



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA ELETROANALÍTICA PARA
QUANTIFICAÇÃO DE ANTIOXIDANTES EM BIODIESEL DE SOJA

Tese de Doutorado

YARA PATRÍCIA DA SILVA

Porto Alegre, Abril de 2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA ELETROANALÍTICA PARA
QUANTIFICAÇÃO DE ANTIOXIDANTES EM BIODIESEL DE SOJA**

YARA PATRÍCIA DA SILVA

**Tese apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Doutor em Química**

Prof. Dra. Clarisse M. S. Piatnicki

Orientadora

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre (11/2009) e (04/2014), no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Clarisse Maria Sartori Piatnicki. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Profa. Dra. Carla Rosane Barboza Mendonça

Prof. Dr. Eduardo Homem Siqueira Cavalcanti

Profa. Dra. Denise Schermann Azambuja

Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos

Profa. Dra. Clarisse Maria Sartori Piatnicki

Doutoranda Yara Patrícia da Silva

AGRADECIMENTOS

Foram muitas as pessoas que estiveram junto comigo durante esses quatro anos, o meu muito obrigado:

A minha mãe Maria do Socorro da Silva e ao meu pai Francisco das Chagas Silva (*in memoriam*) pela vida e pelo modo como me ensinaram a conduzi-la, e por ter me dado dois irmãos maravilhosos, Sinara e Wendell, que sempre torcem e estão junto comigo. Aos meus tesouros, meus amores incondicionais, meus sobrinhos Pedro e Heloísa.

Ao meu esposo, Adroaldo Bandeira, pelo apoio, carinho e amor, e por esta ao meu lado durante todo o tempo de grandes dificuldades nessa longa caminhada.

Aos colegas e professores do laboratório de eletroquímica da UFRGS por todo carinho, amizade e companheirismo.

A Janine Scherer e Livia Schaumlöffel pela grande ajuda nos experimentos e também pela companhia, brincadeiras e risadas.

A minha querida amiga Viviane Dalmoro que esteve ao meu lado nessa longa caminhada, sempre disposta a me ajudar, desde uma palavra amiga ou ajuda experimentalmente, bem como no desenvolvimento de novas teorias.

As colegas eletroquímicas e analíticas: Fernanda Trombetta, Kátia Castagno, Marcella Casagrande, Suzi Rovani, Fabiana Grosser e Letícia Trindade.

A CAPES e ao CNPq pela bolsa de doutorado.

À professora Clarisse Piatnicki, que considero minha orientadora na vida, minha mãe gaúcha, sempre contribuindo em todos os momentos para minha formação acadêmica e humana.

Às professoras Denise Azambuja e Carla Mendonça pela força e torcida.

Ao Programa de Pós-graduação em Química do Instituto de Química da UFRGS pelo suporte prestado durante todo desenvolvimento desta tese.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	VIII
LISTA DE TABELAS.....	XIV
LISTA DE ABREVIATURA.....	XV
RESUMO.....	XVII
ABSTRACT.....	XVIII
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 OBTENÇÃO E AUTOXIDAÇÃO DO BIODIESEL.....	5
2.2 ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL.....	6
2.3 MÉTODOS ANALÍTICOS INSTRUMENTAIS NA ANÁLISE DE ÓLEOS VEGETAIS E BIODIESEL.....	11
2.4 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS NA ANÁLISE DE ÓLEOS VEGETAIS E OUTRAS AMOSTRAS GORDUROSAS.....	11
2.5 VOLTAMETRIA EM ULTRAMICROELETRODOS.....	13
2.6 VOLTAMETRIA NO ESTADO ESTACIONÁRIO.....	15
2.7 MICROEMULSÕES NA ANÁLISE DE MEIOS RESISTIVOS.....	15
2.8 ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXO ÂNGULO (SAXS).....	18
3. EXPERIMENTAL.....	19
3.1 MATERIAIS.....	19
3.2 METODOLOGIA.....	21
3.2.1 MEDIDAS VOLTAMÉTRICAS.....	21
3.2.2 MEDIDAS EM MEIO ETANOLÓLICO.....	21
3.2.3 MEDIDAS EM MEIO MICROEMULSÃO.....	22

