



Universidade Federal da Grande Dourados – UFGD

Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia - FACET

Curso de Bacharelado e Licenciatura em Química

**DETERMINAÇÃO ELETROANALÍTICA DO ANTIOXIDANTE BHA EM
BIODIESEL APÓS EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO, USANDO O ELETRÓLITO
SUPORTE COMO FASE EXTRATORA
ROSILENE MARQUES CORREIA**

DOURADOS-MS

2015



Universidade Federal da Grande Dourados – UFGD

Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia - FACET

Curso de Bacharelado e Licenciatura em Química

**DETERMINAÇÃO ELETROANALÍTICA DO ANTIOXIDANTE BHA EM
BIODIESEL APÓS EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO, USANDO O ELETRÓLITO
SUPORTE COMO FASE EXTRATORA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado à
Universidade Federal da Grande Dourados -
UFGD do curso de Bacharelado e Licenciatura
em Química.

Orientador: Prof. Dr. Magno A. G. Trindade

DOURADOS-MS/2015

ROSILENE MARQUES CORREIA

**DETERMINAÇÃO ELETROANALÍTICA DO ANTIOXIDANTE BHA EM
BIODIESEL APÓS EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO, USANDO O ELETRÓLITO
SUPORTE COMO FASE EXTRATORA**

Está monografia para obtenção do título de Bacharelado e licenciatura em Química foi avaliada, julgada e aprovada em sua forma final pela comissão julgadora em 12/11/2015.

Prof. Dr. Magno Aparecido Gonçalves Trindade
(Orientador)

Prof. Dr. Eduardo José de Arruda
(Examinador)

Prof. Dr. Cláudio Teodoro Carvalho
(Examinador)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por caminhar sempre ao meu lado, me carregando em seus braços e me amparando nos piores momentos de minha vida, me dando força para seguir a cada dia.

Aos meus pais, Marilei e Marcos, por serem meu alicerce nesta caminhada, e pelo esforço em fazer de tudo para que eu terminasse esta etapa tão importante em minha vida. A minha irmã Lidiane pelo apoio e ajuda no que sempre podia me ajudar.

A minha irmã Leticia, in memória na Graça de Deus agora, por me ensinar a ser forte, e encarar as tribulações com força, garra e sobretudo fé.

A Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD), pelas oportunidades concedidas.

Ao professor e orientador Magno, por todos os conselhos e orientações que contribuí muito para minha formação pessoal e profissional.

Ao Luiz que teve paciência para me ajudar nas minhas maiores dificuldades dentro e fora do laboratório e por seus conselhos.

Aos familiares que estiveram ao meu lado durante esta jornada.

Aos meus amigos e colegas que por muitas vezes me socorreram em vários momentos ao longo deste 5 anos.

Por fim, a todos (as) que estiveram comigo, e de maneiras diferentes contribuíram para a realização deste sonho.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Fórmula estrutural do butil-hidroxi-anisol.....10
- Figura 2:** (A) Voltamograma Cíclico. (B) Voltamograma de onda quadrada registrado em tampão fosfato (pH 3,0). (—) Sem adição de $5,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ BHA. (—) Com adição de $5,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ BHA. Parâmetros das técnicas: VC: Velocidade de varredura: 25 mV/s . VOQ: Frequência: 10 Hz . Amplitude: 10 mV . Incremento de Potencial = 10 mV16
- Figura 3:** Voltamogramas de onda quadrada registrados sobre a superfície do ECV. Concentração: $5,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, frequência: 10 Hz , amplitude: 10 mV , incremento de potencial: 10 mV . (3A): Tampão Britton-Robinson. (3B) Tampão Fosfato. (--- pH 3), (--- pH 5), (---pH7) e (---pH 8).....17
- Figura 4:** (4A) Voltamogramas de onda quadrada registrados sobre a superfície do ECV para obtenção da curva analítica em intervalo de concentração do BHA entre $4,0$ e $20,0 \mu\text{mol L}^{-1}$. Outros parâmetros: TBR (pH = $5,0$), frequência 25 Hz , amplitude 25 mV , incremento de potencial 6 mV . (4B) Curva analítica obtida.....19
- Figura 5:** Voltamogramas de onda quadrada registrados sobre a superfície do ECV. Frequência: 10 Hz , amplitude: 10 mV , incremento de potencial: 10 mV . (5A) Amostra contaminada com $5,0 \mu\text{mol L}^{-1}$. (5B) Amostra contaminada com $10 \mu\text{mol L}^{-1}$. (---) Extrato da amostra; (---) Primeira adição de padrão; (---) Segunda adição de padrão.....21

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Estudo dos parâmetros instrumentais para obtenção da melhor condição de trabalho e intensificação do sinal analítico durante a detecção de BHA sobre o ECV e uso da técnica de VOQ.....20

Tabela 2: Parâmetros experimentais da curva analítica do BHA.....21

LISTA DE ABREVIATURAS

ANP	Agência Nacional de Petróleo
BHA	butil-hidroxi-anisol
ECV	eletrodo de carbono vítreo
ER	eletrodo de referência
ET	eletrodo de trabalho
LD	limite de detecção
LQ	limite de quantificação
SD	desvio padrão
SD _A	desvio padrão do intercepto
VC	voltametria cíclica
VOQ	voltametria de onda quadrada

LISTA DE SÍMBOLOS

μA	microampére
μL	microlitro
μmol	micromol
b	coeficiente angular
V	volts
s	segundos
Hz	hertz
f	frequência de aplicação dos pulsos
mV	milivolts
E_{amp}	amplitude dos pulsos de potencial
ΔE_p	incremento de varredura de potencial
I_p	corrente de pico
r	coeficiente de correlação
vs	versus

SUMÁRIO

1.0 - INTRODUÇÃO	11
1.1 Biodiesel	11
1.2 Agentes antioxidantes empregados no Biodiesel.....	12
1.3 Técnicas Voltamétricas.....	13
1.4 Extração líquido-líquido	14
2.0 – OBJETIVOS.....	15
3.0 - METODOLOGIA	16
3.1 – Medidas eletroquímicas	16
3.2 - Preparo dos eletrólitos	16
3.3 – Preparo das soluções Padrão.....	16
3.4 - Preparo da amostra de Biodiesel	17
4.0 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	18
4.1 – Perfil voltamétrico do BHA.....	18
4.2 - Estudos das condições experimentais.....	19
4.3 - Estudos dos parâmetros instrumentais.....	20
4.4 – Curva analítica	21
4.5 – Aplicação da VOQ na determinação de BHA em amostra de biodiesel.....	22
4.0 – CONCLUSÃO.....	25
5.0 - REFERÊNCIAS.....	26

