBHQ realizado com o eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE em uma faixa de velocidade de 10 e 200 mV s⁻¹ é apresentado na Figura 18-A.

Figura 18. **A** - Voltamogramas cíclicos do eletrodo modificado NiPCNF-MWCNTs/GCE na presença de $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ TBHQ em solução NaCl 0,5 mol L⁻¹, em tampão fosfato 0,05 mol L⁻¹, pH 7. **B** – Corrente de pico de oxidação do TBHQ em função da velocidade de varredura.



É possível observar na (Figura 18-B) um aumento da corrente de pico com o aumento da velocidade de varredura, sendo as equações obtidas: $I_{pa} = 71,5 + 2,3 v$ com coeficiente de correlação linear de $r = 0,9900$ e $I_{pc} = -55,0 - 1,90 v$ com coeficiente de correlação linear de $0,9968$. A análise dessa dependência em função da velocidade de varredura mostra um comportamento linear, indicando um processo eletrodico controlado por adsorção⁴⁰.

Na Tabela 4 é observado que no intervalo de 10 a 200 mV s⁻¹ os voltamogramas apresentaram uma relação I_{pa}/I_{pc} pouco maior que a unidade, os valores do E^0 aumentaram de 30 mV para 76 mV com o aumento da velocidade de varredura. Levando em consideração esses resultados optou-se por utilizar velocidade de 50 mV s⁻¹, para os experimentos posteriores.

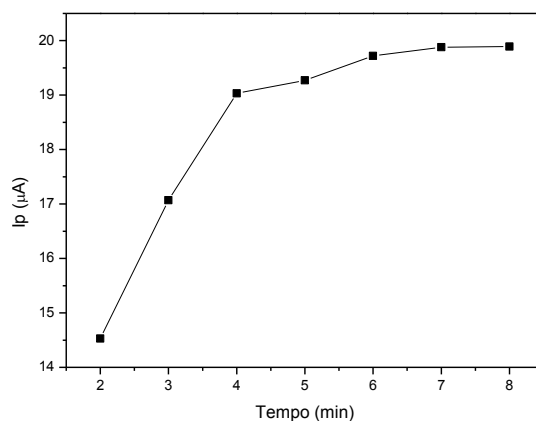
Tabela 4. Parâmetros eletroquímicos da influência da velocidade de varredura do eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE em solução NaCl 0,5 mol L⁻¹, em tampão fosfato 0,05 mol L⁻¹, pH 7,0.

$\nu / \text{mV s}^{-1}$	E^0 / mV	$\Delta E_p / \text{mV}$	I_{pa}/I_{pc}
10	33	33	1,15
20	39	37	1,15
30	41	39	1,17
40	45	39	1,19
50	47	39	1,22
60	50	40	1,34
80	51	48	1,32
100	59	45	1,23
125	63	51	1,26
150	67	55	1,25
200	76	54	1,19

4.2.2 Metodologia eletroanalítica para a determinação de TBHQ com eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE utilizando técnica de voltametria de redissolução adsortiva modulo varredura cíclica CVAdsV

Sendo o antioxidante TBHQ capaz de adsorver na superfície do eletrodo modificado, realizou-se o estudo do tempo de acumulação do TBHQ, variado entre 2 e 8 minutos para uma concentração de $3,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de TBHQ em circuito aberto, (Figura 19). Pode-se observar a saturação da superfície do eletrodo em tempos a partir de 4 minutos. Assim, optou-se por utilizar nos estudos posteriores um tempo de pré-concentração de quatro minutos uma vez que apresenta um valor de corrente adequado e um menor tempo.

Figura 19. Influência do tempo de acúmulo do antioxidante TBHQ no eletrodo de NiPCNF-MWCNTs/GC.



Com tempo de acúmulo do TBHQ na superfície do eletrodo igual a 4 minutos, foi realizado o estudo da variação da concentração de TBHQ sobre o eletrodo de NiPCNF-MWCNTs/GCE em um intervalo de concentração de $5,0 \times 10^{-7}$ a $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ nas condições experimentais otimizadas, utilizando a técnica de voltametria de redissolução adsorptiva modulo voltametria cíclica CVAdsV.

Os voltamogramas referente a este estudo são apresentados na Figura 20 e seu respectivo gráfico de corrente de pico em função da concentração do antioxidante TBHQ é apresentado na Figura 21.

Figura 20. Voltamogramas cíclicos de TBHQ sobre eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE; em solução NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, em tampão fosfato $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7 ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$), nas concentrações de $5,0 \times 10^{-7}$ a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ t_{ac} de 4 minutos.

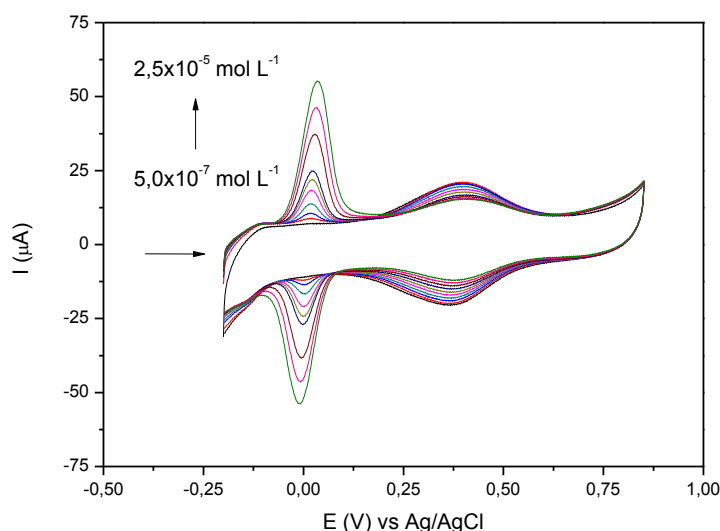
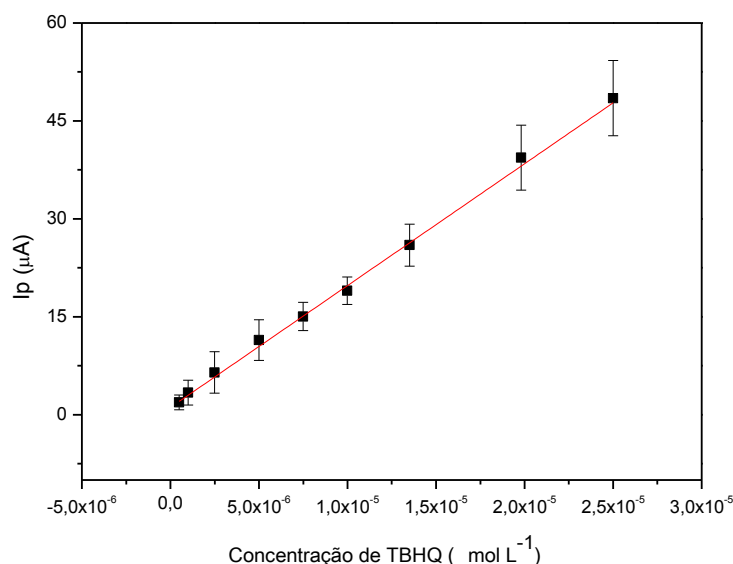


Figura 21. Dependência da I_{pa} em função do aumento da concentração do antioxidante TBHQ sobre eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE; em solução NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, em tampão fosfato $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7 ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$), nas concentrações de $5,0 \times 10^{-7}$ a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, t_{ac} de 4 minutos..



É observado que a corrente de pico anódica é linear em uma faixa de concentrações de TBHQ $5,0 \times 10^{-7}$ a $2,5 \times 10^{-5}$ obtendo uma equação linear $I_{pa} = 1,7 + 1,8 \times 10^6 \times C_{TBHQ}$ com um coeficiente de correlação linear de 0,9957 tendo um limite de detecção e quantificação de $4,1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,4 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. Em maiores concentrações a curva apresenta um desvio na linearidade, provavelmente devido à saturação dos sítios ativos na superfície do eletrodo modificado.

4.2.3 Metodologia eletroanalítica para a determinação de TBHQ com eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE utilizando voltametria de redissolução adsorptiva módulo onda quadrada SWAdSV

A voltametria de onda quadrada é considerada uma das técnicas voltamétricas mais rápida, com um limite de detecção que pode chegar a uma ordem de 10^{-6} a 10^{-7} mol L⁻¹. Os parâmetros avaliados nesta técnica foram: frequência (f), amplitude de pulso (E_{sw}) e incremento de potencial (ΔE_s), utilizando o eletrodo modificado NiPCNF-MWCNTs/GCE. Na Figura 22 são apresentados as componentes da SWV, essa separação é uma forma de indicar a existência de pico no sentido reverso da varredura e assim, junto com os resultados obtidos pela técnica de voltametria de varredura cíclica comprovar o tipo de processo redox que ocorre no sistema. As duas componentes de corrente apresentaram um potencial de pico em 19 mV. A razão entre a corrente direta e reversa apresentou um valor de 0,75 o que indica uma significativa contribuição da componente de corrente reversa do sistema, possibilitando ser um processo reversível ou quase-reversível. Inicialmente realizou-se a otimização dos parâmetros para o antioxidante TBHQ, o primeiro parâmetro a ser otimizado foi frequência (f), onde é possível observar na Figura 23 o efeito da variação da mesma em função da corrente de pico.

Figura 22. Voltamogramas de onda quadrada para TBHQ $7,5 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ sobre eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE; em solução NaCl 0,5 mol L⁻¹, em tampão fosfato 0,05 mol L⁻¹, pH 7 ($v = 50$ mV s⁻¹), $f = 10$ Hz, $\Delta E = 25$ mV, $\Delta E_s = 5$ mV), t_{ac} de 4 minutos..

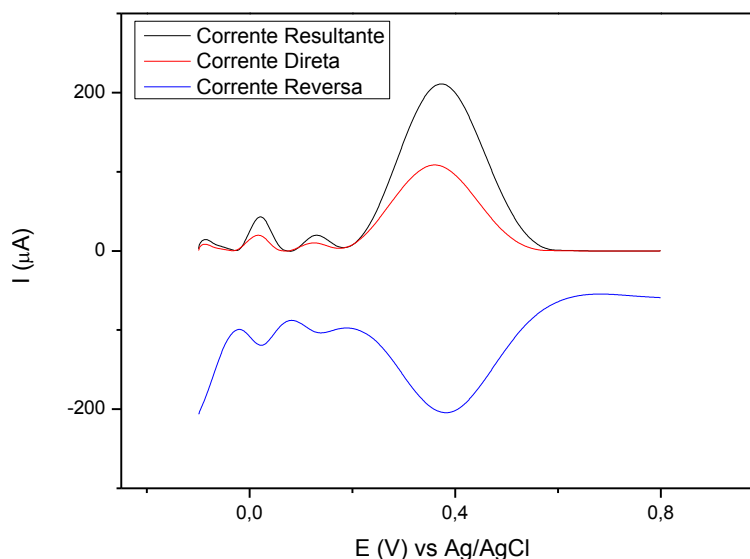
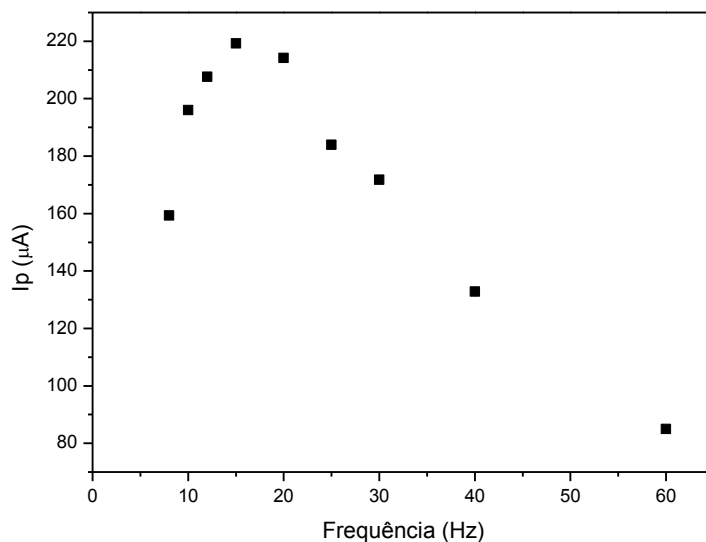
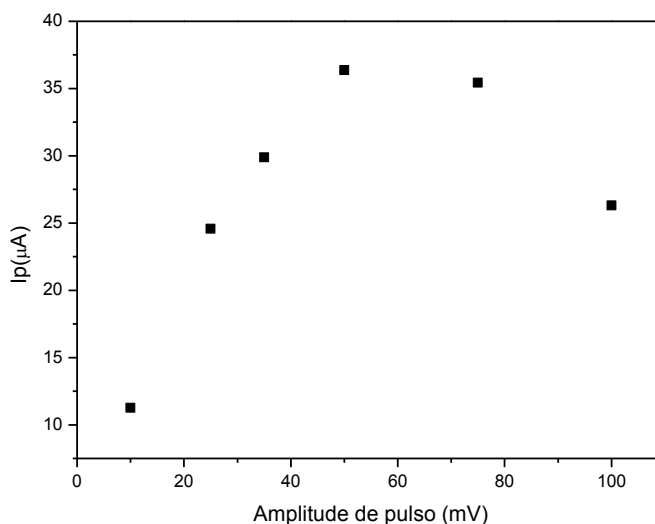


Figura 23. Influência da frequência na corrente de pico anódica para solução $7,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de TBHQ sobre eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE; em solução NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0 ($\Delta E_{sw} = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$), t_{ac} de 4 minutos..



É possível observar um aumento da corrente de pico até 15 Hz, após isso ocorre um decréscimo de corrente. Em outro gráfico (não apresentado) de I_p vs $f_{1/2}$ não é observado dependência linear, essa informação junto com a não linearidade de I_p vs f indica que o processo em questão é do tipo quase reversível. Realizou-se também o estudo da influência da amplitude de aplicação de pulso, variando os valores de 10 a 100 mV, na presença de $7,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de TBHQ, o resultado é apresentado na Figura 24.

