



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MATO GROSSO DO SUL

**Unidade Universitária de Dourados
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA**

**ESTUDO ELETROANALÍTICO DO ANTIOXIDANTE TBHQ EM MEIO
DE SOLUÇÃO AQUOSA TAMPONADA/ETANOL COM
MICROELETRODO DE FIBRA DE CARBONO**

VANESSA OLIVEIRA DE JESUS

**DOURADOS – MS
2010**

**ESTUDO ELETROANALÍTICO DO ANTIOXIDANTE TBHQ EM MEIO
DE SOLUÇÃO AQUOSA TAMPONADA/ETANOL COM
MICROELETRODO DE FIBRA DE CARBONO**

Trabalho de conclusão de curso
desenvolvido pela acadêmica Vanessa
Oliveira de Jesus orientada pelo Prof. Dr.
Antonio Rogério Fiorucci.

**DOURADOS – MS
2010**

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho aqueles que permaneceram ao meu lado ao longo de toda minha graduação, me apoiando e confiando em minha capacidade.

*Dedico aos meus pais: Rubens Antonio de Jesus e
Léia Aparecida Oliveira de Jesus.*

Amo muito vocês!!!

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, que esteve ao meu lado em todos os momentos e que sempre me deu forças para lutar pelos meus ideais e sabedoria para tomar as decisões que precisei tomar.

Aos meus admiráveis pais, Rubéns e Léia, e irmãs, Débora e Beatriz, pela confiança que depositaram em mim, pelo incentivo e pelo apoio em todas as situações.

Ao professor Dr. Antonio Rogério Fiorucci, meu orientador, não só pela constante orientação neste trabalho, mas sobretudo pela sua amizade, pela paciência, compreensão e acima de tudo, pela confiança em mim depositada para realização deste trabalho.

Aos professores que passaram por minha vida, que foram muitos agradeço pela amizade e companherismo e por colaborarem na minha formação profissional. Vocês são os profissionais que me inspiram.

Aos meus familiares por representarem uma importante torcida que com muito carinho sempre me apoiaram.

A todos os meus amigos que tornaram meus finais de semana mais alegres. Vocês sempre terão um lugar especial em minha vida.

À todos meus amigos que encontrei durante o curso, amizades que permanecerão mesmo á distancia.

A todos os meus colegas do CINAM (Laboratório de Química Ambiental): Aline, Amanda, Anderson, Bruna, Bruno, Cássia, Cris, Elliel, Fernando, Gabi, Herison, Jurciema, Kelly, Liriana, Luiz, Marcos, Mariana Miguel, Mariana Sidel, Persiely, Priscila, Rodrigo, Ronaldo e Uendinara, obrigada pelo convívio, troca de experiências e momentos de descontração.

A Universidade Estadual de Mato grosso do Sul, FUNDECT e CNPq pela oportunidade de realização desta pesquisa e elaboração do presente trabalho de conclusão de curso.

Senhor, obrigada pelo fim de mais essa etapa.

VANESSA OLIVEIRA DEJESUS

SUMÁRIO

I – RESUMO	vii
II – LISTA DE TABELAS	viii
III – LISTA DE FIGURAS	x
1) INTRODUÇÃO	01
1.1 - Biodiesel e antioxidantes.....	01
1.2 - Determinação do antioxidante TBHQ por métodos voltamétricos e polarográficos.....	02
1.3 - Métodos analíticos para determinação de antioxidantes em biodiesel.....	04
1.4 - Microeletrodos: definições, vantagens e características.....	05
2) OBJETIVOS	07
3) METODOLOGIA	08
3.1 - Preparo das soluções de uso principal.....	08
3.2 - Medidas voltamétricas.....	09
3.2.1 - Estudo inicial do comportamento eletroquímico de TBHQ sobre a superfície do microeletrodo de fibra de carbono.....	09
3.2.2 - Estudos com voltametria de onda quadrada (SWV).....	10
3.2.2.1 - Influência do pH do eletrólito.....	10
3.2.2.2 - Estudos do uso de surfactantes e de EDTA adicionados ao eletrólito.....	10
3.2.2.2.1 - Estudo do uso de surfactante Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTMAB)	10
3.2.2.2.2 - Estudo do uso de surfactante de Triton X-100.....	10
3.2.2.2.3 - Estudo do uso de EDTA.....	11
3.2.2.2.4 – Estudo da concentração de Triton X-100.....	11
3.2.3. Estudos com CV e eletrólito contendo Triton X-100.....	11
3.2.3.1 - Estudo da estabilidade da resposta do microeletrodo na ausência e presença de Triton X-100.....	11
3.2.3.2 - Estudo em diferentes velocidades de varreduras na presença de Triton X-100.....	11
3.2.4 - Estudos com SWV.....	12
3.2.4.1 - Estudo do efeito da concentração de etanol.....	12
3.2.4.2 - Otimização dos parâmetros de aplicação da onda quadrada.....	12
3.2.4.3 - Estudo da repetibilidade.....	13
4) RESULTADOS E DISCUSSÃO	14
4.1 - Medidas voltamétricas.....	14
4.1.1 - Estudo com CV.....	14
4.1.1.1 - Estudo da velocidade de varredura.....	14
4.1.1.2 – Estudo da estabilidade de resposta do microeletrodo.....	17
4.1.2 - Estudo com SWV.....	18
4.1.2.1 - Estudo com configuração de cela de 2 ou 3 eletrodos.....	18
4.1.2.2 - Estudo do pH do eletrólito suporte.....	19
4.1.2.3 - Estudo dos efeitos da adição de surfactante ou EDTA ao eletrólito.....	22
4.1.2.3.1 - Estudo da concentração de Triton X-100.....	27
4.1.3 - Estudos com CV e eletrólito contendo Triton X-100.....	30

4.1.3.1 - Estudo da estabilidade da resposta do microeletrodo na ausência e presença de Triton X-100.....	30
4.1.3.2 - Estudo em diferentes velocidades de varreduras.....	32
4.1.4 - Estudo com SWV.....	36
4.1.4.1 - Estudo do efeito da concentração de etanol.....	36
4.1.4.2 - Otimização dos parâmetros de aplicação da onda quadrada.....	39
4.1.4.2.1 - Estudo da frequência.....	39
4.1.4.2.2 - Estudo da altura de degrau.....	43
4.1.4.2.3 - Estudo da amplitude.....	45
4.1.4.3 - Estudo da repetibilidade.....	47
5) CONCLUSÕES.....	49
6) REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	50
7) TRABALHOS APRESENTADOS.....	52

RESUMO

O objetivo principal desse trabalho é o estudo da viabilidade do desenvolvimento de um método voltamétrico para a determinação do antioxidante terc-butilhidroquinona (TBHQ) usando microeletrodo de fibra de carbono (MFC). O TBHQ foi selecionado nesse estudo por ser um antioxidante que pode ser adicionado ao biodiesel para aumentar sua estabilidade oxidativa. As condições ótimas determinadas neste estudo para detecção do TBHQ dissolvido em etanol foram: solução tampão Britton Robinson (BR) pH 3,0 como eletrólito e uso da técnica de voltametria de onda quadrada (SWV). A utilização de surfactante Triton X-100 na concentração de 0,040% (v/v) possibilita a detecção do TBHQ com maior sensibilidade. Os valores ótimos dos parâmetros de aplicação da onda quadrada determinados foram: frequência (f) 20 Hz, altura de degrau (ΔE) 19,95 mV e amplitude (a) 30,00 mV.

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Métodos voltamétricos e polarográficos para a determinação de TBHQ.....	03
TABELA 2: Volume utilizado de soluções para o preparo do tampão BR entre pH 2,00 a 12,00.....	08
TABELA 3: Descrição do estudo dos parâmetros de aplicação da onda quadrada.....	12
TABELA 4: Valores da média e desvio padrão (n=3) para corrente limite de difusão e potencial de meio-pico ($E_{1/2}$) para uma solução de TBHQ $2,08 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ dissolvido em eletrólito tampão BR pH 3,00, obtidas com diferentes velocidades de varredura.....	14
TABELA 5: Valores de corrente limite de difusão e potencial de meio-pico ($E_{1/2}$) medidos a cada ciclo de varredura para uma solução de TBHQ $2,08 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ dissolvido em eletrólito tampão BR pH 3,00.....	17
TABELA 6: Valores de média e desvio padrão (n=6) para corrente de pico, potencial de pico, largura de meio pico e desvio relativo de I_p para uma solução de TBHQ $2,08 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ utilizando 2 e 3 eletrodos.....	18
TABELA 7: Valores de média e desvio padrão (n=6) para corrente de pico, potencial de pico, largura de meio pico e desvio relativo de I_p para uma solução de TBHQ $2,06 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ obtidos utilizando eletrólitos de diferentes valores de pH.....	20
TABELA 8: Valores de média e desvio padrão (n=8) para corrente de pico, potencial de pico, largura de meio pico e desvio relativo de I_p para uma solução de TBHQ $1,05 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ sem o uso do surfactante e com diferentes tipos de surfactante ao eletrólito.....	23
TABELA 9: Valores de média e desvio padrão (n=8) para corrente de pico, potencial de pico, largura de meio pico e desvio relativo de I_p do pico secundário para uma solução de TBHQ $1,05 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ sem o uso do surfactante e com diferentes tipos de surfactante adicionados ao eletrólito (tampão BR, pH 9,04)....	26
TABELA 10: Valores de média e desvio padrão (n=6) para corrente de pico, potencial de pico, largura de meio pico e desvio relativo de I_p para uma solução de TBHQ $1,04 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ , variando a concentração de surfactante presente no eletrólito.....	28
TABELA 11: Valores de corrente limite de difusão e potencial de meio-pico ($E_{1/2}$) medidos a cada ciclo de varredura para uma solução de TBHQ $1,04 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ dissolvido em eletrólito tampão BR pH 3,04.....	30
TABELA 12: Valores de corrente de pico e potencial de pico (E_p) medidos em diferentes velocidades para uma solução de TBHQ $5,23 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ dissolvido em eletrólito tampão BR pH 3,04.....	34
TABELA 13: Valores de média e desvio padrão (n=8) para corrente de pico, potencial de pico, largura de meio pico e desvio relativo de I_p para uma solução de TBHQ $1,06 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ , variando a concentração de etanol presente no eletrólito.....	36
TABELA 14: Valores de média e desvio padrão (n=6) para corrente de pico, potencial de pico, largura de meio pico e desvio relativo de I_p para uma solução de TBHQ $1,05 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ , usando diferentes frequências.....	39
TABELA 15: Valores de média e desvio padrão (n=6) para corrente de pico,	

potencial de pico, largura de meio pico e desvio relativo de I_p para uma solução de TBHQ $1,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, usando diferentes alturas de degrau.....	43
TABELA 16: Valores de média e desvio padrão ($n=6$) para corrente de pico, potencial de pico, largura de meio pico e desvio relativo de I_p para uma solução de TBHQ $1,06 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, usando diferentes amplitudes.....	45
TABELA 17: Valores de média e desvio padrão ($n=8$) para corrente de pico, potencial de pico, largura de meio pico e desvio relativo de I_p para uma solução de TBHQ $1,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, usando diferentes frequências.....	47

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Voltamogramas cíclicos de TBHQ $2,08 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ dissolvido no eletrólito tampão BR de pH 3,00 registrados com diferentes valores de velocidades de varredura. Demais condições: $t_{eq}=15s$, intervalo de potencial: 0,0 a 1,6V vs. Ag/AgCl/KCl 3 mol L ⁻¹	16
FIGURA 2: Dependência da corrente limite de difusão em função da variação de velocidade de varredura para voltamogramas cíclicos registrados para soluções de TBHQ $2,08 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹	16
FIGURA 3: Voltamogramas cíclicos de TBHQ $2,08 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ dissolvido no eletrólito tampão BR de pH 3,00 registrados em diferentes ciclos sucessivos. Demais condições: $t_{eq}=15s$, $v = 50mV s^{-1}$, intervalo de potencial: 0,0 a 1,6V vs. Ag/AgCl/KCl 3 mol L ⁻¹	18
FIGURA 4: Voltamogramas de onda quadrada, referente ao comportamento eletroquímico do TBHQ $2,08 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ utilizado pelas voltamétricas de 2 e 3 eletrodos. Demais condições: $t_{eq}=15s$, $f = 10$ Hz, $\Delta E = 4,95$ mV, $a = 25,05$ mV, intervalo de potencial: 0,0 a 1,6V vs. Ag/AgCl/KCl 3 mol L ⁻¹	19
FIGURA 5: Dependência da corrente de pico I_p em função do pH do eletrólito de suporte na oxidação de TBHQ $2,06 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ através da técnica de SWV.....	20
FIGURA 6: Dependência da potencial de pico E_p em função do pH do eletrólito de suporte na oxidação de TBHQ $2,06 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ através da técnica de SWV...	21
FIGURA 7: Voltamogramas de onda quadrada do eletrólito de suporte Britton-Robinson na oxidação do TBHQ $2,06 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ . Demais condições: $t_{eq}=15s$, $f = 10$ Hz, $\Delta E = 4,95$ mV, $a = 25,05$ mV, intervalo de potencial: 0,0 a 1,6V vs. Ag/AgCl/KCl 3 mol L ⁻¹	21
FIGURA 8: Voltamogramas de onda quadrada, referente ao comportamento eletroquímico do TBHQ $1,05 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ na ausência e presença de surfactantes ou complexante EDTA no eletrólito (tampão BR, pH 3,04). Demais condições: idênticas as da Figura 7.....	23
FIGURA 9: Voltamogramas de onda quadrada para a solução do eletrólito (tampão BR, pH 3,04) na ausência e presença de surfactantes ou complexante EDTA. Demais condições: idênticas as da Figura 7.....	24
FIGURA 10: Voltamogramas de onda quadrada, referente ao comportamento eletroquímico do TBHQ $1,05 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ na ausência e presença de surfactantes no eletrólito (tampão BR, pH 6,00). Demais condições: idênticas as da Figura 7.....	25
FIGURA 11: Voltamogramas de onda quadrada para a solução do eletrólito (tampão BR, pH 6,00) na ausência e presença de surfactantes. Demais condições: idênticas as da Figura 7.....	25
FIGURA 12: Voltamogramas de onda quadrada, referente ao comportamento eletroquímico do TBHQ $1,05 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ na ausência e presença de surfactantes no eletrólito (tampão BR, pH 9,04). Demais condições: $t_{eq}= 15s$, $f = 10$ Hz, $\Delta E = 4,95$ mV, $a = 25,05$ mV, intervalo de potencial: -0,2 a 1,6V vs. Ag/AgCl/KCl 3 mol L ⁻¹	26
FIGURA 13: Voltamogramas de onda quadrada para solução de TBHQ $1,04 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ e do eletrólito (tampão BR, pH 10,06) na ausência de surfactante. Demais condições: $t_{eq}= 15s$, $f = 10$ Hz, $\Delta E = 4,95$ mV, $a = 25,05$ mV, intervalo de potencial: -0,2 a 1,0V vs. Ag/AgCl/KCl 3 mol L ⁻¹	27

FIGURA 14: Dependência da corrente de pico I_p em função da % Triton X-100 no eletrólito de suporte na oxidação de TBHQ $1,04 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ através da técnica de SWV.....	29
FIGURA 15: Voltamogramas onda quadrada, referente ao comportamento eletroquímico do TBHQ $1,04 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ dissolvido no eletrólito (tampão BR, pH = 3,04) contendo diferentes concentrações do surfactante Triton X-100. Demais condições: $t_{eq}=15s$, $f = 10 \text{ Hz}$, $\Delta E = 4,95 \text{ mV}$, $a = 25,05 \text{ mV}$, intervalo de potencial: 0,0 a 1,6V vs. Ag/AgCl/KCl 3 mol L^{-1}	29
FIGURA 16: Voltamogramas cíclicos de TBHQ $1,04 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ dissolvido no eletrólito tampão BR de pH 3,04 na ausência de Triton X-100 registrados em diferentes ciclos sucessivos. Demais condições: $t_{eq}=15s$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, intervalo de potencial: 0,0 a 1,6V vs. Ag/AgCl/KCl 3 mol L^{-1}	31
FIGURA 17: Voltamogramas cíclicos de TBHQ $1,04 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ dissolvido no eletrólito tampão BR de pH 3,04 na presença de Triton X-100 0,040% (v/v) registrados em diferentes ciclos sucessivos. Demais condições: idênticas as da Figura 16.	32
FIGURA 18: Voltamogramas cíclicos de TBHQ $1,04 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ dissolvido no eletrólito tampão BR de pH 3,04 na presença de Triton X-100 0,040% (v/v) registrados com diferentes valores de velocidades de varredura. Demais condições: $t_{eq}=15s$, intervalo de potencial: 0,0 a 1,6V vs. Ag/AgCl/KCl 3 mol L^{-1} ...	33
FIGURA 19: Voltamogramas cíclicos de TBHQ $5,23 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ dissolvido no eletrólito tampão BR de pH 3,04 na presença de Triton X-100 0,040% (v/v) registrados com diferentes valores de velocidades de varredura. Demais condições: idênticas as da Figura 18.	34
FIGURA 20: Voltamogramas cíclicos de TBHQ dissolvido no eletrólito tampão BR de pH 3,04 na presença de Triton X-100 0,040% (v/v) registrados com diferentes concentrações e $v = 3 \text{ V s}^{-1}$. Demais condições: idênticas as da Figura 18.	35
FIGURA 21: Voltamogramas cíclicos de TBHQ dissolvido no eletrólito tampão BR de pH 3,04 na presença de Triton X-100 0,040% (v/v) registrados com diferentes concentrações e $v = 4 \text{ V s}^{-1}$. Demais condições: idênticas as da Figura 18.....	35
FIGURA 22: Dependência da corrente de pico I_p em função da % (v/v) de etanol no eletrólito de suporte na oxidação de TBHQ $1,06 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ através da técnica de SWV.....	37
FIGURA 23: Voltamogramas onda quadrada, referente ao comportamento eletroquímico do TBHQ $1,06 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ dissolvido no eletrólito (tampão BR, pH = 3,04 na presença Triton x-100 0,040% (V/V)) contendo diferentes porcentagem de etanol. Demais condições: $t_{eq}=15s$, $f = 10 \text{ Hz}$, $\Delta E = 4,95 \text{ mV}$, $a = 25,05 \text{ mV}$, intervalo de potencial: 0,0 a 1,6V vs. Ag/AgCl/KCl 3 mol L^{-1}	38
FIGURA 24: Voltamogramas de onda quadrada para a solução do eletrólito (tampão BR, pH 3,04 e Triton X-100 0,040% (v/v)) contendo diferentes concentrações de etanol. Demais condições: idênticas as da Figura 23.....	38
FIGURA 25: Dependência da corrente de pico I_p em função da freqüência na oxidação de TBHQ $1,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ através da técnica de SWV.....	40
FIGURA 26: Dependência do potencial de pico (E_p) em função do logaritmo da freqüência no eletrólito de suporte para a detecção do TBHQ $1,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ através de SWV.....	41
FIGURA 27: Voltamogramas onda quadrada referente ao comportamento	

eletroquímico do TBHQ $1,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ dissolvido no eletrólito (tampão BR, pH = 3,01 na presença Triton x-100 0,040% (V/V)) em diferentes frequências. Demais condições: $t_{eq}=15\text{s}$, $\Delta E = 4,95 \text{ mV}$, $a = 25,05 \text{ mV}$, intervalo de potencial: 0,0 a 1,6V vs. Ag/AgCl/KCl 3 mol L^{-1}	42
FIGURA 28: Voltamogramas de onda quadrada para a solução do eletrólito (tampão BR, pH 3,01 e Triton X-100 0,040% (v/v)) em diferentes frequências. Demais condições: idênticas as da Figura 27.....	42
FIGURA 29: Dependência da corrente de pico I_p em função da altura de degrau na oxidação de TBHQ $1,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ através da técnica de SWV.....	44
FIGURA 30: Voltamogramas onda quadrada, referente ao comportamento eletroquímico do TBHQ $1,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ dissolvido no eletrólito (tampão BR, pH = 3,02 na presença Triton x-100 0,040% (V/V)) em diferentes alturas de degrau. Demais condições: $t_{eq}= 15\text{s}$, $f = 35 \text{ Hz}$, $a = 25,05 \text{ mV}$, intervalo de potencial: 0,0 a 1,6V vs. Ag/AgCl/KCl 3 mol L^{-1}	44
FIGURA 31: Dependência da corrente de pico I_p em função da amplitude na oxidação de TBHQ $1,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ através da técnica de SWV.....	46
FIGURA 32: Voltamogramas onda quadrada, referente ao comportamento eletroquímico do TBHQ $1,06 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ dissolvido no eletrólito (tampão BR, pH = 3,02 na presença Triton x-100 0,040% (V/V)) em diferentes amplitudes. Demais condições: $t_{eq}=15\text{s}$, $f = 35 \text{ Hz}$, $\Delta E = 19,95 \text{ mV}$, intervalo de potencial: 0,0 a 1,6V vs. Ag/AgCl/KCl 3 mol L^{-1}	46
FIGURA 33: Voltamogramas de onda quadrada para solução de TBHQ $1,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e do eletrólito (tampão BR, pH = 3,02 na presença Triton x-100 0,040% (V/V)) em diferentes frequências. Demais condições: $t_{eq}=15\text{s}$, $\Delta E = 19,95 \text{ mV}$, $a = 30,00 \text{ mV}$, intervalo de potencial: 0,0 a 1,6V vs. Ag/AgCl/KCl 3 mol L^{-1}	48