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	24
4.1 DETERMINAÇÃO DE ANTIOXIDANTES EM BIODIESEL EM MEIO ETANOL.....	24
4.2 ANTIOXIDANTES EM BIODIESEL: ESTUDOS EM MEIO MICROEMULSÃO.....	36
4.2.1 VARIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE MES: ME1, ME2, ME3 E ME4	36
4.2.1.1 MEDIDAS CLÁSSICAS: CONDUTIVIDADE E VISCOSIDADE.....	36
4.2.1.2 CARACTERIZAÇÃO POR SAXS: ESTRUTURA DAS MEs.....	38
4.2.1.3 VOLTAMETRIA POTENCIODINÂMICA: OXIDAÇÃO DE FERROCENO.....	41
4.2.1.4 VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL: OXIDAÇÃO DE FERROCENO.....	48
4.2.2 ESTUDO COMPARATIVO DE UMA MICROEMULSÃO COM ALTO TEOR DE BIODIESEL (MEB) E ME1.....	52
4.2.2.1 MEDIDAS CLÁSSICAS: CONDUTIVIDADE E VISCOSIDADE.....	52
4.2.2.2 CARACTERIZAÇÃO POR SAXS: ESTUDO DA ESTRUTURA DE MEB E ME1..	53
4.2.2.3 JANELA ELETROQUÍMICA PARA MEB E ME1.....	55
4.2.2.4 COMPORTAMENTO DO FERROCENO EM MEB VS ME1 POR VOLTAMETRIA POTENCIODINÂMICA.....	56
4.2.2.5 COMPORTAMENTO DO FERROCENO EM MEB VS ME1 POR VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL.....	58
4.2.2.6 CURVA DE CALIBRAÇÃO DO Fc POR VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL NA ME1.....	60
4.2.2.7 DETERMINAÇÃO DE ANTIOXIDANTE EM B100 POR VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL NA ME1.....	61
4.3. RANCIMAT VS VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL NO CONTROLE DE	

QUALIDADE DO B100.....	65
5. CONCLUSÕES.....	70
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	72

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Evolução dos biocombustíveis no Brasil.....	2
Figura 2. Matérias primas utilizadas na produção de biodiesel no Brasil.....	3
Figura 3. Esquema geral da reação de transesterificação de um óleo vegetal.....	5
Figura 4. Mecanismo geral de oxidação lipídica, onde: RH é ácido graxo insaturado; R [•] , radical livre; ROO [•] , radical peróxido e ROOH, hidroperóxido.....	6
Figura 5. Estrutura fenólica dos antioxidantes sintéticos: butil-hidroxi-anisol (BHA), butil-hidroxitolueno (BHT), terc-butil-hidroquinona (TBHQ) e propil galato (PG).....	7
Figura 6. Mecanismo geral da reação para antioxidantes primários: ROO [•] e R [•] são os radicais livres; AH o antioxidante com um átomo de hidrogênio ativo e A [•] o radical inerte.....	7
Figura 7. (A) Sinal de excitação de tensão vs tempo para voltametria de pulso diferencial. (B) Variação da corrente faradaica e corrente capacitiva em técnicas de pulso.....	12
Figura 8. Representação vetorial das linhas de campo difusional para: (a) eletrodo convencional e (b) ume, mostrando o efeito esférico predominante deste último e (c) uma visão ampliada do apresentado em (b).....	14
Figura 9. Representação esquemática: (A) micelas reversa, (B) ME A/O, (C) micela normal, (D) ME O/A.....	17
Figura 10. Diagrama de fases pseudoternário das misturas de água/biodiesel/SDS:pentanol (1:4), obtido a 25 °C e 1 atm.....	22
Figura 11. Voltametria potenciodinâmica em ume de Pt (raio 10 μm) em B100 puro e em misturas B100:Et em diferentes proporções (v/v). (A) B100 puro e misturas B100:Et até 1:1 e em (B) Misturas B100:Et variando de 1:1 até 1:5. Varredura de potencial entre 0,000 V e 2,000 V a 10 mV s ⁻¹ , fita e fio de Pt como contra eletrodo e pseudo-referência, respectivamente. Eletrólito suporte 0,2 mol L ⁻¹ de (N(Hex) ₄ ClO ₄).....	25

