



## **DETERMINAÇÃO DE PROPIL GALATO EM BIODIESEL APÓS ELETROANÁLISE SOBRE ELETRODOS DE PASTA DE CARBONO MODIFICADA COM LÍQUIDO IÔNICO**

\*Luiz Henrique de Oliveira<sup>1</sup>, Ana Caroline Souza Dias<sup>1</sup>, Rosilene Marques Correia<sup>1</sup>, Lucas Pizzuti<sup>2</sup>, Magno Aparecido Gonçalves Trindade<sup>3</sup>

UFGD/FACET, Caixa Postal 364, CEP: 79.804-970, Dourados – MS, \*E-mail l-u-i-zhenrique@hotmail.com

<sup>1</sup> Bolsistas de Iniciação Científica do CNPq/UFGD, Acadêmico do Curso de Química, FACET/UFGD

<sup>2</sup> Colaborador, Docente da Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologias, FACET/UFGD

<sup>3</sup> Orientador, Docente da Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologias, FACET/UFGD

### **RESUMO**

Neste trabalho, as técnicas eletroquímicas foram usadas para estudar o comportamento voltamétrico do Propil Galato (PG) sobre a superfície de eletrodos de pasta de carbono modificadas (EPCM) com o líquido iônico (LI). Para cumprir os objetivos do trabalho, otimizou-se os parâmetros instrumentais e experimentais em meio de diferentes tampões, sendo verificado que o EPCM apresentou uma melhor performance analítica na detecção do antioxidante PG que os eletrodos de pasta de carbono (EPC) sem modificação e carbono vítreo, respectivamente. A curva analítica obtida apresentou um intervalo de concentração entre  $2,00 \times 10^{-6}$  a  $2,91 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>,  $r = 0,998$  (PG) com limite de detecção de  $2,70 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>, com desempenho promissor para possíveis aplicações na determinação deste analito em amostras de biodiesel.

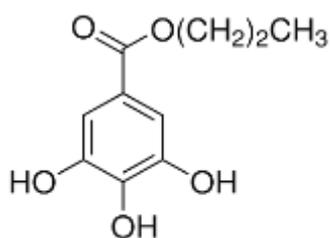
**Palavras-chave:** Biodiesel; Propil Galato; Eletrodos modificados; Eletroanálises.

### **1.0 INTRODUÇÃO**

Após a crise do petróleo iniciada no final de 1973, alguns países que necessitavam de importação do petróleo foram afetados, principalmente aqueles em desenvolvimento, como o Brasil [1-2]. Essa crise causou necessidade em se obter fontes alternativas de energia [1-2]. Uma das alternativas em questão foi o incentivo do uso de óleo vegetal, como um substituto para alguns derivados do petróleo, principalmente para o petrodiesel. Isto decorre do fato de que as propriedades físico-químicas do biodiesel e do óleo diesel serem semelhantes e, por esta razão, a modificação de motores diesel e infraestrutura de armazenamento não são necessárias.

Além disso, estes óleos poluem menos e tem poder calorífico bastante elevado, sendo um combustível renovável e biodegradável e a sua utilização é promissora [2-3]. No entanto, a substituição do diesel pelo biodiesel vem enfrentando alguns problemas, uma vez que, diferentemente, dos óleos combustíveis derivados do petróleo, que são estáveis a altas temperaturas, mesmo na presença de oxigênio, o biodiesel é instável e apresentam grande tendência ao processo de degradação oxidativa [4-10].

Vários estudos têm reportado a importância da adição de agentes externos, ao biodiesel e amostras oleaginosas, para retardar ou impedir sua degradação, garantindo uma maior estabilidade durante a etapa de manuseio e armazenamento [10-12, 19-23]. Entre estes aditivos, destacam-se os antioxidantes, os quais são empregados especialmente para aumentar a estabilidade do biodiesel quando exposto, principalmente, a atmosfera de oxigênio [8-17, 20-27]. Assim, o controle destes antioxidantes em biodiesel é importante, pois impedem a formação de depósitos de gorduras rancificadas originadas da rancidez oxidativa dos ácidos graxos insaturados e, conseqüentemente influência no desempenho dos motores e bicos de injeção eletrônica e aumenta a vida útil das peças de veículos e máquinas [28]. De acordo com as informações supracitadas, é fundamentalmente importante a quantificação destes antioxidantes, nas matrizes de interesse, com objetivo de controlar, rigorosamente, a qualidade do biodiesel. Embora, existem inúmeros trabalhos reportando análises quantitativas de antioxidantes naturais e artificiais em amostras de óleos e gorduras utilizadas na alimentação, pouco tem sido reportado a respeito destas análises em amostras de biodiesel [28]. O Propil Galato (PG, Figura 1) é um representante, desta classe de antioxidantes, empregado com a finalidade de proporcionar maior estabilidade ao biodiesel [8-17]. No entanto a disponibilização de metodologias analíticas alternativas para a determinação desses aditivos antioxidantes em biodiesel ainda é limitada, sendo que o desenvolvimento de novos métodos para o controle da qualidade desses produtos é significativamente importante [29].