RESUMO

O uso de biocombustíveis tem sido considerado uma boa estratégia em substituição parcial ou total de combustíveis derivados do petróleo. Embora apresente inúmeras vantagens, uma desvantagem do biodiesel é a baixa estabilidade oxidativa em contato com o ar atmosférico. Como alternativa para suprimir esta deficiência, adiciona-se agentes antioxidantes como o butil-hidroxi-anisol (BHA). Neste trabalho, utilizou-se as técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica e de onda quadrada (VOQ) para estudar as condições instrumentais e experimentais, em meio de tampão fosfato e de Britton-Robinson, com objetivo de determinar este antioxidante em amostra de biodiesel. Resultados satisfatórios foram obtidos em meio de tampão Britton-Robinson que proporcionaram maior intensidade de corrente de pico. Verificou-se ainda que a extração líquido-líquido com volume reduzido não foi eficiente para extrair o BHA da amostra analisada. Todavia, observou-se que os interferentes foram significativamente removidos, pois não houve comprometimento dos pico de oxidação do BHA em $E_p = 0,44 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, obtidos para as adições do padrão sobre a amostra.

Palavras-chave: Eletroanálise; Biodiesel; Microextração; Antioxidantes.

1.0 - INTRODUÇÃO

1.1 Biodiesel

Uma das mais importantes descobertas está ligada ao petróleo e seus derivados, produtos estes, em grande parte, responsáveis pelo desenvolvimento industrial e sua modernização além de ser o maior representante na área de combustíveis usados para transporte de produtos e pessoas de todo o mundo [1]. Entretanto, este cenário sofreu seu primeiro abalo em meados da década de 1970 marcada pela primeira crise mundial do petróleo, aumentando cerca de 70% o preço do barril de petróleo. Ao final da mesma década, o petróleo passa por sua segunda crise. Mas é na década de 1990 que os abalos se tornam mais fortes, após um período marcado por inúmeras guerras mundiais por disputas de territórios ricos em petróleo o preço volta a disparar [1-3].

Em meio a este quadro, inicia-se ainda a partir dos anos de 1990 uma grande discussão de ambientalistas preocupados com o aumento na taxa de emissão de gases como o dióxido de carbono (CO₂) a atmosfera terrestre atenuando-se o chamado efeito estufa [3,4]. Como uma resposta a estas transformações, surge a proposta de utilização de biocombustíveis, a priori, misturados em pequena proporção aos combustíveis fósseis. Estes recebem o nome por sua característica de serem produzidos pela transformação de matérias primas naturais de fontes renováveis [4-5].

Uma importante vantagem destes bicombustíveis é a rotação do ciclo do carbono, ou melhor, derivados do petróleo emitem para a atmosfera gases estufas enviados para o interior da Terra a milhares de anos, aumentando a concentração de gases como o CO₂, o N₂O, o CH₄, entre outros, na Estratosfera. Estes gases absorvem parte da energia solar irradiada ao planeta mantendo-a com temperaturas apropriadas, porém com altas concentrações a temperatura do planeta aumenta gradativamente [5].

Dentro desta nova classe vasta de combustíveis, encontram-se o biodiesel. Definido pela Agência Nacional de Petróleo (ANP) como:

“Combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e ou/esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico nº 4/2012 da Resolução ANP Nº 14 de 11/5/2012.” (RESOLUÇÃO ANP Nº 14, DE 11.5.2012)

Para a reação, são usados como matéria-prima óleos vegetais, extraídos de plantas como a soja, algodão, palma, amendoim, girassol ou gorduras animais como o sebo de gado. Ao óleo é adicionado um álcool, geralmente etanol ou metanol, e como catalisador uma base, formando o éster do álcool de formação correspondente pela reação de transesterificação. Trata-se de uma reação na qual triglicerídeos reagem com álcoois de cadeias curtas pela catálise de ácidos ou bases, no caso do biodiesel, o emprego de bases fortes de sódio ou potássio proporcionam melhores resultados [6-9].

No Brasil, percebe-se a grande possibilidade de substituição do diesel como combustível em praticamente sua totalidade, valendo-se do clima ser favorável a produção de praticamente todas as culturas acima [7]. Contudo, com o estudo literário, percebe-se que o biodiesel apresenta estabilidade menor que o diesel derivado do petróleo, quando tem-se a exposição do mesmo à altas temperaturas contando com a presença de oxigênio, passando por um processo de oxidação durante sua armazenagem [10].

O processo oxidativo do biodiesel está diretamente ligado a presença de ácidos graxos insaturados presentes na matéria-prima do biodiesel, que é acelerado pelo contato com a umidade, o calor e a presença de luz. A oxidação deste biocombustível provoca a alteração das propriedades físico-químicas do mesmo, entre elas a viscosidade, densidade e formação de polímeros, causando obstrução dos filtros e bicos injetores. Esse processo oxidativo afeta diretamente a qualidade do biodiesel, cujas características físico-químicas impedem que este seja usado como combustível com alto desempenho [11-13]. No entanto, a adição de substâncias chamadas de antioxidantes, a este biocombustível, pode diminuir o processo de oxidação e aumentar a estabilidade, mesmo sob condições adversas, sem afetar as suas propriedades [14].

1.2 Agentes antioxidantes empregados no Biodiesel

Agentes oxidantes são substâncias adicionadas ao biodiesel com a finalidade de capturar radicais livres formados durante o processo de oxidação impedindo que as reações em cadeia aconteçam aumentando a qualidade do biodiesel [19]. Estudos publicados anteriormente [12; 20-21] reportam que para o biodiesel são adicionados agentes antioxidantes como o propil galato (PG), butil-hidroxi-anisol (BHA), terc-butil-hidroquinona (TBHQ) entre outros, visto que o PG e o BHA apresentam os melhores resultados quando adicionados em combinação entre eles. Estes antioxidantes são caracterizados pela presença de grupos fenólicos com hidrogênios dissociáveis capazes de

formar radicais que impedem a propagação da oxidação ou que a mesma se inicie. Na Figura 1, é mostrada a estrutura do antioxidante BHA, que apresenta as características supracitadas.