- Figura 12.** Voltametria potenciodinâmica em ume de Pt (raio 10 μm) na mistura B100:Et (1:1, v/v) 0,2 mol L⁻¹ em N(Hex)₄ClO₄. (A) Sem e com adição de Fc e limpeza do eletrodo entre as medidas e (B) Com adição de Fc lavando o eletrodo somente antes da primeira varredura. Varreduras direta e reversa a 1m V s⁻¹ entre 0,000 V e 1,000 V, fita e fio de Pt como contra eletrodo e pseudo-referência, respectivamente.27
- Figura 13.** Voltametria diferencial de pulso em ume de Pt (raio 10 μm) na mistura B100:Et (1:1, v/v) 0,2 mol L⁻¹ em N(Hex)₄ClO₄ sem e com adição de Fc. Varredura de 0,000 V a 1,000 V a 5 mV s⁻¹ utilizando fita e fio de Pt como contra eletrodo e pseudo-referência, respectivamente. Pulso com 10 mV de amplitude e 50 ms de largura.....28
- Figura 14.** Voltametria de pulso diferencial em ume de Pt (raio 10 μm) em etanol 0,2 mol L⁻¹ N(Hex)₄ClO₄ sem TBHQ (1) e com TBHQ: (2) 6,0 10⁻⁴ mol L⁻¹, (3) 1,2 10⁻³ mol L⁻¹, (4) 1,8 10⁻³ mol L⁻¹, (5) 2,4 10⁻³ mol L⁻¹ e (6) 3,0 10⁻³ mol L⁻¹. Varredura de 0,000 V a 1,000 V, a 5 mV s⁻¹ utilizando fita e fio de Pt como contra eletrodo e pseudo-referência, respectivamente. Pulso com 10 mV de amplitude e 50 ms de largura.....30
- Figura 15.** Curva de adição de padrão para TBHQ nas concentrações 6,0x10⁻⁴, 1,2x10⁻³, 1,8 x10⁻³ e 2,4x10⁻³ mol L⁻¹ em etanol contendo 0,2 mol L⁻¹ em N(Hex)₄ClO₄.....30
- Figura 16.** Voltametria de pulso diferencial em ume de Pt (raio 10 μm) em etanol:B100, 1:1 v/v sem TBHQ (1) e com TBHQ: (2) 6,0x10⁻⁴ mol L⁻¹, (3) 1,2x10⁻³ mol L⁻¹, (4) 1,8 x10⁻³ mol L⁻¹, (5) 2,4x10⁻³ mol L⁻¹ e (6) 3,0 10⁻³ mol L⁻¹. Eletrólito suporte 0,2 mol L⁻¹ N(Hex)₄ClO₄ Varredura de 0,000 V a 1,000 V a 5mV s⁻¹ utilizando fita e fio de Pt como contra eletrodo e pseudo-referência, respectivamente. Pulso com 10 mV de amplitude e 50 ms de largura.....31
- Figura 17.** Curva de adição de padrão para TBHQ 6,0x10⁻⁴, 1,2x10⁻³, 1,8 x10⁻³ e 2,4x10⁻³ mol L⁻¹ em mistura B100:Et 1:1 contendo 0,2 mol L⁻¹ em N(Hex)₄ClO₄.....32
- Figura 18.** Voltametria diferencial de pulso em ume de Pt. 1: Etanol 0,2 mol L⁻¹ em

N(Hex)₄ClO. Curvas 2-7: Mistura B100:Et (1:1, v/v) 0,2 mol L⁻¹ em N(Hex)₄ClO₄, sem e com adição de TBHQ. Curva 2, sem adição de TBHQ; Curvas 3 a 7, com adição de TBHQ, respectivamente, 49,0 µg mL⁻¹, 98,0 µg mL⁻¹; 147 µg mL⁻¹; 196 µg mL⁻¹ e 245 µg mL⁻¹. Varredura de 0,000 V a 1,000 V a 5mV s⁻¹, fita e fio de Pt como contra eletrodo e pseudo-referência, respectivamente. Pulso com 10 mV de amplitude e 50 ms de largura. Amostra de biodiesel B100 2.....33

Figura 19. Desvios padrões para as triplicatas dos seis pontos da curva da Figura 18.....34

Figura 20. Curva de adição de padrão para a mistura B100:Et e as cinco adições de TBHQ (N=6 e n=3) neste meio de acordo com a Figura 18.....34