**Figura 1.** Formula estrutural do antioxidante Propil Galato (PG).

Com o objetivo de desenvolver metodologias eletroanalíticas, os eletrodos de pasta de carbono modificados, são alternativas altamente promissoras, pois são conhecidos por proporcionarem baixos limites de detecção, alta seletividade e sensibilidade e, possibilitam análises de amostras reais com mínimo de tratamento para remoção de interferentes [29, 30]. Os primeiros eletrodos de pastas de carbono modificados foram propostos na década de 80, os quais foram desenvolvidos com modificação a partir do uso de enzima (glicose oxidase) e materiais biológicos entre outros [29-31]. Eletrodos de pasta de carbono (EPC) podem ser modificados com uma série de substâncias, dentre elas, líquidos orgânicos (comumente, nujol e parafina líquida) que aglutinam satisfatoriamente as partículas de grafite, preenchendo os interstícios entre essas partículas, proporcionando compactação e consistência a pasta, características que facilitam na sua fixação ao arranjo de eletrodo. Os líquidos iônicos (LIs) têm sido empregados como substitutos dos aglutinantes convencionais, pois apresentam propriedades físico-químicas que são requeridas na construção de EPCMs, entre as quais, ser quimicamente inerte, baixa ou nenhuma atividade eletroquímica e imiscível em soluções aquosas. Além disso, possui alta viscosidade, baixa volatilidade e elevada pureza. Estas propriedades têm sido satisfatoriamente exploradas na construção de EPCMs, pois os aglutinantes convencionais, o nujol, a parafina líquida e os óleos minerais são materiais não condutores [34].

Para contornar problemas advindos de resistividade, causada pelo uso de aglutinantes não iônicos como óleo mineral e vaselina líquida, os LIs a temperatura ambiente, tem sido relatado como altamente promissores e há um crescente interesse na aplicação desses líquidos no preparo de EPCMs [34]. Ademais, estes LIs têm atraído a atenção em pesquisas voltadas para as áreas de eletroquímicas aplicadas devido a ampla janela de potencial útil, alta estabilidade química e, especialmente sua alta condutividade, ocupando um papel importante tanto sobre a velocidade de reação quanto no mecanismo de reações eletródicas [32-35]. Neste contexto, considerando que as técnicas voltamétricas são promissoras e apresentam diversas vantagens sobre as demais, quanto a requisitos como detectabilidade, sensibilidade, baixo custo instrumental e de análises, facilidade de operação dos equipamentos, rapidez e menor consumo de solventes são objetivados. Assim, estudos envolvendo técnicas voltamétricas e diferentes materiais eletródicos, como por exemplo, pasta de carbono sem modificação, pasta de carbono modificada com nanotubos de carbono/líquidos iônicos e pastas modificadas com complexos metálicos, são algumas das aplicações que tem propiciado melhora na detectabilidade de diversos compostos orgânicos [27-28, 36]. Portanto, neste trabalho utilizou-se as técnicas

eletroanalíticas para desenvolver uma metodologia analítica e determinar o antioxidante Propil Galato (PG) sobre a superfície de EPCMs com LIs.

## **2.0 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1 Preparo dos eletrodos**

Para o estudo das proporções dos EPCs mediante mistura de pó de grafite e óleo mineral, a mistura foi macerada em almofariz até obter-se uma pasta consistente. Semelhantemente, os EPCMs foram preparados misturando-se diferentes proporções de pó de grafite (Aldrich), óleo mineral (Aldrich) e o modificador LI, como base na metodologia desenvolvida por Schrekker H. S. e colaboradores [35]. A mistura contendo a proporção apropriada foi macerada por, aproximadamente, 20 minutos, para garantir a completa homogeneização e obtenção de uma consistência satisfatória. Em todos os casos, as pastas de carbono com e sem modificação foram armazenadas na geladeira. Para a construção dos eletrodos de trabalho, uma pequena quantidade da pasta foi introduzida em uma seringa de insulina com capacidade de 1,00 mL, tendo como contato elétrico um fio de cobre.

### **2.2 Preparo dos eletrólitos**

Como eletrólito suporte, foram testadas as seguintes soluções: tampão acetato 0,04 mol L<sup>-1</sup> preparado pela mistura de acetato de sódio anidro (Merck) e ácido acético (Merck), tampão fosfato 0,04 mol L<sup>-1</sup> preparado com fosfato de sódio dibásico mono-hidratado (Merck) e fosfato de sódio dibásico di-hidratado (Merck) e o tampão Britton-Robinson 0,04 mol L<sup>-1</sup> preparado com ácido acético (Fluka), ácido bórico (Merck) e ácido fosfórico (Merck). O ajuste do pH desejado foi realizado com ácido clorídrico (Vetec) ou hidróxido de sódio (Vetec), ambos na concentração de 0,10 mol L<sup>-1</sup>, sendo que o intervalo de pH estudado foi de 2,0 a 10,0.

### **2.3 Preparo das soluções**

As soluções estoque do padrão de PG ( $1,00 \times 10^{-3}$  e  $1,00 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>) foram preparadas dissolvendo-se quantidade apropriada do sólido em etanol (Vetec).

### **2.4 Preparo das amostras**

As amostras de biodiesel foram obtidas a partir da extração e transesterificação do óleo de soja, empregando etanol anidro e NaOH como catalisador. O biodiesel foi separado por decantação e neutralizado por sucessivas lavagens com solução de HCl 0,50 %. Para a eliminação da água de lavagem, empregou-se a decantação, de modo que os resíduos de umidade foram retirados com o agente secante sulfato de sódio anidro. No preparo das amostras de biodiesel aditivadas com 200 e 500 mg L<sup>-1</sup> do antioxidante PG, utilizou-se a metodologia

desenvolvida por Caramit (2013) e colaboradores.

