



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DANIELLE CRISTINA VASCONCELOS DE OLIVEIRA

**COMPÓSITOS DE GRAFITE A BASE DE POLIURETANA MODIFICADOS COM  
SBA-15 NA DETERMINAÇÃO DOS ANTIOXIDANTES BHA E TBHQ EM  
BIODIESEL**

São Luís  
2017

DANIELLE CRISTINA VASCONCELOS DE OLIVEIRA

**COMPÓSITOS DE GRAFITE A BASE DE POLIURETANA MODIFICADOS COM  
SBA-15 NA DETERMINAÇÃO DOS ANTIOXIDANTES BHA E TBHQ EM  
BIODIESEL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão, como requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Edmar Pereira Marques

Área de Concentração: Química Analítica

São Luís

2017

DANIELLE CRISTINA VASCONCELOS DE OLIVEIRA

**COMPÓSITOS DE GRAFITE A BASE DE POLIURETANA MODIFICADOS COM  
SBA-15 NA DETERMINAÇÃO DOS ANTIOXIDANTES BHA E TBHQ EM  
BIODIESEL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão, como requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Edmar Pereira Marques

Área de Concentração: Química Analítica

São Luís, \_\_ de Agosto de 2017.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Edmar Pereira Marques

Orientador

---

Examinador I

---

Examinador II

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço ao meu Deus, por tudo o que Ele é, reconhecendo que sem ele nada sou, e que necessito sempre de sua graça, misericórdia e de seu amor para me sustentar.

Ao Prof. Dr. Edmar Pereira Marques, pela oportunidade de fazer parte do Laboratório de Pesquisa em Química Analítica- LPQA, em todo o período do mestrado, bem como a sua atenção, paciência e cuidado na orientação durante o desenvolvimento e conclusão deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Alex Rojas, pela atenção e orientação no processo de síntese e caracterização do material mesoporoso.

Aos demais professores que fazem parte do LPQA, pela contribuição na realização do trabalho.

Ao Programa de Pós- Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão e aos órgãos de fomentos, CNPQ, FAPEMA, CAPES e FSADU, pelo incentivo e financiamento de pesquisas possibilitando aos estudantes alcançarem níveis mais altos em relação ao conhecimento e desenvolvimento da Ciência.

A doutoranda Helmara Diniz, pelo apoio, paciência, companheirismo, amizade e orientação durante o desenvolvimento e conclusão do trabalho, mostrando que o conhecimento é algo que só é realizado quando se pode transmitir.

Ao doutorando Aleff Castro, por todo o seu apoio e principalmente amizade, que com grande carinho e paciência demonstrou durante o período de pesquisa, ajudando da melhor forma possível através de sua experiência nas pesquisas realizadas, bem como o companheirismo nos momentos de distração com os amigos e colegas do laboratório.

Aos meus colegas e amigos do laboratório, Bárbara Ellen, Cristina Alves, Ediani Paurá, Jeiza Freitas, Ricardo do Vale, Saulo Muniz, Brenda Irla, Ismael Braga, José de Ribamar, Ylana Maria, Leila Santos, Cindy Santana, e aos demais colegas que estiveram presente durante o período do trabalho, contribuindo com conhecimento, alegria e diversão, transformando dias que eram mais cansativos ou pesados, mais leves e gostosos de se viver.

Aos meus amigos do mestrado, em especial aos meus amigos Luziane Maia e Antônio Júnior, pela amizade e companheirismo durante o percurso do mestrado.

Aos meus pais, Wilma Cristina e Eduardo Oliveira (in memorie), pelo amor, carinho, paciência educação, e ensinamentos sobre como viver e lutar para alcançar seus objetivos.

Ao meu irmão Raphael Vasconcelos assim como sua esposa Ivy Vasconcelos, pelo companheirismo e paciência lutando juntamente comigo para alcançarmos níveis mais altos.

Aos meus sobrinhos, Paulo Eduardo e Rafael Guilherme, fonte da minha alegria que trazem luz e alegria a cada sorriso dado.

A minha prima e irmã Ana Raquel Vaz, pela amizade, companheirismo, compreensão e ajuda demonstrada.

A minha Tia Wanilma Vaz, que desde criança foi e sempre será a minha professora me incentivando e me ensinando com sua vida.

A todos os meus familiares minha avó Antônia Vasconcelos, meus tios e primos, que são o meu apoio me fazendo forte.

## RESUMO

Devido à importância dos antioxidantes para garantir a qualidade do biodiesel, pelos parâmetros de sua estabilidade oxidativa, metodologias analíticas têm sido desenvolvidas para avaliar quantitativamente os antioxidantes presentes nas matrizes de biodiesel. Neste trabalho, SBA-15 e Ni- SBA-15 (níquel incorporado na SBA-15) foram sintetizados pelo método hidrotermal e caracterizados, sendo utilizados como modificador (2,5%) em sensores eletroquímicos à base de grafite de poliuretano para comparar o seu desempenho na determinação dos antioxidantes BHA (3-terc-butil-4-hidroxianisol) e TBHQ (terc-butilhidroquinona). Dentre os sensores utilizados, o eléctrodo GPU modificado com SBA-15 foi o que apresentou a melhor resposta na determinação dos antioxidantes nos testes preliminares, sendo então aplicado na determinação dos antioxidantes na amostra de biodiesel, utilizando a técnica de Voltametria de Pulso Diferencial (DPV), usando como eletrólito suporte o tampão BR com pH = 2. O método proposto apresentou uma resposta linear nas determinações antioxidantes (0,993, para determinações TBHQ e 0,977 para determinações BHA), também apresentou bons resultados para o limite de detecção ( $LD_{BHA} = 1,00 \times 10^{-5}$ ,  $LD_{TBHQ} = 7,76 \times 10^{-6}$ ), Precisão (2,03 para determinações de TBHQ e 2,13 para determinações de BHA) e exatidão (102,5% para determinações de TBHQ e 98,97% para determinações de BHA).

**Palavras-chave:** SBA-15; Eletrodo modificado; Antioxidantes BHA e TBHQ.

## ABSTRACT

Due to the importance of the antioxidants to guarantee the quality of the biodiesel, by the parameters of its oxidative stability, analytical methodologies have been developed to quantitatively evaluate the antioxidants present in the biodiesel matrices. In this work SBA-15 and Ni- SBA-15 (nickel incorporated in the SBA-15) were synthesized by the hydrothermal method and characterized, being used as modifier (2.5%) in polyurethane graphite based electrochemical sensors to compare their Performance in determining the antioxidants BHA (3-tert-butyl-4-hydroxyanisole) and TBHQ (tert-butylhydroquinone). Among the sensors used, the GPU electrode modified with SBA-15 was the one that presented the best response in the determination of the antioxidants in the preliminary tests, being then applied in the determination of the antioxidants in the biodiesel sample, using the technique of Differential Pulse Voltammetry (DPV ), Using BR as buffer pH = 2 as the electrolyte. The proposed method presented a linear response in the antioxidant determinations (0.993, for TBHQ determinations and 0.977 for BHA determinations), good results for the limit of detection ( $LOD_{BHA} = 1$ , (2.03 for determinations of TBHQ and 2.13 for determinations of BHA) and accuracy (102.5% for determinations of TBHQ and 98, 97% for BHA determinations).

**Keywords:** SBA-15; Modified electrode; Antioxidants BHA and TBHQ.

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 1</b> - Representação de produção do biodiesel (Éster) (MENEGHETTI, M. P. et al., 2013). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 14 |
| <b>Figura 2</b> - Estrutura de alguns antioxidantes sintéticos. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 16 |
| <b>Figura 3</b> - Esquema da síntese da SBA-15. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 27 |
| <b>Figura 4</b> - (a) DRX dos materiais SBA-15 e a Ni- SBA-15 e (b) DRX- típico da SBA-15 (MEYNEN, V.; COOL, P.; VAANSANT, F., 2009). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 29 |
| <b>Figura 5</b> - (a) MEV correspondendo ao material da Ni- SBA-15 e (b) MEV correspondendo ao material da SBA-15, apresentando a morfologia dos materiais. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 30 |
| <b>Figura 6</b> - O espectro de Ni- SBA-15 e do SBA-15 pura. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 30 |
| <b>Figura 7</b> - Voltamogramas cíclicos registrados para oxidação eletroquímica de TBHQ e BHA sobre a superfície do eletrodo GPU /SBA-15 em meio de tampão BR 0,04 mol L <sup>-1</sup> (pH= 2,0) contendo 20% de etanol de $v = 50$ mV/s, com potencial inicial -1,2V e final 1,2 V. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 31 |
| <b>Figura 8</b> - Mecanismo da oxidação do antioxidante (a) TBHQ e (b) BHA proposto por De La Fuente e colaboradores (1999) em meio de tampão BR 0,1 mol L <sup>-1</sup> (pH =1,2) contendo 0,4% de metanol. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 32 |
| <b>Figura 9</b> - Resposta voltamétrica de pulso diferencial (VPD) para os tampões BR, Acetato e Fosfato, no eletrodo GPU/ Ni-SBA-15) (eletrodo de grafite e poliuretana modificado com a NI-SBA-15) . Com velocidade de varredura igual a 10 mV/s, amplitude de 90 mV. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 33 |
| <b>Figura 10</b> - Estudo do pH na concentração do BHA 1,72x10 <sup>-2</sup> mol L <sup>-1</sup> Eletrólito suporte: BR 0,04 mol L <sup>-1</sup> e $v = 10$ mV/s e A= 90 mV. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 34 |
| <b>Figura 11</b> - Resposta de corrente de pico para o antioxidante BHA em termos da amplitude de pulso na presença de 1,72x10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup> de BHA. Eletrólito suporte: BR 0,4 mol L <sup>-1</sup> e $v = 10$ mV/s. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 35 |
| <b>Figura 12</b> - Voltamograma de VPD, em tampão BR 0,04 mol L <sup>-1</sup> (pH=2), A = 90 mV e $v = 10$ mV/s, na determinação do BHA , com eletrodo GPU/ Ni-SBA-15. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 36 |
| <b>Figura 13</b> - Curva analítica construída através dos dados extraídos da Figura 12. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 36 |
| <b>Figura 14</b> – (a) Voltamogramas obtidos com o eletrodo de poliuretana modificado com SBA-15 (GPU/SBA-15) em tampão BR 0,04 mol L <sup>-1</sup> (pH 2,0), A = 90 mV, $v = 10$ mV/s; concentração do BHA (2,5 x 10 <sup>-5</sup> a 1,72 x 10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup> ); (b) curva analítica construída com os dados extraídos da Figura a; (c) voltamogramas nas mesmas condições experimentais de (a), no eletrodo de poliuretana (GPU); (d) curva analítica construída com os dados extraídos da Figura c. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 38 |
| <b>Figura 15</b> - (a) Voltamogramas utilizando como eletrólito suporte o tampão BR 0,04 mol L <sup>-1</sup> ( pH=2), A = 9 mV, $v = 10$ mV/s;(a) último voltamograma produzido nas análises realizadas pelo eletrodo (GPU/SBA-15 e GPU) com a concentração do BHA entre 2,5 x 10 <sup>-6</sup> a 1,72 x 10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> ; (b) curvas analíticas referentes aos dados obtidos da figura (a); (c) determinação do TBHQ com concentração entre 2,5x10 <sup>-5</sup> -1,72x10 <sup>-4</sup> demonstrando último voltamograma de cada eletrodo (GPU/SBA-15 e GPU) ; (d) curvas analíticas referentes aos dados obtidos da figura (c) ; (e) determinação do TBHQ com concentração entre 2,5x10 <sup>-6</sup> -1,72x10 <sup>-5</sup> demonstrando último voltamograma de cada eletrodo (GPU/SBA-15 e GPU) e (f) curvas de calibração referentes aos dados obtidos da figura (e). .... | 39 |
| <b>Figura 16</b> – Voltamogramas, para a determinação do TBHQ (a) e BHA (c) em biodiesel e suas respectivas curvas de adição padrão (b) e (d) em tampão BR 0,04 mol L <sup>-1</sup> (pH=2) no eletrodo GPU/SBA-15. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 41 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tabela 1</b> – Levantamento dos métodos Voltamétricos utilizados para a determinação de antioxidantes no biodiesel. ....                                                                                                           | 19 |
| <b>Tabela 2</b> - Parâmetros estatísticos relacionados a eletrodo GPU/Ni-SBA-15 na determinação de BHA no intervalo de concentração $2,5 \times 10^{-5}$ - $1,72 \times 10^{-4}$ (mol L <sup>-1</sup> ). ....                         | 37 |
| <b>Tabela 3</b> - Parâmetros estatísticos relacionados às análises usando os eletrodos GPU/SBA-15 e GPU na determinação de BHA no intervalo de concentração $2,5 \times 10^{-5}$ - $1,72 \times 10^{-4}$ (mol L <sup>-1</sup> ). .... | 39 |
| <b>Tabela 4</b> - Figuras de méritos (parâmetros analíticos) do método proposto para a determinação dos antioxidantes, TBHQ e BHA, em biodiesel. ....                                                                                 | 42 |

## SUMÁRIO

|                                                                                                                                             |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>RESUMO .....</b>                                                                                                                         | <b>i</b>   |
| <b>ABSTRACT .....</b>                                                                                                                       | <b>ii</b>  |
| <b>LISTA DE FIGURAS.....</b>                                                                                                                | <b>iii</b> |
| <b>LISTA DE TABELAS .....</b>                                                                                                               | <b>iv</b>  |
| <b>1. INTRODUÇÃO .....</b>                                                                                                                  | <b>12</b>  |
| <b>2. REVISÃO DE LITERATURA .....</b>                                                                                                       | <b>14</b>  |
| 2.1. PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL .....                                                                                                | 14         |
| 2.2. ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL E OS ANTIOXIDANTES .....                                                                           | 15         |
| 2.3. MÉTODOS ANALÍTICOS PARA A DETERMINAÇÃO DE ANTIOXIDANTES .....                                                                          | 18         |
| 2.5. ELETRODO COMPÓSITO DE GRAFITE POLIURETANA .....                                                                                        | 20         |
| 2.6. SBA-15 .....                                                                                                                           | 20         |
| 2.7. VALIDAÇÃO DO MÉTODO .....                                                                                                              | 20         |
| 2.7.1. Linearidade.....                                                                                                                     | 21         |
| 2.7.2. Sensibilidade.....                                                                                                                   | 21         |
| 2.7.3. Precisão do Método .....                                                                                                             | 21         |
| 2.7.4. Limite de Detecção.....                                                                                                              | 22         |
| 2.7.5. Limite de Quantificação.....                                                                                                         | 22         |
| 2.7.6. Exatidão .....                                                                                                                       | 22         |
| 3.1. OBJETIVO GERAL.....                                                                                                                    | 23         |
| <b>4. MÉTODO EXPERIMENTAL.....</b>                                                                                                          | <b>24</b>  |
| 4.1. REAGENTES E SOLUÇÕES .....                                                                                                             | 24         |
| 4.2. PREPARO DA AMOSTRA DE BIODIESEL.....                                                                                                   | 24         |
| 4.3. INSTRUMENTAÇÃO BÁSICA.....                                                                                                             | 25         |
| 4.3.1. Sistema Eletroquímico.....                                                                                                           | 25         |
| As medidas de pH foram realizadas em um pHmetro digital Metrohm modelo 744, com eletrodo combinado de vidro à uma temperatura de 25°C. .... |            |
| 4.3.3. Banho Ultrassom.....                                                                                                                 | 25         |
| 4.3.4. Eletrodos.....                                                                                                                       | 25         |
| 4.3.5. Célula Eletroquímica .....                                                                                                           | 26         |
| 4.4. SÍNTESE DA SBA- 15.....                                                                                                                | 26         |
| 4.5. CARACTERIZAÇÃO DA SBA-15 .....                                                                                                         | 27         |

|           |                                                             |           |
|-----------|-------------------------------------------------------------|-----------|
| 4.6.      | PREPARAÇÃO DO ELETRODO .....                                | 27        |
| 4.7.      | MEDIDAS ELETROQUÍMICAS .....                                | 28        |
| 4.7.1.    | Medidas voltamétricas dos antioxidantes .....               | 29        |
| <b>5.</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>                        | <b>29</b> |
| 5.2.      | ESTUDO DO COMPORTAMENTO VOLTAMÉTRICO DOS ANTIOXIDANTES..... | 31        |
| 5.3.      | OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS .....                | 32        |
| 5.3.1.    | Eletrólito Suporte.....                                     | 33        |
| 5.3.2.    | Estudo do pH.....                                           | 33        |
| 5.3.3.    | Amplitude de pulso .....                                    | 34        |
|           | <b>REFERÊNCIAS.....</b>                                     | <b>45</b> |