Figura 21. Intensidade (I) vs vetor de espalhamento (q), em escala logarítmica, para medidas por SAXS para ME1, ME2, ME3, ME4.....38

Figura 22. Intensidade (I) vs vetor de espalhamento (q), em escala linear, para medidas por SAXS para ME1, ME2, ME3, ME4.....39

Figura 23. Variação do raio geométrico com o teor de água em MEs constituídas de água, B100 e 1:4 SDS/1-pentanol a 25 ± 1 °C39

Figura 24. Voltametria potenciodinâmica em ume de Pt de 0,000 a 0,500 V a 1 mV s⁻¹. (A) ME1 e (B) ME2. Eletrodo de pseudo-referência e contra eletrodo em Pt42

Figura 25. Voltametria potenciodinâmica em ume de Pt de 0,000 a 0,500 V a 1 mV s⁻¹. (A) ME3; (B) ME4. Eletrodo de pseudo-referência e contra eletrodo em Pt.....43

Figura 26. Voltametria potenciodinâmica em ume de Pt (10 µm de raio) de 0,000 a 0,500 V, a 1 mV s⁻¹, varreduras direta e inversa, para (A) ME1 e (B) ME2: (a) Sem Fc , (b) com 3,4 10⁻³ mol L⁻¹ Fc e (c) com 6,8 x10⁻³ mol L⁻¹ de Fc. Eletrodo de pseudo-referência e contra eletrodo em Pt.....44

Figura 27. Voltametria potenciodinâmica em ume de Pt (10 µm de raio) de 0,000 a 0,500 V, a 1 mV s⁻¹, varreduras direta e inversa, para (A) ME1 e (B) ME2: (a) Sem Fc , (b) com 3,4 10⁻³ mol

L⁻¹ Fc e (c) com 6,8 x10⁻³ mol L⁻¹ de Fc. Eletrodo de pseudo-referência e contra eletrodo em Pt.....45

Figura 28. Voltametria de pulso diferencial em uma de Pt (10 µm de raio) entre 0,000 e 2,000 V, a 5 mV s⁻¹, 10 mV de amplitude e largura do pulso 50 ms. (A) ME1 e (B) ME2. Amostras desaeradas com N₂ por 5 minutos. Eletrodo de pseudo-referência e contra eletrodo em Pt.....49

Figura 29. Voltametria de pulso diferencial em uma de Pt (10 µm de raio) entre 0,000 e 2,000 V, a 5 mV s⁻¹, 10 mV de amplitude e largura do pulso 50 ms. (A) ME3 e (B) ME4. Amostras desaeradas com N₂ por 5 minutos. Eletrodo de pseudo-referência e contra eletrodo em Pt.....50

Figura 30. Voltametria de pulso diferencial em uma de Pt (10 µm de raio) nas quatro MEs estudadas, a 5 mV s⁻¹, entre 0,000 e 1,000 V, 10 mV de amplitude e largura do pulso 50 ms. (A) 1,2 10⁻³ mol L⁻¹ de Fc e (B) 2,1 10⁻³ mol L⁻¹ de Fc. Eletrodo de pseudo-referência e contra eletrodo em Pt.....51

Figura 31. Voltametria de pulso diferencial em uma de Pt (10 µm de raio) para as quatro MEs estudadas, a 5 mV s⁻¹, entre 0,000 e 1,000 V, 10 mV de amplitude e largura do pulso 50 ms, com 2,1 10⁻³ mol L⁻¹ de Fc. Desaeramento com N₂ por 10 minutos. Eletrodo de pseudo-referência e contra eletrodo em Pt.....52

Figura 32. I vs q, em escala logarítmica, das medidas de SAXS para MEB (○) e ME1 (Δ) e fit da curva para ME1(—).....54

Figura 33. Voltametria potenciodinâmica em uma de Pt (10 µm de raio) de 0,000 a 2,000 V, a 1 mVs⁻¹. Janela eletroquímica para: (a) MEB contendo 10% de água, 30% de pseudofase (1:4 SDS: pentanol, m/m) e 60% de B100; (b) ME1 contendo 9% de água, 63% pseudofase (1:4 SDS: pentanol, m/m) e 28% B100. Eletrodo de pseudo-referência e contra eletrodo em