As amostras de 500 mg L<sup>-1</sup> do antioxidante no biodiesel, foram preparadas pela adição de 2,1 mL da solução padrão do PG 1,00×10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup>, em um balão volumétrico de 5 mL e, em seguida adicionou o biodiesel isento do antioxidante. A mistura resultante foi levada ao ultrassom (UltraCleaner, modelo 800), por cerca de 20 minutos e, em seguida, agitada por por mais 20 minutos em um agitador magnético (IKA, modelo Color Squid). Depois deste processo, o volume foi ajustado com biodiesel e a amostra foi deixada em banho ultrassom por um período de 20 minutos para dissolução do antioxidante e homogeneização da amostra.

No preparo da amostra de biodiesel contaminada com 200 mg L<sup>-1</sup> do antioxidante PG, adicionou-se 0,47 mL do padrão de PG 1,00×10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup> em um balão volumétrico de 5 mL e, em seguida, adicionou a amostra do biodiesel isenta de qualquer antioxidante. Posteriormente, realizou-se o mesmo procedimento de tratamento da amostra supramencionado.

## **2.5 Medidas eletroquímicas**

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato da DropSens (modelo μStat 400) acoplado a um microcomputador para aquisição dos dados. O sistema de eletrodos foi composto por um eletrodo auxiliar de fio de Pt, um eletrodo de referência de Ag/AgCl e os eletrodos de pasta de carbono modificada como eletrodo de trabalho. A célula eletroquímica, com capacidade máxima de 10 mL, continha uma tampa de teflon com orifícios para o acoplamento dos eletrodos.

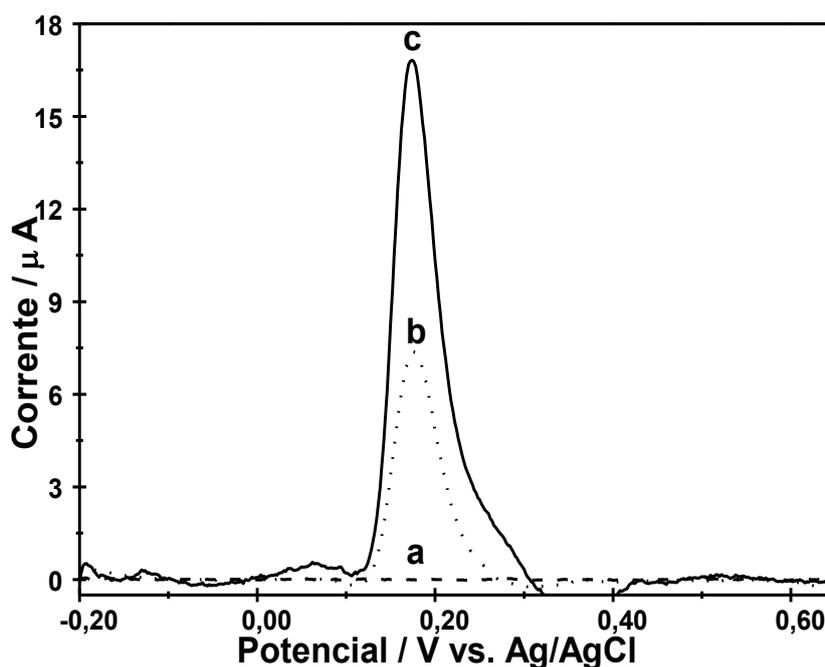
Para registro dos voltamogramas, o eletrodo de trabalho (carbono vítreo, eletrodo de pasta de carbono com e sem modificação) foi introduzido na célula eletroquímica contendo 5,00 mL do tampão (pH desejado), cujo intervalo de varredura de potencial foi de -0,20 a 0,65 vs. Ag/AgCl. Entre cada medida, a superfície do eletrodo foi renovada a partir da remoção da camada superficial e posterior polimento em papel sulfite para o caso dos EPCMs, e polimento em alumina (0,50 μm), para o ECV. Além disso, antes de cada medida experimental, realizou-se a desoxigenação da solução eletrolítica via borbulhamento de nitrogênio gasoso por cerca de 10 minutos e após a agitação ser interrompida, foi registrado os voltamogramas empregando as técnicas voltamétricas de varredura linear, pulso diferencial e de onda quadrada.

## **3.0 RESULTADO E DISCUSSÃO**

Para o estudo do perfil voltamétrico do antioxidante PG após oxidação sobre a superfície dos EPCMs com Lis, foram preparados diferentes eletrodos com diferentes proporções, com ênfase na variação da quantidade de grafite e da mistura óleo mineral/LI. Depois de avaliado a quantidade de cada componente da pasta, verificou-se que a melhor proporção para o EPC foi