1) INTRODUÇÃO

1.1 - Biodiesel e antioxidantes

O Biodiesel é um combustível não tóxico biodegradável que consiste de ésteres alquílicos obtidos a partir de fontes renováveis, como, por exemplo, óleos vegetais e gorduras animais, sendo atualmente um dos principais candidatos à substituição de alguns combustíveis derivados do petróleo. Devido à presença de luz, alta temperatura, metal, e outros materiais estranhos no biodiesel, durante a sua estocagem este biocombustível pode passar por reações que levam a sua degradação, sendo as reações de oxidação uma das principais causadoras desse fenômeno.¹

A oxidação do biodiesel leva ao surgimento de uma grande variedade de espécies químicas, incluindo as de cadeia curta de ácidos graxos e aldeídos, bem como o aumento do peso molecular das espécies através da polimerização oxidativa. Portanto esta oxidação prejudica a sua qualidade, pois desfavorece as suas propriedades tais como: viscosidade, acidez, formação de gomas, dentre outros processos indesejáveis.¹ Com o objetivo de resolver esse problema, vários estudos têm mostrado a importância da aditivação deste biocombustível com compostos antioxidantes, naturais ou sintéticos, como forma de retardar ou impedir esse processo.^{2 e 3}

Entre os diversos antioxidantes sintéticos, os mais conhecidos são compostos fenólicos, tais como butil-hidroxianisol (BHA), butil-hidroxitolueno (BHT), terc-butilhidroquinona (TBHQ) e propilgalato (PG), e naturais como os tocoferóis. Muitos estudos têm mostrado a eficiência do antioxidante TBHQ frente a outros antioxidantes existentes em aumentar a estabilidade oxidativa de biodiesel. Assim, este antioxidante pode ser considerado uma boa opção para retardar os processos oxidativos de biodiesel.^{2 e 3}

Sabendo da grande importância da aditivação do biodiesel com antioxidantes para sua preservação durante sua estocagem, é fundamental que a concentração de antioxidantes utilizados para tal fim sejam monitoradas. Para tal fim, é útil que sejam desenvolvidas metodologias analíticas que permitam determinar com rapidez, sensibilidade e baixo custo a concentração dos antioxidantes utilizados no processo. Nesse contexto, as técnicas eletroanalíticas mostram-se promissoras

ferramentas, já que exibem reduzido custo, grande rapidez aliada a uma considerável seletividade, sensibilidade e simplicidade no tratamento das amostras.⁴

1.2 - Determinação do antioxidante TBHQ por métodos voltamétricos e polarográficos

Através de pesquisa na literatura, constata-se que são descritos poucos métodos voltamétricos e polarográficos para determinar TBHQ mostrados na Tabela 1. Apenas dois destes são aplicados a amostras de biodiesel, porém nenhum utilizando microeletrodo de fibra de carbono (MFC) e apenas dois aplicados a amostras de biodiesel produzidas a partir de óleo de soja analisadas com eletrodo de pasta de carbono (EPC)⁴ e eletrodo de gota de mercúrio pendente (HMDE).⁵

Neste trabalho, será utilizado este tipo de microeletrodo devido a sua boa resposta para substâncias passíveis de oxidação. A utilização de microeletrodos como eletrodo de trabalho, neste projeto, se deve as vantagens analíticas deste tipo sensor em relação a eletrodos voltamétricos de tamanho convencional.

TABELA 1: Métodos voltamétricos e polarográficos para a determinação de TBHQ.

Antioxidantes estudados	Extração	Eletrodo ^a	Técnica ^b	Condições de análise	região linear de resposta	LD	Amostra	Ref.
TBHQ	Metanol	EPC	VVL	Tampão BR pH=5,0	$9,95 \times 10^{-7}$ – $9,53 \times 10^{-6}$ mol L ⁻¹	$4,36 \times 10^{-7}$ mol L ⁻¹	Amostra de biodiesel	⁴
TBHQ	Metanol	HMDE	SWV	Tampão BR pH = 8,0	$1,05 \times 10^{-6}$ – $10,10 \times 10^{-6}$ mol L ⁻¹	$3,43 \times 10^{-8}$ mol L ⁻¹	Amostra de biodiesel	⁵
BHA e TBHQ	Solução metanol (50%)/ água	Pt recoberto com filme de polipirrol modificado com complexo de níquel ftalocianina	DPV	Metanol 0,4%/ tampão BR 0,1mol.L ⁻¹ com pH 1,1, v = 100 mV/s em CV e ΔE = 90 mV e v = 25 mV/s em DPV	CV para TBHQ: $4,0 \times 10^{-5}$ – $2,6 \times 10^{-4}$ mol.L ⁻¹ e $2,0 \times 10^{-4}$ – $18,0 \times 10^{-4}$ mol.L ⁻¹ DPV para TBHQ: $2,0 \times 10^{-5}$ – $1,4 \times 10^{-4}$ mol.L ⁻¹ e $1,2 \times 10^{-4}$ – $2,2 \times 10^{-4}$ mol.L ⁻¹	CV: TBHQ = 2,1 ppm ($1,3 \times 10^{-5}$ mol.L ⁻¹); DPV: TBHQ=1,23 ppm ($7,4 \times 10^{-6}$ mol.L ⁻¹)	Creme de cogumelo fortificado (TBHQ) e biscoitos (glaze) fortificados (BHA)	⁶
BHT,-BHA,-PG- e TBHQ	Metanol (óleo vegetal) ou éter de petróleo (alimentos sólidos)	GCE	VVL	Ácido perclórico 0,1mol.L ⁻¹ /metanol 1%	TBHQ: 1,0-15,0 mg L ⁻¹	TBHQ = 0,073 ppm ($4,4 \times 10^{-7}$ mol.L ⁻¹)	Misturas sintéticas e alimentos comerciais (Óleo vegetais, bolo, biscoito e doce de leite)	⁷
BHA, BHT e TBHQ	Metanol	Pt e GCE	SWV	HCl 0,1 mol.L ⁻¹ contendo 20 ml/L de metanol	TBHQ em GCE: 4-100 mg L ⁻¹ TBHQ em Pt: 10-130 mg L ⁻¹	Não fornecido	maionese	⁸
TBHQ	----	Pt recoberta por filme de Nafion	DPV	----	1-50 mg kg ⁻¹	0,25 mg kg ⁻¹	Óleos de soja, girassol e palma	⁹
TBHQ	-----	Hg	DPP	Meio micelar: tampão BR pH 9,0 com surfactante Pluronic F-68 Meio emulsificado: hexano/acetato de etila (99:1) em pH 8,0	Meio micelar: $1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-5}$ e $1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-4}$ mol.L ⁻¹ Meio emulsificado: $1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-5}$ e $1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-4}$ mol.L ⁻¹	Meio micelar: $6,7 \times 10^{-7}$ mol.L ⁻¹ ($0,11 \text{mg L}^{-1}$) Meio emulsificado: $8,3 \times 10^{-7}$ mol.L ⁻¹	Óleos comestíveis	¹⁰
TBHQ		HMDE	SWV	Tampão pH 9,0 surfactante Pluronic F-68 0,04% / acetato de etila	$1,0 \times 10^{-7}$ - $1,0 \times 10^{-6}$, $1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-5}$ e $1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-4}$ mol.L ⁻¹	$6,2 \times 10^{-8}$ mol.L ⁻¹	Amostra de milho de pipoca fortificada	¹¹

^a EPC: eletrodo de pasta de carbono, GCE: eletrodo de carbono vítreo; HMDE: eletrodo de gota de mercúrio pendente

^b VVL: voltametria de varredura linear, DPV: voltametria de pulso diferencial, SWV: voltametria de onda quadrada. DPP: polarografia de pulso diferencial

1.3 - Métodos analíticos para determinação de antioxidantes em biodiesel

Na literatura são descritos vários métodos para a detecção de TBHQ em diferentes tipos de amostra como óleos e gorduras através de técnicas, tais como cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), uma das técnicas mais amplamente utilizada, com vários sistemas de detecção, tais como cromatografia em fase gasosa, a eletroforese capilar e cromatografia micelar eletrocínética capilar, Infravermelho transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia, e métodos voltamétricos.⁵

TACLIABUE e colaboradores propuseram uma metodologia empregando a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com detecção na região do ultravioleta em 254 e 280 nm para determinação qualitativa e quantitativa de seis antioxidante sintéticos em amostras de biodiesel produzidos na Itália, na qual a amostra eram injetadas diretamente no sistema cromatográfico após a simples diluição em metanol.¹²

Antioxidantes naturais tais como vitamina E (α -tocoferol) e Baynox[®] podem ser determinados quantitativamente por CLAE com detecção no ultravioleta em amostras de biodiesel após diluição 1/1000 com o solvente da fase móvel, a qual contém diclorometano para melhorar a solubilidade dos compostos em estudo. Após injeção da amostra diluída diretamente no sistema cromatográfico sem nenhum outro tratamento e controle da temperatura em 35 °C, obtém-se uma boa separação. Estas informações são disponibilizadas em catálogo apresentados pela Metrohm e disponível em endereço eletrônico. Embora sejam restritas, é importante observar que a CLAE tem sido uma ferramenta valiosa para atender os requisitos básicos quanto à determinação desses agentes antioxidantes em biodiesel.¹³

TORMIN e colaboradores propuseram uma metodologia simples e confiável de análise para a determinação de TBHQ em biodiesel, com base na sua detecção amperométrica em um meio não aquoso. A amostra foi introduzida na célula eletroquímica contendo um meio adequado (75%, v/v de solução de etanol-água com 0,05 mol L⁻¹ HClO₄), sob agitação. O método amperométrico envolveu a aplicação contínua seqüencial de três pulsos de potenciais para o eletrodo de trabalho (700mV por 300 ms, 0 mV por 100ms e - 50mV por 1 s). A concentração de TBHQ contida na alíquota de biodiesel foi monitorada pelo sinal amperométrico do

primeiro pulso (oxidação) e opcionalmente pelo segundo pulso (redução). O terceiro pulso potencial do eletrodo foi aplicado para a limpeza do eletrodo de carbono vítreo para evitar envenenamento do eletrodo.¹⁴

1.4 - Microeletrodos: definições, vantagens e características

Quando as dimensões de um eletrodo são reduzidas da escala de milímetros a micrometros, muitas mudanças ocorrem no comportamento voltamétrico de um sistema eletroquímico. Na literatura, tais eletrodos são referidos como eletrodos “microvoltamétricos”, “microeletrodos” ou “ultramicroeletrodos”. As definições propostas por diversos autores para estes eletrodos são muito diferentes: eletrodos com pelo menos uma dimensão da ordem de micrometros (entre 0,8 e 50,0 μm) ou menos; eletrodos com dimensões reduzidas e ultramicroeletrodo para raio $< 20 \mu\text{m}$.¹⁵

Com o uso dos microeletrodos (MEs) muitas limitações associadas aos eletrodos com dimensões convencionais têm sido minimizadas ou reduzidas devido a suas dimensões serem da mesma ordem que as da camada de difusão¹⁶. As principais vantagens decorrentes das dimensões reduzidas dos MEs são:

- a) *um estado estacionário para um processo faradáico é atingido rapidamente*^{16,17,18,19 e 20} devido ao transporte de massa elevado resultante da forma esférica da camada de difusão;
- b) *efeitos de capacitância reduzida*^{18,19 e 21}. Visto que a magnitude da capacitância de dupla camada é proporcional à área do eletrodo, a razão corrente faradáica/corrente capacitiva, I_F/I_C , é aumentada, uma vez que a corrente capacitiva decai proporcionalmente com a área do eletrodo, enquanto que a corrente faradáica é proporcional aos parâmetros dimensionais do eletrodo;
- c) *efeitos da resistência de solução reduzidos*^{18, 20 e 21}. A resistência da solução pode distorcer severamente os dados eletroquímicos e, antes do uso dos MEs, até mesmo inviabilizar medidas em muitos solventes. Os problemas resultantes da queda ôhmica de potencial (iR) são virtualmente desprezíveis devido aos baixos valores de corrente medidos com uso de MEs;
- d) *o potencial aplicado pode ser variado rapidamente*^{16, 18, 20 e 21} porque a corrente capacitiva é minimizada;

- e) a *razão sinal/ruído*^{18 e 21} em condições de estado estacionário é melhorada *reduzidas* quanto comparada com eletrodos de tamanho convencional;
- f) as *dimensões* uma característica óbvia dos MEs é que estes são úteis para medirem concentrações de espécies eletroquímicas presentes em pequenos volumes ou em locais discretos ou microscópicos.

Os MEs apresentam grande potencial para os métodos voltamétricos de redissolução usados para a análise de elementos em nível de traços. Por causa dos altos coeficientes de transporte de massa, a solução não precisa ser agitada^{18 e 21} durante a etapa de acumulação e como resultado esta etapa procede-se muito mais rapidamente¹⁸ e uma fonte de erro é minimizada no experimento²¹. Como a substância a ser analisada é concentrada em um volume muito pequeno, esta é redissolvida totalmente durante a varredura anódica do potencial^{18 e 21}. Isto fornece picos definidos, facilmente interpretáveis, similares aos observados com filmes finos de mercúrio²¹.

As aplicações mais variadas dos MEs são descritas em revisões bibliográficas^{16, 17, 18, 20 e 22}. Em eletroanalítica, os MEs são empregados em análise eletroquímica de traços e em medidas voltamétricas *in vivo*, como detectores em sistemas em fluxo (HPLC, FIA e eletroforese capilar) e como sensores analíticos para substâncias gasosas.

2) OBJETIVOS

Este projeto tem por objetivos:

- a) investigar o comportamento eletroquímico do antioxidante TBHQ em meio de etanol sobre a superfície de microeletrodos de fibra de carbono e;
- b) desenvolver um método voltamétrico para a determinação do TBHQ em meio etanol/água com microeletrodos de fibra de carbono.
- c) proporcionar a acadêmica conhecimentos práticos na execução de medidas eletroanalíticas (voltamétricas) e tratamento gráfico e estatístico dos resultados destas medidas;

Os objetivos deste trabalho são justificados pela ausência na literatura de métodos voltamétricos para determinação de TBHQ envolvendo o uso de microeletrodos de fibra de carbono e também utilizaremos da vantagem do efeito da resistência reduzida de solução o que permite medidas voltamétricas em meios resistivos envolvendo solventes não aquosos (etanol, por exemplo) ou misturas destes solventes com soluções aquosas.

3) MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Preparo das soluções de uso principal

O polimento da superfície dos microeletrodos de fibra de carbono ($\varnothing = 11 \pm 2 \mu\text{m}$) adquiridos comercialmente (MF7 da BAS, EUA) foi realizado, inicialmente, sobre o prato da politriz contendo um feltro embebido com suspensão de α -alumina²³, na forma manual sem utilizar rotação mecânica, pela rotação do microeletrodo sobre a superfície do feltro durante 1 minuto, sendo 30s no sentido horário e 30s no sentido anti-horário, ou vice-versa. Imediatamente após o polimento, os eletrodos eram imersos em água destilada sobre a ação de banho de ultra-som por 1 minuto, e depois de enxaguados com 2-propanol.

Para os estudos voltamétricos foram utilizados como eletrólito de suporte as soluções tampão Britton-Robinson (BR) onde foram preparadas pela mistura de soluções de ácido bórico (H_3BO_3) $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (Vetec, P.A.), ácido acético (CH_3COOH) $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (Chemco, P.A.), ácido orto-fosfórico (H_3PO_4) $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (Chemco). Utilizou-se volumes idênticos destas soluções onde foram adicionados em um béquer de 1 litro sob ação de um agitador magnético e o ajuste do pH desejado foi realizado com ajuda de um pHmetro adicionando solução de hidróxido de sódio (NaOH) $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (Nuclear, P.A.) lentamente até atingir o valor de pH referente ao tampão. Na tabela abaixo são apresentados os volumes das soluções utilizados para o preparo das soluções tampão Britton-Robinson (BR).

TABELA 2: Volume utilizado de soluções para o preparo do tampão BR entre pH 2,00 a 12,00.

pH	$V_{\text{H}_3\text{BO}_3}$ (mL)	$V_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ (mL)	$V_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ (mL)	V_{NaOH} (mL)
2,00	250	250	250	90
3,00	215	215	215	166
4,00	194	194	194	210
5,00	200	200	200	320
6,00	164	164	164	350
7,00	138	138	138	310
8,00	139	139	139	365
9,00	124	124	124	380
10,00	100	100	100	345
11,00	90	90	90	340
12,00	80	80	80	335

As soluções padrões de TBHQ (Aldrich, 97% pureza) nas concentrações de $4,00 \times 10^{-2}$ e $2,00 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ foram preparadas momento antes de cada análise para evitar a decomposição da solução o que poderia interferir nas medidas voltamétricas a serem efetuadas, através da pesagem de massas apropriadas dissolvidas em etanol (Dinâmica, P. A.). As soluções resultantes foram transferidas para um balão volumétrico de 25,00 mL e diluídas com etanol até altura do menisco e homogeneizadas.

3.2 - Medidas voltamétricas

Ao longo da maioria dos estudos, utilizou-se uma cela eletroquímica de três eletrodos, tendo o eletrodo de Ag/AgCl KCl, 3 mol L⁻¹ como eletrodo de referência, um eletrodo de fio de platina em espiral como contra-eletrodo, e o microeletrodo de fibra de carbono como o eletrodo de trabalho. A cela eletroquímica utilizada suporta o volume de até 30 mL. Nas medidas, foram sempre adicionadas à cela voltametria 20,00 mL da solução do eletrólito de suporte (solução tampão BR de pH conhecido).

Para evitar a passivação/bloqueamento de superfície e conseqüente perda de resposta dos microeletrodos após cada varredura em solução do eletrólito contendo o antioxidante TBHQ, um procedimento de pré-tratamento de limpeza e reativação dos microeletrodos foi adotado. Este procedimento consiste na ciclagem de potenciais entre 0,2 e +1,5V na velocidade de 1 V s⁻¹ usando voltametria cíclica. O número de ciclos sucessivos de varredura no eletrólito foi de 10 e o procedimento foi realizado na solução de eletrólito sem a presença do TBHQ.

3.2.1 - Estudo inicial do comportamento eletroquímico de TBHQ sobre a superfície do microeletrodo de fibra de carbono

As medidas eletroquímicas foram realizadas em uma cela eletroquímica contendo 20,00 mL do eletrólito suporte tampão BR pH 3,00, sobre a superfície de MEs de fibra de carbono usando inicialmente a técnica de Voltametria Cíclica (CV). Antes de cada medida foi realizado um procedimento de pré-tratamento de limpeza e reativação do microeletrodo na solução do eletrólito. Posteriormente, foi registrado um voltamograma para a solução do eletrólito de suporte e em seguida realizados a adição de um volume da solução estoque de TBHQ em etanol e o registro do

voltamograma para solução de TBHQ. Com a técnica de CV, foi estudada a influência da velocidade de varredura na detecção do TBHQ.