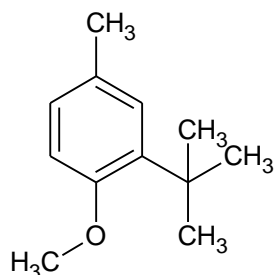


Figura 1: Fórmula estrutural do antioxidante butil-hidroxi-anisol.

A adição destes antioxidantes são importantes pois preservam ou até intensificam a eficiência dos compostos já presentes no biodiesel garantindo melhores condições para o armazenamento deste biocombustível, influenciando positivamente no desempenho dos motores e aumentando a vida útil de peças complexas, visto que alguns componentes orgânicos presentes agem na oxidação de metais presentes nas peças dos motores. Sendo assim, o controle da concentração de antioxidantes no biodiesel é de extrema importância, pois permite monitorar, rigorosamente, a qualidade do biodiesel comercializado no país [20-22].

1.3 Técnicas Voltamétricas

Trata-se de uma técnica na qual são obtidas informações qualitativas ou quantitativas pela medida de curvas corrente vs. potencial registrada a partir da eletrólise do analito de interesse em uma cela eletroquímica, constituída de pelo menos dois eletrodos, um de trabalho responsável pela eletrólise e um de referência, cujo potencial é conhecido e constante, e na maioria dos casos a presença de um eletrodo auxiliar. No processo são aplicados uma diferença de potencial, variando-se a velocidade de maneira constante entre os eletrodos ao longo do tempo, formando uma curva de corrente vs. potencial, chamada de voltamograma [21].

Estudos demonstram a eficiência das técnicas voltamétricas no desenvolvimento de métodos alternativos para a determinação de antioxidantes em diferentes amostras oleaginosas [17-19]. Como a disponibilização de metodologias analíticas oficiais para a determinação desses aditivos antioxidantes em biodiesel propriamente dito é rara, o uso

das técnicas voltamétricas para a certificação destes materiais para fins de controle da qualidade pode ser significativamente importante.

Portanto, considerando a busca por metodologias cada vez mais sensíveis e o desenvolvimento de dispositivos com diversidade de materiais eletródicos, aliada a praticidade nas adaptações instrumentais, na qual possibilita utilização em análises *in loco*, será relevante propor novos métodos de análise para quantificar o antioxidante sintético BHA em amostras de biodiesel empregando técnicas eletroanalíticas e o eletrodo de carbono vítreo.

1.4 Extração líquido-líquido

A extração líquido-líquido é uma técnica antiga, utilizada em casos de analitos encontrados em amostras de matriz complexas, baseando-se no tratamento sequencial da mesma amostra com aplicação de um ou mais solventes obtendo-se várias proporções de extratos caracterizados pelas polaridades crescentes dos diferentes componentes e/ou analitos da amostra [23]. Embora apresente grande aplicabilidade, várias seções de procedimentos resultam em um gasto enorme de trabalho intenso, tempo e ainda devido a taxa de exposição do trabalhador a solventes encadeiam resultados não favoráveis a saúde do trabalhador ou ainda acarreta um aumento no risco de contaminação das amostras ou erros experimentais devido à complexidade do método [23-25].

Para suprir estas limitações supramencionadas tem-se estudado o emprego da extração com reduzido volume de amostra/solvente, caracterizada pela diminuição da mistura de solventes com afinidades adequadas pelos analitos, empregando-se em pequenas quantidades e posteriormente separado da amostra por centrifugação [24]. Uma das vantagens desta nova técnica é a diminuição da quantidade de solventes empregados, o tempo gasto no preparo da amostra, e conseqüentemente os custos envolvidos [23]. Devido a grande complexidade das amostras de biodiesel e a dificuldade em se determinar antioxidantes nestas matrizes, a extração líquido-líquido em escala reduzida com relação aos solventes utilizados na mistura e a quantidade de amostra, apresenta grande relevância para obtenção dos resultados esperados neste trabalho.

2.0 – OBJETIVOS

Estudar o comportamento voltamétrico do antioxidante BHA sobre a superfície de eletrodo de carbono vítreo sem modificação.

Estudar a oxidação e/ou redução eletroquímica desse antioxidante empregando técnicas voltamétricas (em meio aquoso), visando compreender e obter condições de trabalho adequadas ao uso no desenvolvimento de um método eletroanalítico alternativo.

Testar a viabilidade de utilização da solução de eletrólito suporte como fase extratora para extração do antioxidante supracitado em uma amostra de biodiesel.

3.0 - METODOLOGIA

3.1 – Medidas eletroquímicas

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato da DropSens (modelo μ Stat 400) acoplado a um microcomputador para aquisição dos dados. Utilizou-se um sistema de três eletrodos composto por um eletrodo auxiliar de fio de Pt, um eletrodo de referência de Ag/AgCl e o eletrodo de carbono vítreo como eletrodo de trabalho. Uma célula eletroquímica com capacidade de 10,0 mL, contendo uma tampa de teflon com orifícios para o acoplamento dos eletrodos será utilizada.

Todas as medidas de pH, da solução do tampão utilizado como eletrólito suporte, foram realizadas em um eletrodo combinado de vidro (ION, modelo pHB - 500) conectado a um pH-metro digital (Elektron, modelo E65-1). A água deionizada foi obtida em um sistema de Milli-Q (Millipore, modelo Simplicity).

3.2 - Preparo dos eletrólitos

Preparou os seguintes eletrólitos suporte tampão fosfato $4,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ preparado pela adição de fosfato de sódio dibásico mono-hidratado (Merck, São Paulo, Brasil) e fosfato de sódio dibásico di-hidratado (Merck, São Paulo, Brasil) e o tampão Britton-Robinson $4,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ preparado com ácido acético (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil), ácido bórico (Merck, São Paulo, Brasil) e ácido fosfórico (Merck, São Paulo, Brasil). O ajuste do pH desejado foi realizado com solução de ácido clorídrico (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) ou hidróxido de sódio (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil), ambos na concentração de $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, sendo as faixas de pH estudado entre 3,0 e 8,0.

Posteriormente, estes eletrólitos suporte foram testados em uma célula eletroquímica contendo 5,0 mL do tampão analisado (pH desejado), utilizando o sistema de medidas eletroquímica apresentado no item 3.1. O intervalo de varredura para cada medida de potencial foi estabelecido de acordo com a visualização do melhor perfil voltamétrico entre cada medida.