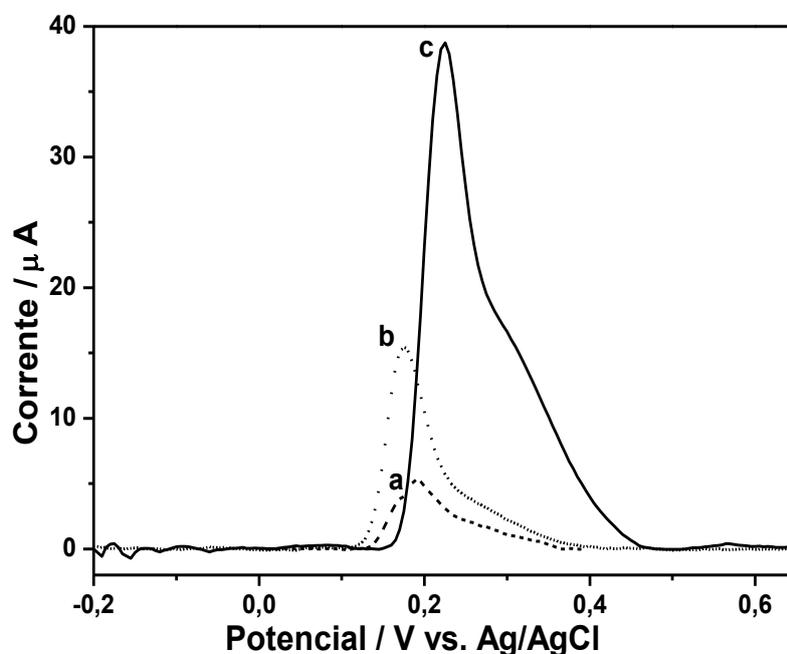
de 75% de grafite e 25% de óleo mineral e para o EPCM foi de 65% de grafite, 25% de óleo mineral e 5,0% do modificador LI.

O comportamento voltamétrico do antioxidante PG foi estudado comparando-se sua performance após registro dos voltamogramas sobre a superfície dos EPCs e EPCM-LI, visando comparar o desempenho analítico de cada eletrodo e testar a viabilidade de utilização dos EPCM-LIs como eletrodo de trabalho em eletroanálises, Figura 2. Nesta condição, verifica-se a inexistência de picos para registro de voltamogramas sobre a superfície do EPCM (Figura 2, voltamogramas A) apenas na solução do eletrólito suporte. Contudo, com a adição de  $2,90 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> do antioxidante PG na célula eletroquímica, observa-se a ocorrência de um pico anódico bem definido atribuído a oxidação do grupo hidroxibenzóico sobre a superfície EPC (Figura 2, Voltamograma B) e EPCM-LI (Figura 2, Voltamograma C). Ademais, de acordo com o observado na Figura 2, o voltamograma registrado sobre a superfície do EPCM com o LI apresenta uma melhor resposta em termos de intensidade de corrente de pico (nomeada  $I_{pa}$ ) bem como melhor perfil voltamétrico, sendo este resultado concordante com o esperado para os propósitos deste trabalho.



**Figura 2.** Voltamogramas de onda quadrada registrados nas seguintes condições: (A) branco, tampão fosfato (pH 7,0) sobre EPC, (B) oxidação eletroquímica de PG  $2,90 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> sobre a superfície do EPC e (C) oxidação eletroquímica de  $2,90 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> sobre a superfície do EPCM. Condições:  $f = 10$  Hz,  $E_{sw} = 25$  mV e  $\Delta E_s = 10$  mV.

O comportamento voltamétrico do antioxidante PG, também foi estudado utilizando-se as técnicas de voltametria de varredura linear (VVL) e voltametria de pulso diferencial (VDP), sobre a superfície do EPCM-LI em meio de tampão fosfato 0,04 mol L (pH 7,0), com a finalidade de comparar a detectabilidade destas técnicas com a da VOQ. A técnica de VVL (Figura 3, voltamograma B) apresentou perfil voltamétrico satisfatório, com pico muito bem definido. No entanto, a VOQ (Figura 3, Voltamograma A) apresentou uma maior intensidade da corrente de pico anódica ( $I_{pa}$ ), mostrando-se superior a técnica de VVL. Para o voltamograma obtido com a técnica de VPD (Figura 3, voltamograma c), não observou-se um perfil voltamétrico satisfatório, o qual pode ser comprovado pela baixa intensidade da  $I_{pa}$ . Além disso, a VOQ apresenta baixos limites de detecção que podem ser da ordem de  $10^{-10}$  a  $10^{-8}$  mol  $L^{-1}$  frente a VVL e a VPD, sendo em muitos casos mais utilizadas durante as medidas experimentais quando este requisito é exigido [39].



**Figura 3.** Voltamogramas de onda quadrada (a) ( $f = 25$  Hz,  $E_{sw} = 10$  mV e  $E_s = 2$  mV), Voltamogramas de varredura linear (b) ( $v = 20$  mV  $s^{-1}$ ,  $E_{sw} = 10$  mV) e Voltamogramas de pulso diferencial (c) ( $v = 20$  mV  $s^{-1}$ ,  $E_{sw} = 10$  mV), sendo registrados nas seguintes condições: tampão fosfato (pH 7,0), para oxidação eletroquímica de PG  $2,90 \times 10^{-5}$  mol  $L^{-1}$  sobre a superfície do ECPM.

Uma das alternativas comuns no desenvolvimento de uma metodologia analítica, com a finalidade de melhorar a aplicabilidade, consiste em otimizar os parâmetros instrumentais inerentes a SWV, uma vez que os parâmetros de onda quadrada dependem fortemente dos sinais de excitação. Os Parâmetros instrumentais desempenhar um papel importante no aumento da aplicabilidade analítica e pode aumentar a detectabilidade de forma satisfatória e a sensibilidade

de um sistema de detecção. Com isso torna-se de essencial importância otimização dos parâmetros instrumentais e condições experimentais. Além disso, o pH e o tipo do tampão da solução do eletrólito suporte são fatores que influenciam significativamente na resposta voltamétrica.