## 1. INTRODUÇÃO

As estritas orientações mundiais sobre os gases de escape, bem como os custos cada vez mais elevados dos combustíveis fósseis, aumentaram a necessidade de substituição destes, por combustíveis renováveis menos poluentes e facilmente disponíveis (OSAWA, W. O. et al., 2016), os biocombustíveis, entre eles o biodiesel, pois este reduz consideravelmente a emissão de produtos poluentes formados pela combustão de compostos que afetam a qualidade do ar, são altamente biodegradáveis, possuem uma capacidade extraordinária de lubrificante quando usado em motores de ignição por compressão fazendo com que seja um excelente combustível, também sua semelhança físico-química com o petro-diesel, confirmam sua utilização prática como combustível (ATADASHI, I M; AROUA, M. K.; AZIZ, A. A., 2010). Porém, estudos mostram que ainda há uma quantidade considerável de compostos a base de óxidos de nitrogênio (NOx) sendo emitida na queima do biodiesel, e em seu processo oxidativo, acelerado pelo ar (exposição a água e oxigênio) e outras variantes, ocasionam a alteração nas suas propriedades físico-químicas que resultam na formação de sedimentos e gomas causando danos aos motores. A estabilidade (não oxidação) do biodiesel, reduz a emissão de NOx, gerados pela sua combustão, bem como as demais resultantes do seu processo oxidativo, por isso a importância da inserção de substâncias, que aumentem a estabilidade do biodiesel (CARAMIT, R. P.; et al, 2013; ALMEIDA, E. S.; et al, 2011).

O biodiesel pode ser obtido através da esterificação de ácidos graxo e monoálcoois de cadeia curta ou por transesterificação de triglicerídeos (óleos e gordura de origem vegetal e animal) (MENEGETTI, M. P.; MENEGETTI, M. R.; BRITO, Y. C., 2013). Este para ser comercializado, deve corresponder as especificações definidas pela norma EN 14214 publicada pelo Comitê Europeu de Padronização (ECS), e no Brasil pela portaria nº255 da ANP, dentre estas especificações, está a estabilidade oxidativa, que é definida como período de indução do biodiesel, tempo que decorre entre o início do ensaio e o momento em que a formação do produto de oxidação do biodiesel começa aumentar, este ensaio é especificado pela norma EN 14112. Desta forma, substâncias que inibem ou atrasam a oxidação do biodiesel, chamadas antioxidantes que podem ser naturais ou sintéticas (os mais utilizados são o butil – hidroxitolueno (BHT), tertbutylhydroquinone (TBHQ), propilgalato (PG) e pirogallo), devem ser adicionadas, isso porque, tanto a composição química bem como as condições de processamento do biodiesel, do meio e a maneira de estocagem ocasionam a sua instabilidade oxidativa, eliminando também alguns antioxidantes que estavam presentes em sua composição provenientes dos óleos vegetais, acarretando várias alterações em suas

propriedades comprometendo a sua qualidade (KNOTHE G., 2007; OLIVEIRA, R. S.; et al., 2014).

Tendo em vista a importância dos antioxidantes em garantir a qualidade do biodiesel, pelos parâmetros de sua estabilidade oxidativa, metodologias analíticas têm sido desenvolvidas para avaliar quantitativamente os antioxidantes presentes nas matrizes de biodiesel (FIGUEIREDO, E. S.; VIEIRA, E. C.; D'ELIA, E., 2015; OLIVEIRA FILHO, W. P.; REZENDE M. O. O., 2015). Oliveira e colaboradores (2014) determinaram o antioxidante em biodiesel, por voltametria, empregando eletrodos de pasta de carbono modificados com líquido iônico. No presente trabalho utilizou-se para a determinação de antioxidantes o eletrodo compósito de grafite e poliuretana modificada com SBA-15 obtendo bons resultados em termos de sensibilidade ( $0,3233 \mu\text{A L mol}^{-1}$ ) com limite de detecção (LD)  $7,76 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

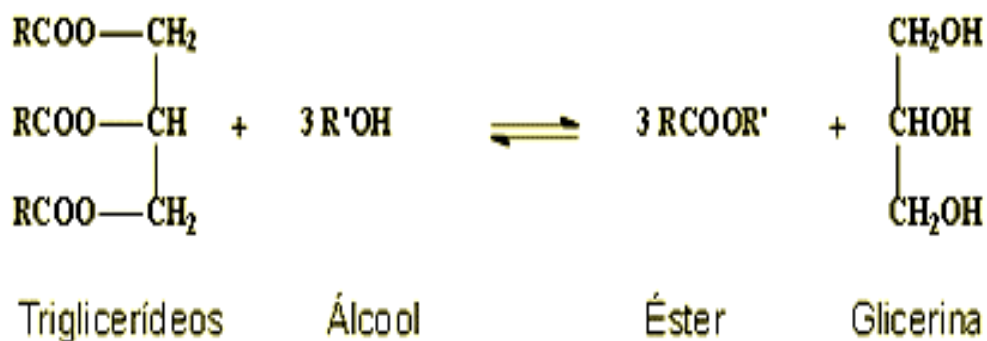
O biodiesel é definido pela Lei N° 11.097, de 13 de janeiro de 2005, como sendo *“biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”* (BRASI, 2005).

Diversas fontes de óleos vegetais são encontradas para a produção de biodiesel, no Brasil, o óleo de soja é a fonte mais utilizada para a produção do biocombustível, no entanto outras fontes, tais como: girassol, dendê, babaçu, algodão, óleo de palma e etc., também podem ser utilizados no processo produção do biodiesel. Diferentes composições de ácidos graxos podem ser encontradas durante a reação de transesterificação para a produção do biodiesel, que podem ser obtidas quanto ao comprimento das cadeias, grau de insaturação ou presença de outras funções químicas nos ácidos graxos. Estas variedades de ácidos graxos podem influenciar significativamente na qualidade do biodiesel (PINTO, A. C. et al., 2005, MONTEIRO, M. R.; AMBROZIN, A. R. P.; LIÃO, L.M.; FERREIRA, A.G,2008).

### 2.1. PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL

O biodiesel pode ser obtido através da esterificação de ácidos graxo e monoálcoois de cadeia curta ou por transesterificação de triglicerídeos (óleos e gordura de origem vegetal e animal, conforme demonstrado na Figura 1(MENEGHETTI, M. P. et al., 2013).

**Figura 1** - Representação de produção do biodiesel (Éster) (MENEGHETTI, M. P. et al., 2013).



A reação de transesterificação consiste na reação de óleos vegetais (triglicerídeos) na presença de catalisadores básicos ou ácidos – e um álcool de cadeia pequena que, na maioria das vezes, é usado o metanol. Após a reação, os produtos formados consistem de uma mistura de ésteres de ácidos graxos, glicerol, álcool, catalisador e uma baixa porcentagem de tri-, di- e monoglicerídeos (PINTO, A. C. et al., 2005, MONTEIRO, M. R. et al., 2008). O glicerol, subproduto da reação, é retirado no processo de produção, pois pode provocar danos no motor além de contribuir para emissões de gases poluentes (MONTEIRO, M. R. et al., 2008). Porém, mesmo sendo indesejáveis, pequenas quantidades de glicerol são encontradas no produto final da reação do biodiesel, assim como os produtos intermediários (KNOTHE, 2006).

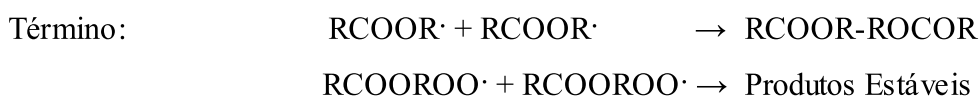
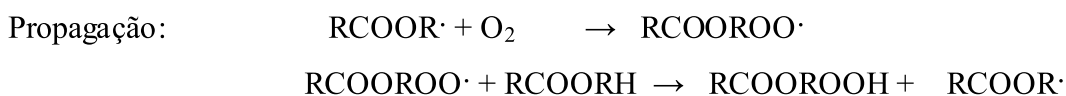
Diversos são os fatores que podem influenciar as reações de transesterificações, tais como, razão molar de óleo vegetal/catalisador, temperatura, tempo de reação, presença de água (que pode ser absorvida durante o armazenamento do biocombustível) e ácidos livres. Mas, é observado uma maior influência na reação de transesterificação da quantidade, razão molar, do triglicerídeo com o álcool. A temperatura também tem sido um fator importantíssimo durante a reação de produção do biodiesel. Temperaturas superiores a 35°C causam a perda do catalisador, devido à saponificação. Além disso, a presença de água pode promover o crescimento microbiano, levando a uma possível corrosão do tanque, contribuindo para a formação de emulsões, bem como causar hidrólise e oxidação hidrolítica (PINTO et al., 2005; MONTEIRO et al., 2008; KNOTHE, 2006).

## 2.2. ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL E OS ANTIOXIDANTES

A composição química, assim como as condições de processamento do biodiesel, e do meio e maneira de estocagem ocasiona a instabilidade oxidativa do biodiesel, portanto sua oxidação, acarretando várias alterações em suas propriedades comprometendo sua qualidade (OLIVEIRA, R. S. et al., 2014)

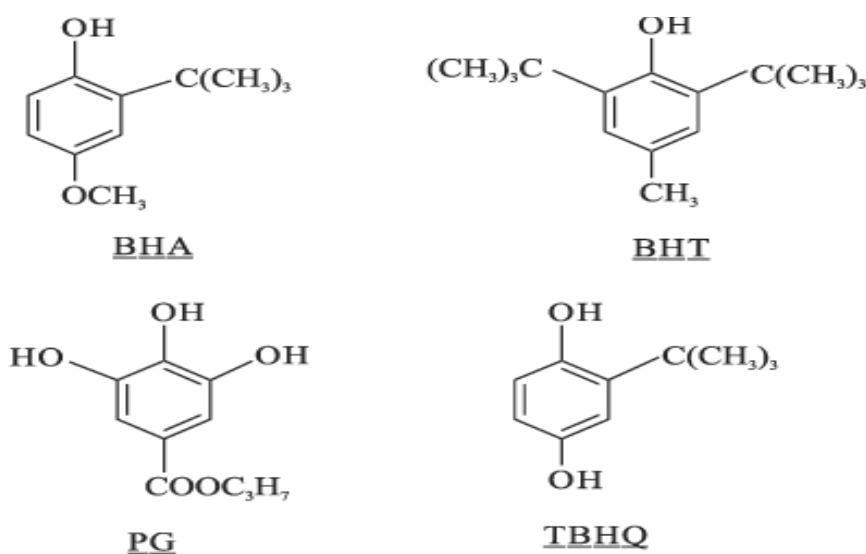
O processo oxidativo do biodiesel, depende da natureza da matéria prima em que foi utilizada para a produção, devido os diferentes tipos de ácidos graxos formados no final do processo. Desta forma, quanto maior o número de ligações duplas encontradas nos ácidos graxos (biodiesel), maior será a suscetibilidade a degradação (ARAÚJO, S. V. et al., 2009; JAIN, S.; SHARMA, M. P., 2010). O mecanismo do processo de oxidação do biodiesel, descrito por vários autores, é composto por três etapas: a) iniciação (onde ocorre a formação dos radicais livres do ácido graxo, RCOOR, devido à retirada de um hidrogênio do carbono

alílico na molécula do ácido graxo ,RCOORH); b) Propagação (os radicais livres formados atuam como propagadores da reação, resultando em um processo autocatalítico); c) radicais livres (RCOOR combinam-se para formar produtos estáveis), como representado pelas reações abaixo (RAMALHO, V. C.; JORGE, N., 2006; JAIN, S.; SHARMA, M. P., 2010; CHAITHONGDEE, D.; CHUTMANOP, J.; SRINOPHAKUN, P., 2010):



Os antioxidantes são adicionados ao biodiesel para inibir este processo oxidativo. Alguns oxidantes naturais (tocoferóis, esteróis e tocotrienóis), atuam doando seus hidrogênios fenólicos aos radicais livres, interrompendo a propagação das reações radicalares em cadeia. Os antioxidantes sintéticos, atuam de forma semelhante doando um próton a um radical livre, interrompendo o mecanismo de oxidação por radicais livres, preservando assim a qualidade do biodiesel, os antioxidantes sintéticos mais utilizados estão listados na Figura 2 (JAIN, S.; SHARMA, M. P., 2010; RAMALHO, V. C.; JORGE, N., 2006).

**Figura 2** - Estrutura de alguns antioxidantes sintéticos.



Um método que é geralmente utilizado para medir a eficiência de um antioxidante no controle de degradação do biodiesel bem como a sua estabilidade oxidativa do biodiesel, é o método Rancimat, estabelecido pela legislação Europeia (EN 14112). Este método consiste no aquecimento da amostra do biodiesel em uma célula a uma temperatura específica (110°C), com fluxo de ar constante, até a formação de compostos voláteis devido à sua degradação. Inicialmente, a oxidação é lenta e a condutividade constante, porém, devido à formação dos produtos de oxidação do biodiesel, é observado um aumento da condutividade, momento em que é caracterizado pelo “Período de Indução” (MONTEIRO, M. R. et al., 2008; ARAÚJO, S. V. et al., 2009; CHAITHONGDEE, D.; CHUTMANOP, J.; SRINOPHAKUN, P., 2010). Considerando a importância do método no estudo da estabilidade oxidativa do biodiesel bem como a inserção dos antioxidantes no biodiesel para que essa estabilidade possa ser alcançada, a seguir serão apresentados alguns trabalhos de pesquisa referentes a este tema.