3.2.2 - Estudos com voltametria de onda quadrada (SWV)

3.2.2.1 - Influência do pH do eletrólito

Foi realizado um estudo da influência do pH da solução eletrólito de suporte na detecção do pico de oxidação do TBHQ. Neste estudo foram empregadas soluções tampão BR com valores de pH entre 2,00 e 12,00 e a técnica SWV. Efetuou-se medidas voltamétricas utilizando os seguintes parâmetros instrumentais: tempo de equilíbrio (t_{eq}) de 15s, intervalo de potencial de trabalho de 0,0 a 1,6V vs Ag/AgCl, KCl 3M, frequência (f) = 10 Hz, altura de degrau (ΔE) = 4,95 mV e amplitude (a) = 25,05 mV.

3.2.2.2 - Estudos do uso de surfactantes e de EDTA adicionados ao eletrólito

Procurando obter melhores resultados na detecção de TBHQ, foram feitas medidas utilizando adição de soluções de dois surfactantes e EDTA (na forma de sal dissódico) ao eletrólito de suporte. Estes estudos foram realizados com a técnica de SWV nas condições especificadas no item 5.2.2.1 usando como eletrólitos solução tampão BR de pH 3,04, 6,00 e 9,04.

3.2.2.2.1 - Estudo do uso de surfactante Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTMAB)

Para o estudo com surfactante CTMAB, utilizou-se uma solução estoque do surfactante na concentração de $2,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹. Desta solução estoque foi preparada uma solução do eletrólito contendo $4,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de CTMAB, pela adição de exatamente 5,00 mL da solução estoque a um balão volumétrico de 250,00 mL sendo o volume completado com a solução tampão BR $0,2$ mol L⁻¹ de pH 3,04, 6,00 e 9,04.

3.2.2.2.2 - Estudo do uso de surfactante de Triton X-100

Para o estudo com surfactante Triton X-100, utilizou-se uma solução estoque do surfactante 1% (v/v). A partir desta solução estoque foi preparada uma solução

do eletrólito contendo 0,04% (v/v) de Triton pela adição de exatamente 10,00 mL de solução estoque em um balão volumétrico de 250,00 mL sendo o volume completado com a solução tampão BR 0,2 mol L⁻¹ de pH 3,04, 6,00 e 9,04.

3.2.2.2.3 - Estudo do uso de EDTA

Para o estudo com EDTA, foi preparada uma solução de EDTA sal dissódico (Na₂H₂Y) 1,2x10⁻³ mol L⁻¹, através da pesagem de massa apropriada do sal dissolvida em tampão BR 0,2 mol L⁻¹ de pH 3,04. A solução resultante foi transferida para um balão volumétrico de 250,00 mL e diluída com tampão BR 0,2 mol L⁻¹ de pH 3,04 até altura do menisco e homogeneizada.

3.2.2.2.4 – Estudo da concentração de Triton X-100

Para estudo da otimização da concentração de Triton X-100 presente na solução do eletrólito de suporte, inicialmente foi preparada uma solução estoque de Triton X-100 1% (v/v). A partir desta solução foram preparadas pela diluição da solução estoque soluções contendo 0,012%, 0,020%, 0,040%, 0,060%, 0,080% e 0,100% (v/v) de Triton X-100. As diluições foram realizadas pela adição de volumes adequados da solução estoque em um balão volumétrico de 250,00 mL sendo o volume completado com a solução tampão BR 0,2 mol L⁻¹ de pH 3,04.

3.2.3. Estudos com CV e eletrólito contendo Triton X-100

3.2.3.1 - Estudo da estabilidade da resposta do microeletrodo na ausência e presença de Triton X-100

Para avaliar a estabilidade da resposta do microeletrodo foram realizado 3 ciclos sucessivos no eletrólito (tampão BR pH 3,04) na ausência e presença de Triton X-100 0,040% (v/v) e em seguida foi adicionado solução de TBHQ na cela eletroquímica e registrado 10 ciclos sucessivos de varredura com CV.

3.2.3.2 - Estudo em diferentes velocidades de varreduras na presença de Triton X-100

Neste estudo, foram realizadas medidas nas seguintes velocidades 100mV s⁻¹, 500mV s⁻¹, 1,0 V s⁻¹, 1,5 V s⁻¹, 2,0 V s⁻¹, 2,5 V s⁻¹, 3,0 V s⁻¹ e 4,0V s⁻¹ com adição

de TBHQ $1,04 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ ao eletrólito (tampão BR pH 3,04 contendo Triton X-100 0,040% (v/v)) na técnica CV.

Devido ao surgimento de um pico na varredura reversa, preparou-se uma solução de TBHQ $5,23 \times 10^{-4}$ mol. L⁻¹ cinco vezes mais concentrada do que a anterior, a fim de detectar melhor esse pico. Essas medidas foram realizadas em CV nas velocidades de 50 mV s^{-1} , $3,0 \text{ V s}^{-1}$ e $4,0 \text{ V s}^{-1}$.

3.2.4 - Estudos com SWV

3.2.4.1 - Estudo do efeito da concentração de etanol

Para estudo da otimização da concentração de etanol presente na solução do eletrólito de suporte, foram preparadas soluções em diferentes porcentagens de etanol 0,5%, 8,5%, 10,5%, e 20,5% com a presença de Triton X-100 0,040% (v/v) em solução tampão BR $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de pH 3,04. Estas soluções foram preparadas pela adição de volumes adequados de etanol e 0,040% de Triton em um balão volumétrico de 250,00 mL sendo o volume completado com a solução tampão BR $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de pH 3,04.

3.2.4.2 - Otimização dos parâmetros de aplicação da onda quadrada

O estudo da influência dos parâmetros de aplicação da onda quadrada foi realizado variando o valor de um único parâmetro em cada conjunto de experimentos. Neste estudo, utilizou-se microeletrodo de fibra de carbono, eletrólito de suporte tampão BR pH 3,00 na presença Triton x-100 0,040% (V/V), solução estoque de TBHQ $1,05 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ e intervalo de potencial de trabalho: 0,0 a 1,6V vs. Ag/AgCl/KCl 3 mol L^{-1} .

Os parâmetros otimizados foram: frequência (f), altura de degrau (ΔE) e amplitude (a). A tabela 3 resume o estudo realizado nesta etapa.

TABELA 3: Descrição do estudo dos parâmetros de aplicação da onda quadrada.

Parâmetro	Condições fixadas	Faixa de variação
Frequência (f)	$t_{\text{eq}} = 15 \text{ s}$; $\Delta E = 4,95 \text{ mV}$; $a = 25,05 \text{ mV}$	8 - 40 Hz
Altura de degrau (ΔE)	$t_{\text{eq}} = 15 \text{ s}$; $f = 35 \text{ Hz}$; $a = 25,05 \text{ mV}$	4,95 – 25,05 mV
Amplitude (a)	$t_{\text{eq}} = 15 \text{ s}$; $f = 25,05 \text{ mV}$; $\Delta E = 19,95 \text{ mV}$;	4,95 – 49,95 mV

3.2.4.3 - Estudo da repetibilidade

Para avaliar o estudo da repetibilidade, foi realizado preparando as soluções estoque de TBHQ (Aldrich, 97% pureza) nas concentrações de $2,12 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, momento antes de cada análise para evitar a decomposição da solução o que poderia interferir nas medidas voltamétricas a serem efetuadas, através da pesagem de massas apropriadas dissolvidas em etanol (Dinâmica, P. A.). As soluções resultantes foram transferidas para um balão volumétrico de 25,00 mL e diluídas com etanol até altura do menisco e homogeneizadas. A partir desta solução pipetou-se um 1,0 mL e transferiu-se para um balão volumétrico de 200,00 mL, sendo o volume completado com solução tampão BR pH = 3,04 na presença Triton x-100 0,040% (V/V). As medidas com SWV para soluções de TBHQ $1,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ foram realizadas sob condições instrumentais consideradas ótimas nos estudos anteriores.

4) RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Medidas voltamétricas

4.1.1 - Estudos com CV

4.1.1.1 - Estudo da velocidade de varredura

Para o estudo da velocidade de varredura, foram realizadas medidas nas seguintes velocidades 10mV s^{-1} , 25mV s^{-1} , 50mV s^{-1} , 100mV s^{-1} , 200mV s^{-1} , 500mV s^{-1} e 1V s^{-1} . Os voltamogramas mostrados na Figura 1 foram obtidos para o estudo eletroanalítico do TBHQ, utilizando um intervalo de potencial entre 0,0 a 1,6V vs. Ag/AgCl/KCl 3mol L^{-1} . A dependência da corrente de difusão com a velocidade de varredura é mostrada na Figura 2.

TABELA 4: Valores da média e desvio padrão (n=3) para corrente limite de difusão e potencial de meio-pico ($E_{1/2}$) para uma solução de TBHQ $2,08 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ dissolvido em eletrólito tampão BR pH 3,00, obtidas com diferentes velocidades de varredura.

$v / \text{mV s}^{-1}$	$E_{1/2} / \text{V}$	i_d / pA
10	$0,822 \pm 0,020$	$526,3 \pm 67,92$
25	$0,798 \pm 0,009$	$479,8 \pm 76,42$
50	$0,780 \pm 0,017$	$582,6 \pm 74,51$
100	$0,763 \pm 0,037$	$560,9 \pm 208,9$
200	$0,804 \pm 0,008$	$570,3 \pm 111,4$
500	$0,803 \pm 0,009$	$654,9 \pm 140,2$
1000	$0,820 \pm 0,019$	$773,0 \pm 96,88$

Diferentemente da situação de um eletrodo de tamanho padrão, as correntes geradas nos microeletrodos são dependentes de sua geometria. Para um microeletrodo na forma de disco (como neste estudo), a corrente limite de difusão (i_{lim} ou i_d) obtida com CV para um processo reversível controlado apenas por difusão é dada pela equação: ²⁴ $i_d = 4nFrDC^*$, na qual:

i_d = corrente limite de difusão (A);

n = número de elétrons envolvido na reação de eletrodo;

F = constante de Faraday;

r = raio do eletrodo (cm);

D = coeficiente de difusão (cm^2/s) e

C^* = concentração da espécie eletroativa na solução (mol L^{-1}).

A equação acima é válida para condições de estado estacionário controladas apenas por difusão sem influência de processos adsorptivos. Esta equação também revela que a corrente limite de difusão é independente da velocidade de varredura.

Pela análise das Figuras 1 e 2 e Tabela 4, pode-se observar que as correntes limite de difusão obtidas nas diferentes velocidades de varredura não são semelhantes e portanto dependentes da velocidade de varredura. Os voltamogramas obtidos nas velocidades mais baixas têm a forma de sigmóide consistentes com uma difusão radial. Já para as velocidades mais elevadas (a partir de 200mV s^{-1}), os voltamogramas não apresentam uma forma de sigmóide bem definida, evidenciando o surgimento de uma onda, pico mal definido. Esta variação no perfil de estado estacionário para voltamogramas com picos que ocorre com a elevação da velocidade de varredura pode ser explicada pelo início da contribuição da difusão planar em velocidades mais altas²⁴. Contudo, os voltamogramas registrados em velocidades mais altas não apresentaram ondas ou picos na varredura reversa (sentido catódico) o que pode indicar que o processo de oxidação do TBHQ na superfície da fibra é irreversível.

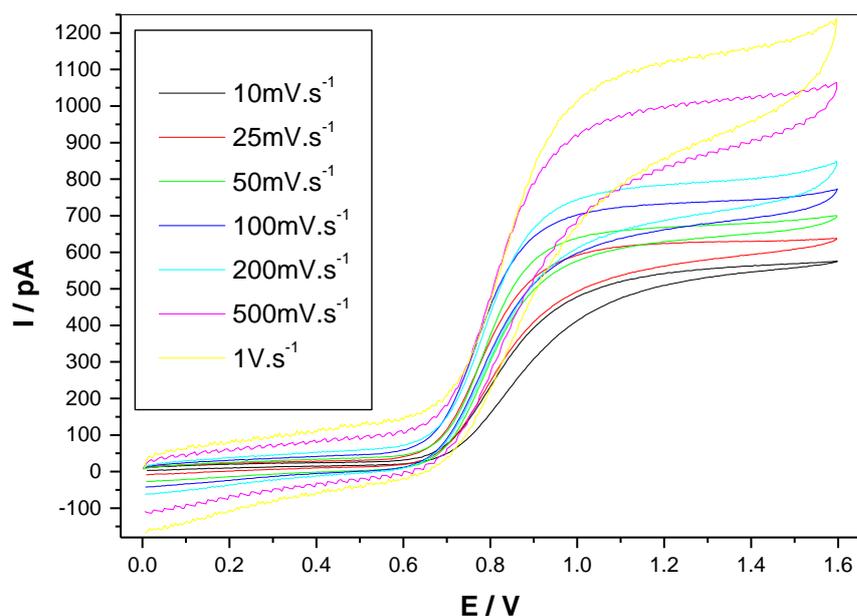


FIGURA 1: Voltamogramas cíclicos de TBHQ $2,08 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ dissolvido no eletrólito tampão BR de pH 3,00 registrados com diferentes valores de velocidades de varredura. Demais condições: $t_{eq}=15\text{s}$, intervalo de potencial: 0,0 a 1,6V vs. Ag/AgCl/KCl 3 mol L^{-1} .

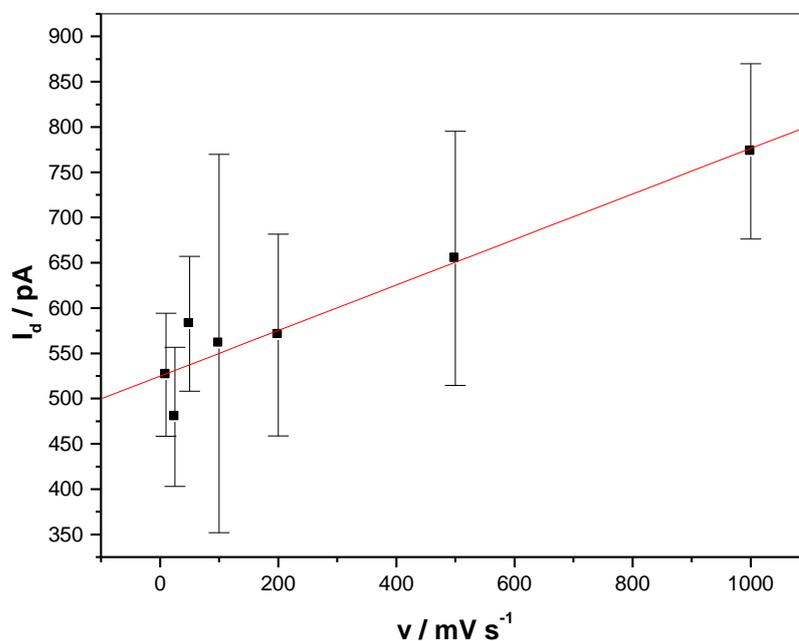


FIGURA 2: Dependência da corrente limite de difusão em função da variação de velocidade de varredura para voltamogramas cíclicos registrados para soluções de TBHQ $2,08 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

4.1.1.2 - Estudo da estabilidade de resposta do microeletrodo

Os resultados deste estudo são apresentados na Tabela 5 e Figura 3. Para avaliar a estabilidade de resposta foram registrados 10 ciclos sucessivos de varredura com CV. Pelos dados da Tabela 5 e observando os voltamogramas obtidos (Figura 3), constata-se que com a repetição do processo de ciclagem, ocorre a diminuição do sinal, mas a partir do 6º ciclo a perda de corrente se torna pouco significativa. Estes resultados indicam que não há uma perda intensa de resposta do microeletrodo a cada ciclo de varredura causada por envenenamento ou passivação da superfície do eletrodo. A perda de resposta dos eletrodos sólidos durante a oxidação de fenóis e de compostos orgânicos aromáticos (como o TBHQ) é um fenômeno bastante descrito na literatura. A oxidação eletroquímica de compostos fenólicos pode induzir a inativação de eletrodos devido à deposição de filmes eletropolimerizáveis, que são formados quando radicais fenoxi atacam um substrato não reagido. Uma acumulação dos produtos de reação que leva a perda da atividade do eletrodo é comumente referida como “envenenamento” ou “passivação”²⁵.

TABELA 5: Valores de corrente limite de difusão e potencial de meio-pico ($E_{1/2}$) medidos a cada ciclo de varredura para uma solução de TBHQ $2,08 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ dissolvido em eletrólito tampão BR pH 3,00.

Ciclo	$E_{1/2} / V$	I_d / PA
1	0,861	572,7
2	0,861	476,7
3	0,858	456,5
4	0,856	449,3
5	0,861	428,9
6	0,859	421,2
7	0,865	421,8
8	0,864	412,6
9	0,867	412,8
10	0,868	412,7

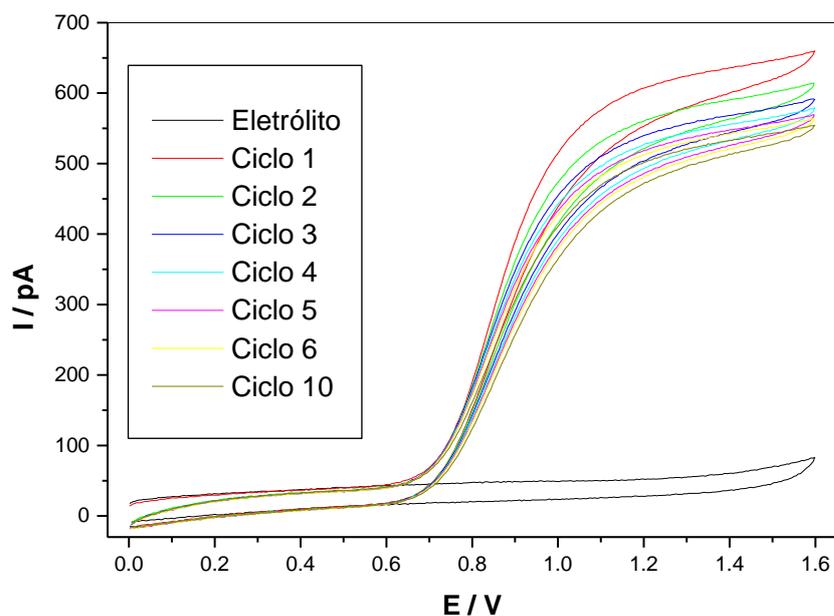


FIGURA 3: Voltamogramas cíclicos de TBHQ $2,08 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ dissolvido no eletrólito tampão BR de pH 3,00 registrados em diferentes ciclos sucessivos. Demais condições: $t_{eq}=15s$, $v = 50mV s^{-1}$, intervalo de potencial: 0,0 a 1,6V vs. Ag/AgCl/KCl 3 mol L⁻¹.

4.1.2 - Estudo com SWV

4.1.2.1 - Estudo com configuração de cela de 2 ou 3 eletrodos

Neste estudo, buscou-se verificar se a configuração da cela voltamétrica interfere significativamente na resposta do microeletrodo. Os resultados mostrados na Tabela 6, Figura 4 indica que a mudança na configuração de cela não resulta em substanciais mudanças de sensibilidade (corrente média de pico), reprodutibilidade da corrente de pico (RSD para a corrente de pico).

TABELA 6: Valores de média e desvio padrão (n=6) para corrente de pico, potencial de pico, largura de meio pico e desvio relativo de I_p para uma solução de TBHQ $2,08 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ utilizando 2 e 3 eletrodos.

Eletrodos	E_p/V	I_p/pA	$W_{1/2}/V$	RSD (I_p)/%
2*	$0,768 \pm 0,037$	$147,2 \pm 10,6$	$0,233 \pm 0,006$	7,2
3	$0,810 \pm 0,030$	$144,4 \pm 13,1$	$0,229 \pm 0,011$	9,1

* cela voltamétrica sem contra-eletrodo.