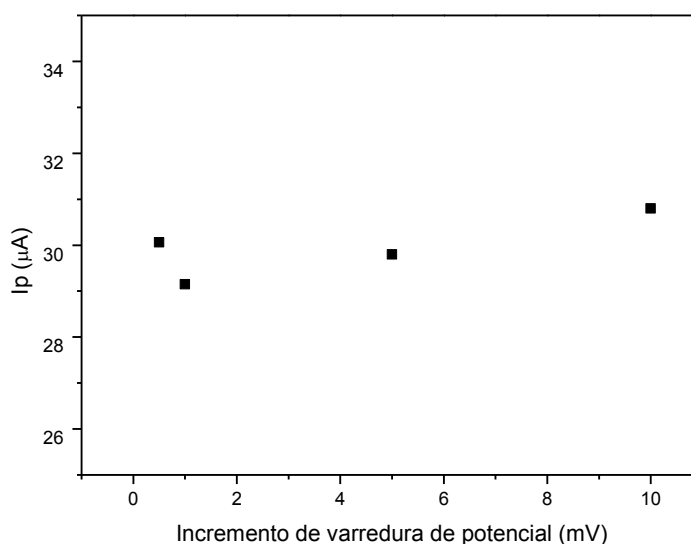
Figura 24. Influência da amplitude de pulso na corrente de pico anódica para $7,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de TBHQ sobre eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE; em solução NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, em tampão fosfato $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0 ($\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ e $f = 15 \text{ Hz}$), t_{ac} de 4 minutos.



Observa-se um ligeiro aumento de corrente de pico até a amplitude de 50 mV, segundo a literatura para reações reversíveis ou quase reversíveis com adsorção de produto, a altura do pico aumenta proporcionalmente até valores de amplitude de 60 mV⁴². Em decorrência disso para fins analíticos a amplitude escolhida foi de 50 mV.

O incremento de varredura de potencial (ΔE_s) foi estudado, esse parâmetro determina a largura de aplicação do salto de potencial, a faixa estudada foi de 0,5 a 10 mV e na Figura 25 é apresentado o gráfico do incremento de potencial em função da corrente de pico.

Figura 25. Influência do incremento de potencial na corrente de pico anódica para $7,5 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ de TBHQ sobre eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE; em solução NaCl 0,5 mol L⁻¹, em tampão fosfato 0,05 mol L⁻¹, pH 7,0 ($\Delta E_s = 2$ mV e $f = 15$ Hz), t_{ac} de 4 minutos..



Não houve um aumento das correntes de pico com o aumento do incremento de varredura, possivelmente pelo fato do analito estar adsorvido no eletrodo, então foi escolhido o valor de $\Delta E_s = 2$ mV, para os estudos posteriores.

Após estabelecer as melhores condições de determinação do TBHQ, foi estudado o efeito da variação da concentração sobre a corrente de pico, os voltamogramas desse estudo são apresentados na Figura 26.

O intervalo de concentração de TBHQ estudado foi de $7,5 \times 10^{-7}$ a $8,7 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ (Figura 27), onde o intervalo linear observado foi de $7,5 \times 10^{-7}$ a $7,5 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, com limite de detecção de $5,1 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹, sensibilidade amperométrica de $1,3 \times 10^7$ µA/mol L⁻¹ e o coeficiente de correlação linear igual a 0,9973.

Figura 26. Voltamogramas de onda quadrada de TBHQ sobre eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE; em solução NaCl 0,5 mol L⁻¹, em tampão fosfato 0,05 mol L⁻¹, pH 7,0, $f = 15$ Hz; $E_{sw} = 50$ mV e $\Delta E_s = 2$ mV, faixa de concentrações de $7,5 \times 10^{-7}$ a $8,7 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, t_{ac} de 4 minutos.

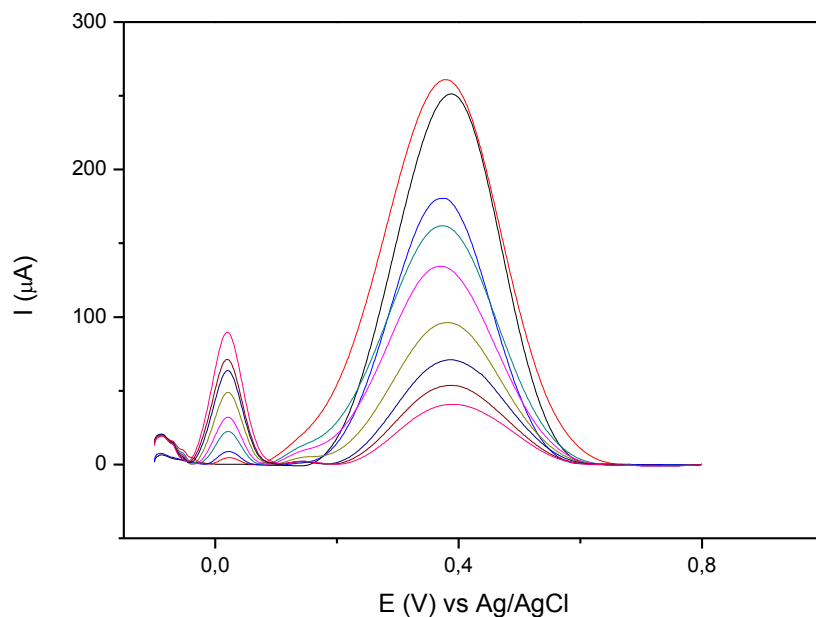
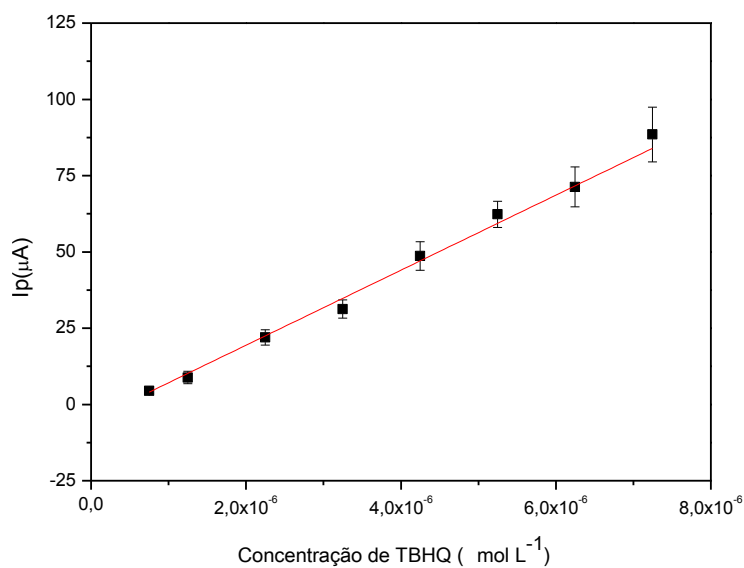


Figura 27. Dependência da I_{pa} em função do aumento da concentração do antioxidante TBHQ sobre eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE; em solução NaCl 0,5 mol L⁻¹, em tampão fosfato 0,05 mol L⁻¹, pH 7,0, faixa concentrações de $7,5 \times 10^{-7}$ a $8,7 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. $f = 15$ Hz; $E_{sw} = 50$ mV e $\Delta E_s = 2$ mV, t_{ac} de 4 minutos.

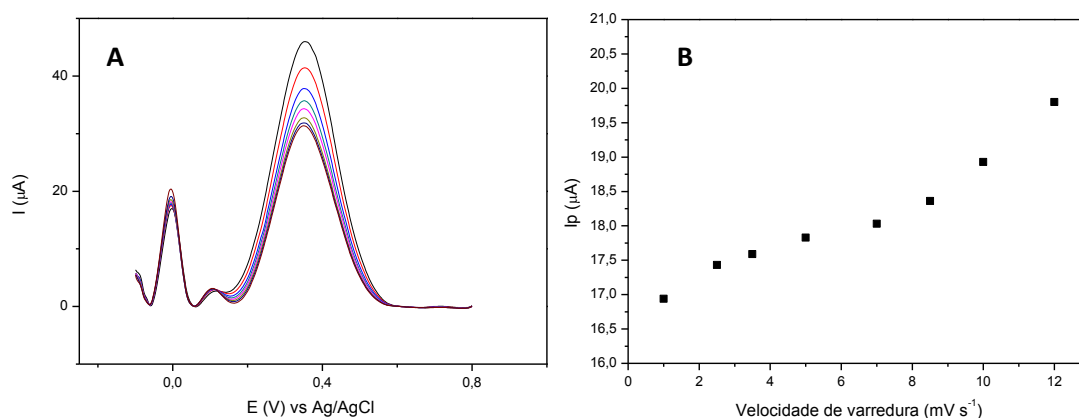


4.2.4 Metodologia eletroanalítica para a determinação de TBHQ com eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE utilizando voltametria de redissolução adsorptiva módulo pulso diferencial DPAdSV

A voltametria de pulso diferencial é considerada uma das técnicas mais sensíveis com um limite de detecção na faixa de 10^{-7} a 10^{-8} mol L⁻¹ promovendo picos bem definidos. Os parâmetros otimizados foram: velocidade de varredura (v), amplitude de potencial de pulso (ΔE_p) e tempo de duração do pulso (tp).

A primeira otimização realizada foi para a velocidade de varredura, estudada em uma faixa de 1 a 12 mV s⁻¹, utilizando uma concentração de $7,5 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ de TBHQ. Através da Figura 28-A são apresentados os voltamogramas para esse estudo e na Figura 28-B é apresentado o comportamento em função da corrente de pico, a largura a meia altura ($W_{1/2}$) foi constante em valor de 53 mV, para todas as velocidades.

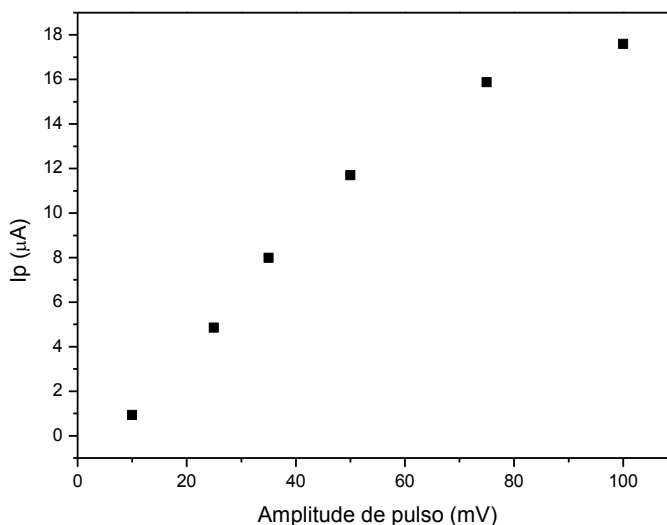
Figura 28. A- Influência da velocidade de pulso na corrente de pico anódica para $7,5 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ de TBHQ sobre eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE; em solução NaCl 0,5 mol L⁻¹, em tampão fosfato 0,05 mol L⁻¹, pH 7,0 $\Delta E_p = 50$ mV, tp = 50 ms, t_{ac} de 4 minutos.. B- Corrente de pico em função da velocidade de varredura.



Observa-se que com o aumento da velocidade não houve um aumento significativo dos valores de corrente de pico no potencial de 2 mV referente ao antioxidante TBHQ e uma diminuição de corrente de pico referente ao potencial da modificação com NiPCNF. Em decorrência disso, foi selecionado uma velocidade de potencial de 10 mV s⁻¹ para dar continuidade aos estudos.

Outro parâmetro avaliado foi à amplitude do potencial de pulso aplicado (ΔE_p). De acordo com a Figura 29 onde é apresentado o gráfico que relaciona a influencia da amplitude de pulso com corrente de pico.

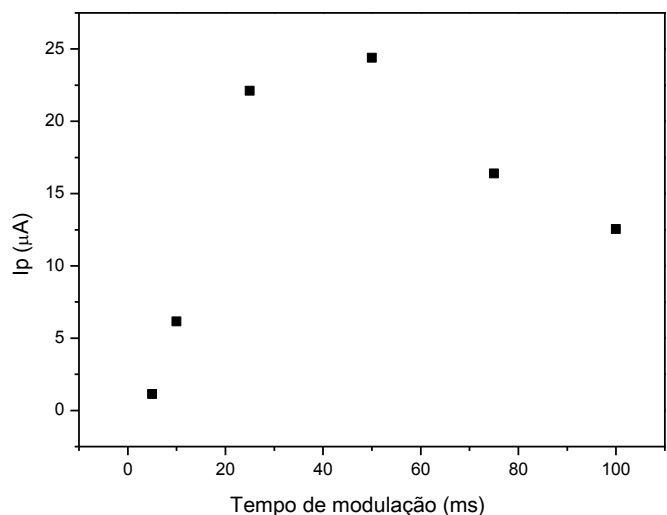
Figura 29. Influência da amplitude de pulso na corrente de pico anódica para $7,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de TBHQ sobre eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE; em solução NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, em tampão fosfato $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, t_{ac} de 4 minutos.



Observa-se que ocorre um aumento da corrente de pico com o aumento da amplitude de pulso e a largura do pico permanece constante. Portanto a amplitude escolhida foi a de 75 mv.

A Figura 30 apresenta a otimização para o tempo de pulso (t_p) onde observa-se que da faixa estudada (5 a 100 ms) houve um ganho de corrente até 50 ms, seguido de um decréscimo, assim o tempo de pulso escolhido foi de 50 ms.

Figura 30. Influência do tempo de modulação na corrente de pico anódica para $7,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de TBHQ sobre eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE; em solução NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, em tampão fosfato $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0, $\Delta E_p = 75 \text{ mV}$, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, t_{ac} de 4 minutos.



Após a otimização dos parâmetros uma curva analítica foi construída, realizaram-se medidas voltamétricas no intervalo de potencial de -0,1 a 0,8 V vs Ag/AgCl em diferentes concentrações de TBHQ. A Figura 31 mostra os voltamogramas referente a esse estudo e a Figura 32 apresenta o gráfico de i_{pa} versus a concentração de TBHQ, no intervalo linear de $7,5 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ a $7,5 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, tendo um coeficiente de correlação linear de 0,9993. O limite de detecção obtido foi de $2,7 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹, sendo a sensibilidade amperométrica equivalente a $5,09 \times 10^6$ $\mu\text{A/mol L}^{-1}$.