Depois de selecionar o melhor pH do eletrólito de suporte, todos os outros parâmetros operacionais envolvidos no procedimento analítico foram submetidos a estudos de otimização. Desta forma, estudou-se os seguintes parâmetros instrumentais para a técnica de VOQ, sendo estes: variação da amplitude de aplicação de pulsos ( $E_{sw}$ ), incremento de potencial ( $\Delta E_s$ ), frequência de aplicação dos pulsos de potenciais ( $f$ ) e o tempo de equilíbrio durante a oxidação eletroquímica de  $1,96 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de PG sobre a superfície do EPCM-LI, em tampão fosfato  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  pH 7,0, os quais foram otimizados mediante avaliação da melhor condição de trabalho, levando-se em consideração os parâmetros que apresentem melhorias significativas na intensidade da corrente de pico sem comprometer a resolução voltamétrica. Neste caso, avaliou-se como resolução voltamétrica a largura do pico e a meia altura ( $W_{1/2}$ ), sendo considerado como fator decisivo um sinal com intensidade satisfatória e sem a presença de alargamento. Na Tabela 1 estão reunidos o intervalo e as condições experimentais otimizadas.

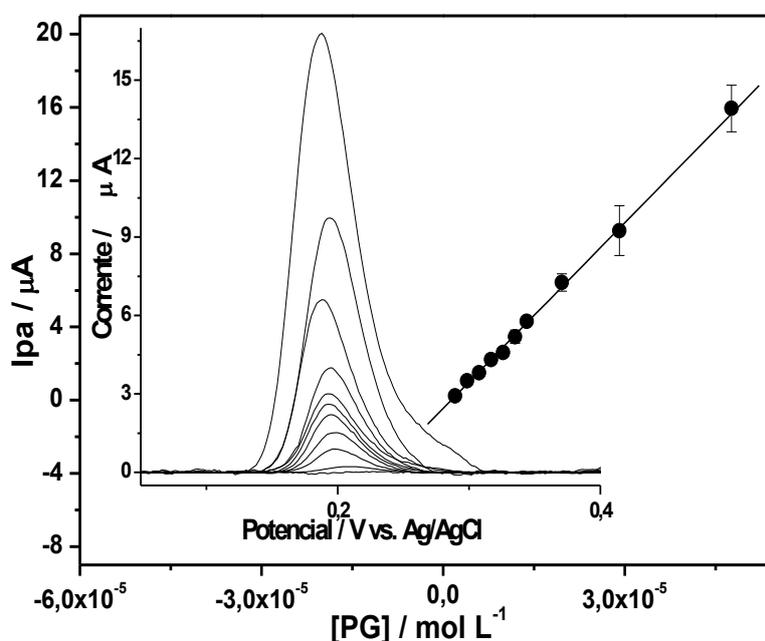
**Tabela 1.** Condições experimentais e parâmetros instrumentais otimizados no desenvolvimento do método eletroanalítico usando voltametria de onda quadrada sobre a superfície do eletrodo de pasta de carbono modificado com líquido iônico.

<i>Parâmetros avaliados</i>	<i>Intervalo Estudado</i>	<i>Otimizado</i>
Eletrólito de Suporte	Tampão Fosfato e BR	Tampão fosfato
pH	3,0 – 9,0	7,0
Frequência	10 – 80 Hz	25 Hz
Incremento de potencial	2 – 12 mV	10 mV
Amplitude de pulso	10 – 75 mV	25 mV
Tempo de equilíbrio	0 – 50 s	0 s

Empregando as melhores condições de trabalho, estudos foram realizados em diferentes concentrações do antioxidante PG, monitorando-se o sinal de oxidação eletroquímica a cada medida. A Figura 4 reúne a curva analítica obtida nestas condições, a qual apresentou linearidade em todo intervalo de concentração estudado ( $2,00 \times 10^{-6}$  a  $4,76 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) para resposta da corrente em função da concentração do antioxidante PG. Os parâmetros e cálculos

obtidos a partir dos dados extraídos desta curva estão reunidos na Tabela 2, os quais mostram que a equação de regressão linear foi  $I_{pa} (\mu A) = -0,44 + 3,38 \times 10^5 \times C (\text{mol L}^{-1})$  ( $r = 0,998$ ,  $n = 10$ ) e evidenciam uma performance analítica satisfatória para utilização do EPCM-LI na detecção do PG.

A partir dos parâmetros extraídos da curva analítica e apresentados na Tabela 2, também foi possível estimar o limite de detecção (LD) do sistema eletroquímico, empregando a seguinte relação matemática:  $3 \times SD_A / b$ . O parâmetro  $SD_A$  representa o desvio padrão do intercepto e o  $b$  à inclinação da curva de calibração analítica [38]. O LD obtido foi estimado em  $4,03 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  (Tabela 2), indicando detectabilidade satisfatória, o que viabiliza a utilização da técnica no desenvolvimento de um método eletroanalítico para quantificação de PG em amostras de biocombustíveis.



**Figura 4.** Dependência da corrente de pico anódica ( $I_{pa}$ ) em função do aumento da concentração de PG. Condições: oxidação eletroquímica sobre a superfície do EPCM em solução tampão fosfato  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0) e  $f = 10 \text{ Hz}$ ,  $E_{sw} = 25 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 10 \text{ mV}$ .