Dunn e colaboradores (2005), estudaram a eficácia de antioxidantes sintéticos e naturais em biodiesel de soja empregando o método de Rancimat. Os resultados apresentados mostraram maior atividade dos antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel com o aumento de suas concentrações. Além disso, os antioxidantes sintéticos apresentaram melhores resultados que os antioxidantes naturais. Em outro trabalho de pesquisa, o mesmo autor estudou o efeito dos antioxidantes sintéticos e concluiu que TBHQ e BHA (em concentrações de até 3000 mg L<sup>-1</sup>) contribuíram para uma melhor proteção do biodiesel frente aos processos oxidativos durante o período de estocagem (DUNN, R., 2002; 2005).

Maia e colaboradores (2011) examinaram o efeito de TBHQ, BHA e BHT na estabilidade oxidativa do biodiesel de soja, utilizando o método de Rancimat. Os resultados indicaram que os antioxidantes usados, separadamente, inibiram a oxidação do biodiesel por mais de 6 horas, tempo de indução exigido pela norma Europeia (EN 14112).

Ferrari e Souza (2009) analisaram a estabilidade do biodiesel produzido a partir de óleo de girassol. Neste trabalho, a influência dos antioxidantes BHA, BHT e TBHQ foi estudada utilizando o teste de oxidação acelerada em estufa, índice de peróxido e estabilidade oxidativa a partir do teste de degradação em Rancimat. De acordo com os resultados obtidos o antioxidante TBHQ proporcionou melhores resultados e, portanto, foi indicado para preservação de ésteres etílicos de óleo de girassol.

Tang e colaboradores (2010) analisaram a influência de antioxidantes sintéticos e naturais em biodiesel de soja. Novamente, o método Rancimat foi empregado para avaliar os processos de oxidação degradativa, uma vez que este é o método padrão recomendado pela legislação Europeia (EN 14112). Os resultados mostraram que os antioxidantes podem

controlar a estabilidade oxidativa, sendo a combinação mais eficiente, a de TBHQ e BHA na concentração de 500 mg L<sup>-1</sup> (TANG, H. et al., 2010).

Como apresentado, grande é a importância dos aditivos de antioxidantes no biodiesel, para a sua estabilidade oxidativa e consequentemente a sua qualidade e possível comercialização.

### 2.3. MÉTODOS ANALÍTICOS PARA A DETERMINAÇÃO DE ANTIOXIDANTES

Tendo em vista a importância dos antioxidantes em garantir a estabilidade oxidativa no biodiesel mas também em outras matrizes, metodologias analíticas vêm sendo desenvolvidas para avaliar quantitativamente os antioxidantes presentes nas matrizes de biodiesel, como será descrito a seguir.

A cromatografia a gás (CG) tem sido adotada por pesquisadores para o desenvolvimento de metodologias analíticas que possibilitam a determinação de antioxidantes em diversas amostras (ROBARDS, K.; DILLI, S., 1987; ANDRÉ, C. et al., 2010). Em geral, é acoplado a esta técnica, o detector por ionização em chama. Cita-se, inicialmente, o trabalho de Yang e colaboradores (2002), que propuseram uma metodologia para determinação de TBHQ, BHA e BHT em diversas matrizes oleaginosas e gorduras comestíveis. Semelhantemente, Suh e colaboradores (2005) desenvolveram uma metodologia para determinação dos mesmos antioxidantes com ênfase em amostras de óleos e gorduras comestíveis.

Perrin e Meyer (2002), utilizando a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência- CLAE acoplado ao detector UV, publicaram um trabalho no qual determinaram BHA, BHT, TBHQ, PG, galato de octila em produtos alimentícios (óleos e gorduras); Pinho e colaboradores (2000), propuseram uma metodologia analítica para determinação de BHA, BHT, TBHQ, GP, galato de octila em produtos de carne e Devi e colaboradores (DEVI, R. R.; JAYALEKSMY, A.; ARUMUGHAN, 2007) publicaram uma metodologia para determinação de tocoferóis em produtos de cereais.

Dopico-García e colaboradores (2003) utilizando a CLAE acoplada a um detector de arranjo de diodos ( $\lambda=276\text{nm}$ ) quantificaram os antioxidantes BHA e BHT, em produtos alimentícios. Hao e colaboradores (HAO, P. P. et al., 2007) determinaram TBHQ em óleos vegetais comestíveis empregando a CLAE juntamente com um espectrômetro de massa por captura de íons.

A CLAE também foi utilizada para a determinação de antioxidantes em biodiesel. Tagliabue e colaboradores (TAGLIABUE, S. et al., 2004) propuseram uma metodologia utilizando a CLAE com detecção ultravioleta em 254 e 280 nm para determinação qualitativa e quantitativa de seis antioxidantes sintéticos (PG, pirocatecol, GP, TBHQ, BHT e ascorbil palmitato) em amostras de biodiesel.

#### 2.4. TÉCNICA ELETROANALÍTICA PRA A DETERMINAÇÃO DE ANTIOXIDANTES EM BIODIESEL

A utilização de técnicas eletroanalíticas traz muitas vantagens na análise e controle de qualidade de um analito, como: a) seletividade e especificidade das determinações; b) grande sensibilidade e baixos limites de detecção, fazendo o uso de propriedades elétricas a partir de fenômenos nos quais uma espécie redox interage física e/ou quimicamente com demais componentes do meio, ou mesmo com interfaces, os sinais transmitidos por essas interações são chamados de sinais eletroanalíticos que podem estar relacionados com alguns parâmetros químicos intrínsecos da espécie (PACHECO, W. F. et al., 2013), por isso vem sendo utilizada para a determinação de antioxidantes em várias matrizes inclusive no biodiesel, desta forma na Tabela 1 são apresentados alguns trabalhos de pesquisas que utilizam a técnica Eletroanalítica para a determinação de antioxidantes utilizando vários tipos de eletrodos.

**Tabela 1** – Levantamento dos métodos Voltamétricos utilizados para a determinação de antioxidantes no biodiesel.

| ANTIOXIDANTE | ELETRODO | ELETROLITO               | LD (mol L <sup>-1</sup> )                            | REFERÊNCIA             |
|--------------|----------|--------------------------|------------------------------------------------------|------------------------|
| TBHQ e BHA   | EI       | BR                       | 3,47 X 10 <sup>-7</sup> e<br>1,76 X 10 <sup>-7</sup> | CARAMIT et al., (2013) |
| TBHQ         | EPC      | BR                       | 7,1 X 10 <sup>-8</sup>                               | ARAÚJO et al., (2010)  |
| TBHQ         | HMDE     | BR                       | 3,4X 10 <sup>-8</sup>                                | ARAÚJO et al., (2011)  |
| BHA          | EDDB     | Etanol/HClO <sub>4</sub> | 5,0X 10 <sup>-7</sup>                                | TORMIN et al., (2011)  |
| TBHQ         | ECV      | Etanol/HClO <sub>4</sub> | 5,0X 10 <sup>-7</sup>                                | TORMIN et al., (2010)  |

EI: eletrodo impresso; EPC: eletrodo de pasta de carbono; HMDE: eletrodo de mercúrio de gota pendente; EDDB: eletrodo de diamante dopado com boro; ECV: eletrodo de carbono vítreo.

## 2.5. ELETRODO COMPÓSITO DE GRAFITE POLIURETANA

Os eletrodos à base de carbono são muito utilizados por apresentarem a possibilidade de preparação usando as diversas formas em que esse elemento, o carbono, se apresenta. Uma delas, são os eletrodos compósitos, que “são constituídos por pelo menos uma fase condutora (grafite) misturado a pelo menos uma fase isolante (óleos minerais, pasta de carbono, ceras e polímeros), segundo definição de Tallman e Petersen (1990), resultando em um material com propriedades diferentes do original. A vantagem na utilização destes eletrodos está na estabilidade, principalmente em solventes não aquosas e aplicação em fluxo, melhoria da relação sinal/ruído e limites de detecção, baixo custo na preparação e relativa repetitividade de área ativa, dentre de outras vantagens (CALIXTO, C. M. F.; CERVINI, P.; CAVALHEIRO, E. T. G., 2008). A resina poliuretana (PU), vem sendo utilizada na confecção de eletrodo compósitos por ser bastante útil como aglutinante em sua preparação, e por possuir versatilidade de preparação e aplicação para diversos analitos, inclusive com modificação nos eletrodos, apresenta um caráter hidrofóbico, melhorando suas características em relação a percolação e inchamento (SACIOTO, T. R.; CERVINI, P.; CAVALHEIRO, E. T. G., 2013).

## 2.6. SBA-15

Dentre os vários tipos de materiais aplicados como modificadores de sensores, a SBA-15, um material do tipo amorfo, mesoporoso que possui uma ampla gama de tamanho de poros e espessuras de paredes uniformes, sintetizado pela primeira vez na Universidade da Califórnia Santa Bárbara, de onde deriva a sua nomenclatura, Santa Bárbara. Estes materiais, vem se destacando, servindo como modificador nos sensores confeccionados. Nos eletrodos compósitos de poliuretana, a presença da SBA – 15 como modificador, aumenta a sua sensibilidade nas análises, sendo acentuando mais ainda a sua funcionalidade quando a SBA-15 é modificada (YOTSUMOTO NETO, S. et al., 2016).

## 2.7. VALIDAÇÃO DO MÉTODO

Para validação do método proposto, foram avaliados os seguintes parâmetros estatísticos: linearidade, precisão (coeficiente de variação com base no desvio padrão,

repetitividade), sensibilidade (coeficiente angular da curva analítica, limite de detecção e limite de quantificação) e exatidão (método de recuperação).

### 2.7.1. Linearidade

A linearidade corresponde à capacidade do método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração da substância em exame, dentro de uma determinada faixa de aplicação. É recomendado que a linearidade seja determinada pela análise em concentrações diferentes. O critério mínimo aceitável de correlação deve ser de aproximadamente 0,99 para elementos-traço (RIBANI, M. et al., 2004).

### 2.7.2. Sensibilidade

A sensibilidade é um parâmetro que demonstra a variação da resposta em função da concentração do analito. A sensibilidade depende da natureza do analito e da técnica de detecção utilizada. Portanto, os limites de detecção e quantificação são parâmetros fundamentais para a determinação da sensibilidade da metodologia. Outro fator que pode contribuir é a inclinação da curva de regressão linear de calibração (INMETRO, 2010).

### 2.7.3. Precisão do Método

Precisão é um termo geral para avaliar a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, em condições definidas. É normalmente determinada para circunstâncias específicas de medição e as formas mais comuns de expressá-la são por meio da repetitividade e a reprodutibilidade, sendo usualmente expressa pelo desvio padrão (INMETRO, 2010).

Desvio padrão (S) é representado pela seguinte equação (1):

$$s = \sqrt{\frac{\sum_i^N (X - \bar{X})^2}{N - 1}} \quad (1), \quad \text{onde, } \bar{x} \text{ é a média aritmética}$$

das medições,  $x_i$  é o valor individual de cada medição e  $n$  é número de medições.

Além do desvio padrão, existe outra ferramenta que estima a precisão dos resultados, em termos percentuais, chamada de desvio padrão relativo, também conhecida como coeficiente de variação (CV), expressada na equação (2).

$$CV = \frac{S}{\bar{x}} \times 100 \quad (2), \dots \text{onde, } S \text{ é o desvio padrão e } \bar{x} \text{ é a}$$

média aritmética das medidas.

#### 2.7.4. Limite de Detecção

O LD corresponde à menor quantidade de um analito detectada. Na prática, é determinado como a menor concentração do analito a qual pode ser diferenciada do ruído do sistema, com segurança (VOGEL, 2006). O LD pode ser expresso de acordo com a equação

(3):  $LD = 3 \times SD/S$  (3), onde  $SD$  é o desvio padrão das análises do branco e  $S$  é coeficiente angular da curva analítica (equação da reta).

#### 2.7.5. Limite de Quantificação

O Limite de Quantificação (LQ), algumas vezes também denominado “Limite de Determinação”, é a menor concentração do analito que pode ser determinada com um nível aceitável de precisão e exatidão (ALBANO, F. M.; RAYA-RODRIGUES, M. T., 2009).

O limite de quantificação para determinação de antioxidantes foi determinado também pelas medidas do branco através da equação (4):

$$LQ = 10 \times SD/S \quad (4), \text{ onde } SD \text{ é o desvio padrão das}$$

análises do branco e  $S$  é coeficiente angular da curva analítica (equação da reta).

#### 2.7.6. Exatidão

A exatidão de um método analítico é verificada quando são obtidos resultados muito próximos em relação ao valor verdadeiro, a exatidão é calculada como porcentagem de recuperação da quantidade conhecida do analito adicionado à amostra, ou como a diferença percentual entre as médias e o valor verdadeiro aceito, acrescida dos intervalos de confiança (PEREZ, M. A. F., 2010)

### 3. OBJETIVOS

### 3.1. OBJETIVO GERAL

Desenvolver metodologia eletroanalítica na determinação de antioxidantes em biodiesel usando eletrodo compósito a base de poliuretana modificado com SBA-15.

### 3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar a SBA-15;
- Caracterizar a SBA-15 sintetizada, por meio de técnicas convencionais;
- Construção do sensor eletroquímico (grafite e poliuretana) modificado com SBA;
- Otimização de uma metodologia para quantificar os antioxidantes (BHA e TBHQ);

#### 4. MÉTODO EXPERIMENTAL

Esta pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Pesquisa em Química Analítica – LPQA, vinculado ao Departamento de Tecnologia Química da Universidade Federal do Maranhão.

As amostras de biodiesel utilizadas no presente trabalho foram cedidas pelo Laboratório de Análises e Pesquisa em Química Analítica de Petróleo e Biocombustíveis - LAPAQAP, amostras estas oriundas de postos de combustíveis da cidade de São Luís - Maranhão.

##### 4.1. REAGENTES E SOLUÇÕES

Os reagentes utilizados neste trabalho, foram de qualidade analítica, as soluções estoques padrão dos antioxidantes ( $10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>) foram preparados em meio alcoólico, utilizando quantidades apropriadas para diluição dos antioxidantes TBHQ - terc-butil-hidroquinona (97%, ALDRICH) e BHA- 3-terc-butil- 4 -hidroxianisol (98%, ALDRICH) em Etanol (99,8%, ISO FAR). Utilizou-se o tampão Britton-Robinson (BR) como eletrólito suporte no qual foi preparado misturando-se ácido acético (99,7%, Acros Organics, EUA, com concentração igual a 0,04 mol L<sup>-1</sup>), ácido bórico (99,9%, Acros Organics, EUA, com concentração igual a 0,04 mol L<sup>-1</sup>) e ácido ortofosfórico (85%, Acros Organics, EUA, com concentração igual a 0,04 mol L<sup>-1</sup>), utilizando-se para o ajuste desejado do pH do tampão, o hidróxido de sódio (0,50 mol/ L, Acros Organics, USA). Para ativação dos eletodos utilizou-se a solução de ferricianeto de potássio ( $10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>, MERCK), a água utilizada nos experimentos para lavagem e/ou preparo de soluções foi água desionizada, duplamente destilada, com resistividade  $\geq 18,4$  M $\Omega$  cm<sup>-1</sup> obtida a partir de um sistema NANOPURE™ modelo D11901 (BARNSTEAD).