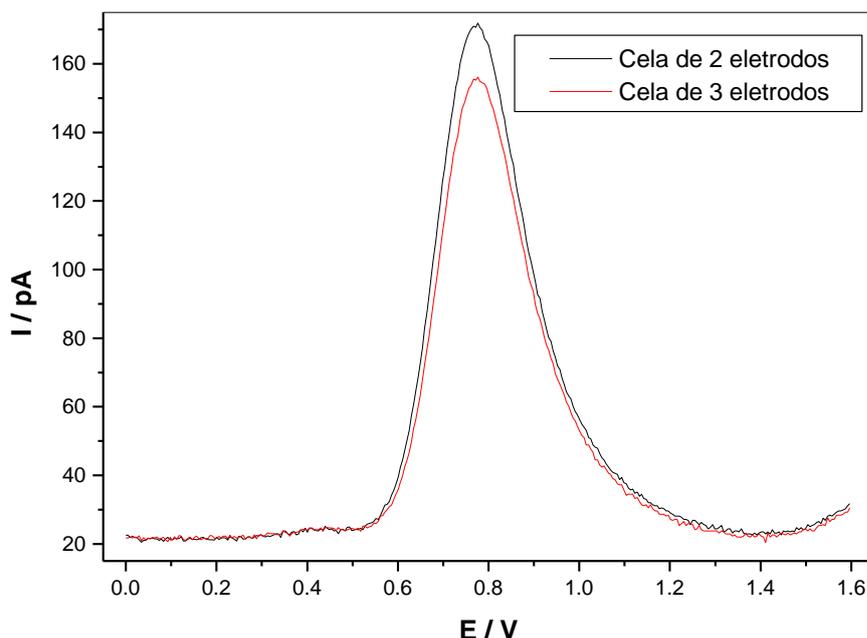


FIGURA 4: Voltamogramas de onda quadrada, referente ao comportamento eletroquímico do TBHQ $2,08 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ utilizado pelas células voltamétricas de 2 e 3 eletrodos. Demais condições: $t_{\text{eq}}=15\text{s}$, $f = 10 \text{ Hz}$, $\Delta E = 4,95 \text{ mV}$, $a = 25,05 \text{ mV}$, intervalo de potencial: 0,0 a 1,6V vs. Ag/AgCl/KCl 3 mol L^{-1} .

4.1.2.2 - Estudo do pH do eletrólito suporte

Neste estudo foram feitas várias medidas para determinar o melhor pH do eletrólito de suporte para a oxidação do TBHQ utilizando tampão BR $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ no intervalo de pH entre 2,00 a 12,00. Os resultados deste estudo são apresentados na tabela 7 e nas figuras 5 e 6. A figura 7 apresenta os voltamogramas de soluções de TBHQ $2,06 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em eletrólitos de diferentes valores de pH.

A corrente de pico aumenta com a elevação do pH de 2 a 4. A partir do pH 4 a corrente decai até o pH 9, no qual a corrente de pico é mínima.

Em pH 10,00, 11,00 e 12,00 nas medidas voltamétricas não foram detectados picos, provavelmente devido à instabilidade do TBHQ. Constatou-se que a adição da solução etanóica de TBHQ ao eletrólito suporte nestes valores de pH resultou na formação de uma coloração marrom clara.

Os resultados do estudo da influência do pH do eletrólito de suporte indicaram que o pH ótimo de detecção do TBHQ é 3,0. Embora a corrente média de pico seja máxima em pH 4,0, a melhor resolução de pico (expressa pelo valor de $I_p/w_{1/2}$) ocorre no pH 3,0.

TABELA 7: Valores de média e desvio padrão (n=6) para corrente de pico, potencial de pico, largura de meio pico e desvio relativo de I_p para uma solução de TBHQ $2,06 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ obtidos utilizando eletrólitos de diferentes valores de pH.

pH	E_p/V	I_p/pA	$W_{1/2}/V$	$I_p/w_{1/2}$	RSD (I_p)/%
2,00	$0,902 \pm 0,028$	$100,8 \pm 28,9$	$0,266 \pm 0,031$	378,95	28,7
3,00	$0,888 \pm 0,0092$	$127,6 \pm 9,5$	$0,251 \pm 0,0052$	508,36	7,4
4,00	$0,874 \pm 0,011$	$128,9 \pm 11,1$	$0,277 \pm 0,0084$	465,34	8,6
5,00	$0,783 \pm 0,043$	$75,7 \pm 11,9$	$0,342 \pm 0,019$	221,34	15,7
6,00	$0,902 \pm 0,062$	$52,6 \pm 12,4$	$0,402 \pm 0,033$	130,85	23,6
7,00	$0,943 \pm 0,033$	$30,2 \pm 3,0$	$0,474 \pm 0,015$	63,71	9,9
8,00	$0,914 \pm 0,039$	$26,5 \pm 6,2$	$0,508 \pm 0,032$	52,16	23,4
9,00	$0,662 \pm 0,032$	$25,3 \pm 5,3$	$0,324 \pm 0,011$	78,09	20,9

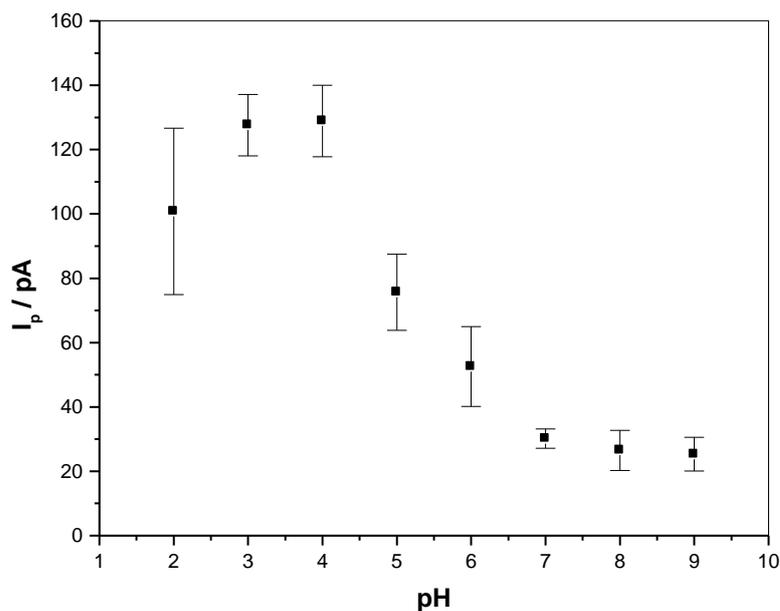


FIGURA 5: Dependência da corrente de pico I_p em função do pH do eletrólito de suporte na oxidação de TBHQ $2,06 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ através da técnica de SWV.

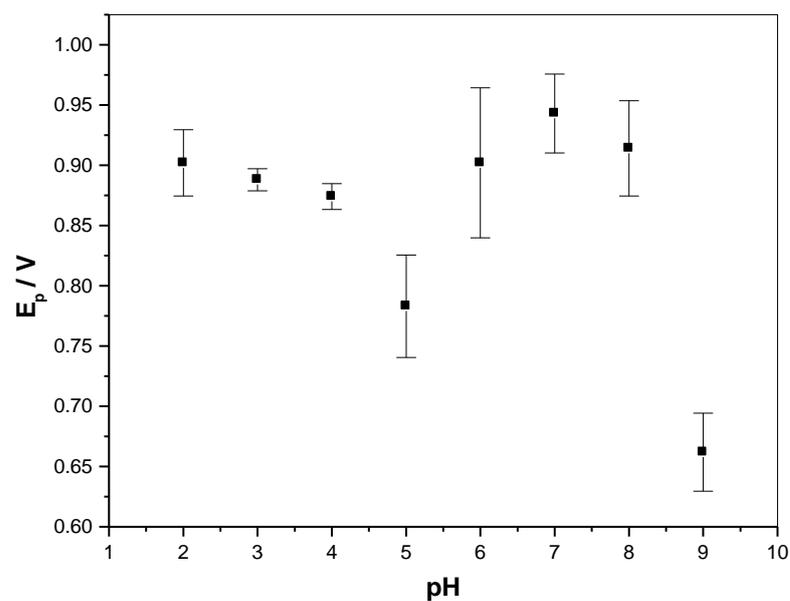


FIGURA 6: Dependência da potencial de pico E_p em função do pH do eletrólito de suporte na oxidação de TBHQ $2,06 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ através da técnica de SWV.

De modo geral, com o aumento do pH do eletrólito há uma perda de resolução do pico (Figura 7).

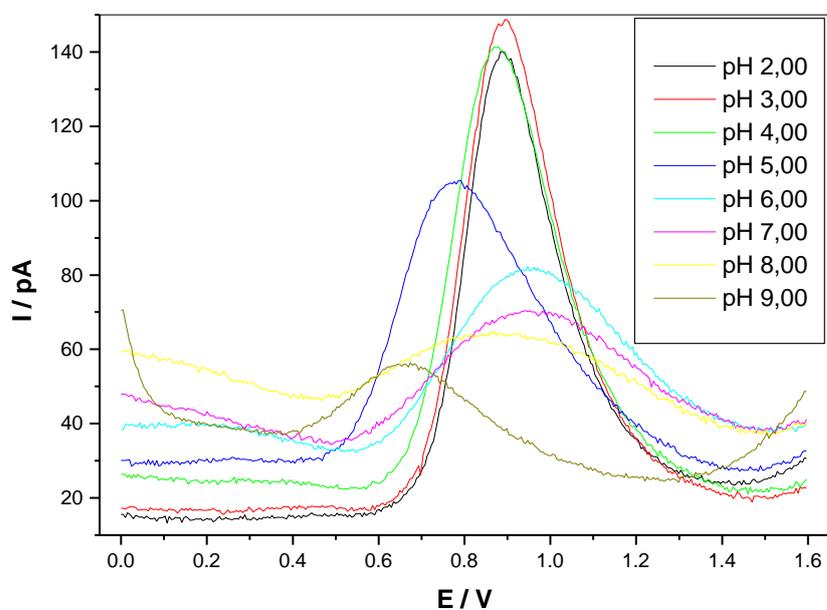


FIGURA 7: Voltamogramas de onda quadrada do eletrólito de suporte Britton-Robinson na oxidação do TBHQ $2,06 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹. Demais condições: $t_{eq}=15s$, $f = 10$ Hz, $\Delta E = 4,95$ mV, $a = 25,05$ mV, intervalo de potencial: 0,0 a 1,6V vs. Ag/AgCl/KCl 3 mol L⁻¹.

4.1.2.3 - Estudo dos efeitos da adição de surfactante ou EDTA ao eletrólito

O uso de surfactantes ou complexantes neste estudo têm como objetivo evitar a adsorção de produtos de oxidação na superfície do microeletrodo, evitando assim que haja passivação do eletrodo e perda de resposta. A utilização do surfactante ou complexante pode alterar parâmetros como corrente de pico, potencial de pico, potencial de meio pico entre outros.

As concentrações adotadas de EDTA e de CTMAB neste estudo foram próximas às utilizadas em trabalhos descritos na literatura. A concentração de EDTA adotada foi de $1,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ como no trabalho para detecção voltamétrica de fenol²⁵. A concentração de CTMAB utilizada neste estudo de $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ foi próxima a adotada em trabalhos descritos na literatura em que concentrações desta ordem (abaixo da sua concentração micelar crítica (CMC) de $9,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) mostraram-se adequadas para determinações voltamétricas de várias substâncias como TBHQ com EPC ($[\text{CTMAB}] = 6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$)⁴, de bisfenol também com CPE ($[\text{CTMAB}] = 6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$)²⁶ e de fenol com GCE ($[\text{CTMAB}] = 1,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$)²⁷.

Os estudos utilizando o complexante EDTA em pH 3,04 não resultaram em boa reprodutibilidade e sensibilidade. Com o EDTA adicionado ao eletrólito, a corrente de pico diminuiu (Tabela 8) e houve perdas de resolução (surgimento de picos largos mostrados na Figura 8) e de reprodutibilidade como pode ser constatado pelo elevado valor de desvio padrão relativo (RSD) para a corrente de pico.

Pela análise das correntes de pico (Tabela 8) e dos voltamogramas (Figura 8), conclui-se que as medidas realizadas utilizando o eletrólito de pH 3,04 contendo os surfactantes Triton X-100 e CTMAB foram satisfatórias, pois há uma melhora na sensibilidade do microeletrodo para a detecção do pico de oxidação do TBHQ. Contudo, o aumento de sensibilidade foi mais significativo para o surfactante neutro Triton X-100.

A Figura 9 indica que a adição dos surfactantes e do EDTA ao eletrólito não causa alteração significativa do perfil do voltamograma do eletrólito (tampão BR, pH = 3,04). Com adição do Triton X-100 há apenas um pequeno aumento da corrente residual.

TABELA 8: Valores de média e desvio padrão (n=8) para corrente de pico, potencial de pico, largura de meio pico e desvio relativo de I_p para uma solução de TBHQ $1,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ sem o uso do surfactante e com diferentes tipos de surfactante ao eletrólito.

pH	Surfactante	E_p/V	I_p/pA	$W_{1/2}/V$	RSD (I_p)/%
3,04	Ausência	$0,857 \pm 0,012$	$36,65 \pm 6,120$	$0,291 \pm 0,021$	16,7
	CTMAB	$0,783 \pm 0,015$	$63,44 \pm 11,55$	$0,219 \pm 0,011$	18,2
	Triton-X100	$0,711 \pm 0,025$	$98,17 \pm 12,90$	$0,142 \pm 0,005$	13,1
	EDTA	$0,841 \pm 0,103$	$28,42 \pm 14,21$	$0,321 \pm 0,043$	50,0
6,00	Ausência	$0,653 \pm 0,039$	$33,60 \pm 12,79$	$0,268 \pm 0,052$	38,1
	CTMAB	$0,585 \pm 0,022$	$66,52 \pm 31,35$	$0,195 \pm 0,020$	47,1
	Triton-X100	$0,590 \pm 0,008$	$59,73 \pm 13,37$	$0,183 \pm 0,008$	22,4
9,04	Ausência	$0,396 \pm 0,030$	$20,83 \pm 4,25$	$0,222 \pm 0,018$	14,7
	CTMAB	$0,371 \pm 0,035$	$60,24 \pm 13,36$	$0,153 \pm 0,004$	22,2
	Triton-X100	$0,379 \pm 0,013$	$41,62 \pm 6,06$	$0,172 \pm 0,009$	14,5

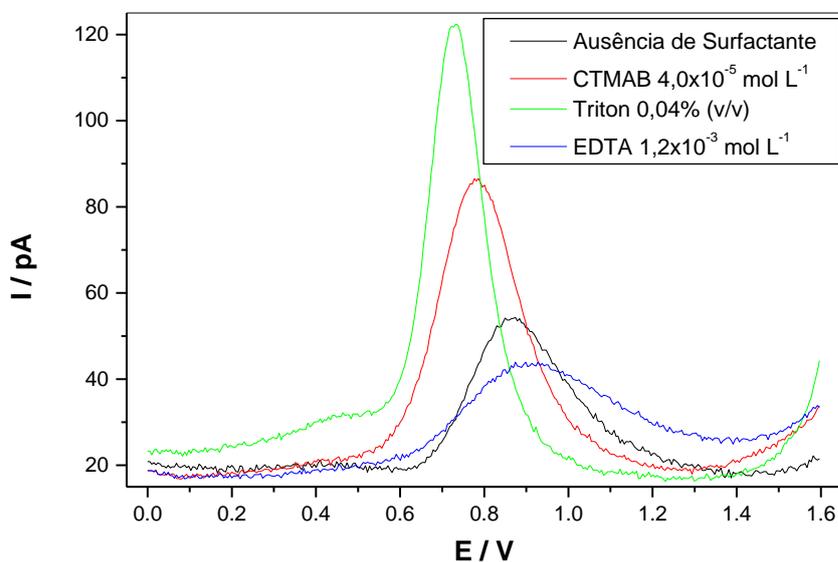


FIGURA 8: Voltamogramas de onda quadrada, referente ao comportamento eletroquímico do TBHQ $1,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e presença de surfactantes ou complexante EDTA no eletrólito (tampão BR, pH 3,04). Demais condições: idênticas as da Figura 7.

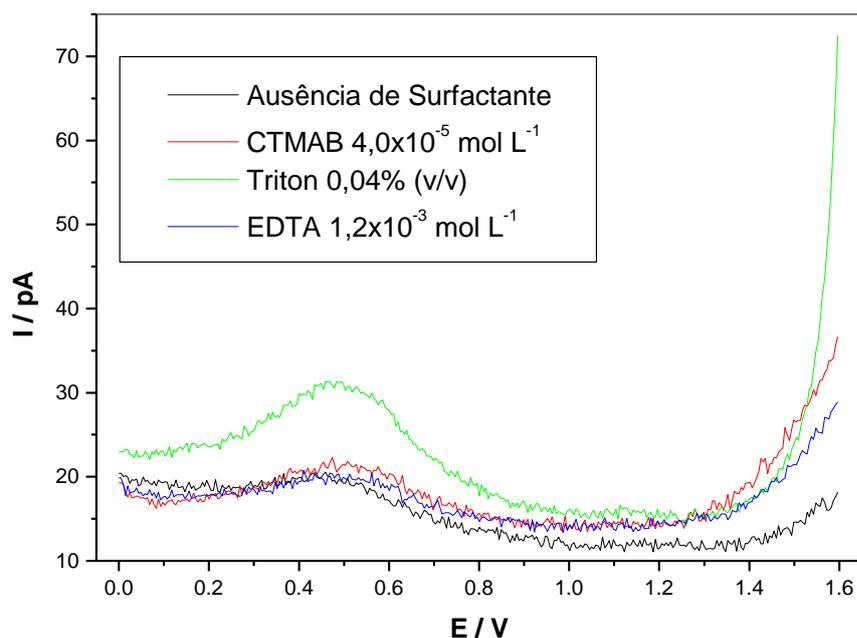


FIGURA 9: Voltamogramas de onda quadrada para a solução do eletrólito (tampão BR, pH 3,04) na ausência e presença de surfactantes ou complexante EDTA. Demais condições: idênticas as da Figura 7.

Analisando as correntes de pico (Tabela 8) e os voltamogramas (Figuras 10 e 12), conclui-se que as medidas realizadas utilizando os eletrólitos tampão pH 6,00 ou pH 9,04 contendo os surfactantes Triton X-100 e CTMAB foram satisfatórios em termos de aumento de sensibilidade. Analisando as medidas nos três valores de pH estudados verificou-se que a maior corrente de pico, resolução e menor desvio padrão relativo são obtidos para o eletrólito tampão de pH 3,04 com a presença de surfactante Triton X-100.

A Figura 11 mostra que a adição dos surfactantes ao eletrólito não causa alteração significativa do perfil do voltamograma do eletrólito (tampão BR, pH = 6,00). Com adição do Triton X-100 há apenas um pequeno aumento da corrente residual no intervalo de potenciais menos positivos.

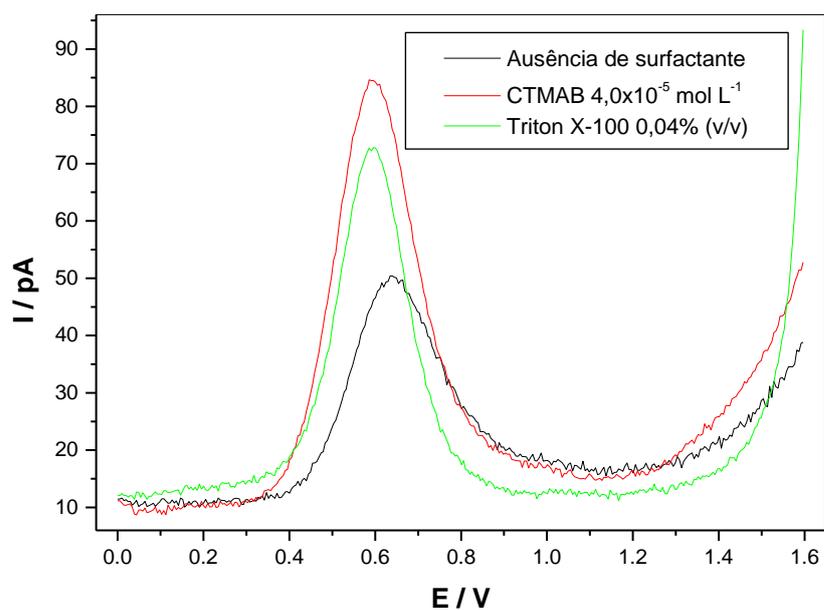


FIGURA 10: Voltamogramas de onda quadrada, referente ao comportamento eletroquímico do TBHQ $1,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e presença de surfactantes no eletrólito (tampão BR, pH 6,00). Demais condições: idênticas as da Figura 7.