**Tabela 2.** Parâmetros obtidos da curva analítica mostrada na Figura 4.

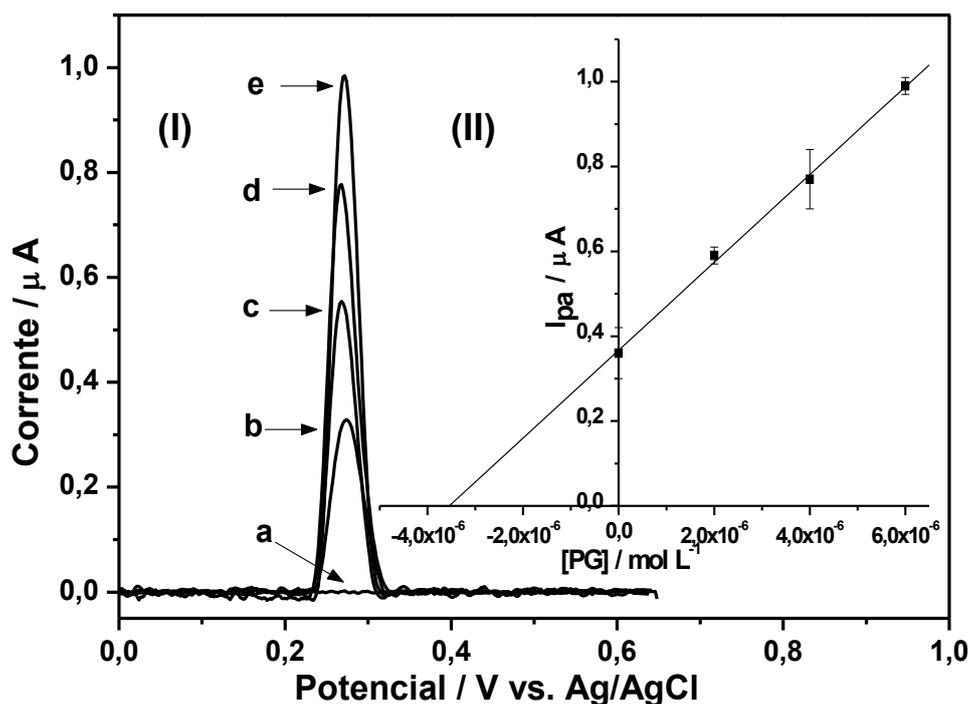
Parâmetros	Parâmetros obtidos
Intervalo linear ( $\text{mol L}^{-1}$ )	$2,00 \times 10^{-6} - 2,91 \times 10^{-5}$
Intercepto ( $\mu A$ )	-0,4451
Desvio padrão intercepto ( $SD_A$ )	0,0454

Inclinação ( $\mu\text{A L mol}^{-1}$ )	$3,38 \times 10^5$
Coefficiente de Correlação (r)	0,998
Limite de Detecção ( $\text{mol L}^{-1}$ )	$4,03 \times 10^{-7}$

---

De acordo com as melhores condições de trabalho previamente estabelecidas para o EPCM-LI proposto, realizou-se testes de recuperação mediante a determinação do antioxidante PG intencionalmente adicionado nas amostras de biodiesel. Para as amostras de biodiesel contaminadas com 200 e 500  $\text{mg L}^{-1}$  do PG, as análises foram realizadas após simples pré-tratamento, como anteriormente citado (parte experimental), cujo método foi eficiente e a detecção do antioxidante não foi afetada por problemas associados com interferências de componentes da matriz.

Como pode ser visto na Figura 5, o registro de voltamogramas para a amostra de biodiesel na ausência de antioxidantes (Figuras 5, voltamogramas **a**), revelam que não há pico que possa interferir na detecção do composto de interesse analítico. Da mesma forma, para a amostra contaminada com 500  $\text{mg L}^{-1}$  do antioxidante PG após submetida à análise eletroanalítica, revela que não há picos interferentes que possam sobrepor ao pico do analito de interesse (Figuras 5, voltamogramas **b**). Além disso, perfis voltamétricos bem definidos são observados para as respectivas adições do padrão (Figuras 5, voltamogramas c-e), em que cada ponto da curva representa a média de três medidas experimentais. A Tabela 3 reúne os dados de recuperação obtidos para uma média de três determinações, cujo método proposto gerou resultados estatísticos satisfatórios, indicando que o método proposto pode ser aplicado na quantificação do antioxidante PG em amostras de biodiesel.



**Figura 5.** Voltamogramas de onda quadrada registrados sobre a superfície do eletrodo de pasta de carbono modificado com 5% de Líquido iônico, em meio de tampão Fosfato 0,04 mol L<sup>-1</sup> pH 7,00: **(I)** (a) Eletrólito de suporte; (b) 20  $\mu\text{L}$  da amostra do biodiesel contaminada com 500 mg L<sup>-1</sup> do PG, (c-e) adições sucessivas de 10,0  $\mu\text{L}$  da solução padrão 1,0  $\times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> do PG. **(II)** Curvas de adição de padrão do PG.

**Tabela 3.** Resultados obtidos para as determinações de PG em biodiesel empregando a metodologia eletroanalítica proposta utilizando EPCM-LI empregando a técnica de voltametria de onda quadrada.