3.3 – Preparo das soluções Padrão

A solução de BHA foi preparada com concentração igual a $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ pela pesagem de massa adequada de butil-hidroxi-anisol (Sigma-Aldrich, São Paulo, Brasil)

diluído com etanol e completado volume desejado pela adição água deionizada foi obtida em um sistema de Milli-Q (Millipore, modelo Simplicity).

3.4 - Preparo da amostra de Biodiesel

As amostras de biodiesel foram obtidas a partir da extração e transesterificação do óleo de soja, empregando etanol anidro e NaOH como catalisador. O biodiesel foi separado pelo método de decantação e neutralizado com sucessivas lavagens com o uso de uma solução aquosa de HCl 0,50 % (v:v). Para eliminação da água de lavagem, empregou-se a decantação e, após este processo, qualquer resíduo de umidade foi retirado com o uso do agente secante sulfato de sódio anidro.

Para o preparo das amostras enriquecidas com 180,24 mg L⁻¹ e 360,48 mg L⁻¹ do antioxidante BHA, adicionaram-se quantidades apropriadas da solução estoque padrão às amostras de biodiesel isentas de qualquer espécie de antioxidante. Em seguida, para dissolução do antioxidante e homogeneização, as amostras permaneceram por cerca de 20 minutos, primeiramente, em ultrassom (UltraCleaner, modelo 800), em seguida, sob agitação em agitador magnético (IKA, modelo Color Squid).

Para a determinação eletroquímica do BHA foi utilizado o processo de extração líquido-líquido com reduzido volume de amostra/solvente, no qual 5,0 mL de amostra de biodiesel contaminada com as respectivas concentrações supracitadas foi adicionado 1,0 mL do eletrólito suporte tampão Britton-Robinson na concentração de 0,04 mol L⁻¹ como a fase aquosa. Deixou-se a amostra por 5 minutos sob agitação no Vortex e em seguida no ultrassom (UltraCleaner, modelo 800). Por fim, a separação das fases foi realizada, deixando a amostra por 15 minutos em centrífuga a 3000 rpm. Descartou-se a fase oleosa e a fase aquosa foi transferida para balão volumétrico de 5,0 mL, completando-se o volume com o eletrólito apropriado. Para as medidas eletroquímicas o conteúdo balão volumétrico foi transferido diretamente para célula eletroquímica e a quantificação do BHA na amostra foi realizada pelo método de adição do padrão.

4.0 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Perfil voltamétrico do BHA

Inicialmente, estudou-se o comportamento voltamétrico do antioxidante BHA por meio das técnicas voltamétricas de voltametria cíclica (VC) e voltametria de onda quadrada (VOQ). Assim, na **Figura 2(A)** é apresentado o voltamograma cíclico comparando-se sua performance analítica com o voltamograma de onda quadrada 2(B). Ambos os voltamogramas foram registrados sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo (ECV) empregando-se tampão fosfato $4,00 \times 10^{-2}$ como eletrólito suporte em pH = 3. Para os voltamogramas supracitados e apresentados na **Figura 2 (A e B)**, verifica-se a ocorrência de um pico de oxidação em potencial de 0,50 V, atribuído a oxidação de $5,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de BHA. De acordo com o verificado na **Figura 2 A**, é possível observar que o comportamento voltamétrico do BHA é caracterizado por apenas um pico em 0,50 V vs. Ag/AgCl sem a ocorrência do pico na varredura reversa, indicando que o processo é eletroquimicamente irreversível.

Na **Figura 2 B**, são apresentadas duas curvas voltamétricas, a primeira correspondente ao perfil voltamétrico para a varredura de potencial entre 0 e 1,0 V vs. Ag/AgCl sem a presença do BHA, apenas o eletrólito suporte (linha vermelha), no qual não é verificado sinais faradaicos dentro do intervalo de potencial avaliado e, desta forma, o eletrólito não interfere no processo de oxidação do BHA. Na segunda curva (linha contínua) um pico em potencial de 0,50 V vs. Ag/AgCl, com intensidade de corrente de, aproximadamente, $0,260 \mu\text{A}$, é observado após o BHA ser adicionado a célula eletroquímica.

Diante desses resultados, comparando os perfis voltamétrico nas mesmas condições de análises, verifica-se que o BHA apresenta eletroatividade no intervalo de potencial avaliado e que a técnica de VOQ apresenta maior potencialidade analítica, demonstrada pela maior intensidade da corrente de pico. Assim, os estudos posteriores foram conduzidos com o objetivo de otimizar os parâmetros experimentais e instrumentais com o objetivo de propor uma metodologia alternativa para detecção deste analito em amostra de biodiesel.

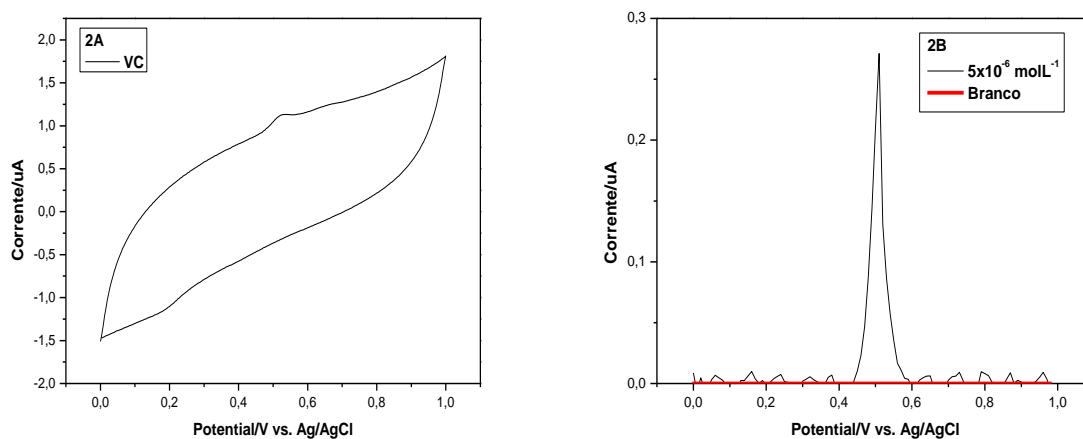


Figura 2: (A) Voltamograma Cíclico. (B) Voltamograma de onda quadrada registrado em tampão fosfato (pH 3,0). (—) Sem adição de $5,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ BHA. (---) Com adição de $5,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ BHA. Parâmetros das técnicas: VC: Velocidade de varredura: 25 mV/s. VOQ: Frequência: 10 Hz. Amplitude: 10 mV. Incremento de Potencial: 10 mV.