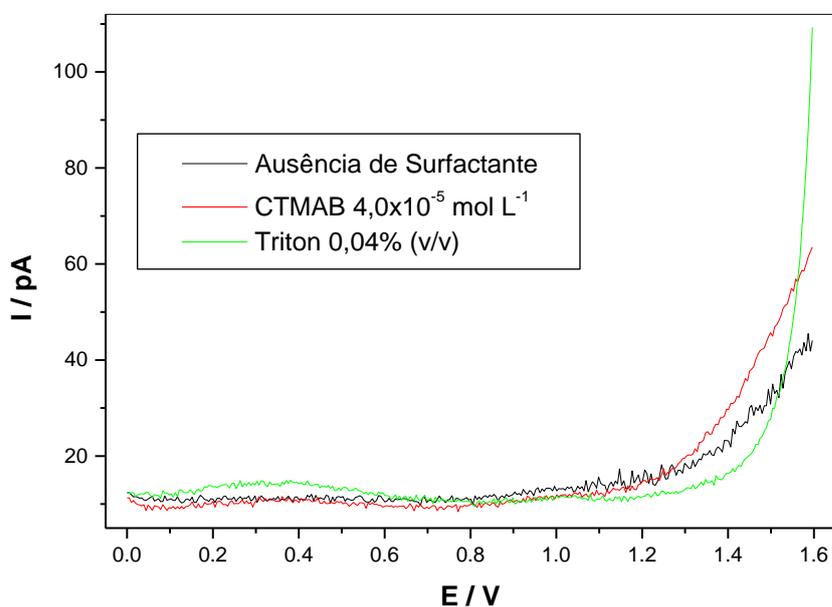


FIGURA 11: Voltamogramas de onda quadrada para a solução do eletrólito (tampão BR, pH 6,00) na ausência e presença de surfactantes. Demais condições: idênticas as da Figura 7.

A Figura 12 mostra os voltamogramas da oxidação do TBHQ na ausência e presença de surfactantes no eletrólito de suporte tampão BR de pH 9,04. Pode-se observar o aparecimento de um pico secundário em potencial mais catódico que o

principal. Os parâmetros deste pico secundário são mostrados na Tabela 9. O uso dos valores de corrente de pico do pico secundário não se mostrou vantajoso do ponto de vista analítico, pois o pico principal é maior na presença de surfactantes e semelhantes ao pico secundário na ausência de surfactantes.

TABELA 9: Valores de média e desvio padrão (n=8) para corrente de pico, potencial de pico, largura de meio pico e desvio relativo de I_p do pico secundário para uma solução de TBHQ $1,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ sem o uso do surfactante e com diferentes tipos de surfactante adicionados ao eletrólito (tampão BR, pH 9,04).

Surfactante	E_p/V	I_p/pA	$W_{1/2}/V$	RSD (I_p)/%
Ausência	$0,031 \pm 0,013$	$20,80 \pm 7,31$	$0,126 \pm 0,005$	35,1
CTMAB	$0,087 \pm 0,008$	$49,22 \pm 16,46$	$0,094 \pm 0,003$	33,4
Triton X-100	$0,034 \pm 0,007$	$27,97 \pm 4,54$	$0,124 \pm 0,003$	16,2

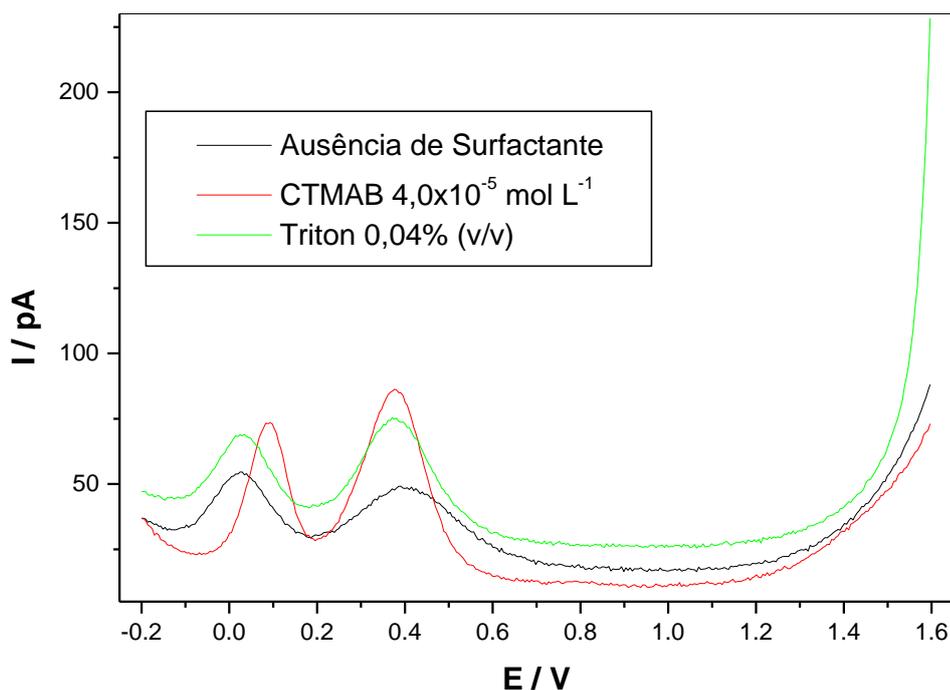


FIGURA 12: Voltamogramas de onda quadrada, referente ao comportamento eletroquímico do TBHQ $1,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e presença de surfactantes no eletrólito (tampão BR, pH 9,04). Demais condições: $t_{eq} = 15s$, $f = 10 \text{ Hz}$, $\Delta E = 4,95 \text{ mV}$, $a = 25,05 \text{ mV}$, intervalo de potencial: $-0,2$ a $1,6V$ vs. $Ag/AgCl/KCl 3 \text{ mol L}^{-1}$.

Devido o aparecimento de dois picos em voltamogramas de TBHQ em pH 9,04, realizou-se algumas medidas voltamétricas para oxidação do TBHQ no

eletrólito (tampão BR) de pH 10,06 a fim de comparar se neste pH ocorreria o mesmo processo. A Figura 13 apresenta os voltamogramas referentes ao eletrólito e a solução de TBHQ em pH 10,06. Observa-se o desaparecimento do pico principal, concluindo que nesta faixa de pH não ocorre à oxidação de TBHQ devido a sua decomposição em meios de pH elevados. Quanto ao pico secundário há a possibilidade que seja um produto de decomposição de TBHQ. Esta hipótese é suportada pelo fato das soluções de TBHQ em pH 9,04 terem um tom ligeiramente amarelado e a soluções de pH 10,06 ou superior terem uma cor marrom intensa.

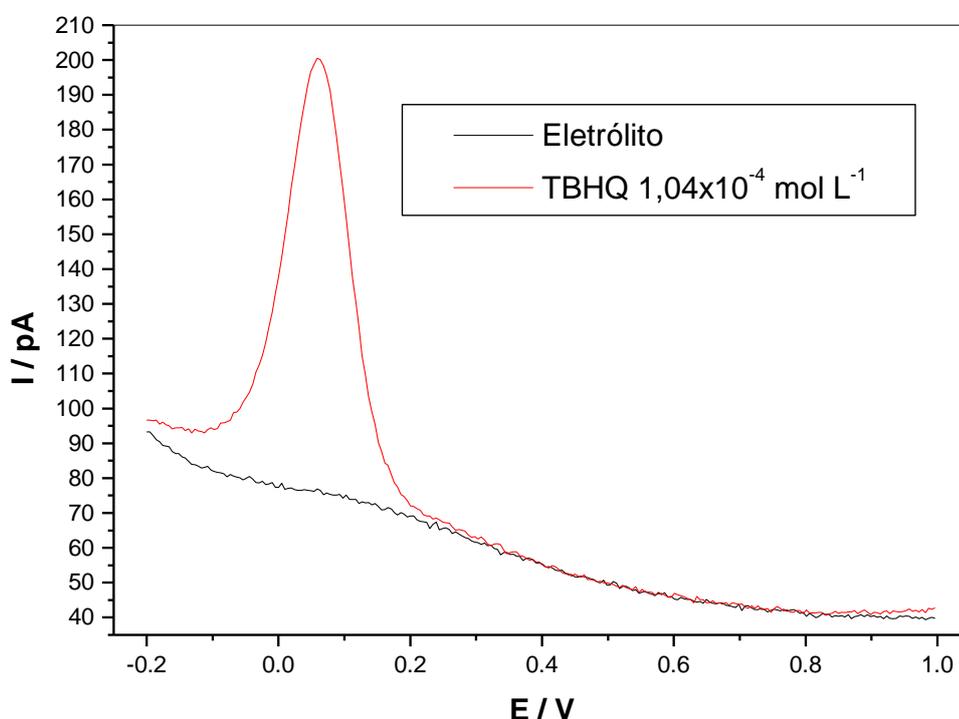


FIGURA 13: Voltamogramas de onda quadrada para solução de TBHQ $1,04 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e do eletrólito (tampão BR, pH 10,06) na ausência de surfactante. Demais condições: $t_{\text{eq}} = 15 \text{ s}$, $f = 10 \text{ Hz}$, $\Delta E = 4,95 \text{ mV}$, $a = 25,05 \text{ mV}$, intervalo de potencial: -0,2 a 1,0V vs. Ag/AgCl/KCl 3 mol L^{-1} .

4.1.2.3.1 - Estudo da concentração de Triton X-100

Através dos resultados utilizando o eletrólito contendo os surfactantes e complexante EDTA, constatou-se que o Triton X-100 em pH 3,04 foi o melhor para a detecção do pico de oxidação do TBHQ. Com isso se deu o início de um estudo com o objetivo de otimizar uma concentração de Triton X-100 para ser adicionado ao

eletrólito de suporte. Para este estudo, voltamogramas foram registrados para soluções de TBHQ contendo diferentes porcentagens de Triton X-100. A Tabela 10 indica as porcentagens das soluções preparadas e os valores médios e desvio padrão de potencial de pico (E_p), corrente de pico (I_p) e largura de meio pico ($W_{1/2}$) e desvio padrão relativo (RSD).

TABELA 10: Valores de média e desvio padrão (n=6) para corrente de pico, potencial de pico, largura de meio pico e desvio relativo de I_p para uma solução de TBHQ $1,04 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, variando a concentração de surfactante presente no eletrólito.

[Triton] / %	E_p/V	$I_p/\mu A$	$W_{1/2}/V$	RSD (I_p)/%
0	$0,830 \pm 0,027$	$55,67 \pm 14,38$	$0,186 \pm 0,011$	25,8
0,012	$0,839 \pm 0,011$	$68,68 \pm 10,87$	$0,184 \pm 0,006$	15,8
0,020	$0,795 \pm 0,008$	$85,76 \pm 10,60$	$0,156 \pm 0,002$	12,4
0,040	$0,769 \pm 0,006$	$94,16 \pm 9,36$	$0,148 \pm 0,005$	9,9
0,060	$0,773 \pm 0,004$	$91,27 \pm 13,35$	$0,149 \pm 0,003$	14,6
0,080	$0,768 \pm 0,004$	$98,66 \pm 12,08$	$0,148 \pm 0,003$	12,2
0,100	$0,770 \pm 0,022$	$95,18 \pm 27,30$	$0,152 \pm 0,002$	28,7

A Figura 14 mostra o gráfico da corrente de pico versus a porcentagem de Triton X-100 presente na solução do eletrólito. Pode-se verificar que a corrente de pico aumentou com elevação da concentração do surfactante até a 0,040% (v/v). Acima desta porcentagem de 0,040% a corrente de pico permaneceu praticamente constante. Observando a Tabela 10, verifica-se que com a adição do Triton X-100, há diminuição da largura de meio pico. A figura 15 mostra os voltamogramas da oxidação do TBHQ para as diferentes porcentagens de surfactante presentes no eletrólito de suporte.

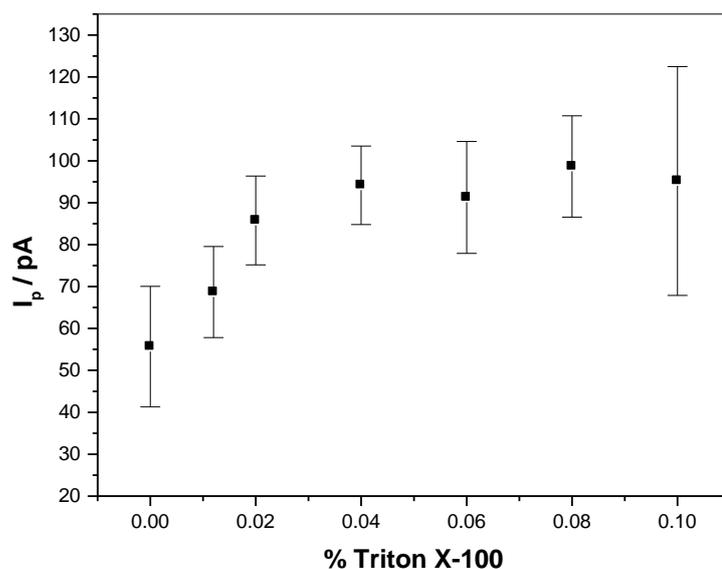


FIGURA 14: Dependência da corrente de pico I_p em função da % Triton X-100 no eletrólito de suporte na oxidação de TBHQ $1,04 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ através da técnica de SWV.

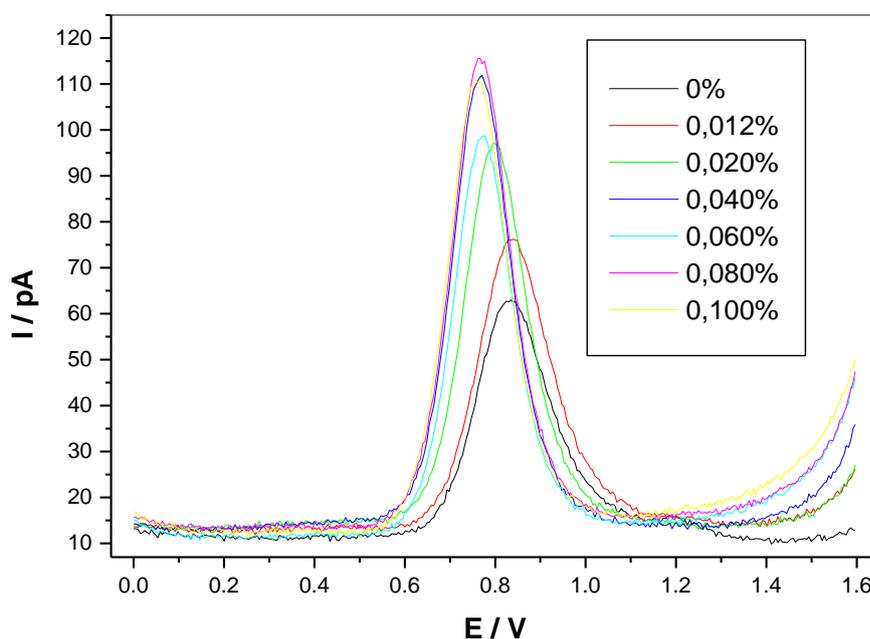


FIGURA 15: Voltamogramas onda quadrada, referente ao comportamento eletroquímico do TBHQ $1,04 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ dissolvido no eletrólito (tampão BR, $\text{pH} = 3,04$) contendo diferentes concentrações do surfactante Triton X-100. Demais condições: $t_{eq} = 15 \text{ s}$, $f = 10 \text{ Hz}$, $\Delta E = 4,95 \text{ mV}$, $a = 25,05 \text{ mV}$, intervalo de potencial: 0,0 a 1,6V vs. Ag/AgCl/KCl 3 mol L^{-1} .

4.1.3 - Estudos com CV e eletrólito contendo Triton X-100

4.1.3.1 - Estudo da estabilidade da resposta do microeletrodo na ausência e presença de Triton X-100

Os resultados deste estudo são apresentados na Tabela 11 e Figura 16 e 17. Para avaliar a estabilidade de resposta foram registrados 10 ciclos sucessivos de varredura com CV. Na Figura 16 e 17 são mostrados os voltamogramas obtidos na ausência e presença de Triton X-100 0,040% (v/v). Os potenciais de meio-pico obtidos para oxidação de TBHQ na presença do surfactante foram pouco inferiores aos obtidos na sua ausência. A corrente de difusão é pouco maior na presença de Triton X-100. Quanto a variação da corrente de difusão a cada ciclo, verificou-se a razão das correntes medidas no 10º ciclo e 1º ciclo são, respectivamente, de 0,584 e 0,671 sem e com adição do surfactante ao eletrólito. Em outras palavras, a corrente de difusão do 1º para o 10º ciclo diminui de 41,6% e 32,9%, respectivamente, na ausência e presença do Triton X-100 no eletrólito. Quando se compara a corrente nos dois primeiros ciclos, a diminuição é de 20,6% sem adição de Triton X-100 e de 12,4% com adição do surfactante. Desta forma, conclui-se que a adição de Triton X-100 leva a uma resposta mais estável do microeletrodo.

TABELA 11: Valores de corrente limite de difusão e potencial de meio-pico ($E_{1/2}$) medidos a cada ciclo de varredura para uma solução de TBHQ $1,04 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ dissolvido em eletrólito tampão BR pH 3,04.

Ciclo	Ausência de Triton X-100		Presença de Triton X-100	
	$E_{1/2} / V$	I_d / pA	$E_{1/2} / V$	I_d / pA
1	0,784	213,42	0,767	216,77
2	0,781	169,42	0,768	189,98
3	0,782	145,18	0,758	178,03
4	0,783	133,53	0,755	159,34
5	0,786	131,34	0,756	152,50
6	0,785	126,48	0,756	149,55
7	0,784	126,25	0,751	146,78
8	0,792	125,53	0,752	146,64
9	0,788	125,45	0,754	145,66
10	0,790	124,58	0,753	145,41

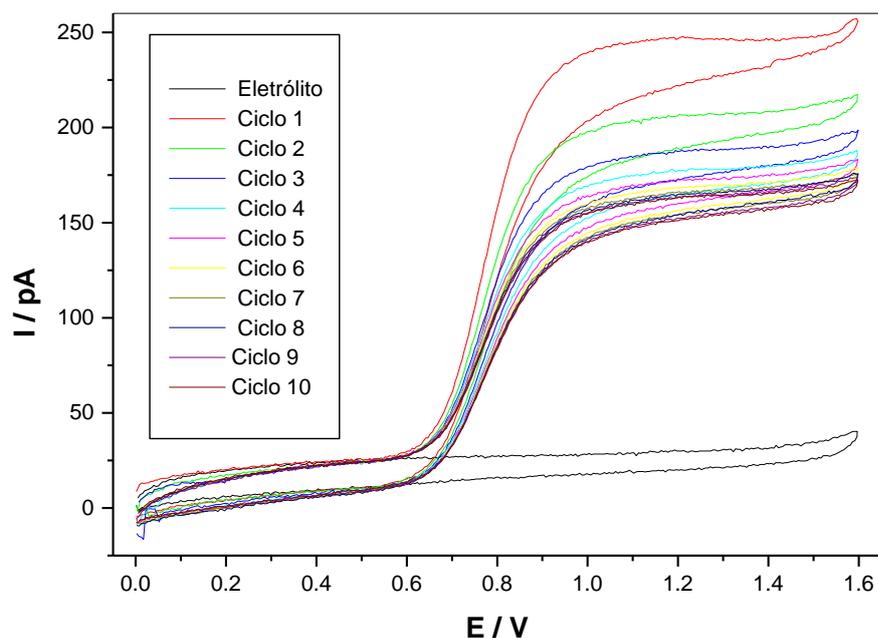


FIGURA 16: Voltamogramas cíclicos de TBHQ $1,04 \times 10^{-4}$ mol L $^{-1}$ dissolvido no eletrólito tampão BR de pH 3,04 na ausência de Triton X-100 registrados em diferentes ciclos sucessivos. Demais condições: $t_{eq}=15s$, $v = 50mV s^{-1}$, intervalo de potencial: 0,0 a 1,6V vs. Ag/AgCl/KCl 3 mol L $^{-1}$.