Figura 31. Voltamogramas de pulso diferencial de TBHQ sobre eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE; em solução NaCl 0,5 mol L⁻¹, em tampão fosfato 0,05 mol L⁻¹, pH 7,0 $\nu = 10$ mV s⁻¹; $\Delta E_p = 75$ mV, $t_p = 50$ ms e $\Delta E_s = 2$ mV, nas concentrações de 5×10^{-7} mol L⁻¹ a $7,5 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, t_{ac} de 4 minutos..

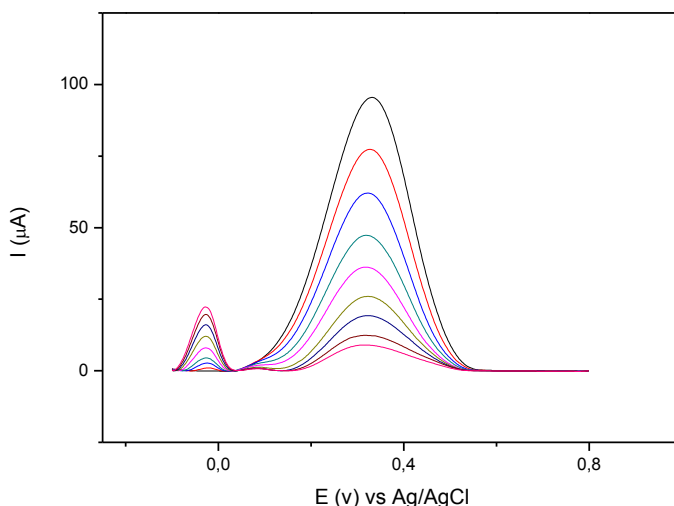
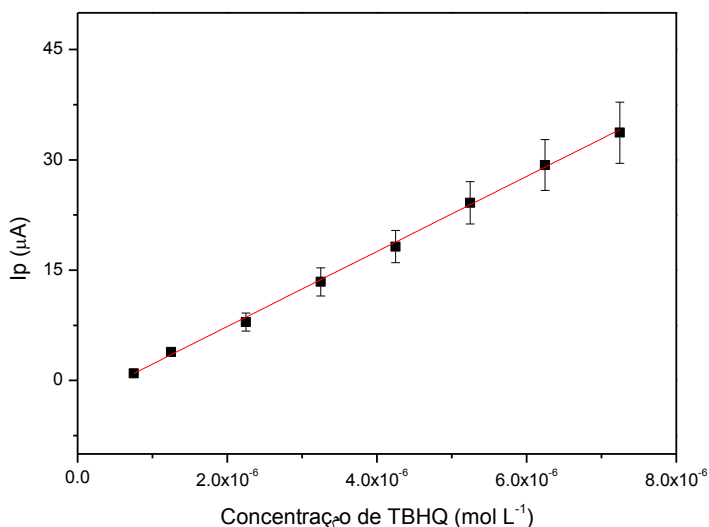


Figura 32. Dependência da I_{pa} em função do aumento da concentração do antioxidante TBHQ sobre eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE; em solução NaCl 0,5 mol L⁻¹, em tampão fosfato 0,05 mol L⁻¹, pH 7,0, $\nu = 10$ mV s⁻¹; $\Delta E_p = 75$ mV, $t_p = 50$ ms e $\Delta E_s = 2$ mV, faixa concentrações de $7,5 \times 10^{-7}$ a $8,7 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, t_{ac} de 4 minutos..



Uma comparação entre as três técnicas voltamétricas estuda é apresentado na Tabela 5. Onde pode ser observado que para as três técnicas foram apresentados uma ótima faixa linear de concentração, sendo as três técnicas alcançando limites de detecção da ordem de 10^{-7} mol L^{-1} .

Tabela 5. Figuras de mérito das técnicas voltamétricas utilizada na oxidação do TBHQ utilizando eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE.

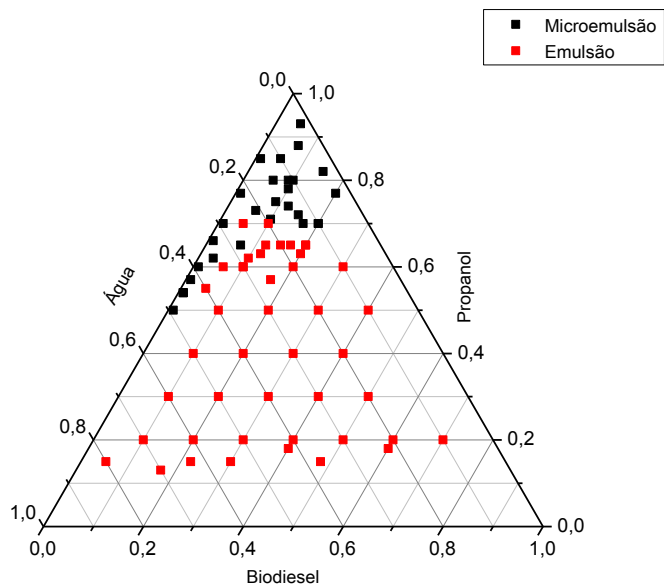
Parâmetros	CVAdSV	SWAdSV	DPAdSV
Faixa Linear (mol L^{-1})	$5,0 \times 10^{-7}$ a $2,5 \times 10^{-5}$	$7,5 \times 10^{-7}$ a $7,5 \times 10^{-6}$	$7,5 \times 10^{-7}$ a $7,5 \times 10^{-6}$
Sensibilidade Amperométrica (μA mol $^{-1}$ L)	$1,8 \times 10^6$	$1,3 \times 10^7$	$5,2 \times 10^7$
R	0,9957	0,9973	0,9993
Limite de Detecção (mol L^{-1})	$4,1 \times 10^{-7}$	$5,1 \times 10^{-7}$	$2,7 \times 10^{-7}$
Limite de Quantificação (mol L^{-1})	$1,4 \times 10^{-6}$	$1,7 \times 10^{-6}$	$9,0 \times 10^{-7}$

4.3 Estudo das microemulsões de biodiesel

Sendo a determinação desse antioxidante em microemulsão de biodiesel, um dos objetivos desse trabalho, foi realizado a construção de um diagrama de fases ternário, para definir as regiões onde formam as microemulsões. As microemulsões são caracterizadas por um sistemas químico homogêneo e monofásico considerando a classificação de *Winsor IV* no qual é evidenciada a obtenção de uma mistura translúcida após a mistura dos componentes⁷⁹.

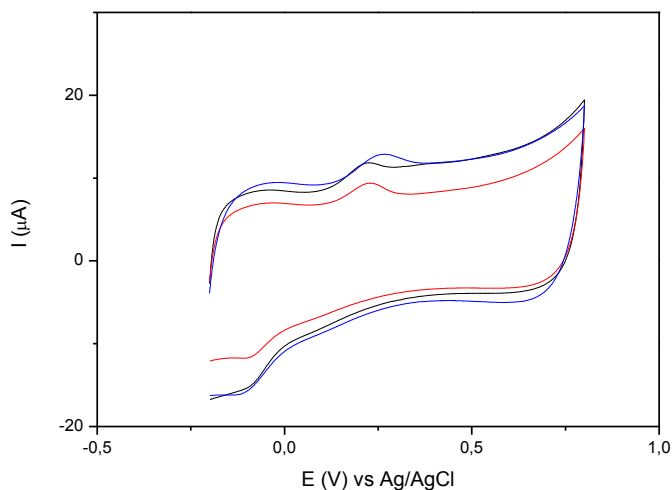
As amostras foram preparadas através da mistura do eletrólito suporte contendo NaCl $0,5$ mol L^{-1} , em tampão fosfato $0,05$ mol L^{-1} , pH 7,0, biodiesel de soja e por último propanol. Os pontos em negrito apresentados na Figura 33 indicam a região onde a mistura dos componentes formam microemulsões enquanto que os pontos em vermelho indicam a formação de emulsões.

Figura 33. Diagrama de fases ternário composto por eletrólito suporte/biodiesel/propanol.



Utilizando a técnica de voltametria cíclica foi realizado o estudo do comportamento voltamétrico do antioxidante TBHQ em meio de microemulsão, escolhendo 3 diferentes microemulsões com composições de: 06/21/73, 9/16/75/ e 10/19/71, para biodiesel/eletrólito suporte/propanol respectivamente. Para cada microemulsão foi realizado o estudo de concentração de TBHQ ($5,0 \times 10^{-4}$ a $7,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹), com o objetivo de comparar os valores de sensibilidade obtidos. Na Figura 34 são apresentados os voltamogramas realizados na concentração de $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de TBHQ, para as três microemulsões estudadas.

Figura 34. Voltamogramas cíclicos do TBHQ $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ com eletrodo MWCNTs/GCE nas três microemulsões (—)06/21/73; (—)9/16/75 (—)10/19/71; biodiesel/eletrólito suporte/propanol.



Pode-se observar nos voltamogramas uma perda de reversibilidade, quando se comparada a resposta do antioxidante TBHQ no eletrodo de NiPCNF-MWCNTs/GCE apenas em eletrólito suporte. Não houve grandes diferenças entre os valores de corrente e nem de potencial do pico, obtidos nas três microemulsões, na Tabela 6 são apresentados os valores de sensibilidade, I_{pa}/I_{pc} e ΔE , para cada microemulsões. Observando os valores de sensibilidade na qual não apresentam diferenças de valores entre si, considerando a razão entre I_p/I_{pc} a microemulsão que menos se distanciou de uma unidade, foi a 06/21/73, sendo esta escolhida para aplicação posterior.

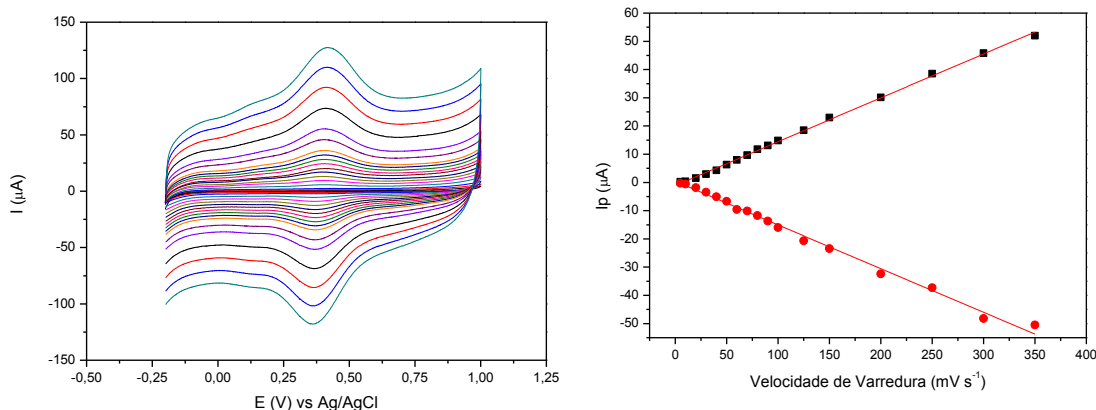
Tabela 6. Influência da composição das microemulsões na sensibilidade para técnica de voltametria cíclica.

ME (% v/v)	ΔE (mV)	I_{pa}/I_{pc}	Sensibilidade amperométrica ($\mu A/mol L^{-1}$)
06/21/73	142	1,18	$4,1 \times 10^3$
9/16/75	192	1,78	$3,2 \times 10^3$
10/19/71	153	1,43	$4,0 \times 10^3$

4.3.1 Influência da velocidade de varredura para o eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE em microemulsão

Após a escolha da microemulsão, utilizando voltametria cíclica estudou-se o comportamento do eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE em diferentes velocidades de varreduras em solução de NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, em tampão fosfato $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0, os voltamogramas são apresentado na Figura 35-A e influência da velocidade de varredura na corrente de pico da modificação do NiPCNF-MWCNTs/GCE é apresentado na Figura 35-B

Figura 35. A- Corrente de pico em função da velocidade de varredura para o eletrodo modificado NiPCNF-MWCNTs/GCE em microemulsão composição 6% de biodiesel, 21% de eletrólito suporte contendo NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, em tampão fosfato $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0 e 73% de propanol. **B** – Corrente de pico em função da velocidade de varredura.

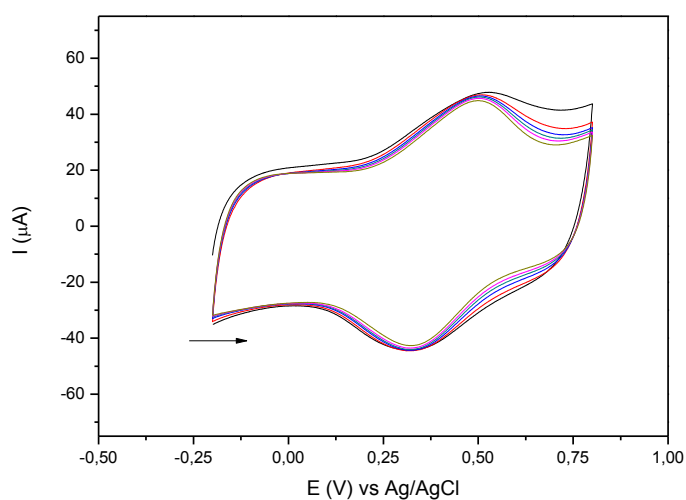


Nesta figura observa-se que as correntes de picos são proporcionais à velocidade de varredura no intervalo de 5 a 300 mV s^{-1} e as equações obtidas são: $I_{pa} = -1,11 + 0,15 v$ com coeficiente de correlação linear de $r = 0,9997$ e $I_{pc} = 0,40 - 0,15 v$ com coeficiente de correlação linear de 0,9965, obedecendo um processo eletródico controlado por adsorção⁴⁰.

4.3.2 Estudo de estabilidade do eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE em microemulsão

Foi realizado o estudo da estabilidade na determinação do antioxidante durante as análises utilizando o eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE em microemulsão de biodiesel, seguindo os mesmos critérios do item 3.3.3. O resultado desse experimento é apresentado na Figura 36.