4.2 - Estudos das condições experimentais

Diante dos resultados apresentados na Figura 2(A e B) para comparação dos perfis voltamétricos e a melhor performance da técnica VOQ para a determinação do BHA, foi estudado a influência de diferentes tampões nas medidas eletroquímicas. Nesta etapa foram avaliados os tampões Fosfato (TF) e Britton-Robinson (TBR) ambos em diferentes valores de pH, cujo intervalo foi entre 3,0 e 8,0. De acordo com a Figura 3A e 3B, para o tampão fosfato percebe-se variação pequena entre as diferentes faixas, sendo os maiores valores registrados no pH 3,0 e pH 7,0. Já para o TBR é visto um aumento gradativo nos valores até o pH 5,0. Em ambos os tampões avaliados, no pH = 8,0, obteve-se as menores respostas em termos de sinais do analito em estudo. Estes resultados são coerentes com estudos anteriormente publicados, nos quais para eletrooxidação de outros antioxidantes, valores de pHs em meios ácidos e neutros foram as melhores condições de trabalho [26,27]. Assim, para este estudo, comparando os resultados apresentados na **Figura 3A e 3B**, observa-se que as melhores respostas voltamétricas foram encontradas em TBR pH 5,0, cuja corrente de pico (I_p) apresentou seu máximo ($1,05 \mu\text{A}$), enquanto que a maior faixa do tampão fosfato foi registrada no pH 7,0 com I_p igual à $0,51 \mu\text{A}$. Com base nestes dados conclui-se que o TBR em pH 5,0 é o melhor eletrólito para determinação de antioxidante BHA nas condições acima citadas.

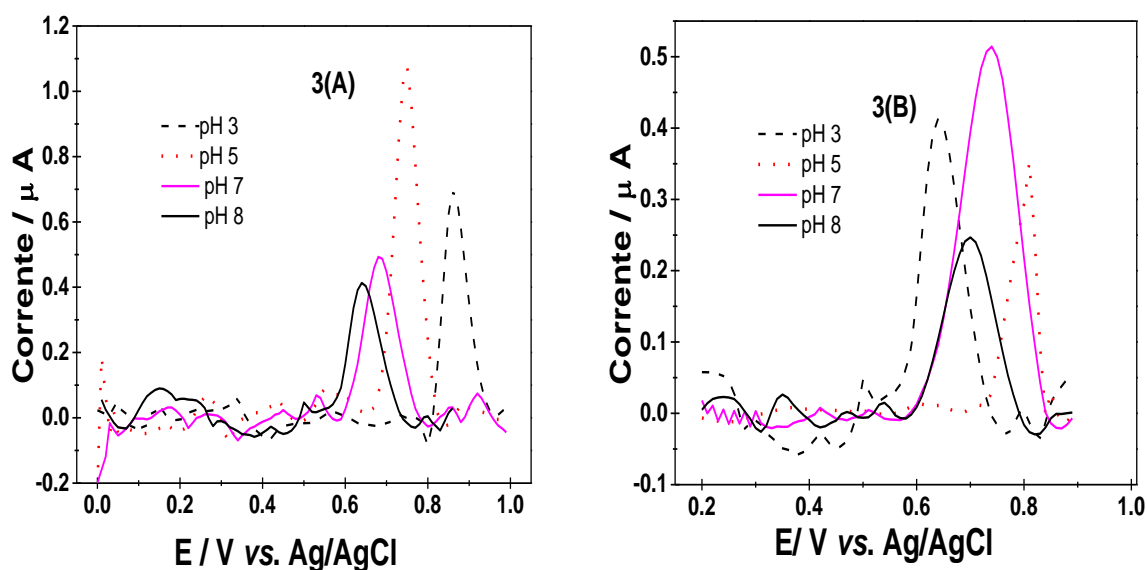


Figura 3: Voltamogramas de onda quadrada registrados sobre a superfície do ECV. Concentração $5,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, frequência: 10 Hz, amplitude: 10 mV, incremento de potencial: 10 mV. (3A): Tampão Britton-Robinson. (3B) Tampão Fosfato. (--- pH 3), (--- pH 5), (— pH 7) e (— pH 8).

4.3 - Estudos dos parâmetros instrumentais

Trabalhos publicados anteriormente [26; 28-29], preconizam que a otimização dos parâmetros instrumentais tem grande papel como forma de melhorar a detecção e a sensibilidade em uma medida eletroquímica. Portanto, a variação dos parâmetros instrumentais influencia fortemente nas respostas das técnicas voltamétricas. Assim, para a VOQ, alguns parâmetros instrumentais tais como frequência de aplicação dos pulsos de potenciais (f), o incremento de varredura de potencial (ΔE_{ip}) e a amplitude de aplicação dos pulsos de potencial (E_{amp}) podem ser otimizados e, conseqüentemente, melhorar a detectabilidade do sistema.

Isto posto, foram estudados parâmetros supramencionados em diferentes intervalos, buscando a melhora na detectabilidade da técnica de VOQ. O estudo da frequência foi realizado entre 10 Hz e 100 Hz, o incremento de potencial foi realizado entre 2 mV e 10 mV, enquanto que a amplitude foi entre 10 mV e 100 mV. Os dados obtidos foram analisados e selecionados os melhores valores de acordo com a intensidade da corrente de pico gerada a cada medida, o menor desvio padrão observado na triplicata e por fim, a melhor condição sob a resolução voltamétrica.

Tabela 1: Estudo dos parâmetros instrumentais para obtenção da melhor condição de trabalho e intensificação do sinal analítico durante a detecção de BHA sobre o ECV e uso da técnica de VOQ.

Parâmetros	Intervalos	Resultados
Frequência (Hz)	10 – 100	25
Amplitude (mV)	10 - 100	25
Incremento de Potencial (mV)	2 - 10	6

4.4 – Curva analítica

Após obtenção das melhores condições de trabalho, nesta etapa, registrou-se voltamogramas mediante o estudo da variação da concentração do antioxidante BHA entre 4,0 e 20,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$. A **Figura 4** reúne os voltamogramas de onda quadrada registrados nas diferentes concentrações de BHA (**Figura 4A**) bem como o gráfico que relaciona a intensidade da corrente de pico em função da concentração (curva analítica, **Figura 4B**). A curva analítica apresenta linearidade em toda a faixa de concentração estudada, cuja equação de regressão linear é: $I_p(\mu\text{A}) = -0,27 + 0,38 \times [\text{BHA}] (\text{mol L}^{-1})$, $r : 0,998$ e $n : 5$.