A Figura 17 mostra os voltamogramas cíclicos da oxidação do TBHQ e do eletrólito de suporte na presença de Triton X-100 0,040% (v/v) registrados em diferentes ciclos sucessivos.

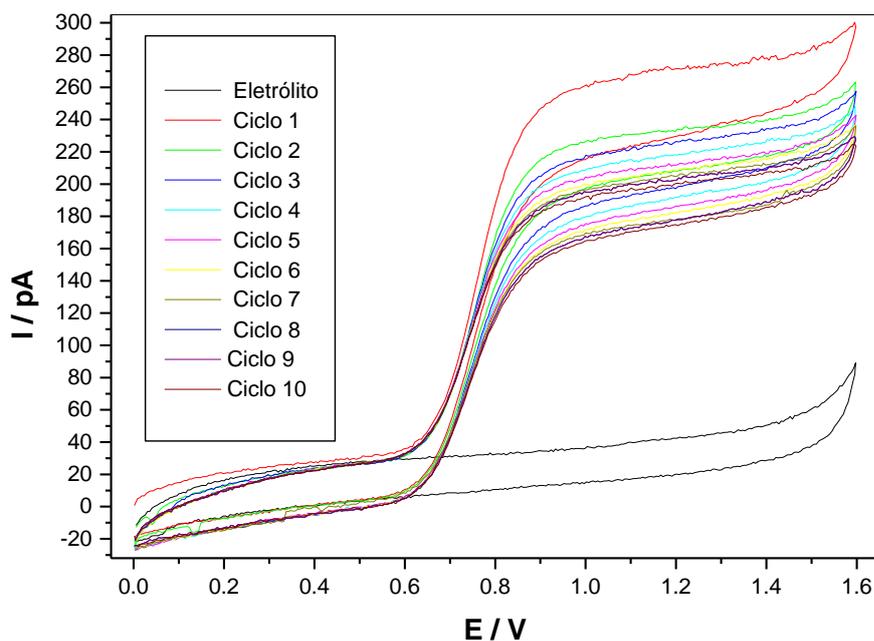


FIGURA 17: Voltamogramas cíclicos de TBHQ $1,04 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ dissolvido no eletrólito tampão BR de pH 3,04 na presença de Triton X-100 0,040% (v/v) registrados em diferentes ciclos sucessivos. Demais condições: idênticas as da Figura 16.

4.1.3.2 - Estudo em diferentes velocidades de varreduras

Para este estudo, foram realizadas medidas nas seguintes velocidades 100 mV s^{-1} , 500 mV s^{-1} , $1,0 \text{ V s}^{-1}$, $1,5 \text{ V s}^{-1}$, $2,0 \text{ V s}^{-1}$, $2,5 \text{ V s}^{-1}$, $3,0 \text{ V s}^{-1}$, $4,0 \text{ V s}^{-1}$. Os voltamogramas cíclicos mostrados na Figura 18 foram obtidos para o estudo eletroanalítico do TBHQ $1,04 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, utilizando um intervalo de potencial entre 0,0 a 1,6V vs. Ag/AgCl/KCl 3 mol L⁻¹. Com o incremento da velocidade de varredura, houve uma mudança de perfil dos voltamogramas da forma de sigmóide (estado estacionário) para a forma de pico.

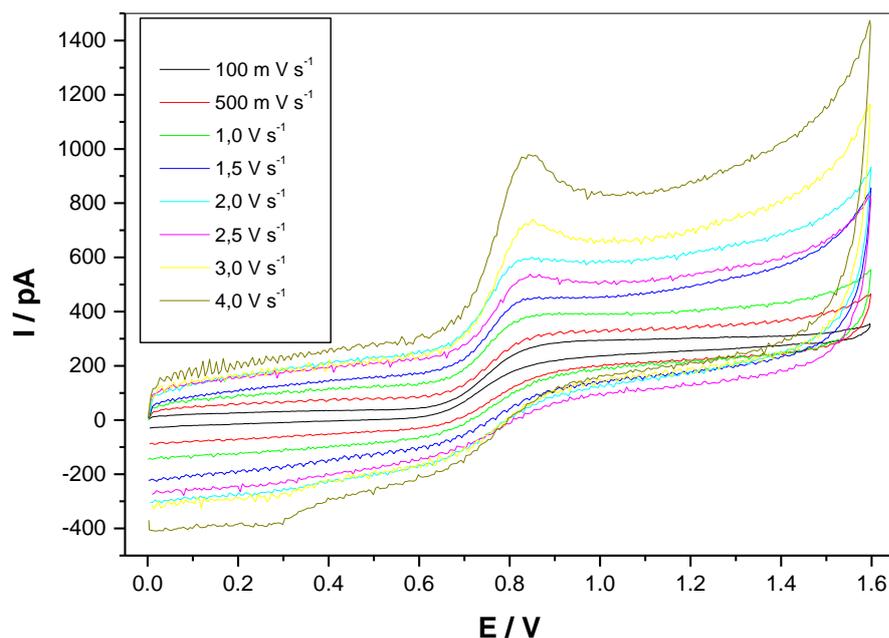


FIGURA 18: Voltamogramas cíclicos de TBHQ $1,04 \times 10^{-4}$ mol L $^{-1}$ dissolvido no eletrólito tampão BR de pH 3,04 na presença de Triton X-100 0,040% (v/v) registrados com diferentes valores de velocidades de varredura. Demais condições: $t_{eq}=15s$, intervalo de potencial: 0,0 a 1,6V vs. Ag/AgCl/KCl 3 mol L $^{-1}$.

Observando os voltamogramas da Figura 18 verifica-se que na velocidade de 4 V s^{-1} detecta-se uma onda ou pico mal definido na varredura reversa (em direção a potenciais mais negativos). Para confirmar ou refutar a hipótese que este pico de redução refere-se a um processo reversível de oxidação do TBHQ aumentou-se cinco vezes a concentração de TBHQ. Na Figura 19 apresenta os voltamogramas obtidos em diferentes tipos de velocidades com uma concentração de TBHQ $5,23 \times 10^{-4}$ mol L $^{-1}$.

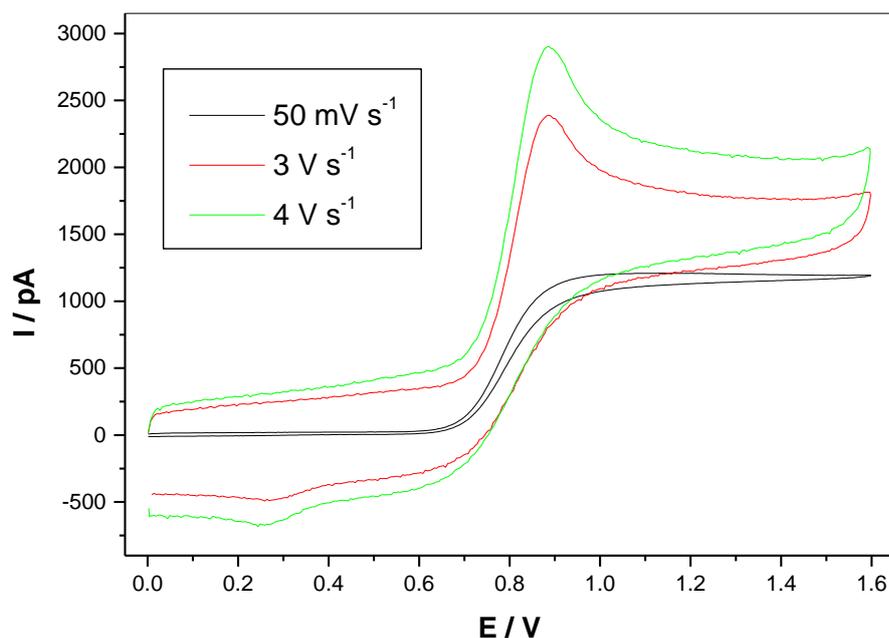


FIGURA 19: Voltamogramas cíclicos de TBHQ $5,23 \times 10^{-4}$ mol L $^{-1}$ dissolvido no eletrólito tampão BR de pH 3,04 na presença de Triton X-100 0,040% (v/v) registrados com diferentes valores de velocidades de varredura. Demais condições: idênticas as da Figura 18.

Já nas Figuras 20 e 21 temos os voltamogramas em diferentes concentrações, mas com a mesma velocidade. Mesmo na concentração mais elevada, o pico de redução é muito menos intenso que o de oxidação e os picos tem potenciais de pico bastante distintos, como pode se observar na Tabela 12. Estas constatações levam a concluir que o pico de oxidação do TBHQ sobre o microeletrodo não é um processo reversível ou quase-reversível.

TABELA 12: Valores de corrente de pico e potencial de pico (E_p) medidos em diferentes velocidades para uma solução de TBHQ $5,23 \times 10^{-4}$ mol L $^{-1}$ dissolvido em eletrólito tampão BR pH 3,04.

Velocidade (V s $^{-1}$)	E_{pa} / V	I_{pa} / pA	E_{pc} / V	I_{pc} / pA
3	0,881	1615	0,259	-104,5
4	0,881	1982	0,244	-146,0

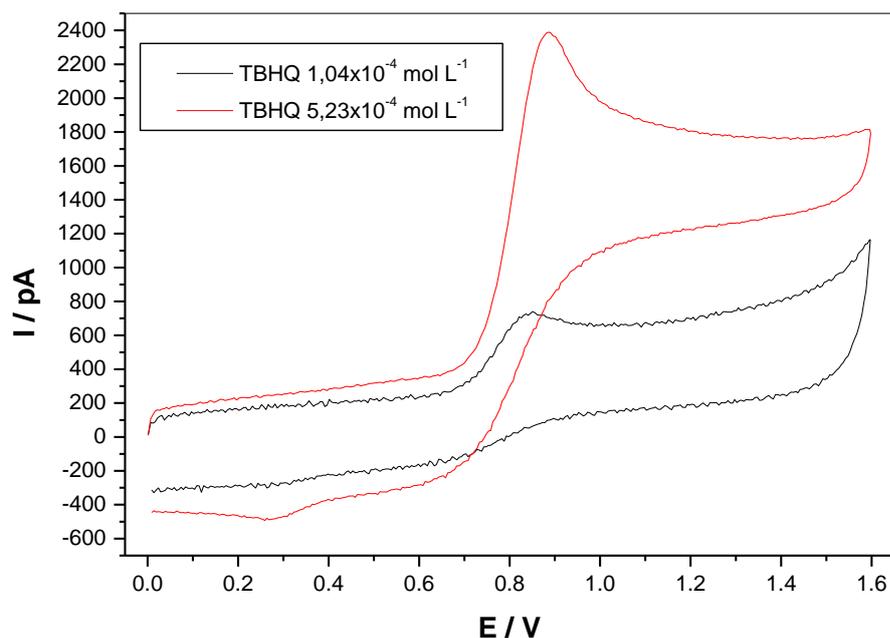


FIGURA 20: Voltamogramas cíclicos de TBHQ dissolvido no eletrólito tampão BR de pH 3,04 na presença de Triton X-100 0,040% (v/v) registrados com diferentes concentrações e $\nu = 3 \text{ V s}^{-1}$. Demais condições: idênticas as da Figura 18.

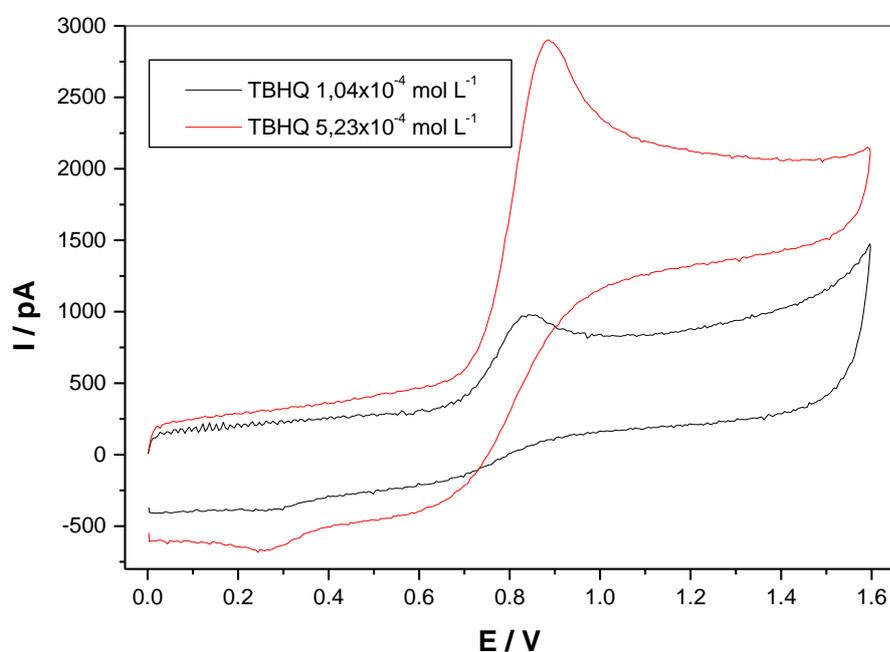


FIGURA 21: Voltamogramas cíclicos de TBHQ dissolvido no eletrólito tampão BR de pH 3,04 na presença de Triton X-100 0,040% (v/v) registrados com diferentes concentrações e $\nu = 4 \text{ V s}^{-1}$. Demais condições: idênticas as da Figura 18.

4.1.4 - Estudo com SWV

4.1.4.1 - Estudo do efeito da concentração de etanol

Para este estudo, voltamogramas foram registrados para soluções de TBHQ contendo diferentes porcentagens de etanol presente na solução do eletrólito de suporte. A Tabela 13 apresenta os resultados deste estudo.

TABELA 13: Valores de média e desvio padrão (n=8) para corrente de pico, potencial de pico, largura de meio pico e desvio relativo de I_p para uma solução de TBHQ $1,06 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, variando a concentração de etanol presente no eletrólito.

[Etanol] / %	E_p/V	$I_p/\mu A$	$W_{1/2}/V$	RSD (I_p)/%
0,5	$0,733 \pm 0,021$	$106,9 \pm 14,49$	$0,139 \pm 0,005$	13,5
8,5	$0,771 \pm 0,010$	$110,8 \pm 26,78$	$0,135 \pm 0,002$	24,2
10,5	$0,755 \pm 0,011$	$98,75 \pm 20,70$	$0,135 \pm 0,003$	20,9
20,5	$0,753 \pm 0,020$	$83,35 \pm 35,56$	$0,139 \pm 0,004$	42,7

Observando na Figura 22 e analisando-se na tabela 13, pode-se concluir que as medidas realizadas com a presença de etanol em concentrações acima de 0,5% no eletrólito não foram satisfatórias. Embora haja um aumento pequeno na corrente de pico no eletrólito contendo 8,5 % (v/v) de etanol, ocorre uma perda de reprodutibilidade com o aumento da concentração de etanol como pode ser constatado pela elevação do valor de desvio padrão relativo (RSD) para a corrente de pico.

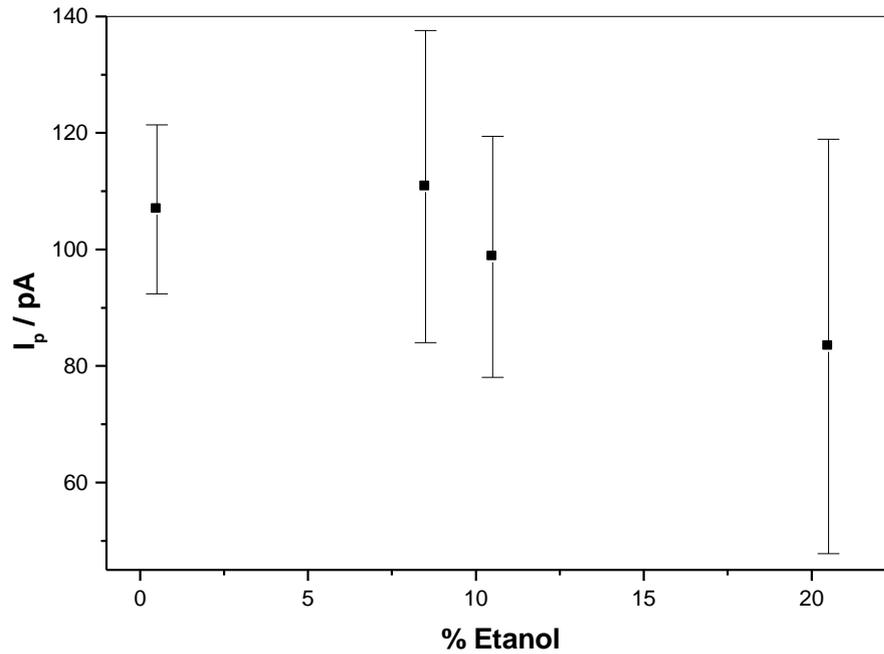


FIGURA 22: Dependência da corrente de pico I_p em função da % (v/v) de etanol no eletrólito de suporte na oxidação de TBHQ $1,06 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ através da técnica de SWV.

A figura 23 mostra os voltamogramas da oxidação do TBHQ para as diferentes porcentagens de etanol presentes no eletrólito de suporte.

Na figura 24 indica que a adição de diferentes concentrações de etanol ao eletrólito não causa alteração significativa do perfil do voltamograma. Contudo, um pico de oxidação no eletrólito em torno de +0,6 V se torna mais evidente com a maior proporção de etanol na mistura etanol/solução tampão.

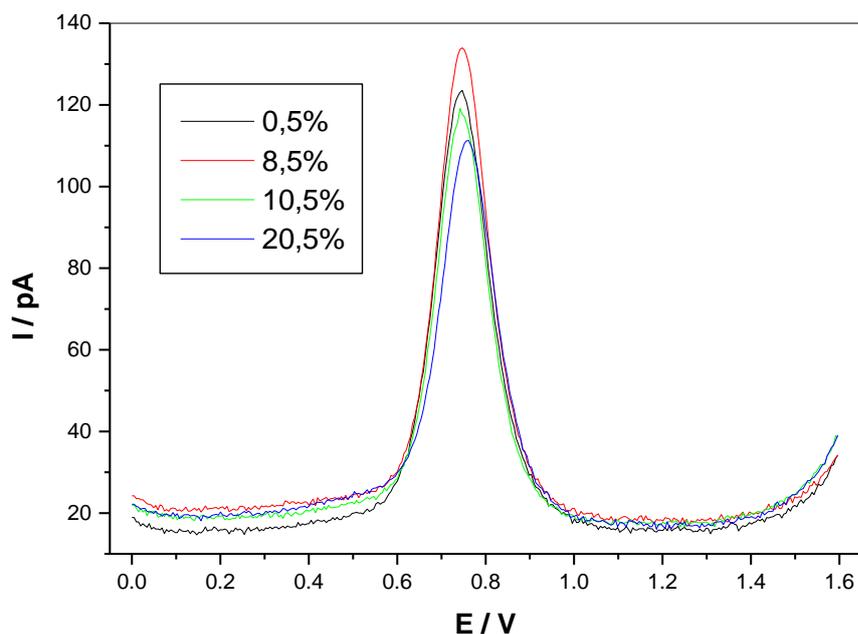


FIGURA 23: Voltamogramas onda quadrada, referente ao comportamento eletroquímico do TBHQ $1,06 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ dissolvido no eletrólito (tampão BR, $\text{pH} = 3,04$ na presença Triton x-100 0,040% (V/V)) contendo diferentes porcentagem de etanol. Demais condições: $t_{\text{eq}}=15\text{s}$, $f = 10 \text{ Hz}$, $\Delta E = 4,95 \text{ mV}$, $a = 25,05 \text{ mV}$, intervalo de potencial: 0,0 a 1,6V vs. Ag/AgCl/KCl 3 mol L^{-1} .