Pt.....55

Figura 34. Voltametria potenciodinâmica em ume de Pt (10 μm de raio) de 0,000 a 0,500 V, a 1 mV s^{-1} , varreduras direta e inversa. ME B: (a) sem Fc e (c) com $2,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Fc; ME1: (b) sem Fc e (d) com $2,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Eletrodo de pseudo-referência e contra eletrodo em Pt.....56

Figura 35. Voltametria potenciodinâmica para ume de Pt (10 μm de raio) de 0,000 a 0,500 V, a 1 mV s^{-1} na ME1. Varreduras direta e inversa: (a) sem Fc; (b1) com Fc $3,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; (b1-b5) varreduras consecutivas sem lavar o ume. Eletrodo de pseudo-referência e contra eletrodo em Pt.....57

Figura 36. Voltametria de pulso diferencial em ume de Pt (10 μm de raio) entre 0,000 e 1,000 V a 5 mV s^{-1} , 10 mV de amplitude e largura do pulso 50 ms. (A) MEB: (a) sem Fc; (b) $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ Fc; (c) $6,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ Fc e (d) $9,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ Fc. (B) ME1: (a) sem Fc; (b) $3,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ Fc; (c) $5,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ Fc; (d) $,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ Fc e (e) $8,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Eletrodos de pseudo-referência e contra eletrodo em Pt, exceto na curva e), onde se utilizou como eletrodo de referência Ag/AgCl.....59

Figura 37. Voltametria de pulso diferencial em ume de Pt (10 μm de raio) na ME1 a 5 mV s^{-1} , entre 0,000 e 1,000 V, 10 mV de amplitude e largura do pulso 50 ms: (1-10) sem Fc e (11-17) com Fc variando de $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ a $2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Eletrodos de pseudo-referência e contra eletrodo em Pt. Incluída: Curva de calibração com desvios padrão das triplicatas para das sete concentrações (N=7 e n=3). Amostra de biodiesel B100 2.....60

Figura 38. (A) Voltametria de pulso diferencial em ume de Pt (10 μm de raio) na ME1 a 5 mV s^{-1} , entre 0,000 e 1,000 V, 10 mV de amplitude e largura do pulso 50 ms na ME1: (1-10) Branco, (11) ME1, (12-18), ME1 com adições de TBHQ variando de 49,0 a 343,00 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Eletrodos de pseudo-referência e contra em Pt. (B). Desvio padrão para as triplicatas dos oito

pontos (N=8 e n=3). Curva de calibração com adição de padrão e desvios padrão das triplicatas para todas as concentrações. Amostra de biodiesel B100 2.....62

Figura 39. Curva de calibração por adição de padrão para o antioxidante TBHQ na ME1 (N=8 e n=3) e desvios padrão das triplicatas para todas as concentrações. Amostra de biodiesel B1002.....63

Figura 40. Valores de estabilidade oxidativa (EO) para a amostra de B100 (sem antioxidante adicionado na indústria) e com concentrações de TBHQ variando de 49,0 a 490 $\mu\text{g mL}^{-1}$65

Figura 41. Valores de estabilidade oxidativa (EO) para as amostras de biodiesel com antioxidantes adicionados na indústria, e com diferentes concentrações de TBHQ adicionados no laboratório. (A) B100 1: concentração de TBHQ adicionada no laboratório variando de 60,0 a 540. $\mu\text{g mL}^{-1}$ e (B) B100 2: concentração de TBHQ adicionada no laboratório variando de 49,0 a 500 $\mu\text{g mL}^{-1}$67

Figura 42. Valores de corrente (nA) vs EO (h). Valores de estabilidade oxidativa mostrados na Figura 41A (B100 2). (A) Valores de correntes mostrados na curva de adição de padrão do TBHQ em B100:Et, 1:1, da Figura 20. (B) Valores de correntes mostrados na curva de adição de padrão do TBHQ em ME1 da Figura 39.....68