Com base na curva analítica apresentada foi possível determinar o limite de detecção(**LD**) e o limite de quantificação(**LQ**) da técnica, os quais foram estimados empregando-se as relações matemática descritas pelas **Equações 1 e 2** a seguir:

$$\text{Equação 1:} \quad \text{LD} = 3 \times \text{SD}_A / b$$

$$\text{Equação 2:} \quad \text{LQ} = 10 \times \text{SD}_A / b,$$

Em que SD_A representa o desvio padrão do intercepto e b à inclinação da curva de calibração analítica [26; 28-30]. Maiores informações são encontradas na **Tabela 2**, na qual pode-se observar que os resultados obtidos revelam que o sistema analítico de detecção apresenta detectabilidade adequada para os propósitos deste trabalho. Além disso, analisando o limite de detecção apresentado por esta técnica (2,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$), verifica-se que este é satisfatório e atende aos objetivos da técnica de VOQ para ser usada na determinação e quantificação do antioxidante BHA em amostras de biodiesel.

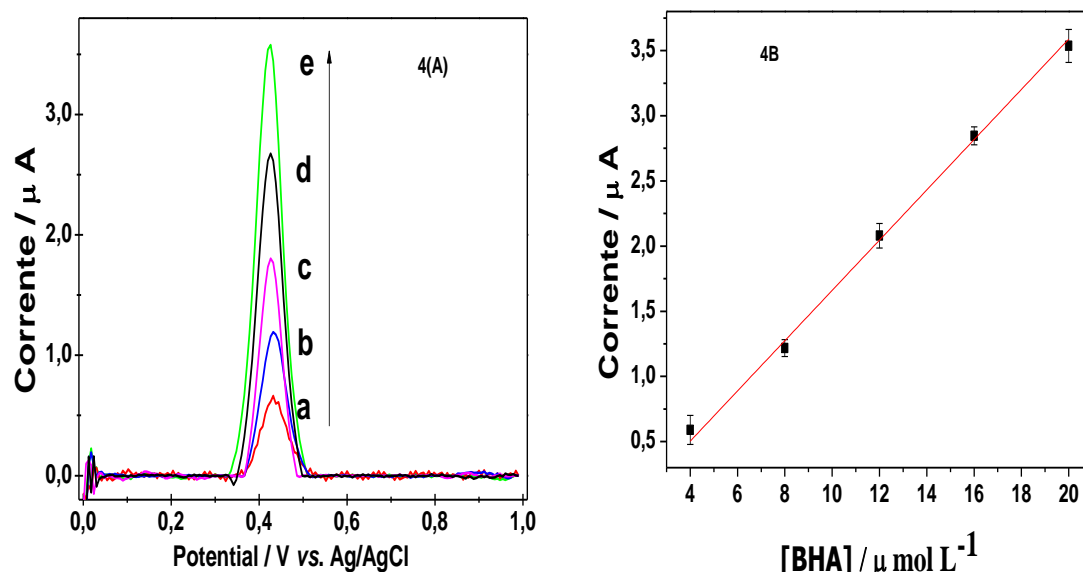


Figura 4: (4A) Voltamogramas de onda quadrada registrados sobre a superfície do ECV para obtenção da curva analítica em intervalo de concentração do BHA entre 4,0 e 20,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Outros parâmetros: TBR (pH 5,0), frequência 25 Hz, amplitude 25 mV, incremento de potencial 6 mV. (4B) Curva analítica obtida.

Tabela 2: Parâmetros experimentais obtidos pela curva analítica do BHA.

Parâmetros Analíticos	Resultados
Intervalo linear $\mu\text{mol L}^{-1}$	4,0 e 20,0
Intercepto (μA)	-0,27
Inclinação ($\mu\text{A L mol}^{-1}$)	0,19
Coefficiente de correlação (r)	0,998
Limite de detecção $\mu\text{mol L}^{-1}$	1,20
Limite de quantificação $\mu\text{mol L}^{-1}$	4,00

4.5 – Aplicação da VOQ na determinação de BHA em amostra de biodiesel

Na literatura são encontrados trabalhos [26, 29] que determinam antioxidantes em amostras de biodiesel enriquecidas que, embora, apresentem resultados satisfatórios em relação a recuperação, necessitam de um pré-tratamento das amostras para extração dos analitos antes de serem determinadas. Além disso, a presença do biodiesel na célula eletroquímica pode contaminar a superfície do eletrodo de trabalho (dependendo do tipo de

material do eletrodo), por adsorção irreversível de concomitantes da matriz, e interferir na detecção direta dos analitos durante a medida voltamétrica.

Muito se tem discutido sobre a implantação de técnicas de microextração de analitos em matrizes complexas a fim de diminuir interferentes na análise, otimização dos resultados, diminuição do tempo de análise, além de concentrar o analito em um volume menor que o inicialmente utilizado para a amostra [23-25]. Diante deste fato, neste trabalho adaptou-se um procedimento intermediário entre a microextração e a extração líquido-líquido convencional, buscando uma alternativa que propicie a extração e pré-concentração do BHA usando o próprio eletrólito como fase extratora.

Para o processo de adaptação supramencionado, amostras de biodiesel foram contaminadas com 180,24 mg L⁻¹ e 360,48 mg L⁻¹ do padrão de BHA e tratadas como descrito no procedimento 3.4 da seção experimental. Para testar a viabilidade de utilização do procedimento proposto, realizou-se estudos de adição e recuperação do analito e para a quantificação deste na amostra realizada testou-se o método de adição do padrão. Os voltamogramas registrados para o procedimento de extração e pré-concentração do BHA e as respectivas adições do padrão são apresentados na **Figura 5 (A e B)** para ambas as concentrações, respectivamente.

Na Figura 5 observa-se que o preparo da amostra não foi suficiente para remoção de interferentes dos contaminantes e isso, inviabilizou a detecção de BHA na amostra de Biodiesel, como observados na linha (---) dos voltamogramas 5A e 5B. Neste caso, não há ocorrência de pico proveniente da oxidação do BHA após submeter a amostra ao procedimento de preparo das amostras (seção 3.4 experimental) contaminadas com concentração de BHA de 5,0 µmol L⁻¹ (5A) e 10 µmol L⁻¹ (5B). Todavia, com as subsequentes adições do padrão de BHA, observa-se um pico de oxidação em E_p = 0,44 V vs. Ag/AgCl, o qual aumenta com a adição de BHA na célula (linhas --- e ---, respectivamente).