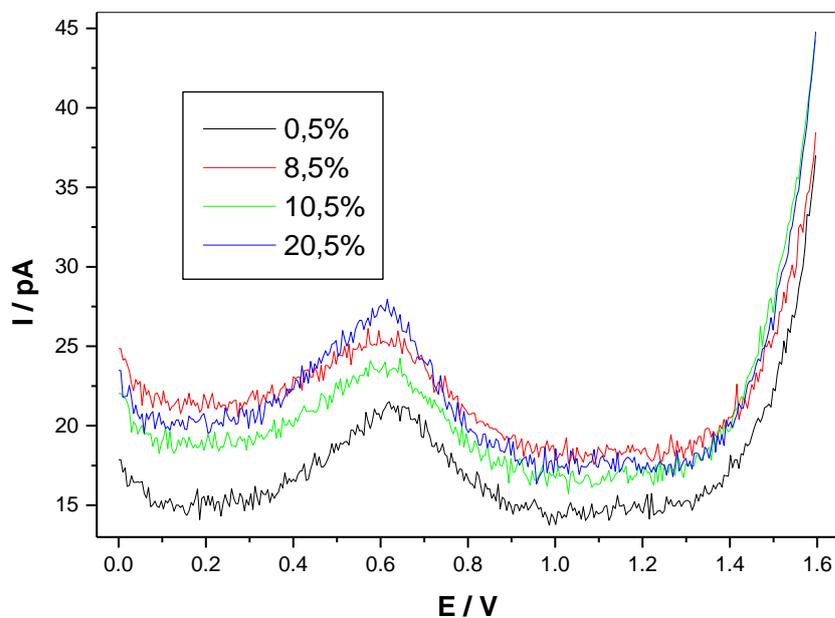


FIGURA 24: Voltamogramas de onda quadrada para a solução do eletrólito (tampão BR, $\text{pH} 3,04$ e Triton X-100 0,040% (v/v)) contendo diferentes concentrações de etanol. Demais condições: idênticas as da Figura 23.

4.1.4.2 - Otimização dos parâmetros de aplicação da onda quadrada

Este estudo foi realizado com o intuito de otimização de condições nas quais favorecessem melhor a oxidação do TBHQ.

4.1.4.2.1 - Estudo da frequência

O estudo indicou como previsto um aumento da corrente de pico com o aumento da frequência de aplicação da onda quadrada (Tabela 14).

TABELA 14: Valores de média e desvio padrão (n=6) para corrente de pico, potencial de pico, largura de meio pico e desvio relativo de I_p para uma solução de TBHQ $1,05 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, usando diferentes frequências.

Frequência f / Hz	E_p/V	I_p/pA	$W_{1/2}/V$	RSD (I_p)/%
8	0,814 ± 0,023	31,56 ± 7,70	0,151 ± 0,023	24,4
9	0,823 ± 0,013	33,21 ± 3,98	0,141 ± 0,011	12,0
10	0,820 ± 0,018	34,85 ± 3,85	0,138 ± 0,014	11,0
15	0,832 ± 0,018	43,26 ± 7,18	0,143 ± 0,015	16,6
20	0,835 ± 0,011	49,81 ± 9,71	0,143 ± 0,012	19,5
25	0,829 ± 0,011	55,55 ± 6,24	0,142 ± 0,012	11,2
30	0,837 ± 0,029	68,04 ± 15,46	0,139 ± 0,012	22,7
35	0,835 ± 0,015	69,54 ± 13,04	0,142 ± 0,011	18,7
40	0,845 ± 0,020	70,58 ± 16,33	0,142 ± 0,011	23,1

O gráfico de corrente de pico em função da frequência (Figura 25) apresentou uma correlação linear no intervalo de frequência de 8 a 30 Hz. Para valores de frequência acima de 30 Hz, a corrente de pico tende a estabilizar.

Por meio do programa Origin 5.0 determinou-se a equação da reta neste intervalo e o coeficiente de correção (R) expressa à relação de x e y na curva.

$$I_p = 20,1192 + 1,4678 \cdot f, \text{ com } R = 0,9959$$

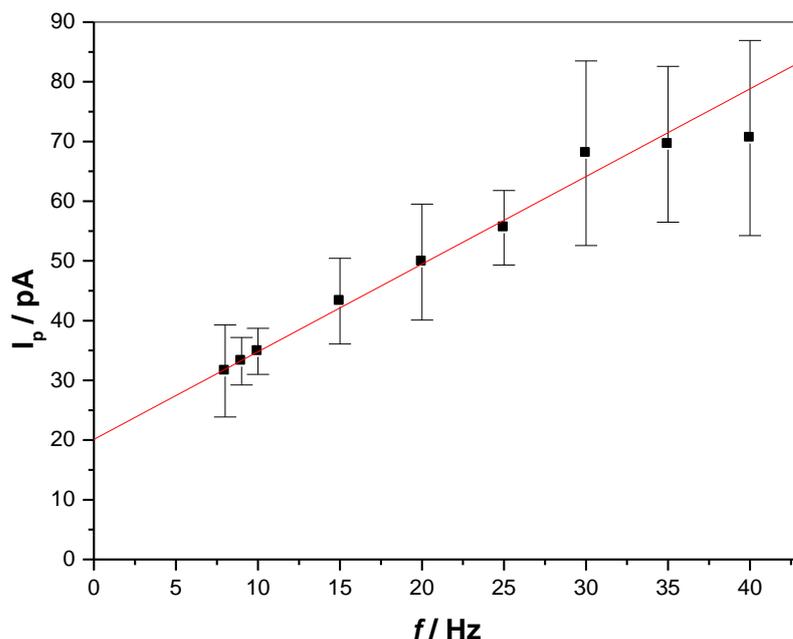


FIGURA 25: Dependência da corrente de pico I_p em função da frequência na oxidação de TBHQ $1,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ através da técnica de SWV.

Os parâmetros eletroquímicos, corrente de pico (I_p) e potencial de pico (E_p), fornecem informações importantes quando relacionados com a frequência de aplicação de pulso de potencial. As relações existentes entre o potencial de pico e log da frequência fornecem informações quanto ao grau de reversibilidade. Para um processo de oxidação irreversível com adsorção do reagente ou reagente e produto há uma variação linear do potencial de pico com logaritmo da frequência²⁸. Na figura 26 é mostrada esta relação linear, descrita pela equação:

$$E_p = 0,7951 + 0,0276 \cdot \log f, \text{ com SD} = 0,2914, R = 0,8419 \text{ e } n = 9$$

Substituindo o valor de 0,0276 da inclinação da reta obtida experimentalmente na equação teórica abaixo, temos:

$$\partial E_p / \partial \log f = 2,3RT / \alpha nF$$

$$\partial E_p / \partial \log f = 0,05908 / \alpha n$$

Assim, temos:

$$\alpha n = 0,05908 / (\partial E_p / \partial \log f) = 0,05908 / 0,0276$$

$$\alpha n = 2,1409$$

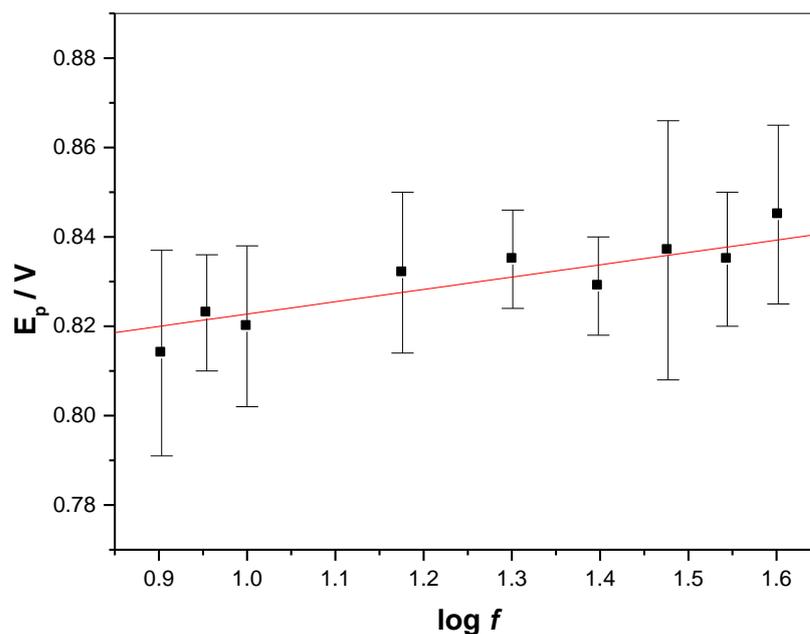


FIGURA 26: Dependência do potencial de pico (E_p) em função do logaritmo da frequência no eletrólito de suporte para a detecção do TBHQ $1,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ através de SWV.

Os voltamogramas para solução de TBHQ e do eletrólito registrados com diferentes frequências são mostrados nas Figuras 27 e 28. Percebe-se nestas figuras que a corrente residual aumenta com a frequência e o processo de oxidação em torno de + 0,6 V se torna mais evidente mesmo na presença de TBHQ.

Os resultados do estudo da frequência indicaram que a frequência ótima de detecção do TBHQ é 20 Hz. Embora com esta frequência, a corrente de pico não seja a mais alta (Tabela 14), a corrente residual e processos do próprio eletrólito não são tão pronunciados com este valor de frequência ou inferior (Figuras 27 e 28).

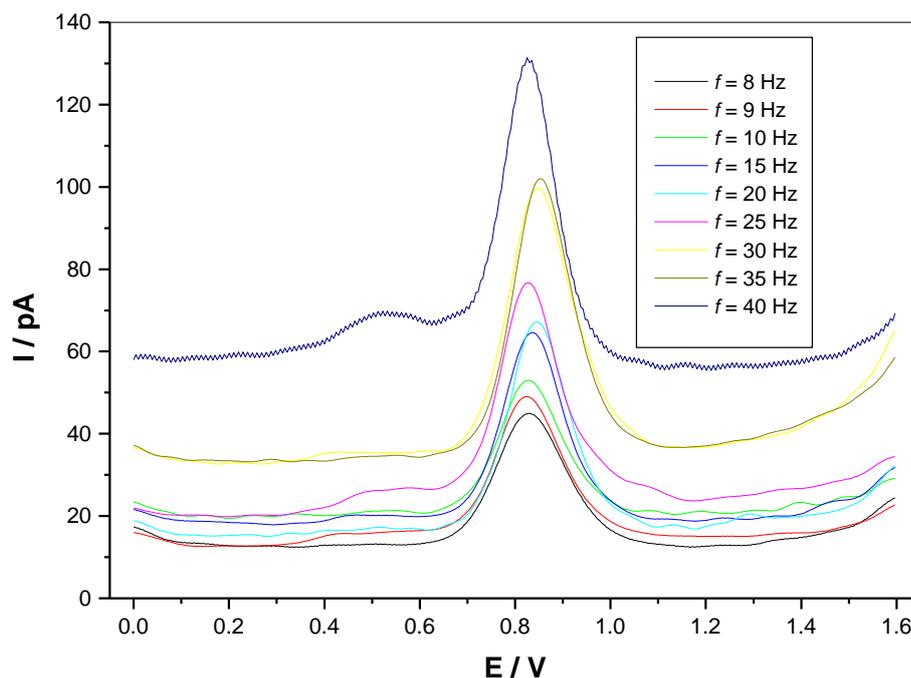


FIGURA 27: Voltamogramas onda quadrada referente ao comportamento eletroquímico do TBHQ $1,05 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ dissolvido no eletrólito (tampão BR, pH = 3,01 na presença Triton x-100 0,040% (V/V)) em diferentes freqüências. Demais condições: $t_{eq}=15s$, $\Delta E = 4,95$ mV, $a = 25,05$ mV, intervalo de potencial: 0,0 a 1,6V vs. Ag/AgCl/KCl 3 mol L⁻¹.

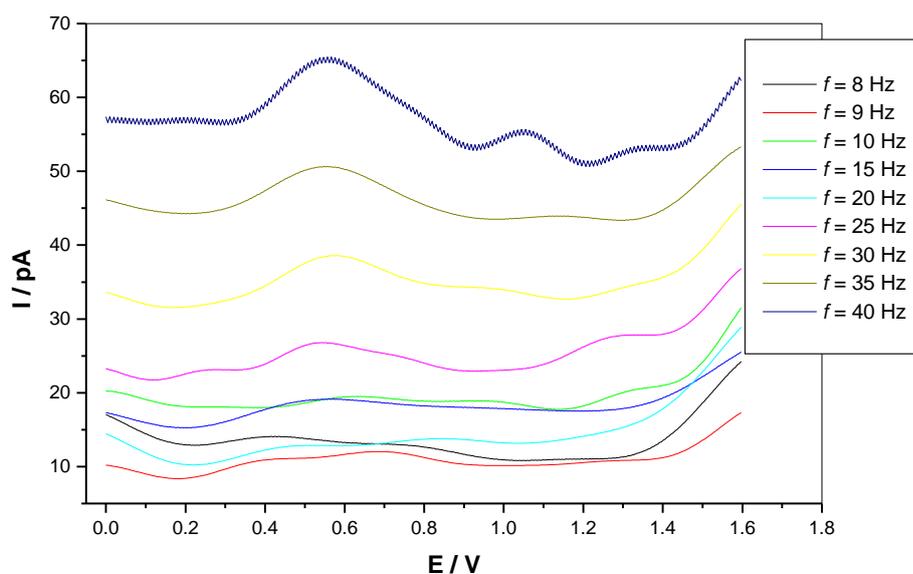


FIGURA 28: Voltamogramas de onda quadrada para a solução do eletrólito (tampão BR, pH 3,01 e Triton X-100 0,040% (v/v)) em diferentes freqüências. Demais condições: idênticas as da Figura 27.

4.1.4.2.2 - Estudo da altura de degrau

Para o estudo da altura de degrau, foram realizadas medidas nas seguintes alturas de degrau 4,95; 10,05; 15,00; 17,55; 19,95; 22,50; 25,05 mV. Na Tabela 15 apresenta os resultados desse estudo. Constatou-se como previsto um aumento da corrente de pico do TBHQ com o aumento da altura de degrau da onda quadrada.

TABELA 15: Valores de média e desvio padrão (n=6) para corrente de pico, potencial de pico, largura de meio pico e desvio relativo de I_p para uma solução de TBHQ $1,05 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, usando diferentes alturas de degrau.

Altura de degrau ΔE / mV	E_p/V	I_p/pA	$W_{1/2}/V$	RSD (I_p)/%
4,95	0,795 ± 0,020	41,28 ± 22,06	0,126 ± 0,010	53,4
10,05	0,810 ± 0,026	55,45 ± 17,12	0,134 ± 0,018	30,8
15,00	0,834 ± 0,011	70,31 ± 27,88	0,135 ± 0,011	39,6
17,55	0,827 ± 0,020	77,08 ± 19,23	0,143 ± 0,017	24,9
19,95	0,823 ± 0,015	78,56 ± 12,65	0,140 ± 0,012	16,1
22,50	0,822 ± 0,027	78,64 ± 17,10	0,146 ± 0,012	21,7
25,05	0,841 ± 0,013	77,48 ± 18,64	0,120 ± 0,011	24,0

A figura 29 mostra o gráfico da corrente de pico versus a altura de degrau. Pode-se verificar que a corrente de pico aumentou linear no intervalo de altura de degrau 4,95 a 17,55 mV. Acima desta altura de degrau a corrente de pico permaneceu praticamente constante. Através do programa Origin 5.0 determinou-se a equação da reta neste intervalo e o coeficiente de correção (R) expressa à relação:

$$I_p = 26,97 + 2.857 \cdot \Delta E, \text{ com } R = 0,9998$$

A Figura 30 apresenta os voltamogramas de onda quadrada de TBHQ $1,05 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ registrados com diferentes valores de altura de degrau. Observa-se que a corrente residual não varia muito com o aumento da altura de degrau. A altura de degrau selecionada para o desenvolvimento das análises foi de 19,95 mV, na qual obteve-se uma maior repetibilidade (menor desvio padrão relativo (RSD) mostrado na Tabela 15) e uma corrente residual aceitável.

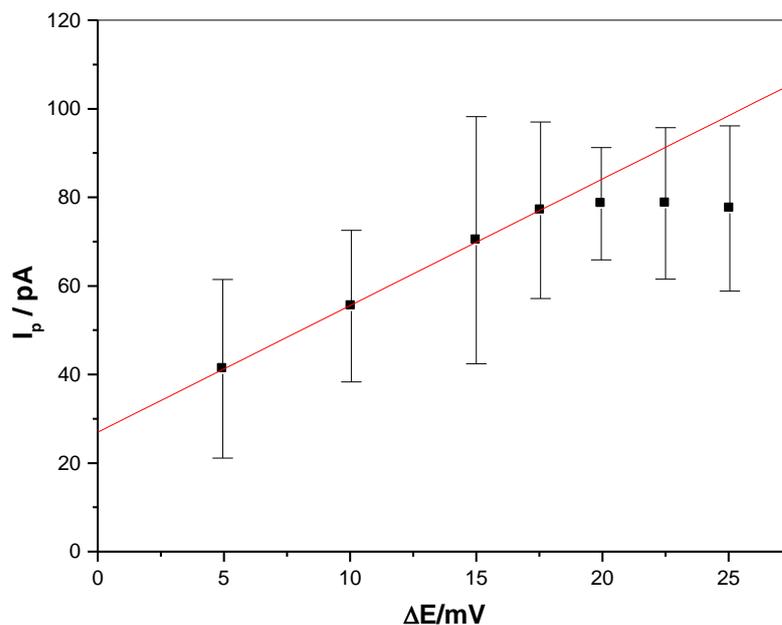


FIGURA 29: Dependência da corrente de pico I_p em função da altura de degrau na oxidação de TBHQ $1,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ através da técnica de SWV.

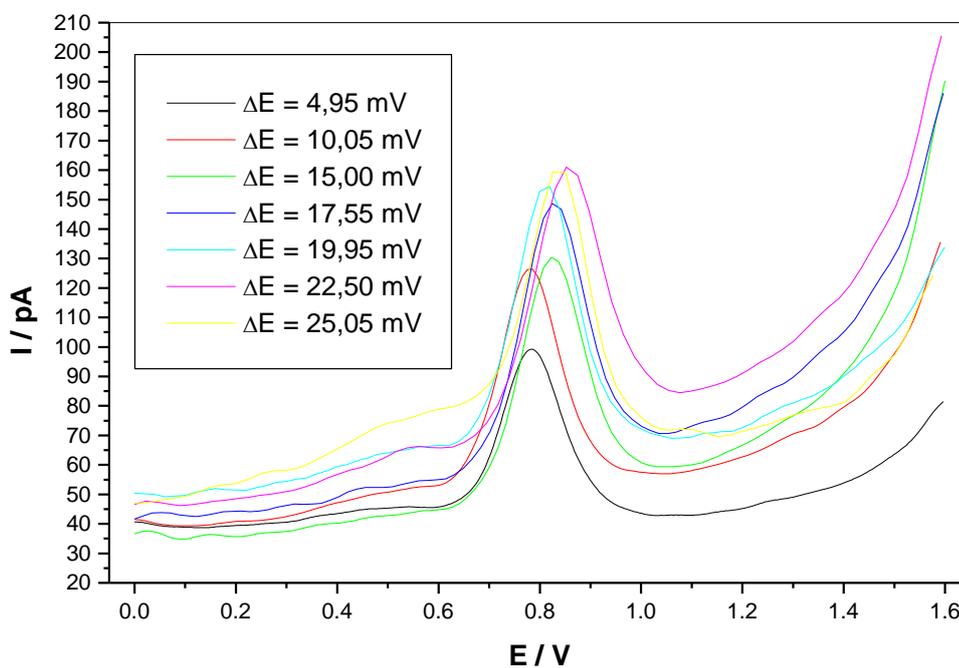


FIGURA 30: Voltamogramas onda quadrada, referente ao comportamento eletroquímico do TBHQ $1,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ dissolvido no eletrólito (tampão BR, pH = 3,02 na presença Triton x-100 0,040% (V/V)) em diferentes alturas de degrau. Demais condições: $t_{eq} = 15 \text{ s}$, $f = 35 \text{ Hz}$, $a = 25,05 \text{ mV}$, intervalo de potencial: 0,0 a 1,6V vs. Ag/AgCl/KCl 3 mol L^{-1} .