Figura 36. Voltamogramas referente a variação da corrente de pico anódico do NiPCNF-MWCNTs/GCE, em função do número de varreduras sucessivas CV em microemulsão composição 6% de biodiesel, 21% de eletrólito suporte contendo NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, em tampão fosfato $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7 e 73% de propanol ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$), ciclos 1, 5, 15, 30 50 e 100.



Foi observado que não houve diminuição da corrente de pico e sim uma melhora do perfil voltamétrico ao longo das varreduras. A estabilidade do eletrodo de NiPCNF-MWCNTs/GCE em meio de microemulsão foi melhor do que a encontrada em meio apenas de eletrólito suporte.

4.3.3 Curva analítica para TBHQ em microemulsão com eletrodo modificado NiPCNF-MWCNTs/GCE

Realizou-se a construção da curva analítica através da técnica de voltametria de redissolução adsorptiva módulo voltametria cíclica utilizando o eletrodo de carbono vítreo modificado com NiPCNF-MWCNTs/GCE, com tempo de acúmulo de 4 minutos. A Figura 37 apresenta os voltamogramas de redissolução adsorptiva módulo voltametria cíclica e a Figura 38 apresenta sua respectiva curva analítica para TBHQ em um intervalo de concentração de $1,1 \times 10^{-4}$ a $9,8 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, sendo a equação linear igual a $I_{pa} = -0,50 + 1,2 \times 10^4 \times C_{TBHQ}$ com um coeficiente de correlação linear de 0,994 tendo um limite de detecção de $8,4 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ e limite de quantificação de $2,8 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹. Possivelmente a perda de sensibilidade e diferença no limite de detecção, quando comparado com os resultados obtidos apenas em meio de eletrólito suporte se deve a presença de propanol no meio reacional onde ocorre uma diminuição do coeficiente de difusão dificultando assim o transporte do analito.

Figura 37. A- Voltamogramas obtidos pela técnica de voltametria de redissolução adsorptiva módulo voltametria cíclica na oxidação de TBHQ sobre eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE em microemulsão composição 6% de biodiesel, 21% de eletrólito suporte contendo NaCl 0,5 mol L⁻¹, em tampão fosfato 0,05 mol L⁻¹ pH 7 e 73% de propanol ($v = 50$ mV s⁻¹), nas concentrações de $2,5 \times 10^{-4}$ a $5,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹, t_{ac} de 4 minutos..

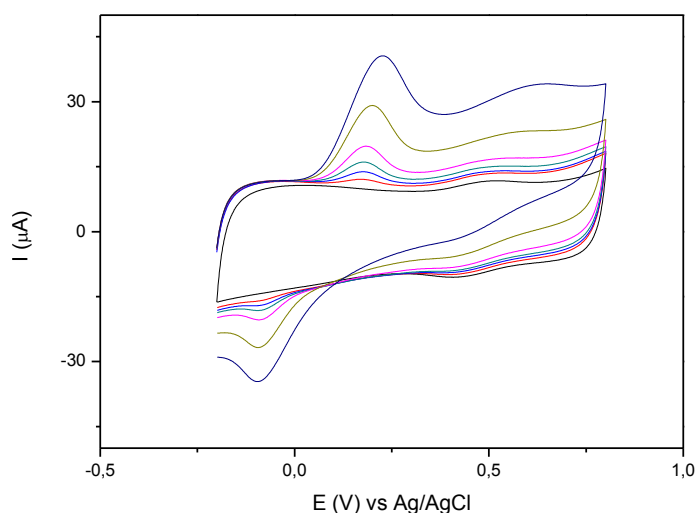
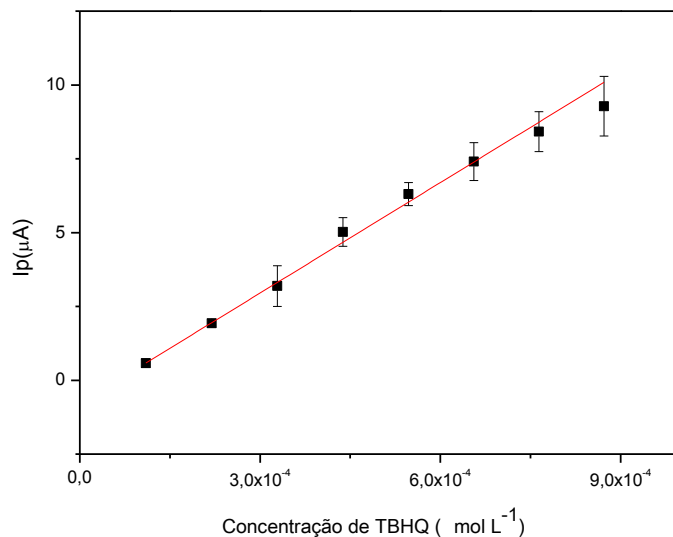


Figura 38. Dependência da I_p em função do aumento da concentração do antioxidante TBHQ sobre eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE; em microemulsão composição 6% de biodiesel, 21% de eletrólito suporte contendo NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, em tampão fosfato $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7 e 73% de propanol ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$), nas concentrações de $2,5 \times 10^{-4}$ a $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.



Com os parâmetros otimizados as técnicas de SWAdSV e DPAdSV foram testadas na determinação do antioxidante TBHQ em microemulsão de biodiesel. No entanto aumentando a concentração do analito no meio não houve um aumento da corrente de pico no potencial monitorado, Figura 39 voltamogramas obtidos pela técnica de voltametria de pulso diferencial e Figura 40 voltamogramas obtidos pela técnica de voltametria de onda quadrada.

Figura 39. A- Voltamogramas obtidos pela técnica de voltametria de redissolução adsortiva modulo pulso diferencial na oxidação de TBHQ sobre eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE; em microemulsão composição 6% de biodiesel, 21% de eletrólito suporte contendo NaCl 0,5 mol L⁻¹, em tampão fosfato 0,05 mol L⁻¹ pH 7,0 e 73% de propanol, $\nu = 10$ mV s⁻¹; $\Delta E_p = 75$ mV, $t_p = 50$ ms e $\Delta E_s = 2$ mV, concentrações de 1×10^{-4} a $7,6 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹.

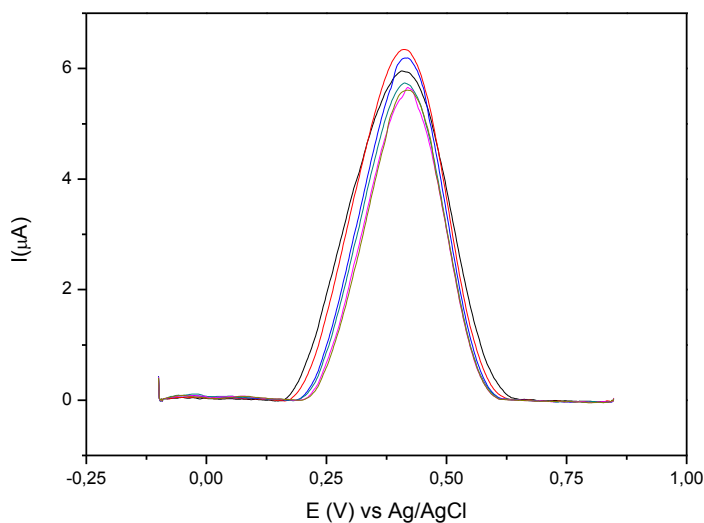
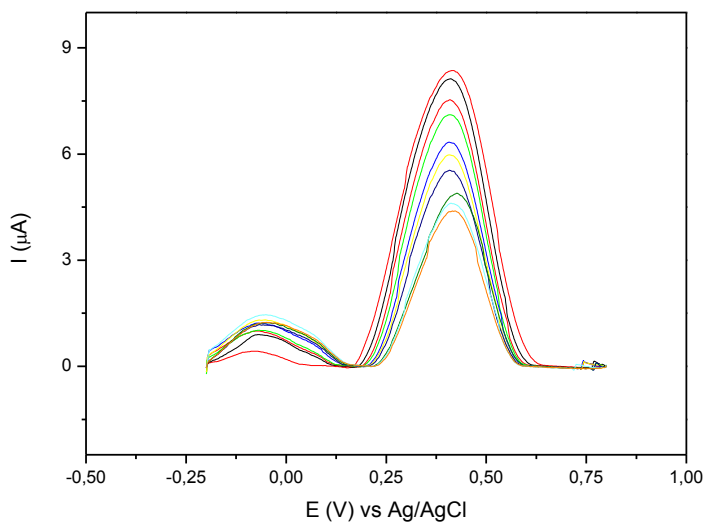


Figura 40. Voltamogramas obtidos pela técnica de voltametria de redissolução adsortiva modulo onda quadrada na oxidação de TBHQ sobre eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE; em microemulsão composição 6% de biodiesel, 21% de eletrólito suporte contendo NaCl 0,5 mol L⁻¹, em tampão fosfato 0,05 mol L⁻¹ pH 7,0 e 73% de propanol, $f = 15$ Hz; $E_{sw} = 50$ mV e $\Delta E_s = 2$ mV, faixa de concentrações de $1,5 \times 10^{-5}$ a $5,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, t_{ac} de 4 minutos.



O possível motivo pelo qual ocorre um aumento da corrente de pico utilizando técnica de voltametria de redissolução adsortiva módulo voltametria cíclica, mas o mesmo não ocorre

para as outras técnicas é atribuído a maneira de como é realizado a varredura, uma vez que para técnicas de SWAdSV e DPAdSV é utilizado aplicações de pulsos.

4.3.4 Determinação de TBHQ em amostra de biodiesel

O método desenvolvido foi aplicado para a determinação dos antioxidantes em amostras do biodiesel, mas não foi observado nenhum pico referente ao analito. Para verificar se o biodiesel utilizado continha o antioxidante TBHQ, foi utilizado o método de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) como referência. Aplicando as condições de eluição como descritos na parte experimental 3.6.9, inicialmente foi realizada a eluição do padrão de $1,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de TBHQ, onde foi obtido um tempo de retenção de 4,2 minutos, como indicado na Figura 41. Na corrida realizada para a amostra não houve a presença da banda referente ao antioxidante TBHQ, indicando que o mesmo não estava presente na amostra de biodiesel analisada Figura 42.

Figura 41. Cromatograma referente ao padrão de TBHQ na concentração de $1,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Fase móvel metanol e água acidificada com ácido acético 1% e as condições, vazão de $1,00 \text{ mL min}^{-1}$, volume de injeção de $20 \mu\text{L}$ e detecção em 290 nm .

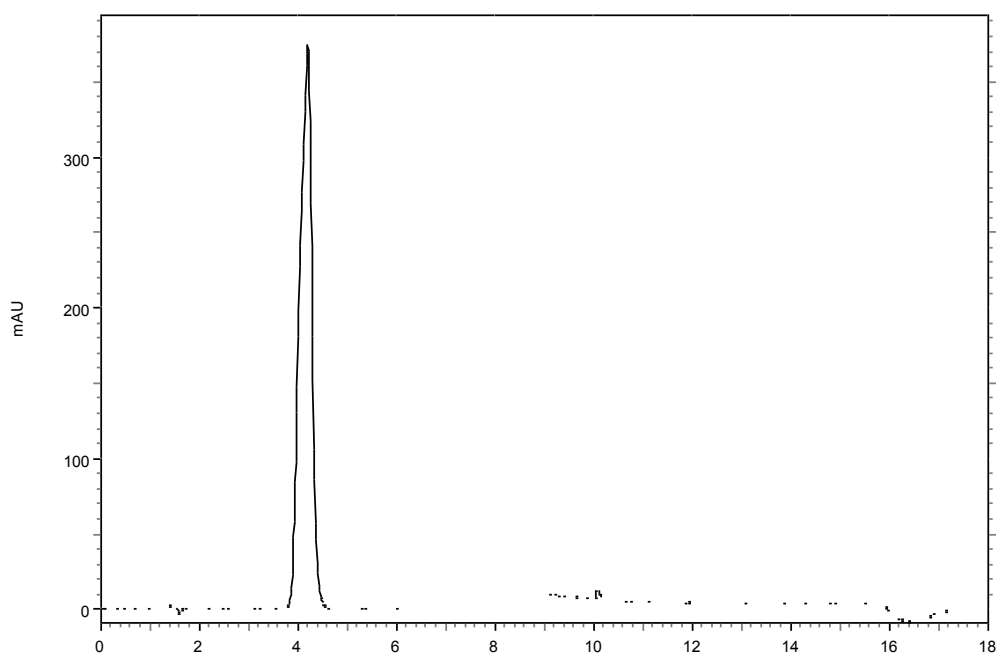
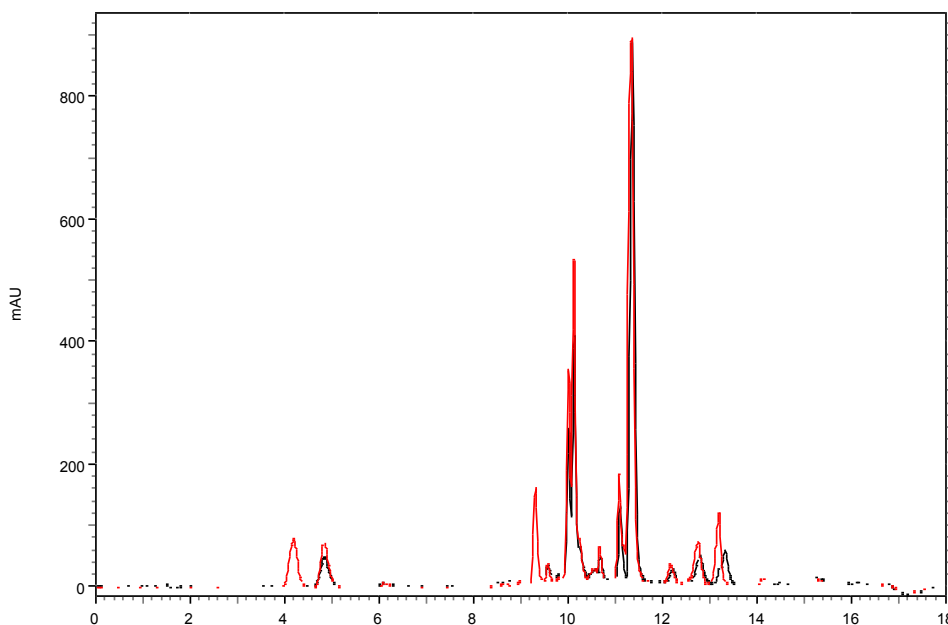


Figura 42. (—) Cromatograma referente a eluição da amostra de biodiesel; (—) Cromatograma referente a eluição da amostra de biodiesel fortificado com TBHQ na concentração de $6,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹. Fase móvel metanol e água acidificada com ácido acético 1% e as condições, vazão de 1,00 mL min⁻¹, volume de injeção de 20 μL e detecção em 290 nm.