##### 4.2. PREPARO DA AMOSTRA DE BIODIESEL

O biodiesel utilizado, foi cedido pelo laboratório LAPQAP (Laboratório de Análise e Pesquisa em Química Analítica de Petróleo e Biocombustível), 50  $\mu$ L deste biodiesel foi diluído em 2 mL de propanol, ficando em agitação durante 15 minutos, após este tempo foram transferidos 2000  $\mu$ L desta solução para a célula eletrolítica que continha 8 mL de solução

tampão BR, agitando durante 15 minutos. Após este procedimento, partiu-se para a adição padrão dos antioxidantes, na amostra.

#### 4.3. INSTRUMENTAÇÃO BÁSICA

Todos os materiais e vidrarias utilizados nos experimentos foram previamente lavados com água de torneira e com uma solução de Extran® diluído a 10% v/v, removendo-se assim os resíduos orgânicos destes materiais. Posteriormente, os mesmos materiais foram lavados com água destilada e então deixados, por no mínimo 24 h, em uma solução de  $\text{HNO}_3$  10% v/v sendo, em seguida, lavados com água deionizada.

##### 4.3.1. Sistema Eletroquímico

As medidas voltamétricas foram realizadas em um analisador voltamétrico (potenciostato) Autolab (Metrohm) modelo PGSTAT 302 acoplado a um computador Celeron D Intel, controlado pelo software NOVA 1.6 (Metrohm). Para a determinação de antioxidantes utilizou-se a técnica Voltametria de Pulso diferencial (VPD) e, para a caracterização dos eletrodos modificados foi utilizada a técnica Voltametria Cíclica (VC).

##### 4.3.2. pHmetro

As medidas de pH foram realizadas em um pHmetro digital Metrohm modelo 744, com eletrodo combinado de vidro à uma temperatura de 25°C.

##### 4.3.3. Banho Ultrassom

Foi utilizado para a remoção das impurezas no eletrodo de trabalho, um banho ultrassom Ultra Cleaner 750 Unique com frequência de 25 Hz.

##### 4.3.4. Eletrodos

Os ensaios voltamétricos foram realizados utilizando-se um eletrodo de Ag/AgCl saturado como eletrodo de referência. O eletrodo auxiliar empregado nas medidas voltamétricas foi um eletrodo de platina. Os eletrodos compósitos a base de grafite poliuretana foram utilizados como eletrodos de trabalho.

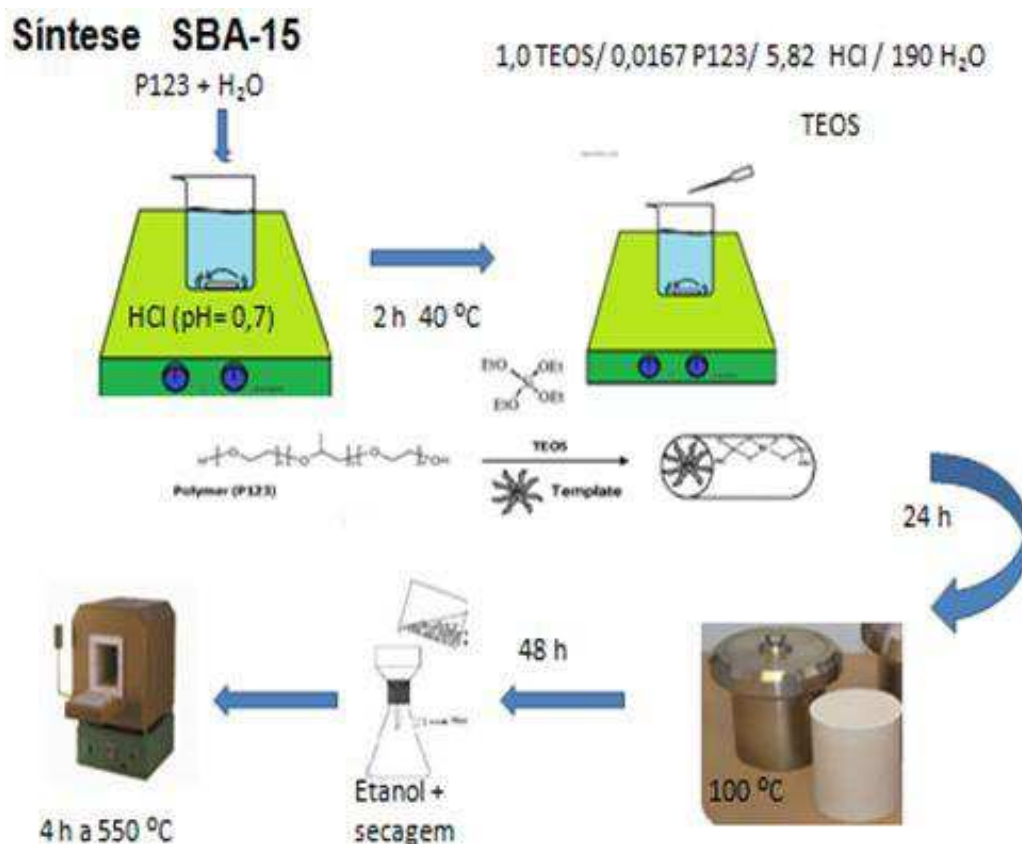
#### 4.3.5. Célula Eletroquímica

Todas as medidas foram feitas em uma célula de vidro com capacidade total de 25 mL, contendo o eletrodo compósito (trabalho), o eletrodo de platina (contraeletrodo) e o eletrodo Ag/AgCl (referência), conectados ao potenciostato.

#### 4.4. SÍNTESE DA SBA- 15

A síntese da SBA-15 foi realizada, pelo método hidrotérmico proposto por Zhao et al. (1998). Os reagentes utilizados na síntese foram o copolímero tribloco Plurônico (P123) (EO20PO7OEO20), ácido clorídrico (37%, AIDRICH) água deionizada e o tetraetilortosilicato (TEOS). A síntese obedeceu a seguinte proporção, 1,0000 TEOS: 0,0167 P123: 5,8200 HCl: 190 H<sub>2</sub>O. Fez - se uma dissolução do P123 em água e ácido clorídrico, por 2 horas em agitação e controle de temperatura entre 45-50 °C, logo após gotejou-se o TEOS (2,2 mL) e deixou-se sob a mesma agitação e temperatura por 24 horas, após este procedimento, adicionou-se o gel de síntese produzido, em autoclaves (material revestido de teflon de aço inoxidável) e colocou-se na estufa a uma temperatura igual a 100 °C. Após 48 horas, retirou-se as autoclaves da estufa e o material foi resfriado em temperatura ambiente, após seu resfriamento o material produzido foi filtrado a vácuo e lavado com água e Etanol, logo depois secado e calcinado em uma mufla com a temperatura igual a 550 °C por 4 horas (FERNANDES, F. R. D. A., 2016). Como demonstrado na Figura 3. O SBA-15 modificado com níquel (Ni-SBA-15), foi sintetizado por membro do grupo de pesquisa.

**Figura 3** - Esquema da síntese da SBA-15.



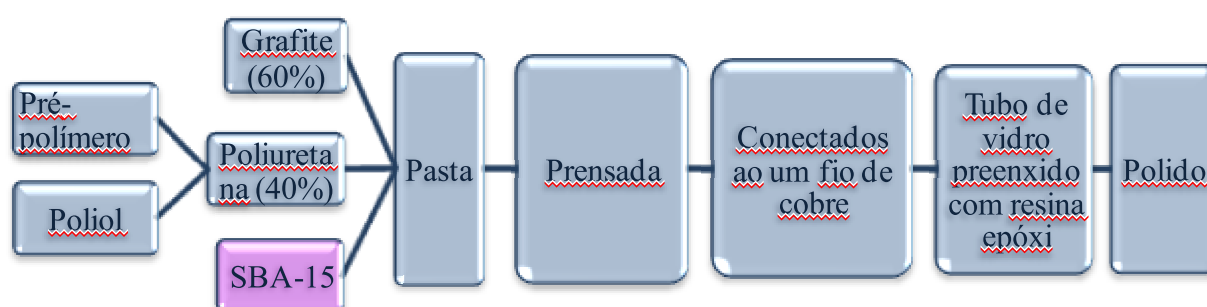
#### 4.5. CARACTERIZAÇÃO DA SBA-15

A caracterização da SBA-15 foi realizada, por difração de raios-X em pó (DRX), identificando as suas fases cristalinas e registradas num difractorómetro Bruker D8 Advance de raios X, utilizando radiação Cu- K $\alpha$  com um passo de 0,02°, entre os ângulos de varredura de 0,02 – 5,5° (2 $\theta$ ), e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para a SBA-15 modificada foi realizada a Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDX) para análise quantitativa dos materiais, com um microscópio eletrônico de varredura de desktop Phenom ProX. Os espectros de infravermelhos de transformada de Fourier (FT-IR) dos compostos foram registados num espectrómetro Shimadzu IR Prestige-21 com amostras preparadas como pastilhas de KBr (1%).

#### 4.6. PREPARAÇÃO DO ELETRODO

Os compósitos utilizados na elaboração de eletrodos utilizados nesta pesquisa foram produzidos de acordo com o procedimento descrito por Cesarino et al. (2010). O eletrodo

utilizado na pesquisa, foi um compósito, produzido pela mistura de 3 partes do pó de grafite (ALDRICH) com 2 partes de poliuretana (obtida pela mistura de 0,8 partes do polioliol B-471, com 1,0 parte do pré-polímero A-249, ambos da Poliquil-Brasil. Na confecção dos eletrodos foi mantida fixa a proporção de 40% da poliuretana (PU) e nos eletrodos modificados foram substituídas as partes do pó de grafite pelos modificadores para o preparo de 2,5% de modificador na composição do eletrodo. A mistura do compósito foi homogenizada e prensada até a formação dos tarugos e estes após o seu tempo de cura (24 horas, em temperatura ambiente) foram conectados ao um fio de cobre com o auxílio do epóxico de prata (Electron Microscopy Sciences, Hatfield, PA, USA). Após 48 horas de cura o conjunto compósito/fio de cobre foi inserido em um tubo de vidro e preenchido com resina epóxi (Silaex, São Paulo, SP, Brasil) e passou novamente pelo processo de cura por 24 horas (PEREIRA, A. V., 2015). Após o processo de cura o eletrodo foi polido usando o papel abrasivo de grão 600 para remover o excesso de polímero. Como representado no esquema abaixo.



Esquema 1. Esquema de representação da confecção dos eletrodos de compósitos de poliuretana.

#### 4.7. MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

A técnica de voltametria cíclica (VC) foi usada na caracterização do eletrodo, com potencial inicial -1,2 V e final 1,2 V e velocidade de varredura igual a 50 mV/s. Voltametria de Pulso Diferencial foi utilizado para a identificação e quantificação dos antioxidantes, com uma velocidade de varredura igual a 10 mV/se amplitude de 9 mV. Utilizou-se um medidor de pH digital (modelo 744, Metrohm) para o ajuste de pH da solução utilizada como eletrólito de suporte nas experiências voltamétricas.

#### 4.7.1. Medidas voltamétricas dos antioxidantes

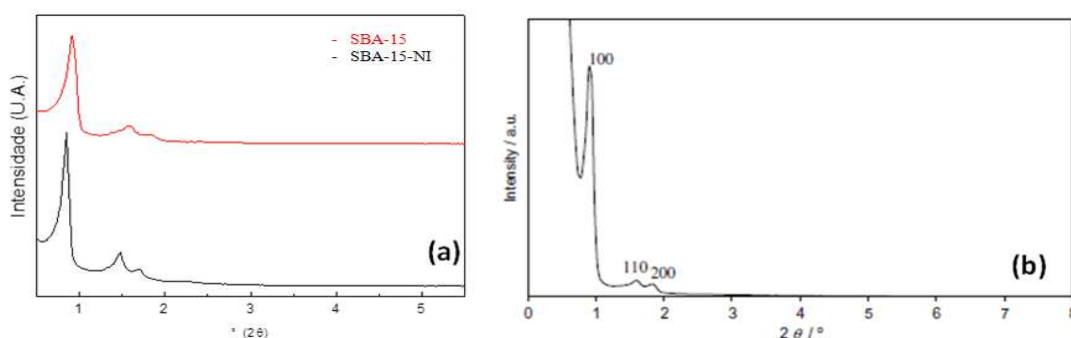
As medidas eletroquímicas foram realizadas em uma cela eletroquímica, contendo 8 mL do eletrólito suporte (pH=2) 2 ml de etanol, esta célula foi previamente desaerada por 10 minutos com o N<sub>2</sub>. Utilizando o eletrólito desaerado, foram registradas as medidas voltamétricas no intervalo de potencial de trabalho adequado a cada estudo (SANTOS, G., 2013). A superfície do eletrodo foi renovada antes de cada medição por polimento com 1 µM de uma solução de alumina e em seguida enxaguada com água deionizada. As análises foram realizadas, primeiramente com a leitura apenas do eletrólito suporte(branco), logo após foram realizadas as adições das alíquotas dos antioxidantes e suas respectivas leituras.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. CARACTERIZAÇÃO DA SBA-15 E NI-SBA-15

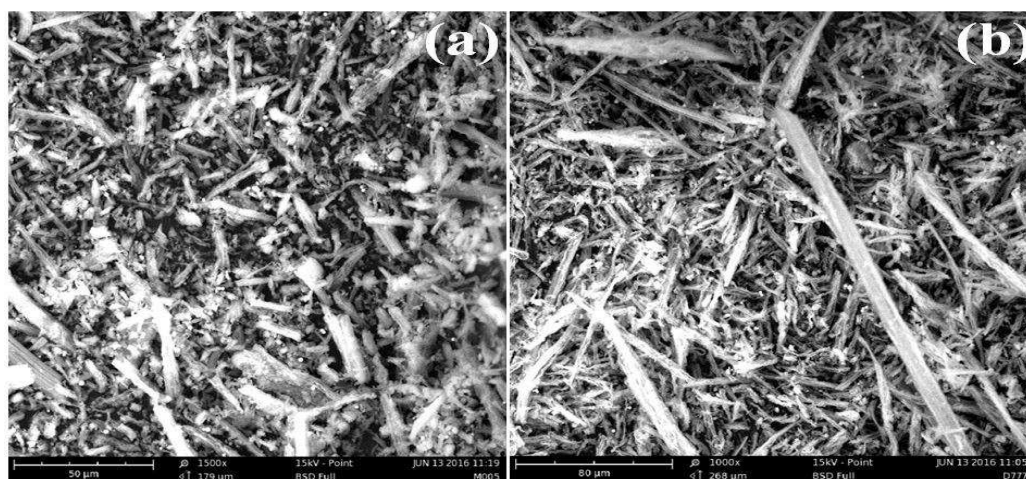
Os difratogramas da SBA-15 e Ni-SBA-15, estão representadas na Figura 4a, ambos os difratogramas apresentam picos de difração referentes aos planos de difração 100, 110 e 200, característicos de estruturas mesoporosas e bidimensional, se assemelhando com o DRX típico da Sílica-pura SBA-15 encontrado na literatura (FERRARI, R. A.; DE SOUZA, W. L., 2009) (Figura 4b), mostrando que os materiais sintetizados correspondem a uma SBA-15, e mesmo com o processo de incorporação do níquel na sua estrutura, não ocorreu o comprometimento da mesoestrutura desta espécie (DAÍ, Q. et al., 2007; GALVÃO, L. P. F. C. et al., 2012).