LISTA DE TABELAS

Tabela I. Especificação do Biodiesel segundo a Resolução N° 14 de 11.5.2012-DOU 18.5.2012.....	8
Tabela II. Ponto de entupimento do filtro a frio, Resolução N° 14 de 11.5.2012 - DOU 18.5.2012 da ANP.....	10
Tabela III. Caracterização das amostras de B100 1 e B100 2.....	19
Tabela IV. Figuras de mérito para a curva de calibração do TBHQ em B100:Et (1:1, v/v) 0,2 mol L ⁻¹ de N(Hex) ₄ ClO ₄ de acordo com a Figura 18 (N=6 e n=3). Amostra de biodiesel B100 2.....	35
Tabela V. Composição (% m/m) e valores de condutividade (κ) e de viscosidade dinâmica (η_D) para ME1, ME2, ME3 e ME4.....	37
Tabela VI. Composição (% m/m) e valores de condutividade (κ) e de viscosidade dinâmica (η_D) para MEB e ME1 (dados já mostrados anteriormente).....	53
Tabela VII. Figuras de mérito para a curva de calibração do ferroceno na ME1. Amostra de biodiesel B100 2.....	61
Tabela VIII. Figuras de mérito para a curva de calibração do TBHQ na ME1 (N=8, n=3) de acordo com a reta da Figura 39. Amostra de biodiesel B100 2.....	63

LISTA DE ABREVIATURAS

ANP - Agência Nacional Brasileira de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ASTM - American Standard Technical Method

ABNT – Associação Brasileira de Normas técnicas

B100- Biodiesel

BHA - butil-hidroxi-anisol

BHT - butil-hidroxitolueno

CECOM- Centro de combustíveis, biocombustíveis, lubrificantes e óleos do IQ/UFRGS

CTAB – Brometo de Cetiltrimetilamônio

Et – Etanol

EN – Norma Européias mantidas pelo Comité Européen de Normalization

EO – Estabilidade oxidativa

$E_{1/2}$ – Potencial de meia onda

Fc – Ferroceno

Fc^+ - Ferricínio

GP - Galato de propila

GPES- General Purpose Electrochemical System

ISO – International Organization for Standartization

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry

ME- Microemulsão

ME A/O – Microemulsão de água em óleo

ME O/A - Microemulsão de óleo em água

κ - Condutividade elétrica

$N(Hex)_4ClO_4$. - Perclorato de tetrahexilamônio

η_D - Viscosidade dinâmica

q – Vetor de espalhamento obtido por SAXS

Q - Quinona

QH₂ – Hidroquinona

Rg = Raio geométrico

SAXS – Espalhamento de raios X a baixo ângulo

SDS – Dodecilsulfato de sódio

TBHQ - terc-butil-hidroquinona

UME - Ultramicroeletodo

VL – Voltametria Linear

VPD - voltametria de pulso diferencial

VP – Voltametria Potenciodinâmica

RESUMO

Novas metodologias eletroanalíticas em meios resistivos têm sido propostas alargando assim seu campo de aplicação para a quantificação de analitos em combustíveis. Alquil ésteres de ácidos graxos, também conhecidos como biodiesel tem conquistado considerável importância econômica. No entanto, a autooxidação de biodiesel puro (B100) dá origem a produtos de oxidação secundários, isto é, epóxidos, álcoois, aldeídos e ácidos carboxílicos, que podem causar danos aos motores de combustão. Por essa razão a estabilidade à oxidação do B100 é um critério de qualidade que tem de ser monitorado regularmente. Atualmente, o método utilizado para caracterizar a estabilidade oxidativa é o período de indução de oxidação acelerada, Rancimat, o qual, no entanto, requer várias horas para sua execução. Portanto, a quantificação rápida e direta de antioxidantes adicionados ao B100 é importante para permitir ajustes na sua composição durante o processamento, visando minimizar os processos oxidativos. Neste estudo, microemulsões de água em óleo (MEs A/O) e álcool etílico foram empregados como meio solvente para viabilizar a determinação eletroanalítica direta de antioxidantes em B100. Medidas de viscosidade, condutividade e espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) foram empregadas na caracterização das MEs. Amostras de B100 em meios microemulsão A/O e etanol, contendo ferroceno (Fc) como sonda, foram analisadas com sucesso empregando o método de adição de padrão e voltametria de pulso diferencial (VPD) em ultramicroeletrodo (UME) de Pt. Os resultados mostraram uma excelente correlação com os do ensaio Rancimat, viabilizando o monitoramento da estabilidade oxidativa do biodiesel na linha de produção.