4.3.5 Validação da metodologia em microemulsão de biodiesel

Após a construção das curvas analíticas foram realizados estudos de recuperação com o objetivo de avaliar a exatidão da metodologia. Calculou-se o valor recuperado através da relação percentual entre concentração determinada e o nível de fortificação (equação 3), os valores obtidos encontram-se na Tabela 7. O estudo foi realizado em eletrólito de suporte e em amostra de biodiesel, sendo analisado a recuperação com o eletrodo de NiPCNF-MWCNTs/GCE.

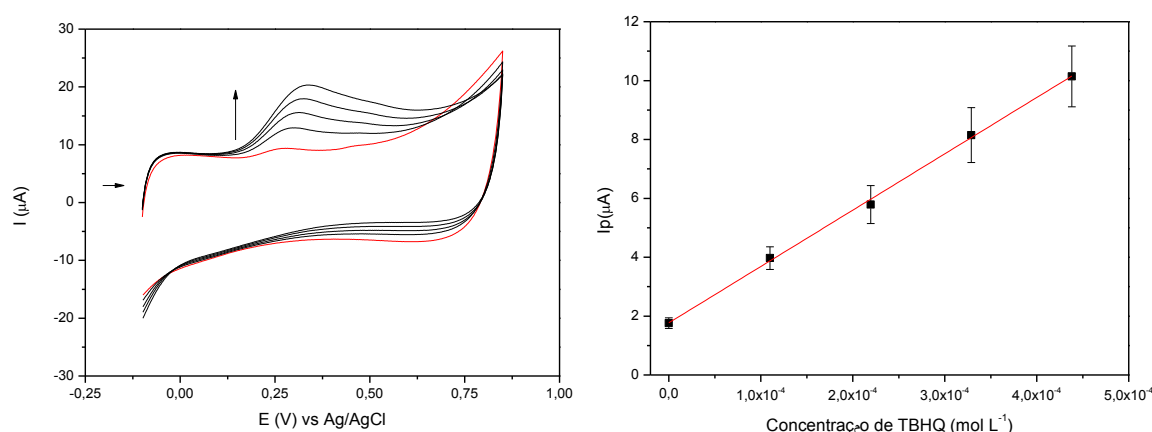
Tabela 7. Recuperação para determinação de TBHQ em microemulsões de biodiesel.

	Concentração de fortificação (mol L ⁻¹)	Concentração recuperada (mol L ⁻¹)	Porcentagem de Recuperação (%)
Eletrólito suporte	$1,15 \times 10^{-4}$	$1,18 \times 10^{-4}$	$103,2 \pm 4,9$
		$3,52 \times 10^{-4}$	$101,1 \pm 2,3$

	$3,49 \times 10^{-4}$		
		$1,11 \times 10^{-4}$	$97,8 \pm 6,3$
Microemulsão	$1,15 \times 10^{-4}$		
		$3,53 \times 10^{-4}$	$102,8 \pm 3,8$
	$3,49 \times 10^{-4}$		

O valor recuperado, em porcentagem, para o antioxidante TBHQ em eletrólito suporte e microemulsão, foram para concentração de fortificação de $1,15 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, foram $103,2\% \pm 4,9$ e $97,8\% \pm 6,3$ respectivamente e para concentração de $3,49 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, foram obtidos valores de $103,2\% \pm 4,9$ e $102,8\% \pm 3,8$ em eletrólito suporte e microemulsão, o que mostra boa exatidão do método, por estar dentro dos níveis de confiança estabelecidos para metodologia analítica. Os voltamogramas e a curva de adição de padrão obtida para o estudo de recuperação da concentração de $1,15 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ utilizando o eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE são apresentados na Figura 43-A, curva analítica para TBHQ, Figura 43-B.

Figura 43. A-Voltamogramas referente ao estudo de recuperação em microemulsão composição 6% de biodiesel, 21% de eletrólito suporte contendo NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, em tampão fosfato $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7 e 73%, (—) fortificada com $1,15 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de TBHQ; (—) adições de $1,1 \times 10^{-4}$ a $4,8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ TBHQ. B- Dependência da I_p em função do aumento da concentração de para o estudo de recuperação do antioxidante TBHQ em microemulsão.

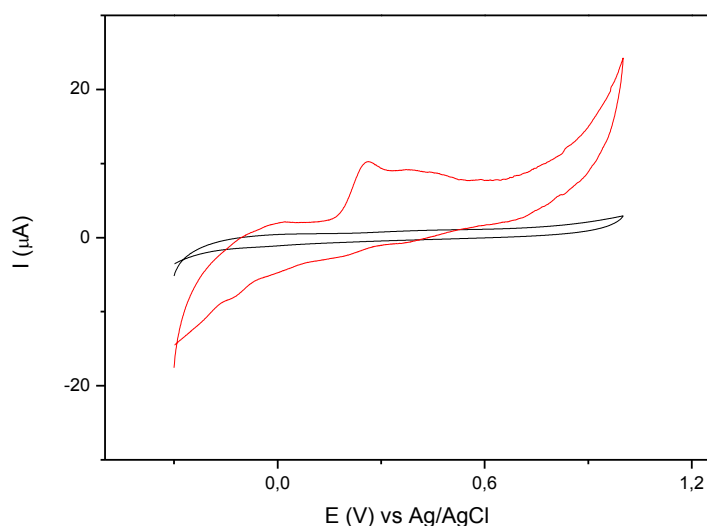


4.4 Comportamento eletroquímico do antioxidante BHT em eletrólito suporte

Foram realizados experimentos preliminares de voltametria cíclica com o eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono contendo pentacianonitrosilferratos

(NiPCNF-MWCNTs/GCE), para observar o comportamento voltamétrico do antioxidante BHT. Na Figura 44 é possível observar que ocorre um processo de oxidação do antioxidante BHT sobre a superfície do eletrodo, apresentando um pico anódico no potencial de 273 mV, sem a presença de nenhum pico no sentido inverso (redução) o que caracteriza um processo irreversível, nessas condições.

Figura 44. Voltamogramas cíclicos na presença de $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de BHT em tampão fosfato (pH 7,0) contendo $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, (—) Eletrodo de carbono Vítreo. (—) Eletrodo NiPCNF-NTC/CV.



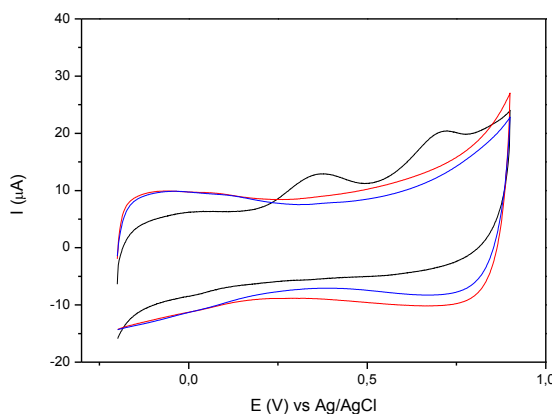
Quando comparada a resposta obtida entre os eletrodos NiPCNF-MWCNTs/GCE e o eletrodo de carbono vítreo, é notável a melhora no sinal quando utilizado o eletrodo modificado, uma vez que o GCE apresenta apenas um ombro em potencial de 415 mV e o eletrodo modificado além de aumentar a corrente de pico, promoveu uma diminuição de potencial de 142 mV.

4.4.1 Comportamento eletroquímico do BHT em microemulsões de biodiesel

Considerando uma possível determinação simultânea dos antioxidantes TBHQ e BHT devido a uma diferença de aproximadamente 270 mV nos valores de potencial e os estudos preliminares realizados em somente eletrólito suporte, os quais indicaram que a presença de antioxidante não é um interferente na resposta do outro, foi estudado como seria o comportamento do antioxidante BHT em meio de microemulsão.

Quando adicionado BHT à microemulsão não foi observado nenhum sinal, para comprovar se isso era influenciado pela presença de propanol no meio reacional, foram realizados medidas voltamétricas utilizando o eletrodo de carbono vítreo modificado com MWCNTs/GCE, tanto em eletrólito suporte na ausência de propanol, eletrólito suporte contendo a mesma proporção de propanol da microemulsão (73%) e em microemulsão sendo isso apresentado na Figura 45.

Figura 45. Voltamogramas cíclicos do BHT $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ sobre eletrodo NiPCNF-MWCNTs/GCE $v = 50$ mV s⁻¹, (—) eletrólito suporte; (—) eletrólito suporte em meio de 73% de propanol; (—) microemulsão composição 6% de biodiesel, 21% de eletrólito suporte contendo NaCl 0,5 mol L⁻¹, em tampão fosfato 0,05 mol L⁻¹ pH 7 e 73% de propanol.



Analisando o voltamograma realizado apenas em eletrólito suporte é possível observar a apresentados dois picos nos potenciais de 360 mV e outro em 700 mV, esse último sendo provavelmente referente a algum radical fenol formado da oxidação da molécula de BHT não identificado, uma vez que as condições experimentais como, pH do meio reacional, sistema solvente/eletrólito e material do eletrodo de trabalho, levam a formação de uma variedade de produtos⁹⁵.

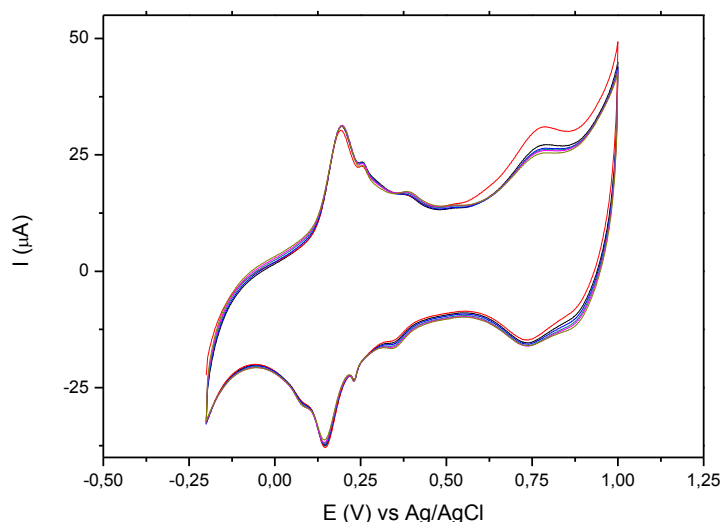
4.5 Modificação do eletrodo de carbono vítreo com nanotubos de carbono contendo pentacianonitrosilferrato de cobre CuPCNF-MWCNTs/GCE

Nesta etapa são descritos os resultados obtidos da modificação do MWCNTs com CuPCNF. Durante a etapa de modificação na solução de PCNF o eletrodo de MWCNTs contendo o cobre, apresentou um pico em potencial de 320 mV o que durante as varreduras sofreu uma diminuição na intensidade de pico.

Após a secagem o eletrodo de CuPCNF-MWCNTs/GCE foi realizado a estabilização do eletrodo em solução tampão pH 3,0 contendo KCl 0,5 mol L⁻¹, onde o potencial formal de

170 mV pode ser atribuído ao processo redox $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ e o potencial formal de 754 mV é atribuído ao processo $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NO}/\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{NO}$. O estudo de estabilidade do eletrodo modificado, (Figura 46) são apresentados os voltamogramas, onde pode ser observado somente o decréscimo de corrente no pico em 770 mV, com uma diminuição de 19%.

Figura 46. Voltamogramas referente a variação da corrente de pico anódico do CuPCNF-MWCNTs/GCE em função do número de varreduras sucessivas em solução KCl 0,5 mol L⁻¹ pH 3,0. Ciclos 1, 10, 30, 50, 100.