**Figura 4** - (a) DRX dos materiais SBA-15 e a Ni- SBA-15 e (b) DRX- típico da SBA-15 (MEYNEN, V.; COOL, P.; VAANSANT, F., 2009).



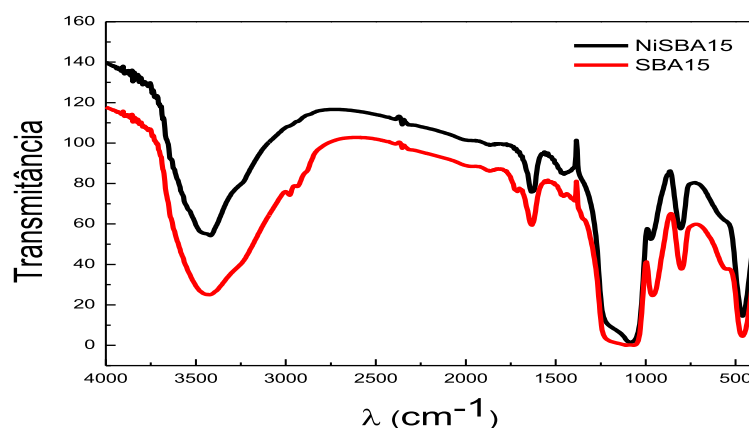
As imagens da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) são apresentadas na Figura 5 e demonstram a morfologia da SBA-15, com cristais em formato de agulha e possivelmente não apresenta impurezas, pois não existem outras formas em todo o MEV, e mesmo com a modificação do material, a sua morfologia continua a mesma (FERNANDES, F. R. D. A., 2016).

**Figura 5** - (a) MEV correspondendo ao material da Ni- SBA-15 e (b) MEV correspondendo ao material da SBA-15, apresentando a morfologia dos materiais.



A Figura 6 exibe os espectros de infravermelho da SBA-15 e SBA-15 modificado, onde as bandas a  $3437$  e  $1632\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas as vibrações de estiramento ( $3437\text{ cm}^{-1}$ ) e de flexões ( $1632\text{ cm}^{-1}$ ) dos grupos silanol de superfícies, nas regiões  $1080$ ,  $814$  e  $459\text{ cm}^{-1}$ , estão associadas as bandas típicas de Si-O-Si, com a formação de uma rede de sílica condensada, os adsorventes restantes consistem nas moléculas de água (WANG, X. et.al., 2010).

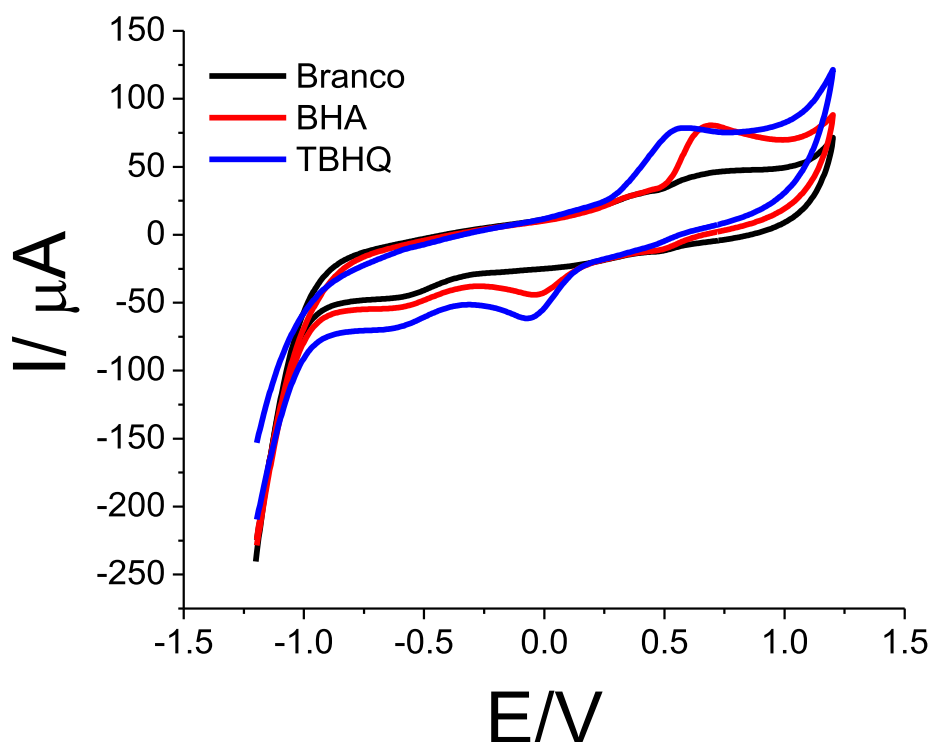
**Figura 6** - O espectro de Ni- SBA-15 e do SBA-15 pura.



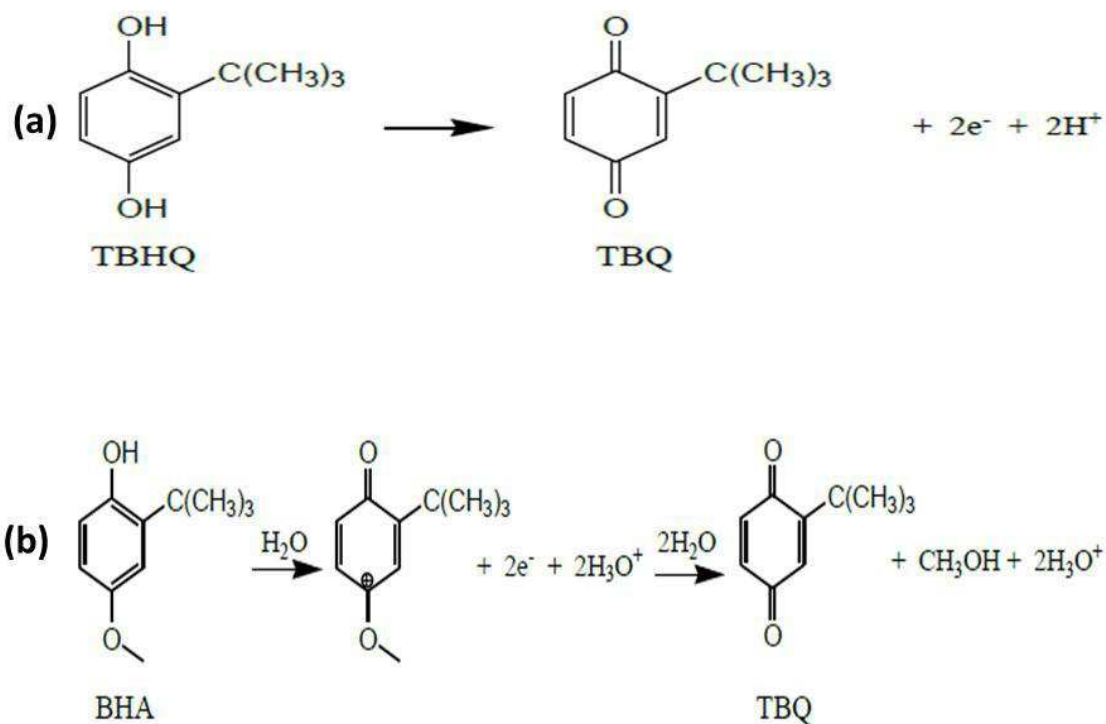
## 5.2. ESTUDO DO COMPORTAMENTO VOLTAMÉTRICO DOS ANTIOXIDANTES

Inicialmente, foi estudado o comportamento voltamétrico dos antioxidantes TBHQ e BHA sobre a superfície de eletrodos compósitos de grafite poliuretana, empregando tampão Britton-Robinson (BR)  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{pH} = 2,0$ ) contendo 20% de etanol (RAYMUNDO, M, S., 2007), como eletrólito suporte. Podendo-se inferir dos voltamogramas cíclicos registrados – após varredura de  $-1,2 \text{ V}$  a  $1,2 \text{ V}$ , a uma velocidade de varredura de  $50 \text{ mV S}^{-1}$  – para o branco e as respectivas adições dos antioxidantes na célula eletroquímica, que o TBHQ e BHA exibem um pico de oxidação em  $0,35 \text{ V}$  e  $0,55 \text{ V}$  respectivamente (Figura 7), o processo de oxidação do grupo hidroquinona presente no antioxidante TBHQ, forma o derivado quinona (TBQ), cujo processo envolve dois elétrons, como pode ser visualizado na Figura 8 (RAYMUNDO, M. S., 2007) e no processo de oxidação do grupo hidroxianisol, presente na molécula do BHA, ocorre também formação o derivado quinona (TBQ), no qual, novamente, envolve dois elétrons, Figura 8 (FUENTE, C. et al., 1999).

**Figura 7** - Voltamogramas cíclicos registrados para oxidação eletroquímica de TBHQ e BHA sobre a superfície do eletrodo GPU /SBA-15 em meio de tampão BR  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{pH} = 2,0$ ) contendo 20% de etanol de  $v = 50 \text{ mV/s}$ , com potencial inicial  $-1,2 \text{ V}$  e final  $1,2 \text{ V}$ .



**Figura 8** - Mecanismo da oxidação do antioxidante (a) TBHQ e (b) BHA proposto por De La Fuente e colaboradores (1999) em meio de tampão BR 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH =1,2) contendo 0,4% de metanol.



### 5.3. OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

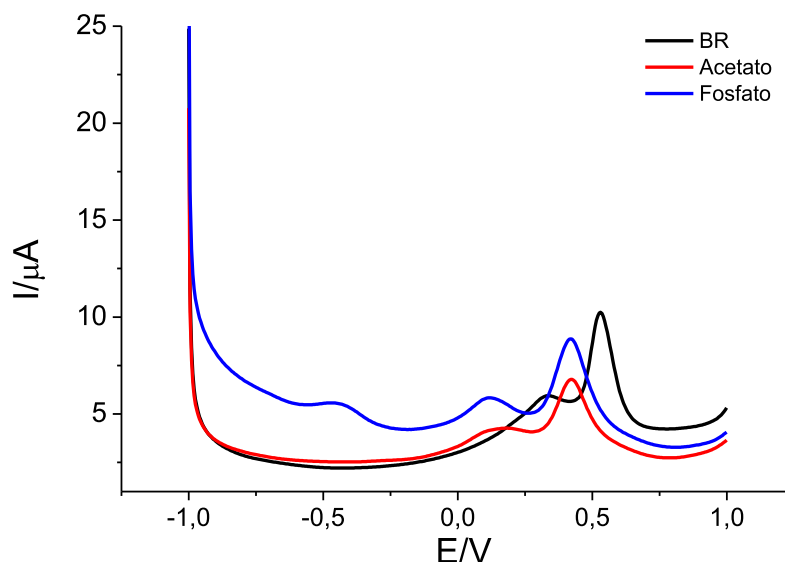
No intuito de melhorar o desempenho do método proposto, foi realizada a otimização das condições experimentais da solução e dos parâmetros instrumentais que podem influenciar significativamente na sensibilidade. A seguir, são apresentados os resultados obtidos na otimização para a quantificação de dos antioxidantes utilizando o eletrodo SBA-15/GPU.

A oxidação dos antioxidantes, bem como o melhor perfil voltamétrico e sinal analítico, pela a influência dos modificadores nos sensores produzidos, foram avaliados através da técnica Voltamétrica de Pulso Diferencial (VPD), onde pulsos de amplitude fixos e sobrepostos a uma rampa de potencial crescente foram aplicadas ao eletrodo, onde o voltamograma resultante consiste em picos de corrente de forma gaussiana cujo a área deste pico é diretamente proporcional a concentração do analito (PACHECO, W. F. et al, 2013).

### 5.3.1. Eletrólito Suporte

Primeiro, avaliou-se o melhor eletrólito suporte para o estudo. A Figura 9 demonstra os resultados obtidos através dos voltamogramas de VPD. Através do resultado infere-se que o melhor eletrólito suporte é o Tampão BR, pois este apresenta o melhor perfil voltamétrico (largura meia altura do pico), apresentando melhor intensidade de corrente de pico, conforme encontrado na literatura (SANTOS, G. et al., 2013).

**Figura 9** - Resposta voltamétrica de pulso diferencial (VPD) para os tampões BR, Acetato e Fosfato, no eletrodo GPU/ Ni-SBA-15) (eletrodo de grafite e poliuretana modificado com a NI-SBA-15) . Com velocidade de varredura igual a 10 mV/s, amplitude de 90 mV.

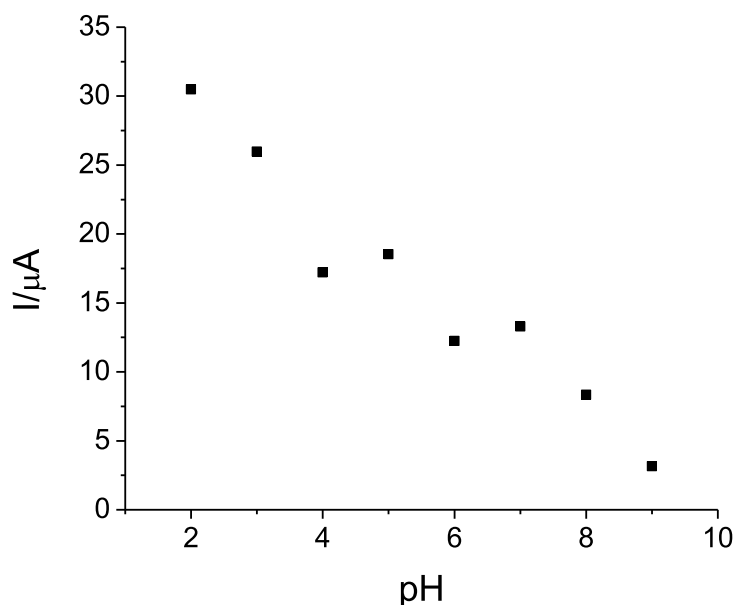


Desta forma, através de estudos e testes preliminares, foram estabelecidos para a voltametria de pulso diferencial, a concentração do eletrólito suporte igual a 0,04 mol L<sup>-1</sup>, pH igual a 2, a amplitude de 90 mV e velocidade de varredura igual a 10 mV/s. Estes parâmetros foram utilizados para todas as análises de voltametria de pulso diferencial.