Portanto, estes resultados mostraram que o preparo da amostra não foi eficiente para extração do BHA da amostra de biodiesel, entretanto, evidenciou que os interferentes foram significativamente removidos, pois não houve atenuação expressiva dos pico para as adições do padrão sobre a amostra submetida ao processo de extração. Assim, estudos estão em desenvolvimento para melhorar o procedimento de preparo da amostra de biodiesel com o objetivo de extrair eficientemente o BHA e viabilizar a detecção deste antioxidante após a extração.

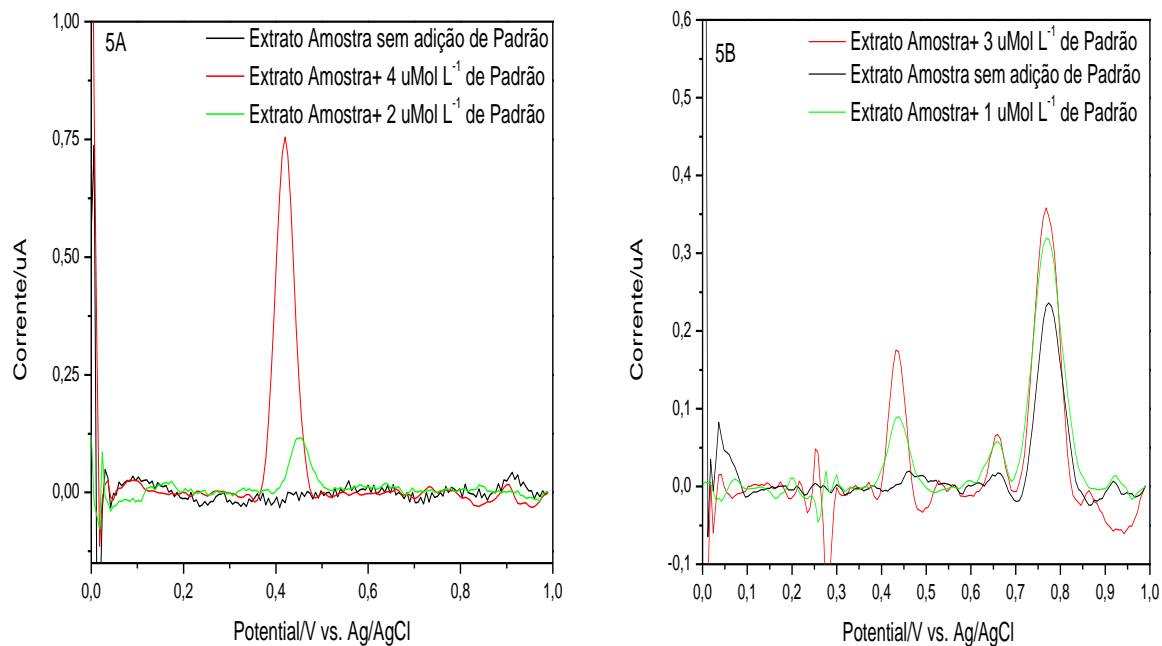


Figura 5: Voltamogramas de onda quadrada registrados sobre a superfície do ECV. Frequência: 10 Hz, amplitude: 10 mV, incremento de potencial: 10 mV. (5A) Amostra contaminada com 5,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$. (5B) Amostra contaminada com 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$. (---) Extrato da amostra; (---) Primeira adição de padrão; (---) Segunda adição de padrão.

4.0 – CONCLUSÃO

Com base nos resultados, verificou-se que a técnica de voltametria de onda quadrada e o uso do ECV, com o emprego do eletrólito suporte tampão Britton-Robinson em pH 5,0, proporcionaram a obtenção dos melhores resultados entre as demais condições analisadas. Além disso, os estudos dos parâmetros instrumentais melhorou significativamente os perfis voltamétricos bem como na intensidade da corrente de pico para o antioxidante BHA analisado. O limite de detecção foi satisfatório e atende aos requisitos para a determinação deste antioxidante na matriz de interesse, uma vez que estas amostras apresentam valores de BHA acima do limite de detecção desta da técnica.

Neste estudo, foi mostrado ainda que extração líquido-líquido usando o próprio eletrólito como a fase extratora em volume significativamente reduzido não apresentou resultados satisfatórios. Todavia, observou-se que os interferentes foram significativamente removidos, pois não houve comprometimento dos pico de oxidação do BHA em $E_p = 0,44$ V vs. Ag/AgCl, obtidos para as adições do padrão sobre a amostra.

Por fim, estes resultados são promissores e estudos estão em desenvolvimento para viabilizar a detecção do BHA após o processo de extração utilizando o próprio eletrólito suporte como solvente extrator.

5.0 - REFERÊNCIAS

- [1]. AMARAL, B. M. P do. “O Mercado Internacional de Petróleo – Aspectos Físicos, Políticos e Econômicos que Afetam seu Preço”. **Trabalho de conclusão de curso**. Rio de Janeiro, PUC-RJ, 2013.
- [2]. FARES, S. T. “O Pragmatismo do Petróleo: as relações entre o Brasil e o Iraque”. **Revista Brasileira de Política Internacional**, pg 129-145, v. 50, n.2, 2007.
- [3]. PEREIRA, E. M. “O OURO NEGRO”. **Outros Tempos**, pg 54-72, vol. 6, n. 5, 2008.
- [4]. BAIRD, C. CANN, M. “Química Ambiental”. Tradução Grassi, M. T. **Ed. Bookman**, Porto Alegre, RS, pg 286-356, 4º ed , 2011.
- [5]. MARTINS, C. R. PEREIRA, P. A. P. LOPES, W. A. ANDRADE, J. B. de. “Ciclos Globais de Carbono, Nitrogênio e Enxofre: a importância na química da atmosfera”. **Química Nova na Escola**, pg 28-41, n.5, 2003.
- [6]. KNOTHE, G. KRAHL, J. VAN GERPEN J. “The Biodiesel Handbook.” **Ed. AOCS Press**. cap 1. Champaign, Illinois, 2005.
- [7]. Programa Nacional de Biodiesel. “Biodiesel.” Obtido em: http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/biodiesel/o_biodiesel.html. Acesso em Julho de 2015.
- [8]. MONTEIRO, M.R. AMBROZIN, A.R.P. LIÃO, L.M. FERREIRA, A. G. “Critical review on analytical methods for biodiesel characterization”. **Talanta**, pg 593-605, vol. 77, 2008.
- [9]. BASIR, F. A. DATTA, S. ROY, P. K. “Studies on biodiesel production from Jatropha Curcas oil using chemical and biochemical methods – A mathematical approach”. **Fuel**, pg 1-9, 2015.
- [10]. SILVA, Y. P da. “Desenvolvimento de metodologia eletroanalítica para a quantificação de antioxidante em biodiesel de soja.” Dissertação (Doutorado em Química), UFRGS, 2014.
- [11]. TORMIN, T. F. “Análise por injeção em batelada associada a detecção amperométrica: desenvolvimento de métodos rápidos para a determinação de antioxidantes em biodiesel.” Dissertação (**Mestrado em Química**), UFU, 2012.