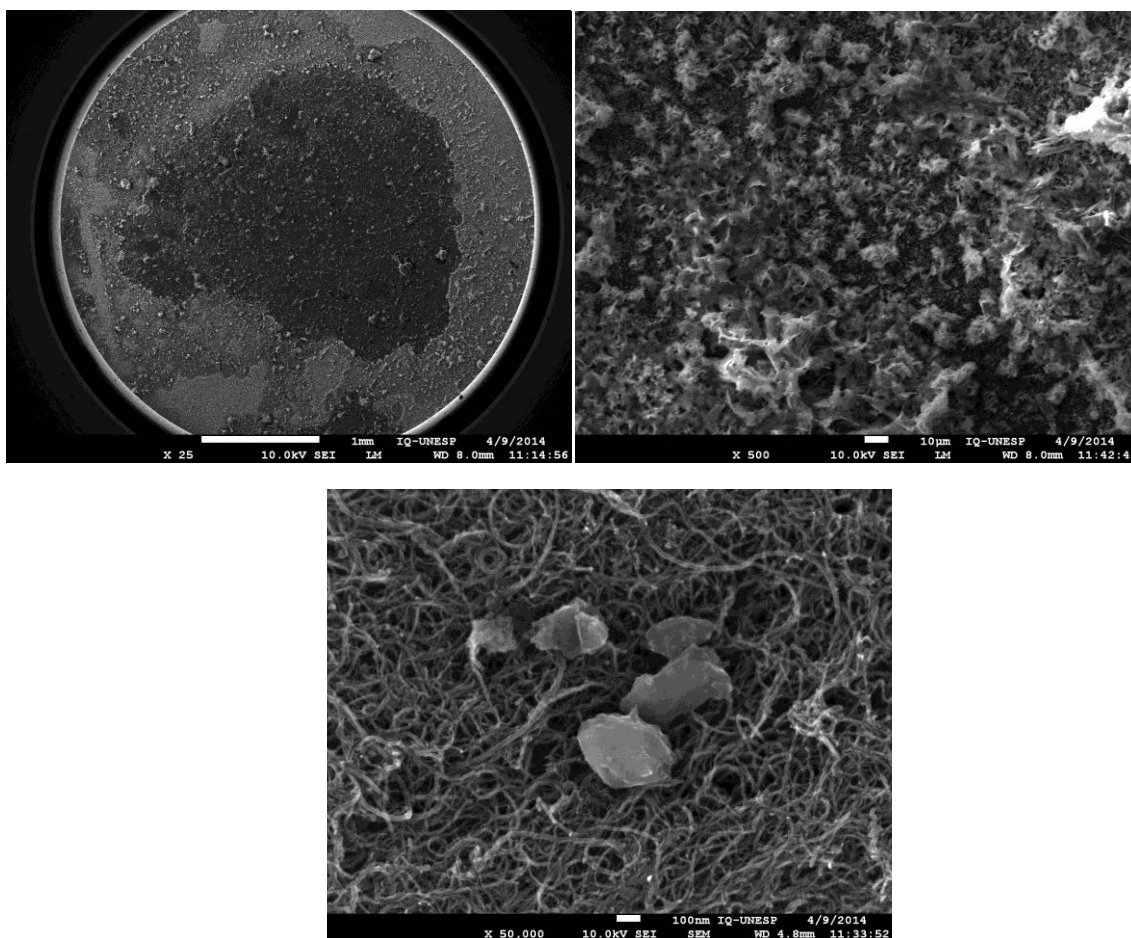


4.5.1 Caracterização morfológica

Para verificar o recobrimento da superfície e a morfologia da modificação realizada no eletrodo de carbono vítreo foram feitas imagens do eletrodo modificado com MWCNTs e CuPCNF-MWCNTs/GCE utilizando a técnica FEG-SEM.

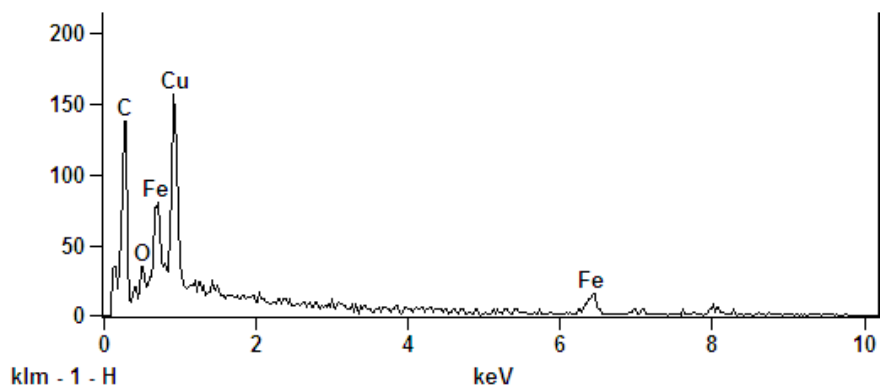
No centro da Figura 47-A é possível observar a modificação do CuPCNF-MWCNTs na superfície da placa de carbono vítreo, na qual é praticamente uniforme. Sendo o área disponível de carbono vítreo maior que a gota de NTC aplicada na superfície da mesma, é observado uma formação de aglomerados de partículas de CuPCNF (Figura 47-B) ao redor da parte modificada com NTC. Na Figura 47-C com ampliação de 50.000 vezes é observado um aglomerado de partículas referente ao CuPCNF espaçadas entre o emaranhado de MWCNTs.

Figura 47. Imagens de MEV para: **A-** modificação CuPCNF-MWCNTs/GCE 25 vezes; **B-** modificação CuPCNF-MWCNTs/GCE 500 vezes das bordas da modificação, **C-** CuPCNF-MWCNTs/GCE 50.000 vezes.



Utilizando a espectroscopia de energia dispersiva (EDS) pode-se comprovar a presença dos os elementos químicos na modificação. Assim realizou-se análise das partículas formadas no aglomerado, onde comprovou-se ser referente a modificação com CuPCNF, Figura 48.

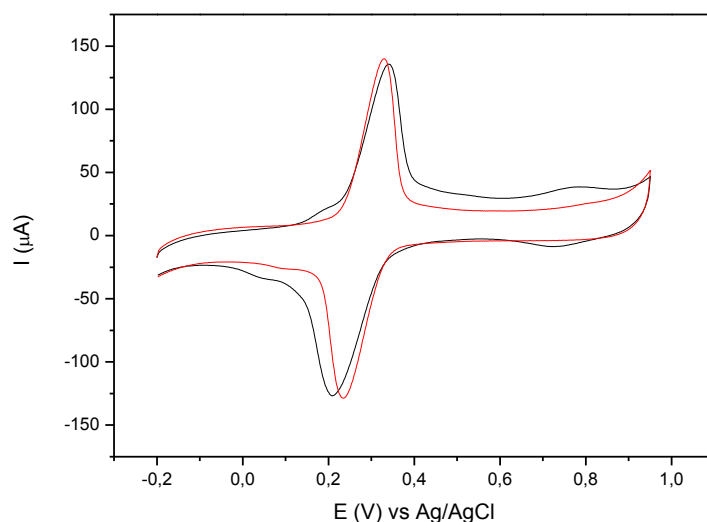
Figura 48. Espectro de EDS do eletrodo CuPCNF-MWCNTs/GCE com tensão de aceleração de 20,0 kV.



4.6 Comportamento do antioxidante TBHQ frente ao eletrodo modificado com CuPCNF-MWCNTs/GCE

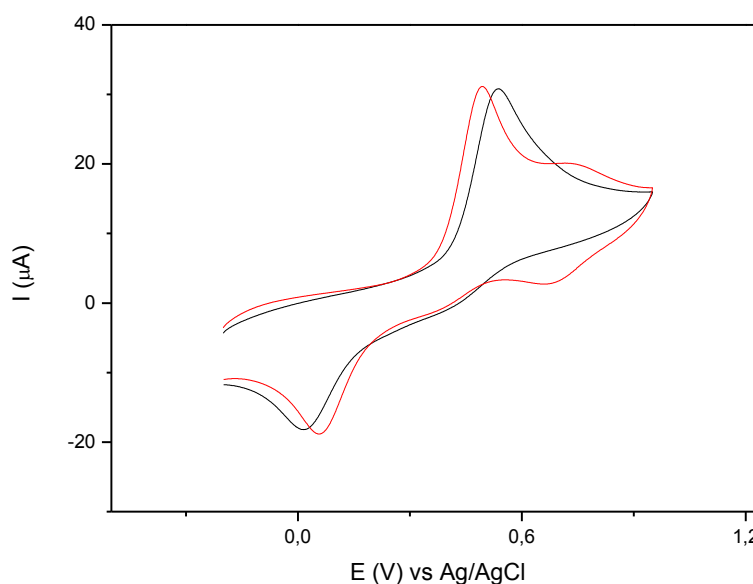
Foi observado qual seria a resposta do antioxidante TBHQ, na Figura 49 é apresentado os voltamogramas para oxidação de $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ do antioxidante TBHQ solução de tampão pH 3,0 contendo KCl 0,5 mol L⁻¹, tanto em eletrodo de CuPCNF-MWCNTs/GCE e MWCNTs/GCE, os resultados obtidos mostraram que a resposta são semelhantes entre os dois eletrodos, tanto em valores de corrente quanto no potencial de oxidação 320 mV.

Figura 49. Voltamogramas cíclicos obtidos para oxidação de TBHQ $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ em solução de KCl 0,5 mol L⁻¹, pH 3,0, v de 50 mV s⁻¹. (–) Resposta da oxidação com eletrodo CNTs/GCE; (–) Resposta da oxidação com eletrodo CuPCNF-MWCNTs/GCE.



Assim foi realizado a voltametria cíclica de $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ do antioxidante TBHQ, com eletrodo de carbono vítreo e eletrodo de carbono vítreo modificado com CuPCNF, afim de verificar qual efeito o CuPCNF provocava, os voltamogramas, referente a essa comparação são apresentados na Figura 50.

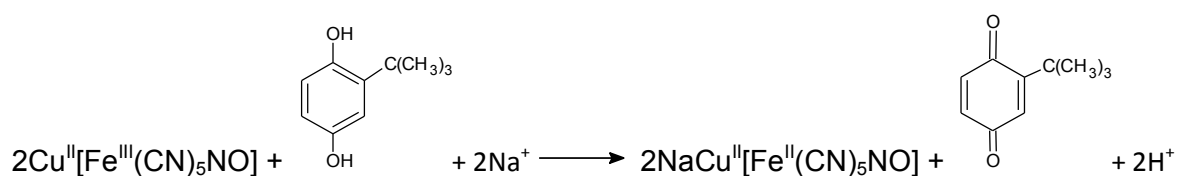
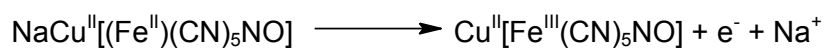
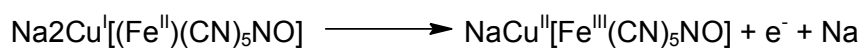
Figura 50. A- Voltamogramas cíclicos de $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de TBHQ em solução de KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3,0, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, nas concentrações de $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. (–) Resposta da oxidação com eletrodo de carbono vítreo; (—) Resposta da oxidação com eletrodo CuPCNF-MWCNTs/GCE B- Curva analítica de TBHQ sobre o eletrodo de carbono vítreo e eletrodo de CuPCNF/GCE.



É possível observar que houve um deslocamento de 44 mV no potencial quando utilizado o eletrodo modificado, mas não existe diferença nos valores de corrente de pico. Isso é melhor visualizado quando comparado as equações de regressão linear obtidas para uma faixa de concentração de $2,5 \times 10^{-4}$ a $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ onde para o eletrodo de carbono vítreo, apresentou a equação de regressão linear $I_{pa} (\mu\text{A}) = 0,32 + 2,2 \times 10^4 \times C_{\text{TBHQ}}$ e para o eletrodo de carbono vítreo modificado CuPCNF/GCE $I_{pa} (\mu\text{A}) = 0,70 + 2,2 \times 10^4 \times C_{\text{TBHQ}}$, onde não é observado diferenças na sensibilidade.

Mesmo não ocorrendo um ganho de corrente catalítica a modificação promoveu um deslocamento de potencial, a oxidação electrocatalítica do antioxidante TBHQ ocorre como indicado pelo Esquema 3, sendo o $\text{Cu}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{NO}]$, responsável por catalisar a reação de oxidação:

Esquema 1. Esquema do mecanismo proposto para reação de eletroxidação do eletrodo modificado na determinação de TBHQ.



Mesmo com a diminuição do potencial de pico da oxidação do TBHQ proporcionada pela modificação, quando o CuPCNF é inserido aos MWCNTs seu efeito não é tão perceptível, possivelmente devido a uma baixa adsorção deste complexo nos MWCNTs.

5. CONCLUSÕES

A modificação com NiPCNF foi realizada utilizando voltametria cíclica em solução contendo o metal níquel, PCNF e KCl, realizando 10 ciclos em uma janela de potencial de 1,0 à -1,0 V, apresentando boa estabilidade em eletrólito suporte visualizada através de uma diminuição de 12,6 %.

Os espectros de MEV, mostraram um bom recobrimento da superfície pela modificação com a presença de aglomerados de partículas esféricas referente ao NiPCNF envolvendo todo os nanotubos de carbono.

Os resultados evidenciaram a viabilidade do emprego do eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono contendo pentacianonitrosilferrato de níquel (NiPCNF MWCNTs /GCE), uma vez que comparados com o eletrodo de carbono vítreo para o TBHQ houve uma diminuição de 130 mV no potencial de oxidação do TBHQ e um aumento de corrente de pico 3 vezes maior.

Entre as microemulsões estudadas a que apresentou melhor resultado foi a de composição 6% de biodiesel, 21% de eletrólito suporte contendo NaCl 0,5 mol L⁻¹, em tampão fosfato 0,05 mol L⁻¹ pH 7 e 73% de propanol, onde a estabilidade do eletrodo demonstrou ser ainda melhor em meio de microemulsão, uma vez que não ocorreu diminuição de corrente.

Apesar da técnica de voltametria de redissolução adsortiva módulo pulso diferencial ter apresentado um menor LOD quando comparadas com as outras três técnicas voltamétricas na determinação de TBHQ em meio de eletrólito suporte, a mesma ao ser utilizada em meio de microemulsão não apresentou resposta significativa para o antioxidante TBHQ, optando assim por utilizar a técnica de voltametria de redissolução adsortiva módulo de varredura cíclica, com um tempo de acúmulo de 4 minutos na etapa de adsorção.

A queda de sensibilidade e no limite de detecção quando comparado os resultados obtidos apenas ao meio de eletrólito suporte e microemulsão foi da dificuldade do transporte de massa provocada pela presença do propanol.

O método eletroanalítico desenvolvido apresentou região linear com uma ordem de grandeza, como também boa exatidão, expresso através dos resultados obtidos com o estudo de recuperações 103,2 %± 4,9 em eletrólito suporte e 102,8%±3,8 em meio de microemulsão.

O antioxidante BHT apesar de inicialmente demonstrar um ganho de corrente utilizando o eletrodo modificado NiPCNF-MWCNTs /GCE quando comparado ao eletrodo de

carbono vítreo, não apresentou picos de oxidação em meio de microemulsão, devido a presença do propanol.

A modificação com o CuPCNF/GCE promoveu uma diminuição de 44 mV no potencial de oxidação do TBHQ, quando comparado ao eletrodo de carbono vítreo não modificado. Ao observar os resultados obtidos para oxidação de TBHQ para o eletrodo de CuPCNF-MWCNTs/GCE e eletrodo de MWCNTs/GCE, não foi apresentada diferença na resposta obtida.