### 5.3.2. Estudo do pH

O pH do meio pode afetar a resposta voltamétrica da molécula em estudo na maioria das determinações analíticas tanto de compostos orgânicos como inorgânicos, sendo a avaliação deste parâmetro de suma importância (Figura 10).

**Figura 10** - Estudo do pH na concentração do BHA  $1,72 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  Eletrólito suporte: BR  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  e  $v = 10 \text{ mV/s}$  e  $A = 90 \text{ mV}$ .

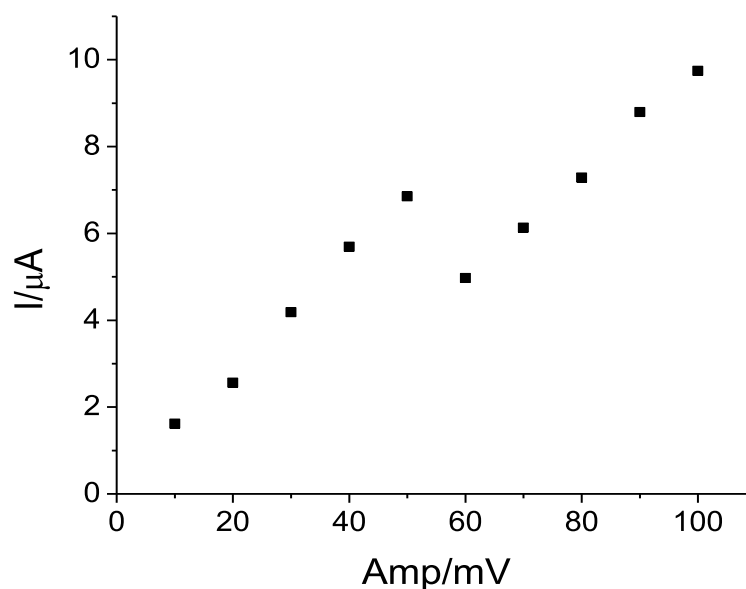


Este estudo demonstrou que os valores de corrente são bastante sensíveis às variações de pH, diminuindo significativamente com o aumento do pH do meio. A melhor resposta em termos de corrente e resolução de pico foi obtida com  $\text{pH} = 2$ , o qual foi escolhido para a determinação voltamétrica dos antioxidantes. Comprovando o que a literatura já havia descrito sobre o melhor pH para a quantificação de antioxidantes (TORMIN, T.F., 2010; 2011; AGÜI, L.; YÁÑEZ-SEDEÑO, P.; PINGARRÓN, J. M., 1996).

### 5.3.3. Amplitude de pulso

Em técnicas analíticas de pulso, a amplitude mostra-se como uma variável importante, tendo em vista que a corrente de pico normalmente aumenta linearmente com este parâmetro (MELO, S. M., 2015). No entanto, amplitudes muito altas podem deformar e/ou alargar o pico de interesse, tornando-se necessário levar em consideração a resolução do pico (forma de onda). Como pode-se analisar na Figura 11, com o aumento da amplitude a um aumento na intensidade da corrente de pico, porém em amplitudes muito altas percebemos uma deformação na formação da corrente de pico. Por isso nas análises realizadas foram realizadas utilizando a amplitude de pulso igual a 90 mV.

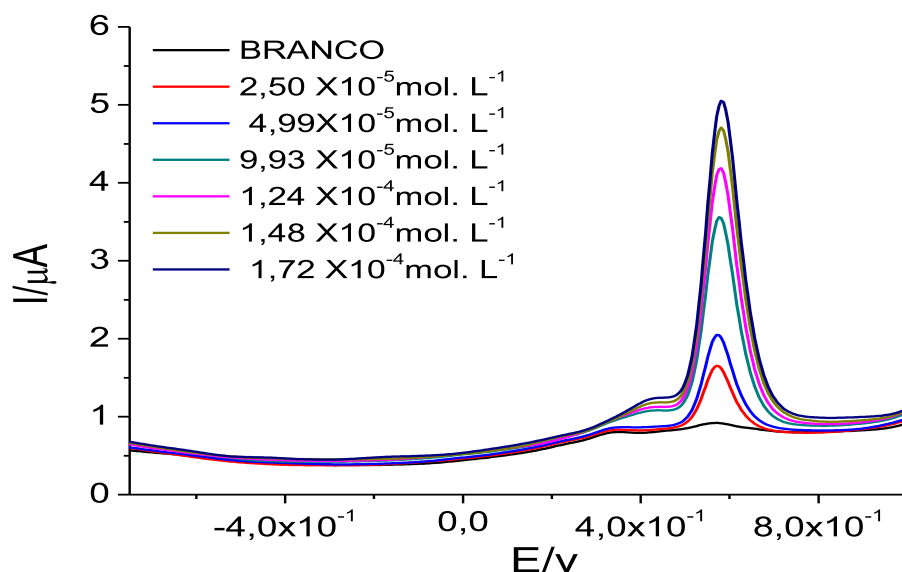
**Figura 11** - Resposta de corrente de pico para o antioxidante BHA em termos da amplitude de pulso na presença de  $1,72 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de BHA. Eletrólito suporte: BR  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$  e  $v = 10 \text{ mV/s}$ .



#### 5.3.4. Determinação dos antioxidantes no eletrólito suporte

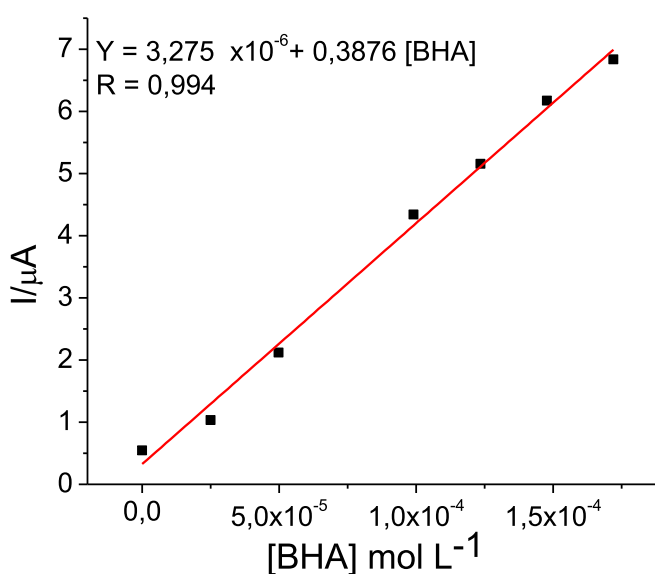
Após otimização dos parâmetros eletroquímicos, foram realizados os testes com os eletrodos na presença de antioxidante BHA utilizando o eletrodo GPU/ Ni-SBA-15 (eletrodo de grafite e poliuretana modificado com a NI-SBA-15), iniciando com a concentração do antioxidante igual a  $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Observa-se um aumento do pico de corrente de oxidação em 0,5 V, cujos valores são diretamente proporcionais a concentração de BHA, como pode ser avaliado pela Figura 12.

**Figura 12** - Voltamograma de VPD, em tampão BR 0,04 mol L<sup>-1</sup> (pH=2), A = 90 mV e v = 10 mV/s, na determinação do BHA, com eletrodo GPU/ Ni-SBA-15.



A partir dos dados experimentais analisados construiu-se a curva analítica, no intervalo de concentração do BHA igual a  $2,50 \times 10^{-5}$  -  $1,72 \times 10^{-4}$  mol. L<sup>-1</sup>. Como observado na Figura 13, a curva apresentou linearidade em todo intervalo de concentração estudado, com um coeficiente de correlação R de aproximadamente 0,994.

**Figura 13** - Curva analítica construída através dos dados extraídos da Figura 12.



Os parâmetros estatísticos do método proposto estão listados na Tabela 2. Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados como  $3 \times SD/S$  e  $10 \times SD/S$ ,

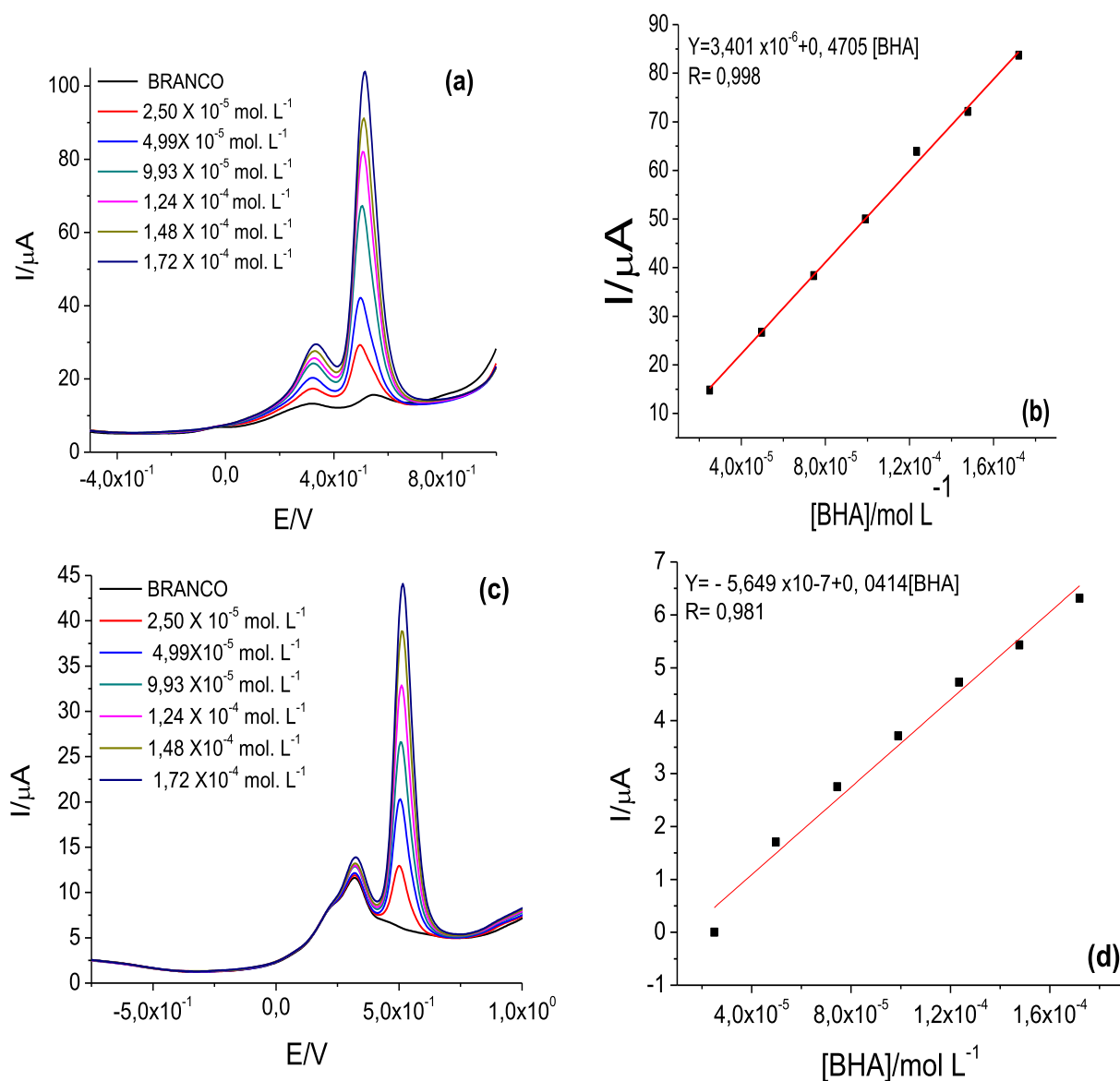
respectivamente, em que SD é o desvio padrão de dez medidas realizadas do branco ( $n = 10$ ) e S a inclinação (sensibilidade) da curva analítica.

**Tabela 2** - Parâmetros estatísticos relacionados a eletrodo GPU/Ni-SBA-15 na determinação de BHA no intervalo de concentração  $2,5 \times 10^{-5}$  -  $1,72 \times 10^{-4}$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ).

| Parâmetro                                  | Valor                 |
|--------------------------------------------|-----------------------|
| Desvio Padrão                              | $5,41 \times 10^{-7}$ |
| Sensibilidade ( $\mu\text{A L mol}^{-1}$ ) | 0,3876                |
| LD ( $\text{mol L}^{-1}$ )                 | $4,18 \times 10^{-6}$ |
| LQ ( $\text{mol L}^{-1}$ )                 | $1,39 \times 10^{-5}$ |

Outros gráficos foram plotados com objetivo de analisar a sensibilidade dos eletrodos em intervalo de concentração dos antioxidantes analisados. As Figuras 14a e 14c, respectivamente, mostram o comportamento dos eletrodos de poliuretana sem modificação (GPU) e o eletrodo poliuretana modificado com SBA-15 nas mesmas concentrações de BHA feitas no eletrodo de poliuretana modificada com Ni-SBA-15. Para fins comparativos, estabeleceram-se os mesmos parâmetros estatísticos, para cada eletrodo. Os demais gráficos apresentados corresponderam as leituras feitas em concentrações de BHA mais baixas nos eletrodos em análise, e a determinação do outro antioxidante o TBHQ, com o mesmo intervalo de concentração e mesmos eletrodos.

**Figura 144** – (a) Voltamogramas obtidos com o eletrodo de poliuretana modificado com SBA-15 (GPU/SBA-15) em tampão BR 0,04 mol L<sup>-1</sup> (pH 2,0), A = 90 mV, v = 10 mV/s; concentração do BHA (2,5 x 10<sup>-5</sup> a 1,72 x 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>); (b) curva analítica construída com os dados extraídos da Figura a; (c) voltamogramas nas mesmas condições experimentais de (a), no eletrodo de poliuretana (GPU); (d) curva analítica construída com os dados extraídos da Figura c.