Adicionado (mg L <sup>-1</sup> )	Encontrado (mg L <sup>-1</sup> )	Recuperação (%)	DPR <sup>a</sup> (%)
500	528	105	3,29
200	167	83,5	9,34

<sup>a</sup>: DPR: Desvio padrão relativo

#### 4.0 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos comprovaram que os EPCMs com LI como eletrodo de trabalho são adequados para a oxidação do antioxidante PG, cujo analito apresentou características de um processo eletródico complicado por reações químicas acopladas e fortemente influenciado pelo fenômeno de adsorção. Em termos de propósitos analíticos, a técnica voltamétrica de onda quadrada apresentou maior potencialidade em comparação às demais, principalmente por

apresentar um maior sinal analítico e por requerer um menor tempo de análise, de modo que, melhora significativa nos perfis voltamétricos e na detectabilidade foram obtidas com a otimização dos principais parâmetros da técnica. Além disso, o uso deste tipo de material eletrodico, EPCM-LI, apresenta características favoráveis como baixo custo, simplicidade e praticidade, tornando-os competitivos com outros sistemas de detecção.

Os dados estatísticos indicaram que o método eletroanalítico forneceu resultados aceitáveis com níveis de recuperação entre 83,5 e 105 %, os quais são compatíveis aos requeridos para um método analítico confiável. Essas observações foram mais evidentes quando comparados os valores de desvio padrão relativo, os quais situaram-se entre 3,29 e 9,34%.

## 5.0 RERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Carneiro, R.; Desenvolvimento em crise: a economia brasileira no último quarto do século XX; São Paulo, editora UNESP - Unicamp, **2002**.
- [2] Sun, H.; Ge, X.; Wang, L.; Zhao, P.; Peng, M.; Microbial Production of raw starch digesting enzymes, *African Journal of Biotechnology*, v. 8. p. 1734-1739, **2009**.
- [3] Knothe, G.; Gerpen, J.V.; Krahl, J.; The Biodiesel Handbook, editora Champaign Illinois, p. 303, **2005**.
- [4] Santos, G.; Trindade, M. A. G.; Ferreira, V. S.; Oliveira, L. C. S.; Vila Nova, P. C. C.; Arruda, E. J.; Influência de corantes na estabilidade oxidativa de amostras de biodiesel, *Journal of Biotechnology and Biodiversity*, v. 3, p. 153-158, **2012**.
- [5] Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Brito, Y. C.; A Reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel, *Revista Virtual Química*, v. 5, p. 63-73, **2013**.
- [6] Singh, S. P.; Singh, D.; Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, p. 200-216, **2010**.
- [7] Suarez, P. A. Z.; Meneghetti, S. M. P.; 70º Aniversário do Biodiesel em 2007: Evolução Histórica e Situação Atual no Brasil, *Química Nova*, v. 30, p. 2068-2071, **2013**.
- [8] Atadashi, I. M.; Aroua, M. K.; Aziz, A. A.; High quality biodiesel and its diesel engine application: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, p. 1999-2008, **2010**.

- [9] Ferrari, R. A.; Souza, W. L.; Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes, *Química Nova*, v. 32, p. 106-111, **2009**.
- [10] Dabdoub, M. J.; Bronze, J. L.; Rampin, M. A.; Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria, *Química Nova*, v. 32, p. 776-792, **2009**.
- [11] Quintella, C. M.; Teixeira, L. S. G.; Korn, M. G. A.; Neto, P. R. C.; Torres, E. A.; Castro, M. P.; Jesus, C. A. C.; Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I, *Química Nova*, v. 32, p. 793-808, **2009**.
- [12] Tormin, T. F.; Gimenes, D. T.; Silva, L. G.; Ruggiero, R.; Richter, E. M.; Ferreira, V. S.; Muñoz, R. A. A.; Direct amperometric determination of tert-butylhydroquinone in biodiesel; *Talanta*, v. 82, p. 1599-1603, **2010**.
- [13] Morett, E.; Fett, R.; Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais, editora Varela, São Paulo p. 150, **1998**.
- [14] Borsato, D.; Antonia, L. H. D.; Guedes, C. L. B.; Maia, E. C. R.; Freitas, H. R.; Moreira, I.; Spacino, K. R.; Aplicação do delineamento simplex-centroide no estudo da cinética da oxidação de biodiesel B100 em mistura com antioxidantes sintéticos, *Química Nova*, v. 33, p. 1726-1731, **2010**.
- [15] Lutz, A.; Métodos químicos e físicos para análise de alimentos, 3<sup>a</sup> ed. Instituto Adolfo Lutz, São Paulo, **1985**.
- [16] Hess, M. A.; Haas, M. J.; Foglia, T. A.; Marmer, W. N.; Efeito da adição de antioxidante sobre NO<sub>x</sub> emissões do biodiesel, *Energy and Fuel*, v. 19, p. 1749-1754, **2005**.
- [17] Araújo, V. P. G.; Desenvolvimento e validação de um método para a determinação de glicerol em biodiesel, Dissertação (Mestrado Química), Rio de Janeiro - RJ, UFRJ, **2012**.
- [18] Mazzeto, S. E.; Lomonaco, D.; Mele, G.; Óleo da castanha de caju: oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial, *Química Nova*, v. 32, p. 732-741, **2009**.
- [19] Monteiro, M. R.; Ambrozini, A. R. P.; Lião, M. L.; Ferreira, A. G.; Critical review on analytical methods for biodiesel characterization, *Talanta*, v. 77, p. 593-605, **2008**.
- [20] Ferrari, R.A.; Oliveira, V. S.; Scabio, A.; Oxidative stability of biodiesel from soybean oil fatty acid ethyl esters, *Scientia Agricola*, v. 62, p. 291-295, 2005.
- [21] Moser B. R.; Biodiesel production, properties, and feedstocks, **In Vitro**

*Cellular & Developmental Biology - Plant*, v. 45, p. 229-266, **2009**.