ABSTRACT

New electroanalytical methodologies in resistive media have been proposed thus broadening their field of application for the quantization of analytes in fuels. Fatty acid alkyl esters, also known as biodiesel, have gained considerable economic importance. However, oxidation of pure biodiesel (B100) gives rise to secondary oxidation products, *i.e.*, epoxides, alcohols, aldehydes and carboxylic acids, which can cause damage to combustion engines. That is why B100 oxidation stability is an important quality criterion that has to be regularly monitored. Currently, the method used to characterize oxidative stability is the rapid oxidation induction period, Rancimat, which, however, requires several hours for execution. Therefore, rapid and direct quantification of antioxidants added to B100 is important to enable adjustments in its composition during processing. In this investigation, water in oil microemulsions (W/O MEs) and ethyl alcohol were employed as B100 solvent media in order to perform direct electroanalytical determinations of antioxidants. Viscosity, conductivity and small angle X-ray scattering (SAXS) measurements were employed in characterizing MEs. Samples of B100 in W/O ME and in ethyl alcohol media, containing ferrocene (Fc) as a probe, were successfully analyzed using the standard addition method and differential pulse voltammetry (DPV) at a Pt ultramicroelectrode (UME). The results showed an excellent correlation with the Rancimat test, enabling the monitoring of the oxidative stability of biodiesel in the production line.

1. INTRODUÇÃO

O aumento da população mundial e conseqüente acréscimo na demanda de energia, fornecida majoritariamente pelo uso intensivo de combustíveis de origem fóssil são os principais fatores responsáveis pelo efeito estufa, levando à procura de fontes energéticas alternativas renováveis e menos poluentes.

De acordo com o Ministério de Ciência e Tecnologia do Brasil e a Empresa de Pesquisa Energética, em conseqüência principalmente do desenvolvimento da indústria automobilística brasileira, somente o setor de transportes aumentará o consumo de óleo Diesel em até 3,6% entre 2004 e 2030.¹

Melhorar as condições ambientais, sobretudo nos grandes centros metropolitanos, significa também melhorar a qualidade de vida da população e reduzir gastos com o combate aos males da poluição. Nesse sentido, a produção de biodiesel possibilita pleitear financiamentos internacionais no mercado de créditos de carbono em condições facilitadas, através do Mecanismo de Desenvolvimento Limpo previsto no Protocolo de Quioto. A Comunidade Européia, os Estados Unidos e diversos países vêm estimulando a substituição do petróleo por combustíveis de fontes renováveis, principalmente o biodiesel, em razão de sua capacidade de diminuir a emissão de poluentes, entre eles diversos gases causadores do efeito estufa.²

Segundo a Agência Nacional Brasileira de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, ANP, biocombustíveis são derivados de biomassa renováveis que podem substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores a combustão ou em outro tipo de geração de energia. Os dois principais biocombustíveis líquidos usados no Brasil são o etanol, extraído da cana-de-açúcar e, em escala crescente, o biodiesel, que é produzido a partir de óleos vegetais e/ou de gorduras animais e é adicionado ao diesel de petróleo em proporções variáveis. Atualmente, cerca de 45% da energia e 18% dos combustíveis consumidos no Brasil são renováveis. No mundo, 86% da energia é obtida de fontes energéticas não-renováveis. Pioneiro mundial no uso de biocombustíveis (Ver Figura 1), o Brasil alcançou uma posição almejada por muitos países que buscam fontes renováveis de energia como alternativas estratégicas ao petróleo.³

Biocombustíveis poluem menos por emitirem menos compostos do que os combustíveis fósseis no processo de combustão em motores e também porque o processo de produção tende a ser mais limpo. Por exemplo, a adoção do etanol como combustível é

considerada um dos principais mecanismos de combate ao aquecimento global, pois reduz as emissões de gás carbônico (CO₂).