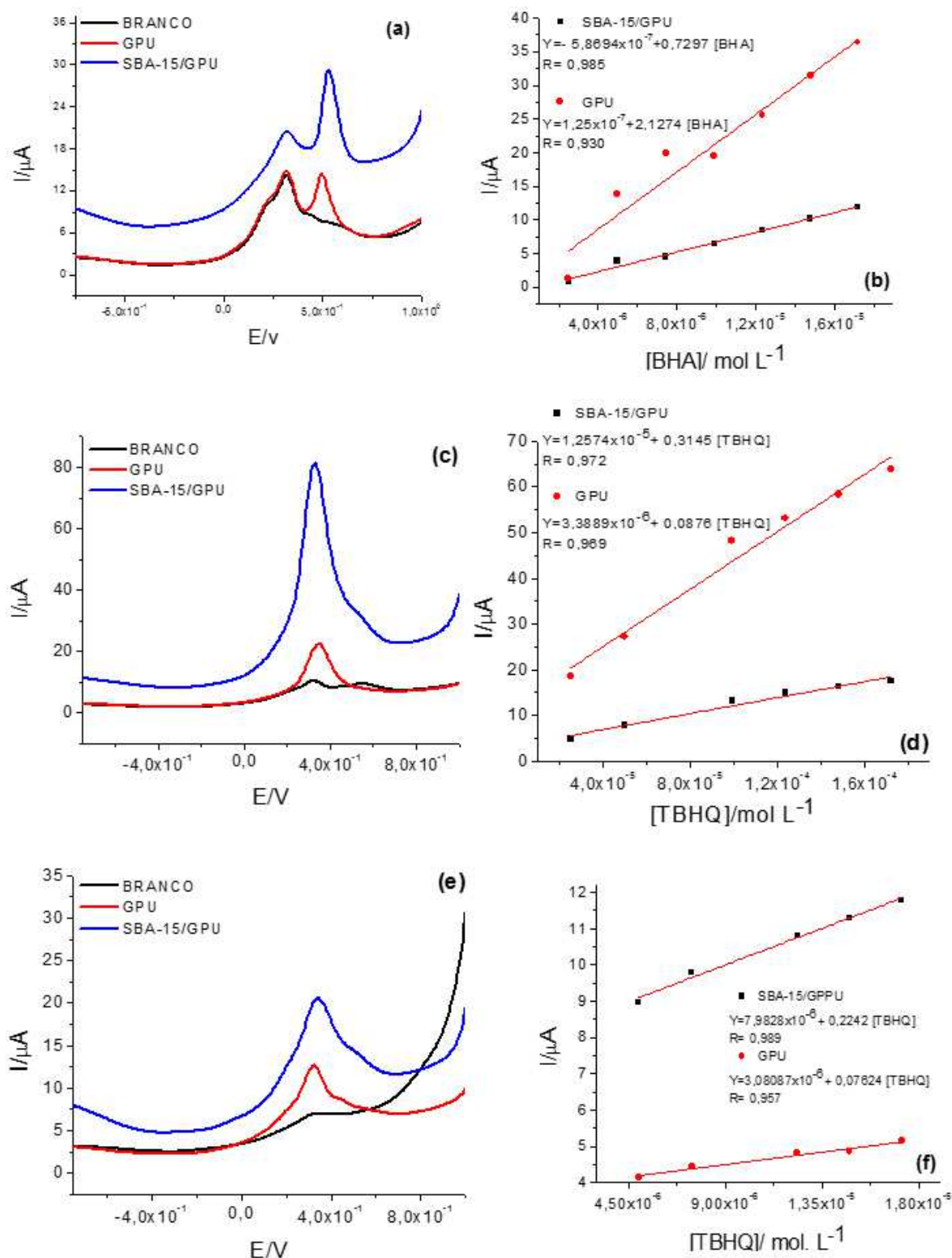
Os Parâmetros estatísticos utilizados para os estudos com os eletrodos GPU/ SBA-15 e GPU na determinação de BHA no intervalo de concentração entre  $2,5 \times 10^{-5}$  -  $1,72 \times 10^{-4}$  (mol L<sup>-1</sup>) são apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3** - Parâmetros estatísticos relacionados às análises usando os eletrodos GPU/SBA-15 e GPU na determinação de BHA no intervalo de concentração  $2,5 \times 10^{-5}$  -  $1,72 \times 10^{-4}$  (mol L<sup>-1</sup>).

| Parâmetro                                  | GPU/SBA-15            | GPU                   |
|--------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Desvio Padrão                              | $2,69 \times 10^{-6}$ | $2,60 \times 10^{-6}$ |
| Sensibilidade ( $\mu\text{A L mol}^{-1}$ ) | 0,4705                | 0,0414                |
| LD (mol L <sup>-1</sup> )                  | $1,72 \times 10^{-5}$ | $1,88 \times 10^{-4}$ |
| LQ (mol L <sup>-1</sup> )                  | $5,72 \times 10^{-5}$ | $6,28 \times 10^{-4}$ |

De acordo com os resultados apresentados nas Tabelas 2 e 3, as respostas obtidas pelos eletrodos apresentaram baixos limites de detecção e quantificação, bem como uma boa sensibilidade para as determinações de antioxidantes BHA e TBHQ, destacando-se os eletrodos de GPU modificado. Devido o eletrodo GPU/SBA-15, possuir melhores resultados em nas análises anteriores descritas, as demais determinações foram realizadas utilizando apenas o eletrodo GPU/SBA-15 que foram comparados com as determinações realizadas com o eletrodo de GPU. Verificou-se a possibilidade da diminuição do intervalo de concentração de BHA para  $2,5 \times 10^{-6}$  a  $1,72 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>, conforme pode ser observado na Figura 15.

**Figura 155** - (a) Voltamogramas utilizando como eletrólito suporte o tampão BR 0,04 mol L<sup>-1</sup> (pH=2), A = 9 mV, v = 10 mV/s; (a) último voltamograma produzido nas análises realizadas pelo eletrodo (GPU/SBA-15 e GPU) com a concentração do BHA entre  $2,5 \times 10^{-6}$  a  $1,72 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>; (b) curvas analíticas referentes aos dados obtidos da figura (a); (c) determinação do TBHQ com concentração entre  $2,5 \times 10^{-5}$ - $1,72 \times 10^{-4}$  demonstrando último voltamograma de cada eletrodo (GPU/SBA-15 e GPU) ; (d) curvas analíticas referentes aos dados obtidos da figura (c) ; (e) determinação do TBHQ com concentração entre  $2,5 \times 10^{-6}$ - $1,72 \times 10^{-5}$  demonstrando último voltamograma de cada eletrodo (GPU/SBA-15 e GPU) e (f) curvas de calibração referentes aos dados obtidos da figura (e).

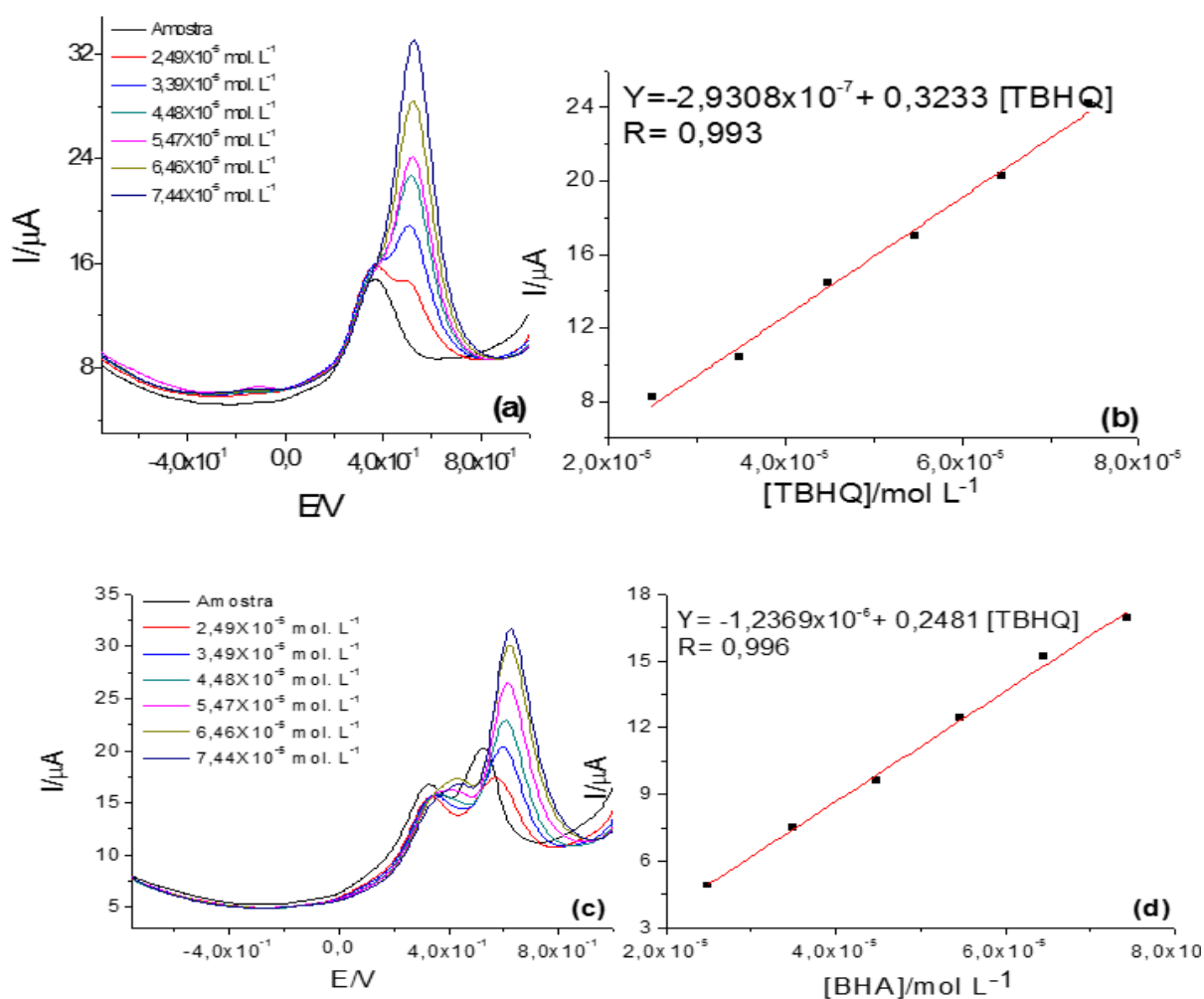


Em análise aos voltamogramas gerados, presentes nas Figuras apresentadas anteriormente, identifica-se o pico de oxidação do BHA que está presente no potencial em 0,5V e do TBHQ no potencial 0,35 V, infere-se também, através dos parâmetros estatísticos gerados pelas curvas analíticas e desvio padrão, que com concentrações muito baixas dos

antioxidantes, há certa perda de linearidade nas análises, que podem ser reajustados com otimização de alguns parâmetros até mesmo com o aumento da porcentagem do modificador no sensor. Assim, verifica-se que a presença do modificador (SBA-15), no eletrodo, possibilitou melhores resultados, pois a presença da SBA-15, aumenta a sensibilidade do sensor nas análises devido a presença dos grupos silanóis (SiOH), no modificador, que possuem cargas negativas interagindo assim com os antioxidantes na amostra.

Desta forma iniciou-se a determinação do antioxidante no biodiesel, a partir da adição padrão dos antioxidantes no Biodiesel. A Figura 16 demonstra os resultados obtidos das análises voltamétricas realizadas a partir das adições dos antioxidantes na amostra utilizando como eletrodo o GPU/SBA-15.

**Figura 16** – Voltamogramas, para a determinação do TBHQ (a) e BHA (c) em biodiesel e suas respectivas curvas de adição padrão (b) e (d) em tampão BR 0,04 mol L<sup>-1</sup> (pH=2) no eletrodo GPU/SBA-15.



Através dos voltamogramas da Figura 16, observa-se que os picos de oxidação dos antioxidantes BHA e TBHQ, na adição padrão em biodiesel, corroboram com os voltamogramas gerados nas determinações dos antioxidantes no eletrólito suporte, tendo apenas um pequeno deslocamento do potencial. O pico de oxidação do TBHQ, que na célula com apenas o eletrólito suporte aparecia no potencial igual a 0,35 V, na aplicação em amostra este pico aparece com mais evidência no potencial igual a 0,5 V; entretanto, o pico de oxidação do BHA que aparecia no potencial em 0,5 V no eletrólito na amostra aparece em 0,65V. A Tabela 4 apresenta os parâmetros utilizados na construção das curvas analíticas, bem como os testes de recuperação indicando bons resultados na metodologia empregada.

**Tabela 4** - Figuras de méritos (parâmetros analíticos) do método proposto para a determinação dos antioxidantes, TBHQ e BHA, em biodiesel.

|                      |  | PARÂMETROS ANALÍTICOS                      | ESPECIFICAÇÕES        |
|----------------------|--|--------------------------------------------|-----------------------|
|                      |  | Desvio Padrão                              | $8,36 \times 10^{-7}$ |
| ANTIOXIDANTE<br>TBHQ |  | Coefficiente de correlação, r              | 0,993                 |
|                      |  | Coefficiente de variância, CV%             | 2,03%                 |
|                      |  | Sensibilidade ( $\mu\text{A L mol}^{-1}$ ) | 0,3233                |
|                      |  | LD ( $\text{mol L}^{-1}$ )                 | $7,76 \times 10^{-6}$ |
|                      |  | LQ ( $\text{mol L}^{-1}$ )                 | $2,59 \times 10^{-5}$ |
|                      |  | % de recuperação                           | 102,5%                |
| ANTIOXIDANTE<br>BHA  |  | Coefficiente de correlação, r              | 0,997                 |
|                      |  | Coefficiente de variância, CV%             | 2,13%                 |
|                      |  | Sensibilidade ( $\mu\text{A L mol}^{-1}$ ) | 0,2508                |
|                      |  | LD ( $\text{mol L}^{-1}$ )                 | $1,00 \times 10^{-5}$ |
|                      |  | LQ ( $\text{mol L}^{-1}$ )                 | $3,33 \times 10^{-4}$ |
|                      |  | % de recuperação                           | 98,97%                |

O teste de recuperação foi realizado em três níveis (mínimo, médio e máximo) da curva de calibração, em triplicatas. Conforme observado na Tabela 4, os resultados obtidos foram considerados adequados em termos de linearidade (0,993, para as determinações do TBHQ e 0,997 para as determinações do BHA), precisão (2,03, para as determinações do

TBHQ e 2,13 para as determinações do BHA) e exatidão (102,5%, para as determinações do TBHQ e 98,97% para as determinações do BHA), estando estes resultados entre os valores estabelecidos como aceitáveis para a recuperação de resíduos, que devem estar entre 70 a 120% de exatidão e com precisão de até 20% (RIBANI, 2004).

## 6. CONCLUSÃO

Desenvolveu-se um novo procedimento para determinação dos antioxidantes TBHQ e BHA em biodiesel, utilizando um eletrodo compósito de poliuretana modificado com SBA-15. A SBA-15 foi sintetizada e caracterizada pelas técnicas convencionais. Este material foi utilizado na construção de um eletrodo de compósito.

Os resultados obtidos pelo eletrodo de poliuretana (GPU) e o eletrodo de poliuretana modificados (GPU/SBA-15 e GPU/Ni-SBA-15) foram comparados onde os eletrodos modificados apresentaram melhores resultados nas análises de determinação dos antioxidantes.