REFERÊNCIAS

- 1 OLIVEIRA, F. C. C.; SUARES, P. A. Z.; SANTOS, W. L. P. Biodiesel: possibilidades e desafios. **Química Nova na Escola**, n. 28, p. 3-8, maio 2008.
- 2 AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Biocombustíveis**. Disponível em:
<https://www.google.com.br/search?q=FLD2+300x240mm+BIOCOMBUSTIVEIS+ANP+PORT_2.ai&oq=FLD2+300x240mm+BIOCOMBUSTIVEIS+ANP+PORT_2.ai&aqs=chrome..69i57.761j0j4&sourceid=chrome&es_sm=122&ie=UTF-8#>. Acesso em: 05 ago. 2012.
- 3 AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 14 de janeiro de 2005. Disponível em:
< <http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/leis/2005/lei%2011.097%20-%202005.xml> > . Acesso em: 10 mar. 2014
- 4 LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.
- 5 FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja- taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.
- 6 FERRARI, R. A.; SOUZA, W. L. Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 106-111, 2009.
- 7 MONTEIRO, M. R.; AMBROZIN, A. R. P.; LIÃO, L. M.; FERREIRA, A. G. Critical review on analytical methods for biodiesel characterization. **Talanta**. v. 77, p. 593-605, 2008.
- 8 AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução nº 14 de 11 de maio de 2012. Especificação do biodiesel, nacional ou importado, a ser comercializado em todo território nacional. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 07 de março de 2008. Disponível em:
<http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/mar%C3%A7o/ranp%207%20-%202008.xml>. Acesso em: 10 mar. 2014.
- 9 RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 755-760, 2006.
- 10 GUZMAN, R.; TANG, H.; SALLEY, S.; NG, K. Y. S. Synergistic effects of antioxidants on the oxidative stability of soybean oil- and poultry fat-based biodiesel. **Journal of the American Oil**, v. 86, n. 5, p. 459-467, 2009.
- 11 PAGE, B. D. High performance liquid chromatographic determination of nine phenolic antioxidants in oils, lards, and shortenings. **Journal Association of Official Analytical Chemists**, v. 62, n. 6, p. 1239-1246, 1979.

- 12 RAFECAS, M.; GUARDIOLA, F.; ILLERA, M.; CODONY, R.; BOATELLA, J. Liquid chromatographic determination of phenolic antioxidants in bakery products. **Journal of Chromatography A**, v. 822, n. 2, p. 3050-309, 1998.
- 13 PERRIN, C.; MEYER, L. Quantification of synthetic phenolic antioxidants in dry foods by reversed-phase HPLC with photodiode array detection. **Food Chemistry**, v. 77, n. 1, p. 93-100, 2002.
- 14 SAAD, B.; SING, Y. Y.; NAWI, M. A.; HASHIM, N.; 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.
- 15 TAKEMOTO, E.; TEIXEIRA, J.; GODOY, H. T. Validação de metodologia para a determinação simultânea dos antioxidantes sintéticos em óleos vegetais, margarinas e gorduras hidrogenadas por CLAE/UV. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p. 1189-1194, 2009.
- 16 CAMPOS, G. C. M.; TOLEDO, M. C. F. Determinação de BHA, BHT e TBHQ em óleos e gorduras por cromatografia líquida de alta eficiência. **Brazilian Journal of Food Technology**, n. 36, p. 65-71, 2000.
- 17 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.
- 18 GALEANO DIAZ, T.; GUIBERTEAU CABANILLAS, A.; ALEXANDRE FRANCO, M. F.; SALINAS, F.; VIRE, J. C. Voltammetric behavior and simultaneous determination of the antioxidants propyl gallate, butylated hydroxyanisole, and butylated hydroxytoluene in acidic acetonitrile-water medium using PLS calibration. **Electroanalysis**, v. 10, n. 7, p. 497-505, 1998.
- 19 NI, Y. N.; WANG, L.; KOKOT, S. Voltammetric determination of butylated hydroxyanisole, butylated hydroxytoluene, propyl gallate and tert-butylhydroquinone by use of chemometric approaches. **Analytical Chimica Acta**, v. 412, n. 1/2, p. 185-193, 2000.
- 20 RAYMUNDO, M. D.; PAULA, M. M. D.; FRANCO, C.; FETT, R. Quantitative determination of phenolic antioxidants using voltammetric techniques. **LWT - Food Science and Technology**, v. 40, n.7, p. 1133-1139, 2007.
- 21 CEBALLOS, C.; FERNANDEZ, H. The electroanalytical determination of antioxidants in corn oil using ultramicroelectrodes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.6, n. 1, p. 1-5, 2000.
- 22 AGUI, M. L.; REVIEJO, A. J.; YANEZ-SEDENO, P.; PINGARRON, J. M. Analytical applications of cylindrical carbon fiber microelectrodes. Simultaneous voltammetric determination of phenolic antioxidants in food. **Analytical Chemistry**, v. 67, n. 13, p. 2195-2200, 1995.

- 23 JAYASRI, D.; NARAYANAN, S. S. Manganese(II) hexacyanoferrate based renewable amperometric sensor for the determination of butylated hydroxyanisole in food products. **Food Chemistry**, v. 101, n. 2, p. 607-614, 2007.
- 24 MEDEIROS, R. A.; ROCHA FILHO, R. C.; FATIBELLO FILHO, O. Simultaneous voltammetric determination of phenolic antioxidants in food using a boron-doped diamond electrode. **Food Chemistry**, v. 123, n. 3, p. 886-891, 2010.
- 25 YANEZ-SEDENO, P.; PINGARRON, J. M.; DIEZ, L. M. P. Determination of tert-butylhydroxyanisole and tert-butylhydroxytoluene by flow-injection with amperometric detection. **Analytical Chimica Acta**, v. 252, n. 1/2, p. 153-159, 1991.
- 26 DE LA FUENTE, C.; ACUNA, J. A.; VAZQUEZ, M. D.; TASCÓN, M. L.; BATANERO, P. S. Voltammetric determination of the phenolic antioxidants 3-tert-butyl-4-hydroxyanisole and tert-butylhydroquinone at a polypyrrole electrode modified with a nickel phthalocyanine complex. **Talanta**, v. 49, n. 2, p. 441-452, 1999.
- 27 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.
- 28 KUMAR, S. S.; NARAYANAN, S. S. Mechanically immobilized nickel aquapentacyanoferrate modified electrode as an amperometric sensor for the determination of BHA. **Talanta**, v. 76, n. 1, p. 54-59, 2008.
- 29 ARAÚJO, T. A.; BARBOSA, A. M. J.; VIANA, L. H.; FERREIRA, V. S. Voltammetric determination of tert-butylhydroquinone in biodiesel using a carbon paste electrode in the presence of surfactant. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 79, n. 1, p. 409-414, 2010.
- 30 ARAÚJO, 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.
- 31 TOMÁŠKOVÁ, M.; CHÝLKOVÁ, J.; JEHLIČKA, V.; NAVRÁTIL, T.; ŠVANCARA, I.; 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, n. 1, p. 107-112, 2014.
- 32 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.
- 33 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.

- 34 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.
- 35 JAYASRI, D.; NARAYANAN, S. S. Electrocatalytic oxidation and amperometric determination of BHA at graphite-wax composite electrode with silver hexacyanoferrate as electrocatalyst. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 119, n. 1, p. 135-142, 2006.
- 36 TORMIM, T. F.; GIMENES, D. T.; RICHTER, E. M.; MUÑOZ, R. A. A. Fast and direct determination of butylated hydroxyanisole in biodiesel by batch injection analysis with amperometric detection. **Talanta**, v. 85, n. 3, p. 1274-1278, 2011.
- 37 TORMIM, 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.
- 38 RIBER, J.; DE LA FUENTE, C.; VAZQUEZ, M. D. TASCÓN, M. L.; BATARENO, P. S. Electrochemical study of antioxidants at a polypyrrole electrode modified by nickel phthalocyanine complexes. Application to their HPLC separation and to their FIA system detections. **Talanta**, v. 52, n. 4, p. 241-252, 2000.
- 39 BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. **Electrochemistry: principles, methods and applications**. Oxford: Oxford University Press, 1993. 444 p.
- 40 BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. New York: Marcel Dekker, 2001. 831 p.
- 41 WANG, J. **Analytical electrochemistry**. Hoboken: John Wiley, 2000. 209 p.
- 42 SOUZA, D. de; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 81-89, 2003.
- 43 PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G. K.; RITTA, A. G. S. L.; AUCÉLIO, R. Q. Voltamétricas: uma breve revisão sobre os conceitos. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 516-537, 2013.
- 44 PEREIRA, A. C.; SANTOS, A. S.; KUBOTA, L. T. Tendências em modificações de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas. **Química Nova**, v. 25, n. 6, p. 1012-1021, 2002.
- 45 RAZMI, H.; HAIBIBI, E. S. Nanomolar detection of hydrogen peroxide at a new polynuclear cluster of tin pentacyanonitrosylferrate nanoparticle-modified carbon ceramic electrode. **Analytical Biochemistry**, v. 392, n. 15, p. 126-132, 2009.
- 46 POURNAGHI-AZAR, M. H.; NAHALPARVARI, H. Preparation and characterization of electrochemical and electrocatalytic behavior of a zinc pentacyanonitrosylferrate film-modified glassy carbon electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 583, n. 2, p. 307-317, 2005.

- 47 CASTRO, S. S. L.; BALBO, V. R.; BARBEIRA, P. J. S.; STRADIOTTO, N. R. Flow injection amperometric detection of ascorbic acid a Prussian Blue film-modified electrode. **Talanta**, v. 55, p. 249-254, 2001.
- 48 GARCÍA, T.; CASERO, E.; LORENZO, E.; PARIENTE, F. Electrochemical sensor for sulfite determination based on iron hexacyanoferrate film modified electrodes. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 106, p. 803-809, 2005.
- 49 MILARDOVIĆ, S.; KRUAH, I.; IVEKOVIĆ, D.; RUMENJAK, V.; TKALČEC, M.; GRABARIĆ, B. S. Glucose determination in blood samples using flow injection analysis and an amperometric biosensor based on glucose oxidase immobilized on hexacyanoferrate modified nickel electrode. **Analytica Chimica Acta**, v. 350, n. 1/3, p. 91-96, 1997.
- 50 WANG, J.; ZHAN, X.; PRAKASH, M. A uric acid sensor based on electrodeposition of nickel hexacyanoferrate nanoparticles on an electrode modified with multi-walled carbon nanotubes. **Analytica Chimica Acta**, v. 395, n. 1/2, p. 11-16, 1999.
- 51 NARAYANAN, S. S.; SCHOLTZ, F. A comparative study of the electrocatalytic activities of some metal hexacyanoferrates for the oxidation of hydrazine. **Electroanalysis**, v. 11, n. 7, p. 465-469, 1999.
- 52 POURNAGHI-AZAR, M. H.; SABZI, R. E. Electrochemical characteristics of a cobalt pentacyanonitrosylferrate film on a modified glassy carbon electrode and its catalytic effect on the electrooxidation of hydrazine. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 543, n. 2, p. 115-125, 2003.
- 53 RAZMI, N. H.; POURNAGHI-AZAR, M. H. Nickel pentacyanonitrosylferrate film modified aluminum electrode for electrocatalytic oxidation of hydrazine. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 6, n. 1, p. 126-133, 2002.
- 54 BARI, M. R.; SABZI, R. E. Amperometric determination of dopamine on a glassy carbon electrode chemically modified with cobalt pentacyanonitrosylferrate. **Asian Journal of Chemistry**, v. 20, n. 5, p. 3357-3363, 2008.
- 55 RAZMI, H.; AGAZADEH, M.; HABIBI-A, B. Electrocatalytic oxidation of dopamine at aluminum electrode modified with nickel pentacyanonitrosylferrate films, synthesized by electroless procedure. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 547, n. 1, p. 25-33, 2003.
- 56 CARMO, D. R. do; SILVA, R. M.; STRADIOTTO, N. R. Electrocatalysis and determination of ascorbic acid through graphite paste electrode modified with iron nitroprusside. **Portugaliae Electrochimica Acta**, v. 22, n. 2, p. 71-79, 2004.
- 57 RAZMI, H.; HARASI, M. Voltammetric behavior and amperometric determination of ascorbic acid at cadmium pentacyanonitrosylferrate film modified GC electrode. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 3, n. 1, p. 82-95, 2008.

- 58 POURNAGHI-AZAR, M. H.; RAZMI-NERBIN, H. Electrocatalytic characteristics of ascorbic acid oxidation at nickel plated aluminum electrodes modified with nickel pentacyanonitrosylferrate films. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 488, n. 1, p. 17-24, 2000.
- 59 GAO, Z.; IVASKA, I. Voltammetric and amperometric determination of ascorbic acid at a chemically modified carbon fibre microelectrode. **Talanta**, v. 40, n. 3, p. 399-402, 1993.
- 60 RAZMI, H.; SADR, M. H.; HABIBI-A, B. Electrochemical behavior of iodide at a nickel pentacyanonitrosylferrate film modified aluminum electrode prepared by an electrodeless procedure. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 574, n. 2, p. 207-216, 2005.
- 61 PAIM, L. L.; HAMMER, P.; STRADIOTTO, N. R. Electrochemical behavior of a glassy carbon electrode chemically modified with nickel pentacyanonitrosylferrate in presence of sulfur compounds. **Electroanalysis**, v. 23, n. 6, p. 1488-1496, 2011.
- 62 PAIM, L. L.; STRADIOTTO, N. R. Electrooxidation of sulfide by cobalt pentacyanonitrosylferrate film on glassy carbon electrode by cyclic voltammetry. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 4144-4147, 2010.
- 63 POURNAGHI-AZAR, M. H.; DASTONGO, H. Electrocatalytic oxidation of nitrite at an aluminum electrode modified by a chemically deposited palladium pentacyanonitrosylferrate film. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 567, n. 2, p. 211-218, 2004.
- 64 RAZMI, H.; MOHAMMAD-REZAEI, R. Non-enzymatic hydrogen peroxide sensor using an electrode modified with iron pentacyanonitrosylferrate nanoparticles. **Microchimica Acta**, v. 171, n. 3/4, p. 257-265, 2010.
- 65 RAZMI, H.; HEIDARI, K. Preparation and electrochemistry of cadmium pentacyanonitrosylferrate film modified glassy carbon electrode. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 20, p. 4048-4056, 2005.
- 66 RAZMI, H.; HEIDARI, K. Amperometric determination of hydrogen peroxide on surface of a novel PbPCNF-modified carbon-ceramic electrode in acidic medium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 625, n. 2, p. 101-108, 2009.
- 67 GAO, Z.; IVASAKA, A. Electrocatalysis and flow-injection analysis of hydrogen peroxide at a chemically modified electrode. **Analytica Chimica Acta**, v. 259, n. 2, p. 211-218, 1992.
- 68 HERBST, M. H.; MACÊDO, M. I. F.; ROCCO, A. M. Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 986-992, 2004.
- 69 WIDGOOSE, G. G.; BANKS, C. E.; LEVENTIS, H. C.; COMPTON, R. G. Chemically modified carbon nanotubes for use in electroanalysis. **Microchimica Acta**, v. 152, p. 187-214, 2006.