[22] Hess, M. A.; Haas, M. J.; Foglia, T. A.; Marmer, W. N.; Efeito da adição de antioxidante sobre NO<sub>x</sub> emissões do biodiesel, *Energy and Fuel*, v. 19, p. 1749-1754, **2005**.

[23] Monyem, A.; Van Gerpen, J. H.; The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions, *Biomass and Bioenergy*, v. 20, p. 317-325, **2001**.

[24] Shay, E. G.; Diesel fuel from vegetable oils: status and opportunities, *Biomass and Bioenergy*, v. 4, p. 227-242, **1993**.

[25] Costa Neto, P. R.; Rossi, L. F. S.; Ramos, L. P.; Zagonel, G. F. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras, *Química Nova*, v.23, p. 531-537, **2000**.

[26] Cadenas, E.; Packer, L.; Handbook of Antioxidants, 2<sup>a</sup> ed. Marcel Dekker, New York, p. 707, **2002**.

[27] Oliveira, I. R. W. Z.; Vieira, I. C.; Construção e aplicação de biossensores usando diferentes procedimentos de imobilização da peroxidase de vegetal em matriz de quitosana, *Química Nova*, v. 29, p. 932-939, **2006**.

[28] Souza, M. F. B.; Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: uma breve abordagem, *Química Nova*, v. 20, p. 191-195, **1997**.

[29] Divya, P.; Savitri, D.; Mitra, C.; Covalent enzyme immobilization onto glassy carbon matrix-implications in biosensor design, *Journal of Biosciences*, v. 23, p. 131-136, **1998**.

[30] Monteiro, S. P.; Ribeiro L. A. R.; Fonseca, T. W.; Takeuchi R. M.; Santos A. L.; Determinação de Chumbo em Águas de Abastecimento Utilizando Filmes de Bismuto Crescidos in situ Sobre Eletrodos de Pasta de Carbono; *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry*, n. 1, v. 6, p. 29-38, **2014**.

[31] Crespilho, N. F.; Rezende, O. O. M.; Eletrodos de pasta de carbono modificados com ácidos húmicos: estudo e determinação de metais em meio aquoso, *Química Nova*, v. 27, p. 964-969, **2004**.

[32] Brondani, A. C. F. D.; Moccelini, E. Z. S. K.; Fernandes, C. S.; Vieira, I. C.; Incorporação de líquidos iônicos e nanopartículas metálicas na construção de sensores eletroquímicos, *Química Nova*, v. 34, p. 1042-1050, **2011**.

- [33] Maleki, N.; Safavi, A.; Tajabadi, F.; High-performance carbon composite electrode based on an ionic liquid as a binder, *Analytical Chemistry*, v. 78, p. 3820-3826, **2006**.
- [34] Yifang, Z.; Zhu, H.; Zhu, Z.; Study on the Electrochemical Biosensor based on Ionic Liquid / Nanomaterials Composite and its Application, *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, v. 37, p. 91-91, **2009**.
- [35] Schrekker, H. S.; Silva, D. O.; Gelesky, M. A.; Stracke, M. P.; Clarissa, M. L.; Schrekker, C. M. L.; Gonçalves, R. S.; Dupont, J.; Preparation, Cation-Anion Interactions and Physicochemical Properties of Ether-Functionalized Imidazolium Ionic Liquids, *Chemical Society*, v. 19, p. 426-433, **2008**.
- [36] Oliveira, L. H.; Ribeiro, K. L.; Carvalho, C. T.; Trindade, M. A.; Synthesis and Preliminary Characterization of Manganese 3,4-(methylenedioxi)cinnamate Compound: A Simple Approach to Improve Electroanalytical Application After Incorporation to the Carbon Paste Electrode, *Orbital-A Electronic Journal of Chemistry*, n. 1, v. 6, p. 61-69, **2014**.
- [37] Caramit, R. P.; Andrade, A. G. F.; Souza, J. B. G.; Araujo, T. A.; Viana, L. H.; Trindade, M. A. G.; Ferreira, V. S.; A new voltammetric method for the simultaneous determination of the antioxidants TBHQ and BHA in biodiesel using multi-walled carbon nanotube screen-printed electrodes, *Fuel*, v. 105, p. 306-313, **2013**.
- [38] Orlando, R. M.; Cordeiro, D. D.; Mathias, A. E. B.; Rezende, K. R.; Gil, E. S.; Pré-Tratamento de Amostras, *Vita et Sanitas*, n. 3, p. 122-140, **2009**.
- [39] Bilibio, U.; Oliveira, L. H.; Ferreira, V. S.; Trindade, M. A. G.; Enhanced simultaneous electroanalytical determination of two fluoroquinolones by using surfactant media and a peak deconvolution procedure, *Microchemical Journal*, v. 116, p. 47-54, **2014**.