- [12]. ALMEIDA, E. S. “Desenvolvimento de método eletroanalítico para a determinação direta de cobre em biodiesel e monitoramento de metal em biodiesel exposto a condições simuladas de armazenamento.” Dissertação (**Mestrado em Química**). UFU, 2011.
- [13]. SANTOS, G. dos, TRINDADE, M. A. T., FERREIRA, V. S., OLIVEIRA, L. C. S. de, NOVA, P. C. C. V., Arruda, E. J. de. “Influência de Corantes na Estabilidade Oxidativa de Amostras de Biodiesel.” **Journal of Biotechnology and Biodiversity**. V. 3, N. 4: p. 153-158, Novembro, 2012.
- [14]. SANTOS, G. dos, FERREIRA, V. S., OLIVEIRA, L. C. S. de, NOVA, P. C. C. V., Arruda, E. J. de. “Desenvolvimento de metodologia eletroanalítica para determinação do antioxidante terc-butilhidroquinona (TBHQ) em amostras de biodiesel de soja.” **Revista de Biologia & Farmácia e Manejo Agrícola**, Campina Grande, PB, v. 9, n. 1, p. 148-159, 2013.
- [15]. JAIN, S. SHARMA, M. P. “Stability of biodiesel and its blends: A review”. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, pg. 667-678, vol. 14, 2010.
- [16]. SANTOS, G. dos, TRINDADE, M. A. T., FERREIRA, V. S., OLIVEIRA, L. C. S. de, NOVA, P. C. C. V., Arruda, E. J. de. “Influência de Corantes na Estabilidade Oxidativa de Amostras de Biodiesel.” **Journal of Biotechnology and Biodiversity**. Vol. 3, N. 4: pp. 153-158, November 2012 ISSN: 2179-4804.
- [17]. SANTOS, G. dos., FERREIRA, V. S., OLIVEIRA, L. C. S. de, NOVA, P. C. C. V., Arruda, E. J. de. “Desenvolvimento de metodologia eletroanalítica para determinação do antioxidante terc-butilhidroquinona (tbhq) em amostras de biodiesel de soja.” **Biologia & Farmácia e Manejo Agrícola**, Campina Grande/PB, v. 9, n. 1, p. 148-159, março/maio, 2013.
- [18]. CARAMIT, R. P. “Determinação voltamétrica simultânea de antioxidantes em biodiesel empregando eletrodos impressos de carbono/nanotubos de carbono.” Dissertação (**de mestrado**). Universidade Federal de Mato Grosso do Sul. 2012.
- [19]. JESUS, V. O. de. “Estudo eletroanalítico do antioxidante tbhq em meio de solução aquosa tamponada/etanol com microeletrodo de fibra de carbono.” **Trabalho de conclusão de curso**. Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul. 2010.

- [20]. SILVA, Y. P da. “Estudo de estabilidade oxidativa de biodiesel empregando técnicas eletroquímicas e efeitos de estocagem em aço de carbono.” Dissertação (de mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2009.
- [21]. ALEIXO, L. M. “Voltametria: conceitos e técnicas.” Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, São Paulo – Brasil.
- [22]. ARAÚJO, T.A.; BARBOSA, A.M.J.; FERREIRA, V.S. & VIANA, L.H. “Voltammetric determination of tert-butylhydroquinone in biodiesel using a carbon paste electrode in the presence of surfactante”. **ELSEVIER: Colloids and Surfaces B: Biointerfaces** 79 (2), pg 409-414, 2010.
- [23]. SPIETELUNA A. MARCINKOWSKIA L. GUARDIA M. de La. NAMIENIKA J. “Green aspects, developments and perspectives of liquid phase microextraction techniques”. **Talanta**. Vol. 119, pg 34–45, 2014.
- [24]. AHMAD, W. SIBAALI, A.A. AL. BASHAMMAKH, A.S, ALWAEEL, H. SHAHAWI, M.S. El. “Recent advances in dispersive liquid-liquid microextraction for pesticide analysis”. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**. Vol. 72, Pg 181–192, 2015.
- [25]. FARAJZADEH, M. A. KHORRAMA, P. NABIL, A. A. A. “Development of a green liquid–liquid microextraction method using a solid disperser performed in a narrow-bore tube for trace analysis of some organophosphorus pesticides in fruit juices”. **Journal of Food Composition and Analysis**, Vol. 43, Pg 96–105, 2015.
- [26]. OLIVEIRA, L. H de. SOUZA, A. C. D. PIZZUTI, L. FERREIRA, V. S. FILHO, L. A. P. TAKEUCHI, R. M. SANTOS, A. L dos. TRINDADE, M. A. G. “Determinação Voltamétrica do Antioxidante Galato de Propila em Biodiesel Empregando Eletrodos de Pasta de Carbono Modificados com Líquido Iônico”. **Orbital**, pg 255-266, n.6, v. 4, 2014.
- [27]. OLIVEIRA, L. H de. RIBEIRO, K. L. CARVALHO, C. T de. TRINDADE, M. A. G. “Synthesis and Preliminary Characterization of Manganese 3,4-(methylenedioxi)cinnamate Compound: A Simple Approach to Improve Electroanalytical Application After Incorporation to the Carbon Paste Electrode”. **Orbital**, pg 61-69, n° 6, v. 1, 2014.
- [28]. BILIBIO U.; OLIVEIRA L. H.; FERREIRA V. S.; TRINDADE M. A. G.; Enhanced simultaneous electroanalytical determination of two fluoroquinolones by using surfactant

media and a peak deconvolution procedure, **Microchemical Journal**, v. 116, p. 47-54, 2014.

[29]. 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.