O método desenvolvido apresentou resposta linear com baixos limites, na determinação dos antioxidantes, além da simplicidade do método, obtiveram-se bons resultados de exatidão e precisão, indicando uma alternativa eficiente e de baixo custo. Apesar do sensor confeccionado não apresentar limites de detecção inferiores aos apresentados na literatura, o sensor produzido apresenta como vantagem a repetitividade e reprodutibilidade, pois, só precisa passar pelo procedimento de limpeza antes de realizar novas medições.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGÜI, L.; YÁÑEZ-SEDEÑO, P.; PINGARRÓN, J. M. Analytical Applications of Poly (3-methylthiophene)-Coated Cylindrical Carbon Fiber Microelectrodes. **Electroanalysis**, v. 9, n. 6, p. 468-473, 1996.
- ALBANO, F.M.; RAYA-RODRIGUES, M.T. Validação e garantia da qualidade de ensaios laboratoriais. **Porto Alegre: Rede Metrológica**, 2009.
- ALMEIDA, E. S.; PORTELA F. M.; SOUSA, R. M. F.; DANIEL, D.; TERRONES, M. G. H.; RICHTER, E. M.; MUÑOZ, R. A. A. Behaviour of the antioxidant tert-butylhydroquinone on the storage stability and corrosive character of biodiesel, **FUEL**, Uberlândia, v.90, p. 3480-3484, 2011.
- ANDRÉ, C.; CASTANHEIRA, I.; CRUZ, J.M.; PASEIRO, P.; SANCHES-SILVA A. Analytical strategies to evaluate antioxidants in food: a review. **Trends in Food Science & Technology**. v. 21, p. 229-246, 2010.
- ARAÚJO, S. V.; LUNA, F.M.T.; ROLA JR., E.M.; AZEVEDO, D.C.S.; CAVALCANTE JR., C.L. A rapid method for evaluation of the oxidation stability of castor oil FAME: influence of antioxidant type and concentration. **Fuel Processing Technology**. v. 90, p. 1272–1277, 2009.
- ARAÚJO, T.A.; BARBOSA, A.M.J.; VIANA, L.H.; FERREIRA, V.S. Electroanalytical determination of TBHQ , a synthetic antioxidant, in soybean biodiesel samples. **Fuel**. v. 90, p. 707-712, 2011.
- ARAÚJO, T.A.; BARBOSA, A.M.J.; VIANA, L.H.; FERREIRA, V.S. Voltammetric determination of tert-butylhydroquinone in biodiesel using a carbon paste electrode in the presence of surfactant. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**. v. 79, p. 409-414, 2010.
- ATADASH, I.M.; AROUA M.K. ; AZIZ, A. A.; High quality biodiesel and its diesel engine application: A review, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Malásia, v.14, p. 1999-2008, 2010.
- BRASIL. Lei no 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. **Diário Oficial da União**, Brasília, 13 jan. 2005.
- CALIXTO, C. M. F.; CERVINI, P.; CAVALHEIRO, E. T. G. Eletrodo compósito à base de grafite-araldite: aplicações didáticas. **Química Nova**, São Paulo, V. 31, N. 8, p.2194-2198, 2008.
- CARAMIT, R. P.; ANDRADE, A.G.F. SOUZA, J.B.G.; ARAÚJO, T. A.; VIANA, L. H.; TRINDADE M. A. G.; SOUZA, V. New voltammetric method for the simultaneous determination of the antioxidants TBHQ and BHA in biodiesel using multi-walled carbon nanotube screen-printed electrodes, **FUEL**, Mato Grosso do Sul, v.105, p. 306-313, 2013
- CESARINO, I.; MARINO, G., CAVALHEIRO, E. T. G. A novel graphite-polyurethane composite electrode modified with thiol-organofunctionalized silica for the determination of copper ions in ethanol fuel. **Fuel**, v. 89, n. 8, p. 1883–1888, 2010.

CHAITHONGDEE, D.; CHUTMANOP, J.; SRINOPHAKUN, P. Effect of Antioxidants and Additives on the Oxidation Stability of Jatropha Biodiesel. **Kasetsart Journal : Natural Science**. v. 44, p. 243-250, 2010.

DAI, Q.; WANG, X.; CHEN, G.; ZHENG, Y.; LU, G. Direct synthesis of Cerium(III)-incorporated SBA-15 mesoporous molecular sieves by two-step synthesis method,. **Microporous and Mesoporous Materials**, China, p. 268-275, 2007.

DEVI, R. R.; JAYALEKSMY, A.; ARUMUGHAN, C. Antioxidant efficacy of phytochemical extracts from defatted rice bran in the bulk oil system. **Food Chemistry**. v. 104, p. 658-664, 2007. DOI: 10.21577/1984-6835.20160125

DOPICO-GARCÍA, M. S.; LÓPEZ-VILARIÑO, J. M.; GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ, M. V. Determination of antioxidant migration levels from low-density polyethylene films into food simulants). **Journal of Chromatography A**. v. 1018, p. 53-62, 2003.

DUNN, R. O. Effect of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel). **Fuel Processing Technology**. v. 86, p. 1071-1085, 2005.

DUNN, R. O. Effect of Oxidation Under Accelerated Conditions on Fuel Properties of Methyl Soyate (biodiesel). **Journal of the American Oil Chemists Society**. v. 79, n. 9, p. 915-920, 2002.

FERNANDES, F. R. D.A.; SANTOS, G. D.; SOUZA, L. D.; SANTOS, A. P. B.; Síntese e Caracterização do Material Mesoporoso SBA-15 Obtido com Diferentes Condições de Síntese. **Revista Virtual Química**, Mossoró, v. 8, n.6, p. 1855-1864. Dez. 2016

FERRARI, R. A.; DE SOUZA, W. L. Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes. **Química Nova**. v. 32, n. 1, p. 106-111, 2009.

FIGUEIREDO, E. S.; VIEIRA, E. C.; D'ELIA, E.; Comparing a novel voltammetric method with a standardized method for quality control of biodiesel, **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Rio de Janeiro, v.23, p. 353-361. 2015.

FUENTE, C.; ACUÑA, J. A.; VÁZQUEZ, M. D.; TASCÓN, M. L.; BATANERO P. S. Voltammetric determination of the phenolic antioxidants 3-tert-butyl-4-hydroxyanisole and tert-butylhydroquinone at a polypyrrole electrode modified with a nickel phthalocyanine complex. **Talanta**, v. 49, p. 441-452, 1999.

GALVÃO, L. P. F. C.; BARBOSA, M. N.; ARAUJO, A. S.; FERNANDES JÚNIOR, V. J.; SANTOS, A. G. D.; LUZ JÚNIOR, G. E. Iodeto de potássio suportado em peneiras moleculares mesoporosas (SBA-15 e MCM-41) como catalisador básico para síntese de biodiesel. **Química Nova**, Vol. 35, No. 1, p. 41-44, 2012.

HAO, P. P.; NI, J. R.; SUN, W. L.; HUANG, W. Determination of tertiary butylhydroquinone in edible vegetable oil by liquid chromatography/ion trap mass spectrometry. **Food Chemistry**. v. 105, p. 1732-1737, 2007.

INMETRO, Orientação Sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos - DOQ-CGCRE-008: Revisão 03 – FEV/2010. Coordenação Geral de Acreditação - **Instituto Nacional de Metrologia e Normalização e Qualidade Industrial**, 2010.

JAIN, S.; SHARMA, M. P. Stability of biodiesel and its blends: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 14, p. 667-678, 2010.

KNOTHE G. Some aspects of biodiesel oxidative stability, **Fuel Processing Technology**, V.88, P. 669-677, 2007.

KNOTHE, G. Analyzing Biodiesel: Standards and Other Methods. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v. 83, n. 10, p. 823-833, 2006.

MAIA, E.C.R.; BORSATO, D.; MOREIRA, I.; SPACINO K.R.; RODRIGUES P.R.P.; GALLINA, A.L. Study of the biodiesel B100 oxidative stability in mixture with antioxidants. **Fuel Processing Technology**. v. 92, p. 1750-1755, 2011.

MELO, S. M. **Sensor eletroquímico modificado com octafenilciclotetrasiloxano para análise de sódio em biodiesel**. 2015. 78f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2015.

MENEGHETTI, S.M. P.; MENEGHETTI, M.R.; BRITO, Y. C. A Reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v.5, n.1, p. 63-73, 2013.

MEYNEN, V.; COOL, P.; VAANSANT, F.; Verified syntheses of mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, Vol. 125, pag.170–223, 2009.

MONTEIRO, M. R.; AMBROZIN, A.R.P.; LIÃO, L.M.; FERREIRA, A.G. Critical review on analytical methods for biodiesel characterization. **Talanta**. v. 77, p. 593-605, 2008.

OLIVEIRA FILHO, W. P.; REZENDE M. O. O. Determination of the Full Synthetic Antioxidant Present in Biodiesel from Raw Materials Used Worldwide During its Storage and Transportation by Gas Chromatography: A Metrological Approach, **International Journal of Petroleum and Petrochemical Engineering (IJPPE)**, São Carlos, v.1, p.16-27, 2015.

OLIVEIRA, L. H.; SOUZA, A. C. D.; PIZZUTI, L.; FERREIRA, V. S.; TAKEUCHI, R. M.; SANTOS, A. L.; TRINDADE, M. A. G. Determinação Voltamétrica do Antioxidante Galato de Propila em Biodiesel Empregando Eletrodos de Pasta de Carbono Modificados com Líquido Iônico, **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 6, n.4, p. 255-266, 2014.

OLIVEIRA, R. S.; SILVA, E. A.; RODRIGUES, P. R. P.; SOUZA, S. N. M. Avaliação da ação antioxidante de produtos naturais no biodiesel b100 (*glycine max*). **Engevista**, Paraná, V. 16, n. 3, p.410-419, 2014.

OSAWA, W. O.; SAHOO, P. K.; ONYARI, J. M.; MULAA F. J.; Int J Energy Environ Eng: Effects of antioxidants on oxidation and storage stability of Croton megalocarpus biodiesel, **International Journal of Energy and Environmental Engineering**.p. 85-91, 2016.

PACHECO, W. F.;\* SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G. K.; RITTA, A. G. S. L.; AUCÉLIO, R. Q.; Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos, **Revista Virtual Química**, V. 8, n. 6, p.1855-1864, 2013

PEREIRA, A. V.; **Aplicação de eletrodos compósitos à base de grafite-poliuretana modificados com polímeros com impressão molecular, na determinação de ácido fólico e diclofenaco**. 2015. 118f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2015.

PEREZ, M., FÁVARO, A. Validação De Métodos Analíticos: Como Fazer? Por que ela é importante? **Boletim de Tecnologia e desenvolvimento de embalagens**, v. 22, n. 3, p. 1–9, 2010.

PERRIN, C.; MEYER, L. Quantification of synthetic phenolic antioxidants in dry foods by reversed-phase HPLC with photodiode array detection. **Food Chemistry**. v. 77, p. 93-100, 2002.

PINHO, O.; FERREIRA, I.M.P.L.V.O.; OLIVEIRA, M.B.P.P.; FERREIRA, M.A. Quantification of synthetic phenolic antioxidants in liver pâtés. **Food Chemistry**. v. 68, p. 353-357, 2000.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L.L.N.; REZENDE, M.J.C.; RIBEIRO, N.M.; TORRES, E.A.; LOPES, W.A.; PEREIRA, P.A.P.; ANDRADE, J.B. Biodiesel: An Overview. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**. v. 16, p. 1313-1330, 2005.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes Utilizados Em Óleos, Gorduras e Alimentos Gordurosos. **Química Nova**. v. 29, n. 4, p. 755-760, 2006.

RAYMUNDO, M. S.; PAULA, M. M. S.; FRANCO, C.; FETT, R. Quantitative determination of the phenolic antioxidants using voltammetric techniques. **LWT**, v. 40, p. 1133-1139, 2007.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B.G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771–780, 2004.

ROBARDS, K.; DILLI, S. Analytical Chemistry of Synthetic Food Antioxidants A Review. **Analyst**. v. 112, p. 933-943, 1987.

SACIOTO, T. R.; CERVINI, P.; CAVALHEIRO, E. T. G. Simultaneous voltammetric determination of acetaminophen and caffeine at a graphite and polyurethane screen-printed composite electrode. Journal of the Brazilian Chemical Society, São Carlos, V.8, n.9, p. 1461-1468, 2013.

SANTOS, G.; ARRUDA, E. J.; OLIVEIRA, L. C. S.; NOVA, P. C. C. V.; FERREIRA, V. S. Desenvolvimento de metodologia eletroanalítica para determinação do antioxidante terc-butilhidroquinona (TBHQ) em amostras de biodiesel de soja. **Revista Brasileira de Biologia e Farmácia**, Campina Grande, v. 9, n. 1, p. 148-159, 2013.

SUH, H. J.; CHUNG, M. S.; CHO, Y. H.; KIM, J. W.; KIM, D. H.; HAN, K. W. Estimated daily intakes of butylated hydroxyanisole (BHA), butylated hydroxytoluene (BHT) and tert-butyl hydroquinone (TBHQ) antioxidants in Korea. **Food Additives and Contaminates**. v. 22, n. 12, p. 1176-1188, 2005.

TAGLIABUE, S.; GASPAROLI, A.; BELLA, D. L.; BIODIOLI, P. Quali-quantitative of synthetic antioxidants in biodiesel. **Rivista Italiana Delle Sostanzegrasse**. v. 81, p. 37-40, 2004.

TALLMAN, D. E.; PETERSEN, S. L. Composite electrodes for electroanalysis: Principles and applications, **Electroanalysis**, v. 2, p. 499-510, 1990.

TANG, H.; DE GUZMAN, R.C.; SIMON NG, K.Y.; SALLEY, S.O. Effect of Antioxidants on the Storage Stability of Soybean-Oil-Based Biodiesel. **Energy Fuels**. v. 24, p. 2028-2033, 2010.

TORMIN, T.F.; GIMENES, D.T.; RICHTER, E.M.; MUÑOZ, R.A.A. Fast and direct determination of butylated hydroxyanisole in biodiesel by batch injection analysis with amperometric detection. **Talanta**. v. 85, p. 1274-1278, 2011.

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.

VOGEL, A. I.; AFONSO, J. C. **Análise Química Quantitativa**. Rio de Janeiro: LTC, 2006.  
WANG, X.; WANG, P.; DONG, Z.; DONG, Z.; MA, Z.; JIANG, J.; LI, R.; MA, J. Highly Sensitive Fluorescence Probe Based on Functional SBA-15 for Selective Detection of  $Hg^{2+}$ . **Nanoscale Res Lett**, V. 5, p. 1468-1479, 2010

YANG, M.; LIN, H.; CHOONG, Y. A rapid gas chromatographic method for direct determination of BHA, BHT and TBHQ in edible oils and fats. **Food Research International**. v. 35, p. 627-633, 2002.

YOTSUMOTO NETO, S.; VIÉGAS H. D. C.; ALMEIDA, J. M. S.; CAVALHEIRO, E. T. G.; ARAÚJO, A. S.; MARQUES, E. P.; MARQUES, A. L. B. Electrode Based on Nickel-containing SBA-15 for the Determination of Copper in Ethanol Biofuel. **Electroanalysis**, São Luís, V. 28, p. 1035–1043, 2016.

ZHAO, D.; FENG, J.; HOU, Q.; MELOSH, N.; H.FREDRICKSON, G.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G.D.; Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. **Science**, 1998.