- 70 DUMITRESCU, I.; UNWIN, P. R.; MacPHERSON, J. V. Electrochemistry at carbon nanotubes: perspective and issues. **Chemical Communications**, n. 45, p. 6886-6901, 2009.
- 71 XUN, Z.; CAI, C.; XING, W.; LU, T. Electrocatalytic oxidation of dopamine at a cobalt hexacyanoferrate modified glassy carbon electrode prepared by a new method. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 545, n. 27, p. 19-27, 2003.
- 72 LIN, J.; HE, C.; ZHAO, Y.; ZHANG, S. One-step synthesis of silver nanoparticles/carbon nanotubes/chitosan film and its application in glucose biosensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 137, n. 2, p. 768-773, 2009.
- 73 YANG, M.; JIANG, J.; YANG, Y.; CHEN, X.; SHEN, G.; YU, R. Carbon nanotube/cobalt hexacyanoferrate nanoparticle-biopolymer system for the fabrication of biosensors. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 21, n. 9, p. 1791-1797, 2006.
- 74 SHEN, R.; LI, X.; LIUM, G.; JI, Y.; WANG, G.; FANG, B. Synthesis and characterization of chromium hexacyanoferrate/multiwalled carbon nanotube composite and its biosensing for l-cysteine. **Electroanalysis**, v. 22, n. 20, p. 2383-2388, 2010.
- 75 FANG, B.; FENG, Y.; WANG, G.; ZHANG, C.; GU, A.; LIU, M. A uric acid sensor based on electrodeposition of nickel hexacyanoferrate nanoparticles on an electrode modified with multi-walled carbon nanotubes. **Microchimica Acta**, v. 173, n. 1/2, p. 27-32, 2011.
- 76 WANG, Z.; HAO, X.; ZHANG, Z.; LIU, S.; LIANG, Z.; GUAN, G. One-step unipolar pulse electrodeposition of nickel hexacyanoferrate/chitosan/carbon nanotubes film and its application in hydrogen peroxide sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 162, n. 1, p. 353-360, 2012.
- 77 SOTTMANN, T.; STREY, R. Microemulsions. In: LYKLEMA, J. **Fundamentals of interface and colloid science**. Amsterdam: Elsevier, 2005. v. 5, p. 1-96.
- 78 ROUSSEAU, D.; RAFANAN, R. R. Microemulsions as nanoscale delivery systems. In: MURRAY, M-Y. (Ed.). **Comprehensive biotechnology**. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2001. Cap. 4.55, p. 675-682.
- 79 DAMASCENO, B. P. G. L.; SILVA, J. A.; OLIVEIRA, E. E.; SILVEIRA, W. L. L.; ARAÚJO, I. B.; OLIVEIRA, A. G.; EGITO, E. S. T. Microemulsões: um promissor carreador para moléculas insolúveis. **Journal of Basic and Applied Pharmaceutical Science**, v. 32, n. 1, p. 9-18, 2011.
- 80 ROSSI, C. G. F. T.; DANTAS, T. N. de C.; DANTAS NETO, A. A.; MACIEL, M. A. M. Microemulsions: a basic approach and perspectives for industrial applicability. **Revista Universidade Rural: Série Ciências Exatas e da Terra**, v. 26, n. 1/2, p. 45-66, 2007.
- 81 ROSANO, H. L.; CAVALLO, J. L.; CHANG, D. L.; WHITTAM, J. H. Microemulsions: a commentary on their preparation. **Journal of the Society of Cosmetic Chemists**, v. 39, p. 201-209, 1988.

- 82 FORMARIZ, T. P.; URBAN, M. C. C.; SILVA JÚNIOR, A. A.; GREMIÃO, M. P. D.; OLIVEIRA, A. G. Microemulsões e fases líquidas cristalinas como sistemas de liberação de fármacos. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Science**, v. 41, n. 3, p. 301-313, 2005.
- 83 PAUL, B. K.; MOULIK, S. P. Uses and applications of microemulsions. **Current Science**, v. 80, n. 8, p. 990-1001, 2001.
- 84 LYRA, F. H.; CARNEIRO, M. T. W. D.; BRANDÃO, G. P.; PESSOA, H. M.; CASTRO, E. V. Determination of Na, K, Ca and Mg in biodiesel samples by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) using microemulsion as sample preparation. **Microchemical Journal**, v. 96, p. 180-185, 2010.
- 85 JESUS, A.; SILVA, M. M.; VALE, M. G. R. The use of microemulsion for determination of sodium and potassium in biodiesel by flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 74, p. 1378-1384, 2008.
- 86 JESUS, A.; ZMOZINSKI, A. V.; BARBARÁ, J. A.; VALE, M. G. R.; SILVA, M. M. Determination of calcium and magnesium in biodiesel by flame atomic absorption spectrometry using microemulsions as sample preparation. **Energy Fuels**, v. 24, p. 2109-2112, 2010.
- 87 AMIS, R. S.; GARCIA, E. E.; MONTEIRO, M. R.; NOGUEIRA, A. R. A.; NÓBREGA, J. A. Direct analysis of biodiesel microemulsions using an inductively coupled plasma mass spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 96, p. 146-150, 2010.
- 88 SOUZA, R. M.; LEOCÁDIO, L. G.; SILVEIRA, C. L. P. Utilização de microemulsão para determinação simultânea de elementos traços em biodiesel por ICP OES. In: REUNIÃO ANUAL SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 31., 2008, Águas de Lindoia. **Resumos...**São Paulo: SBQ, 2008.
- 89 MENDONÇA, C. R. B.; BICA, C. I. D.; PIATNICKI, C. M. S. Water in soybean oil microemulsions as médium for electrochemical measurements. **Journal Brazilian Chemistry Society**, v. 14, n. 4, p. 628-636, 2003.
- 90 MARTINIANO, L. C.; ABRANTES, V. R.; YOTSUMOTO NETO, S.; MARQUES, E. P.; FONSECA, T. C. O.; PAIM, L. L.; SOUZA, A. G.; STRADIOTTO, N. R.; AUCÉLIO, R. Q.; CAVALCANTE, G. H. R.; MARQUES, A. L. B. Direct simultaneous determination of Pb(II) and Cu(II) in biodiesel by anodic stripping voltammetry at a mercury-film electrode using microemulsions. **Fuel**, v. 103, p. 1164-1167, 2013.
- 91 SEDENHO, G. C.; PAIM, L. L.; STRADIOTTO, N. R. Simple and direct potentiometric determination of potassium ions in biodiesel microemulsions at a glassy carbon electrode modified with nickel(II) hexacyanoferrate nanoparticles. **Analytical Methods**, v. 5, p. 4145-4151, 2013.
- 92 GAO, Z. Electrochemical study of cooper-heptacyanonitrosylferrate film modified electrodes: preparation, properties and applications. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v 358, n. 1/2, p. 161-176, 1993.

93 MILLER, J. C.; MILLER, J. N. **Statistics for analytical chemistry**. 3rd ed. London: Ellis Horwood, 1993.

94 SALIMI, A.; ABDI, K.; KHAYATIYAN, G. R. Preparation and electrocatalytic oxidation properties of a nickel pentacyanonitrosylferrate modified carbon composite electrode by two-step sol-gel technique: improvement of the catalytic activity. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 3, p. 413-422, 2004.

95 LUND, H.; HAMMERICH, O. Organic electrochemistry. In: MORROW, G. W. **Anodic oxidation of oxygen-containing compounds**. New York: Marcel Dekker, 1991, p. 589-620.

Anexo 1- Biocombustíveis

outubro 2010

■ A ANP e os biocombustíveis

É atribuição da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP especificar e fiscalizar a qualidade dos combustíveis e garantir o abastecimento do mercado, em defesa do interesse dos consumidores. A Agência também executa as diretrizes do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) para os biocombustíveis.

No caso do álcool, a ANP especifica o produto, monitora e fiscaliza sua comercialização nos distribuidores e nos postos de gasolina em todo o País. No caso do biodiesel, a ANP tem as funções de regular, autorizar e fiscalizar as atividades relacionadas à produção, armazenagem, importação, exportação, distribuição, revenda e comercialização.

Centro de Relações com o Consumidor – CIC
0800 970 0267
www.anp.gov.br



■ Os leilões de biodiesel

Por determinação do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), a ANP vem realizando, desde 2005, os leilões de biodiesel. Por meio dos leilões, empresas produtoras de óleo diesel (Petrobras e Refap) compram o biodiesel para depois revendê-lo às distribuidoras, que o misturam ao diesel derivado do petróleo.

Os objetivos iniciais dos leilões foram garantir a disponibilidade de biodiesel em quantidade suficiente para compor a mistura determinada por lei e, ao mesmo tempo, estimular o segmento produtor de biodiesel que acabava de surgir — incentivando assim o ingresso de novos empreendedores na atividade.

Hoje, com os mercados em consolidação, os leilões continuam assegurando que todo o óleo diesel comercializado no País contenha a porcentagem de biodiesel estabelecida em lei. Para promover o desenvolvimento social e regional, tal como previsto no Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, o CNPE determinou, para os últimos leilões, que 80% do volume de biodiesel leiloado fosse ofertado por produtores que tivessem o selo "Combustível Social", regulado pelo Ministério do Desenvolvimento Agrário. Esses produtores têm o selo porque adquirem matéria-prima de pequenos agricultores.

Biocombustíveis



O que são biocombustíveis

Biocombustíveis são derivados de biomassa renovável que podem substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores à combustão ou em outro tipo de geração de energia.

Os dois principais biocombustíveis líquidos usados no Brasil são o etanol (álcool combustível), produzido a partir da cana-de-açúcar, e – em escala crescente – o biodiesel, que é produzido a partir de óleos vegetais ou de gorduras animais, e adicionado ao diesel de petróleo em proporções variáveis.

O Brasil está onde o mundo quer chegar

Cerca de 45% da energia e 19% dos combustíveis consumidos no Brasil já são renováveis. No resto do mundo, somente 14% da energia vêm de fontes energéticas renováveis. Pioneiro mundial no uso de biocombustíveis, o Brasil alcançou uma posição almejada por muitos países que buscam fontes renováveis de energia, como alternativas estratégicas ao petróleo.

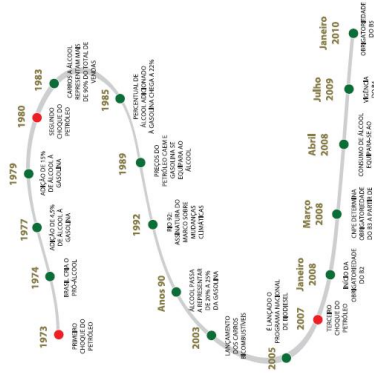
O etanol (álcool)

O álcool pode ser produzido a partir de diversas fontes vegetais, mas é a cana-de-açúcar que tem oferecido as maiores vantagens energéticas e econômicas. O Brasil só produz etanol de cana.

Os automóveis que circulam no país usam dois tipos de etanol: o etanol hidratado (álcool etílico hidratado combustível), consumido em motores desenvolvidos para este fim ou em motores com tecnologia flex-fuel, e o etanol anidro (álcool etílico anidro combustível), que é misturado à gasolina, sem prejuízo para os motores à gasolina, em proporções variáveis. Atualmente, no Brasil, toda a gasolina vendida contém 25% de álcool anidro.



A evolução dos biocombustíveis no Brasil



Vantagens para o meio ambiente

A adoção do etanol é considerada um dos principais mecanismos de combate ao aquecimento global, pois reduz as emissões de gás carbônico (CO₂). Parte do CO₂ emitido pelos veículos movidos a álcool é reabsorvido pelas plantações de cana-de-açúcar, para a formação de biomassa. Isso faz com que as emissões do gás sejam parcialmente compensadas. Isto não acontece com o petróleo: a combustão dos derivados de petróleo joga na atmosfera gás carbônico (proveniente do carbono do óleo armazenado no subsolo) e não o reabsorve.

Na comparação com o diesel de petróleo, o biodiesel também tem vantagens ambientais. Estudos de órgãos governamentais dos Estados Unidos demonstraram que a queima de biodiesel pode emitir em média 48% menos monóxido de carbono; 47% menos material particulado (que penetra nos pulmões); e 67% menos hidrocarbonetos. Como esses percentuais variam de acordo com a quantidade de B100 adicionado ao diesel de petróleo, no B5 essas reduções de emissões ocorrem em proporções menores.



O biodiesel

Dezenas de espécies vegetais presentes no Brasil podem ser usadas na produção do biodiesel, entre elas soja, palma (foto acima), dendê, girassol, babacu, amendoim, mamona e pinhão-manso. Entretanto, o combustível é bem diferente do óleo vegetal *in natura*.

Para se tornar compatível com os motores a diesel, o óleo vegetal deve passar por um processo químico chamado transesterificação, realizado nas plantas produtoras de biodiesel (que são autorizadas pela ANP).

Testes realizados em frota cativas têm demonstrado que o biodiesel pode ser adicionado ao diesel de petróleo na proporção de até 5%, sem necessidade de qualquer adaptação dos motores. A mistura é chamada de diesel B5, em que X é o percentual de biodiesel adicionado ao diesel de petróleo. No Brasil, o percentual da mistura é determinado pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE). Desde janeiro de 2010, o percentual obrigatório é de 5% (B5).