4.1.4.2.3 - Estudo da amplitude

Para o estudo da amplitude, foram realizadas medidas nas seguintes amplitudes 4,95; 10,05; 15,00; 19,95; 25,05; 30,00; 34,95; 40,05; 45,00 e 49,95 mV. Na Tabela 16 apresenta os resultados desse estudo. Constatou-se como previsto um aumento da corrente de pico do TBHQ com o aumento da amplitude da onda quadrada.

TABELA 16: Valores de média e desvio padrão (n=6) para corrente de pico, potencial de pico, largura de meio pico e desvio relativo de I_p para uma solução de TBHQ $1,06 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, usando diferentes amplitudes.

Amplitude a / mV	E_p/V	I_p/pA	$W_{1/2}/V$	$I_p/w_{1/2}$	RSD (I_p)/%
4,95	0,871 ± 0,058	36,42 ± 17,75	0,117 ± 0,008	311,3	48,7
10,05	0,856 ± 0,076	49,89 ± 19,31	0,123 ± 0,008	405,6	38,7
15,00	0,853 ± 0,067	59,37 ± 20,96	0,120 ± 0,000	494,7	35,3
19,95	0,843 ± 0,074	76,18 ± 22,41	0,143 ± 0,029	532,7	29,4
25,05	0,843 ± 0,074	89,04 ± 45,14	0,130 ± 0,011	684,9	50,7
30,00	0,830 ± 0,072	103,3 ± 62,10	0,120 ± 0,013	860,8	60,1
34,95	0,849 ± 0,071	103,8 ± 32,33	0,127 ± 0,010	817,3	31,1
40,05	0,827 ± 0,078	102,6 ± 38,43	0,130 ± 0,011	789,2	37,4
45,00	0,840 ± 0,070	104,5 ± 37,63	0,130 ± 0,011	803,8	35,8
49,95	0,823 ± 0,061	101,2 ± 57,63	0,137 ± 0,015	738,7	56,9

A Figura 31 mostra o gráfico da corrente de pico versus a amplitude. Pode-se verificar que a corrente de pico aumentou linearmente com a amplitude no intervalo de 4,95 a 30,00 mV. Acima da amplitude de 30 mV, a corrente de pico permaneceu praticamente constante. Através do programa Origin 5.0 determinou-se a equação da reta neste intervalo e o coeficiente de correção (R) expressa esta relação:

$$I_p = 23,07 + 2.604 \cdot \Delta E, \text{ com } R = 0,9964$$

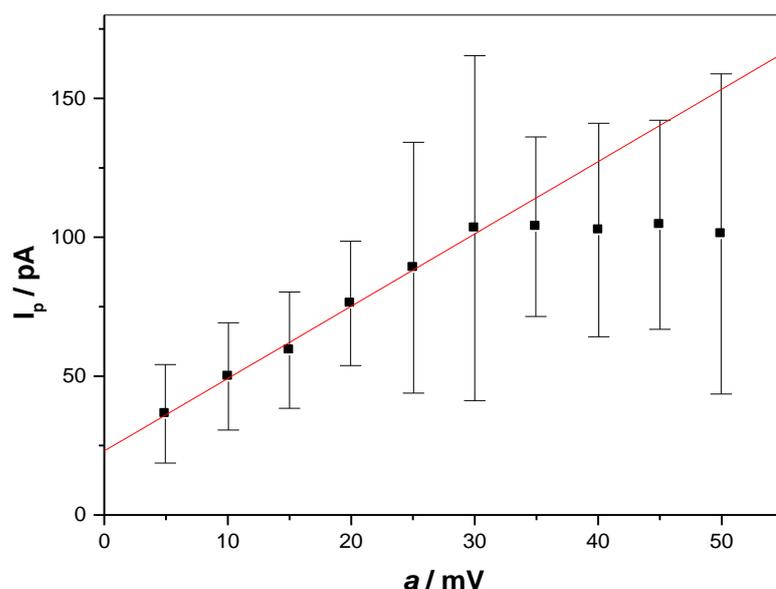


FIGURA 31: Dependência da corrente de pico I_p em função da amplitude na oxidação de TBHQ $1,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ através da técnica de SWV.

A Figura 32 apresenta os voltamogramas de onda quadrada de TBHQ $1,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ registrados com diferentes valores de amplitude.

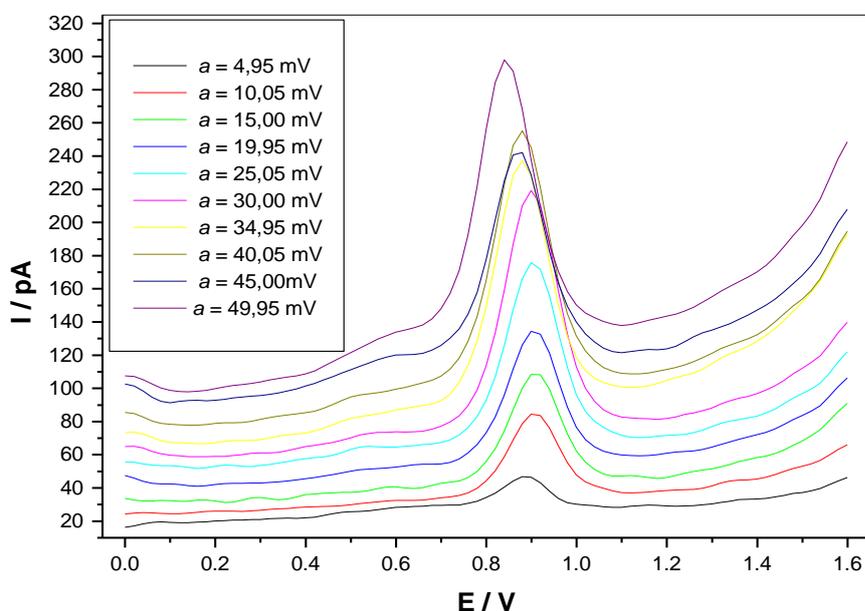


FIGURA 32: Voltamogramas onda quadrada, referente ao comportamento eletroquímico do TBHQ $1,06 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ dissolvido no eletrólito (tampão BR, pH = 3,02 na presença Triton x-100 0,040% (V/V)) em diferentes amplitudes. Demais condições: $t_{eq} = 15 \text{ s}$, $f = 35 \text{ Hz}$, $\Delta E = 19,95 \text{ mV}$, intervalo de potencial: 0,0 a 1,6V vs. Ag/AgCl/KCl 3 mol L^{-1} .

Portanto os resultados indicaram que a amplitude ótima para detecção do TBHQ é 30 mV. Embora com esta amplitude, apresente um maior desvio padrão relativo (RSD) mostrado na Tabela 16.

4.1.4.3 - Estudo da repetibilidade

Este estudo foi realizado a fim de avaliar a repetibilidade das medidas adotando novos procedimentos. Preparou-se a solução de TBHQ no próprio eletrólito, com diluição em balão volumétrico em vez de diluição na cela com uso de micropipetador. Também adotou-se o pré-tratamento de ciclagem de potências para limpeza e ativação do microeletrodo utilizado na maior parte dos estudos. A Tabela 17 apresenta os resultados desse estudo. Constatou-se que os desvios padrão relativo foram pequenos em ambas as freqüências, o que denota uma boa repetibilidade.

TABELA 17: Valores de média e desvio padrão (n=8) para corrente de pico, potencial de pico, largura de meio pico e desvio relativo de I_p para uma solução de TBHQ $1,05 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, usando diferentes freqüências.

Freqüência (Hz)	E_p/V	I_p/pA	$W_{1/2}/V$	RSD (I_p)/%
20	$0,882 \pm 0,020$	$153,2 \pm 3,98$	$0,115 \pm 0,009$	2,60
35	$0,848 \pm 0,019$	$158,2 \pm 5,33$	$0,131 \pm 0,010$	3,37

Estes estudos também mostram que o aumento da freqüência dificulta detecção da oxidação do TBHQ, pois em altas freqüências há um processo do próprio eletrólito em torno de +0,6 V, havendo interferência da detecção do TBHQ.

A figura 33 mostra os voltamogramas onda quadrada para solução de TBHQ $1,05 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ e do eletrólito registrados com freqüências de 20 Hz e 35 Hz. Percebe-se nesta figura que o ideal seria utilizar a freqüência de 20 Hz, pois há diminuição do processo do eletrólito. Contudo, utilizando qualquer uma das freqüências e adotando procedimentos mais adequados de diluição e de ativação e limpeza do microeletrodo, a precisão nas medidas tornou-se bastante aceitável como se verifica pelos valores de desvio padrão relativo.

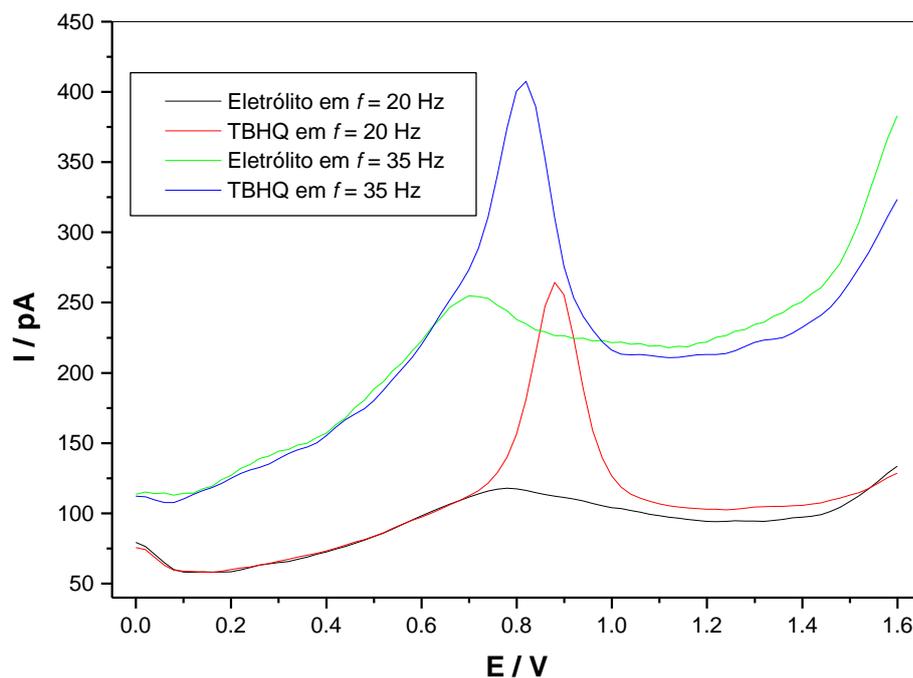


FIGURA 33: Voltamogramas de onda quadrada para solução de TBHQ $1,05 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ e do eletrólito (tampão BR, pH = 3,02 na presença Triton x-100 0,040% (V/V)) em diferentes frequências. Demais condições: $t_{eq}=15s$, $\Delta E = 19,95$ mV, $a = 30,00$ mV, intervalo de potencial: 0,0 a 1,6V vs. Ag/AgCl/KCl 3 mol L⁻¹.

5) CONCLUSÕES

Antes das medidas na solução de TBHQ com a técnica de voltametria de onda quadrada (SWV), adotou-se um pré-tratamento de ciclagem de potencias para limpeza e ativação do microeletrodo.

Os resultados do estudo da influência do pH do eletrólito de suporte (tampão BR) indicaram que o pH ótimo é 3,00. Em pH igual ou superior a 9,04, ocorre o surgimento de um pico em potencial menor que o do pico de oxidação do TBHQ, possivelmente de algum produto de decomposição química do TBHQ. No pH de 10,06 ou superior o pico de oxidação de TBHQ não é detectado.

O estudo da adição de surfactantes e de complexante EDTA ao eletrólito indicou que o surfactante Triton X-100 resulta em melhores condições de detecção do pico de oxidação do TBHQ com maior corrente de pico, melhor resolução e menor sobrepotencial.

Com base nos parâmetros eletroquímicos extraídos das técnicas de voltametria cíclica e voltametria onda quadrada, utilizando-se MFC, foi possível diagnosticar o grau de reversibilidade das reações. Os estudos indicam que o processo de oxidação de TBHQ sobre a superfície do MFC é um processo irreversível, com adsorção do reagente ou reagente e produto.

6) REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹LÔBO, I. P. & FERREIRA, S. L. C. **Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos**. *Quim. Nova*, 32 (6): 1596-1680, 2009.
- ²DOMINGOS, A.K.; SAAD, E.B.; VECHIATTO, W.W.D.; WILHELM, H.M. & RAMOS, L.P. The influence of BHA, BHT and TBHQ on the oxidation stability of soybean oil ethyl esters (biodiesel). *J. Braz. Chem. Soc.* 18 (2): 416-423, 2007.
- ³FERRARI, R.A. & SOUZA, W.L. Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidante. *Química nova*. 32 (1): 106-111, 2009.
- ⁴ARAÚJO, 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 surfactant. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 79 (2): 409-414, 2010.
- ⁵ARAÚJO, T.A.; BARBOSA, A.M.J.; VIANA, L. H. & FERREIRA, V.S. Electroanalytical determination of TBHQ, a synthetic antioxidant, in soybean biodiesel samples. *Fuel Processing Technology*. 2010.
- ⁶FUENTE, C.; ACUNÃ, J.A.; VÁZQUEZ, M.L.; 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*. 49: 441-452, 1999.
- ⁷NI, Y.; WANG, L. & KOKOT, S. Voltammetric determination of butylated hydroxyanisole, butylated hydroxytoluene, propyl gallate and tert-butylhydroquinone by use of chemometric approaches. *Analytica Chimica Acta*. 412: 185-193, 2000.
- ⁸RAYMUNDO, M. S.; PAULA, M. M. S.; FRANCO, C. & FETT, R. Quantitative determination of the phenolic antioxidants using Voltammetric techniques. *LWT* 40: 1133-1139, 2007.
- ⁹SURAREUNGCHAI, W. & KASIWAT, D. Electroanalysis of tert-Butylhydroquinone in Edible Oil at a Nafion-Coated Probe. *Electroanalysis* 12 (14): 1124-1129, 2000.
- ¹⁰CORTÉS, A. G., GARCIA, A. J. R., YÁÑEZ-SEDEÑO, P. & PINGARRÓN, J. M. Polarographic determination of tert-butylhydroquinone in micellar and emulsified media. *Analytica Chimica Acta* 273 (1-2): 545-551, 1993.
- ¹¹CORTÉS, A. G., AMISEN, P., RUIZ, M. A., YÁÑEZ-SEDEÑO, P. & PINGARRÓN, J. M. Electroanalytical study of the antioxidant tert-butylhydroquinone (TBHQ) in an oil-in-water emulsified medium *Electroanalysis* 6 (11-12): 1014-1019, 1994.
- ¹²TAGLIBUE, S.; BELLA, A. G. & BIODIOLI, P. *Quali-quantitative of synthetic antioxidants in biodiesel*. *Rivista Italiana delle Sostanze Grasse* v. 81, p. 37-40, 2004.
- ¹³Metrohm. *Determination of antioxidants by ion chromatographic analysis*. Disponível em: <<http://www.biofuel-analysis.com/Oils/antioxi.html>>. Acesso: Ago. 2009.
- ¹⁴TORMIN, T. F.; GIMENES, D. T.; SILVA, L. G.; RUGGIERO, R. RICHTER, E. M.; FERREIRA, V. S. & MUNOZA, R. A. A. Direct amperometric determination of tert-butylhydroquinone in biodiesel. *Talanta*. 82: 1599-1603, 2010.
- ¹⁵FIORUCCI, A.R. *Determinação Voltamétrica de Triptofano usando Eletrodo de Pasta de Carbono e Microeletrodo de Fibra de Carbono*, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2002. Tese de Doutorado.

-
- ¹⁶STULÍK, K.; AMATORE, C.; HOLUB, K.; MARECEK, V. & KUTNER, W. "Microelectrodes. Definitions, characterizations, and applications". *Pure Appl. Chem.* 72: 1483, 2000.
- ¹⁷CORREIA, A. N.; MASCARO, L. H.; MACHADO, S. A. S.; MAZO, L. H. & AVACA, L. A. "Ultramicroeletrodos. Parte 1. Revisão teórica e perspectivas". *Quím. Nova* 18: 475, 1995.
- ¹⁸HEINZE, J. "Ultramicroelectrodes in electrochemistry". *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 32: 1268, 1993.
- ¹⁹WIGHTMAN, R. M. "Microvoltammetric electrodes". *Anal. Chem.* 53: 1125A, 1981.
- ²⁰MURTHY, A. S. N. "Electrochemical studies at ultramicroelectrodes" *Ind. J. Chem.* 31A: 633, 1992.
- ²¹WIGHTMAN, R. M. & WIPF, D. O. "Voltammetry at ultramicroelectrodes". IN: *Electroanalytical Chemistry . A Series of Advances*. BARD, A. J. (Ed.), Vol 15, Nova York, Marcel Dekker, p. 268, 1989.
- ²²CISZKOWSKA, M. & STOJEK, Z. "Voltammetry in solutions of low ionic strength. Electrochemical and analytical aspects". *J. Electroanal. Chem.* **466**: 129, 1999.
- ²³FIORUCCI, A. R. & CAVALHEIRO, E. T. G. Tratamentos Eletroquímicos de Ultramicroeletrodos de Fibra de Carbono para Determinação de Triptofano. In. XI ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA, 2001. Livro de Resumos do 11º. ENQA, p. EQ-13.
- ²⁴CHING, S.; DUDEK, R. & TABEL, E. Cyclic Voltammetry with Ultramicroelectrodes. *Journal of Chemical Education.* 71 (7): 602-605, 1994.
- ²⁵CARVALHO, R. M; KUBOTA, L. T. & RATH, S. Influence of EDTA on the electrochemical behavior of phenols. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 548: 19-26, 2003.
- ²⁶HUANG, W. Voltammetric determination of bisphenol A using a carbon paste electrode based on the enhancement effect of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB). *Bull. Korean Chem. Soc.* 26(10): 1560-1564, 2005.
- ²⁷PENG, Y.; XU, J., ZHAO, J., HU, B. e HU, S. Electrochemical behavior of phenol at acethylene black-dihexadecyl hydrogen phosphate composite modified glassy carbon electrode in presence of cetyltrimethylammonium bromide. *Russian Journal of Electrochemistry.* 44(2): 206-212, 2008.
- ²⁸LOVRIC, M.; KOMORSKY-LOVRIC,S.; MURRAY, W. R. Adsorption effects in square-wave voltammetry of totally irreversible redox reactions. *Eletrochimica Acta.*33(6): 739-744,1988.

TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS:

- Uendinara Bibbio; Fernando dos Santos Silva; JESUS, V. O.; Edegar Benedetti Filho; Gilberto José de Arruda; Antonio Rogério Fiorucci. Estudos para detecção voltamétrica do pesticida Thiram utilizando microeletrodo de fibra de carbono. In: XVI Encontro Centro-Oeste de debates sobre o Ensino de Química. (XVI ECODEQ), 2009, Goiás - GO. **Conquistas, Necessidades e Perspectivas para o Ensino de Química na Região Centro-Oeste**, 2009.
- JESUS, V. O.; Cássia Canaza Fonseca; Antonio Rogério Fiorucci; Edegar Benedetti Filho; Cláudia Andrea Lima Cardoso. Otimização de Parâmetros Experimentais para Detecção Voltamétrica de TBHQ Utilizando Microeletrodo de Fibra de Carbono In: 62^a Reunião Anual da SBPC, 2010, Natal-RN. **Ciências do Mar: herança para o futuro**, 2010.
- JESUS, V. O., Antonio Rogério Fiorucci. Desenvolvimento de Procedimento Voltamétrico para Detecção do Antioxidante TBHQ em Meio Aquoso Tamponado/Etanol In: I Encontro de Ensino, Pesquisa e Extensão-EPEX, 2010, Dourados-MS. **Encontro de Iniciação Científica**, 2010.