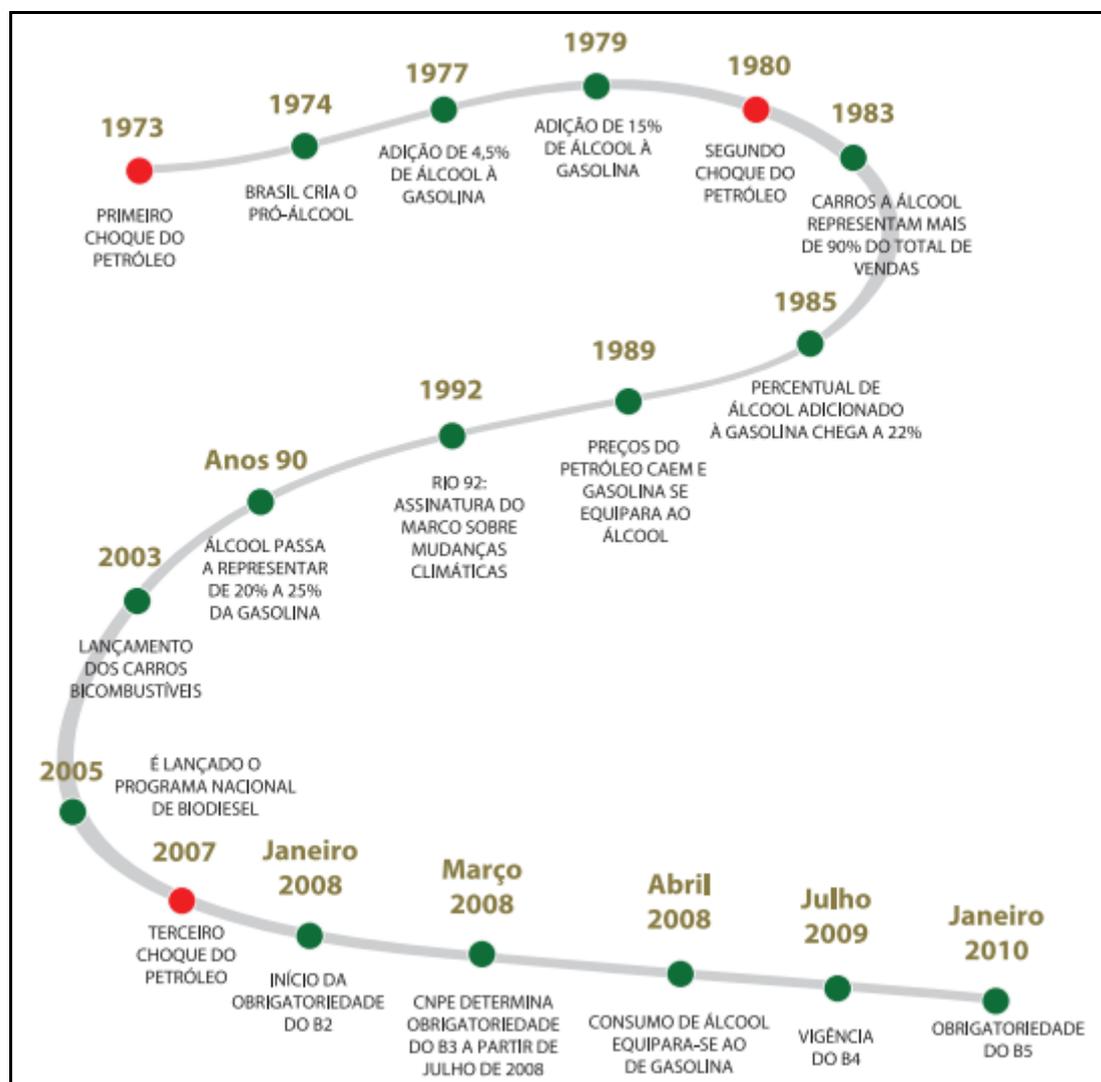


Figura 1. Evolução dos biocombustíveis no Brasil³.

Comparado ao diesel de petróleo, o biodiesel também apresenta vantagens ambientais significativas.^{4,5} Estudos do National Biodiesel Board (associação que representa a indústria de biodiesel nos Estados Unidos) demonstraram que a queima de biodiesel pode emitir em média 48% menos monóxido de carbono; 47% menos material particulado e 67% menos hidrocarbonetos.

Na Figura 2 são mostradas as matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel no Brasil. Há atualmente 63 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP a operar no País, correspondendo a uma capacidade total de 21.857,79 m³/dia. Há ainda duas novas

plantas de biodiesel autorizadas para construção e 4 plantas autorizadas a aumentar a capacidade de produção.

Assim, a capacidade total de produção de biodiesel poderá ser aumentada em 1.326,72 m³/dia, representando um acréscimo de 6% da capacidade atual.⁶

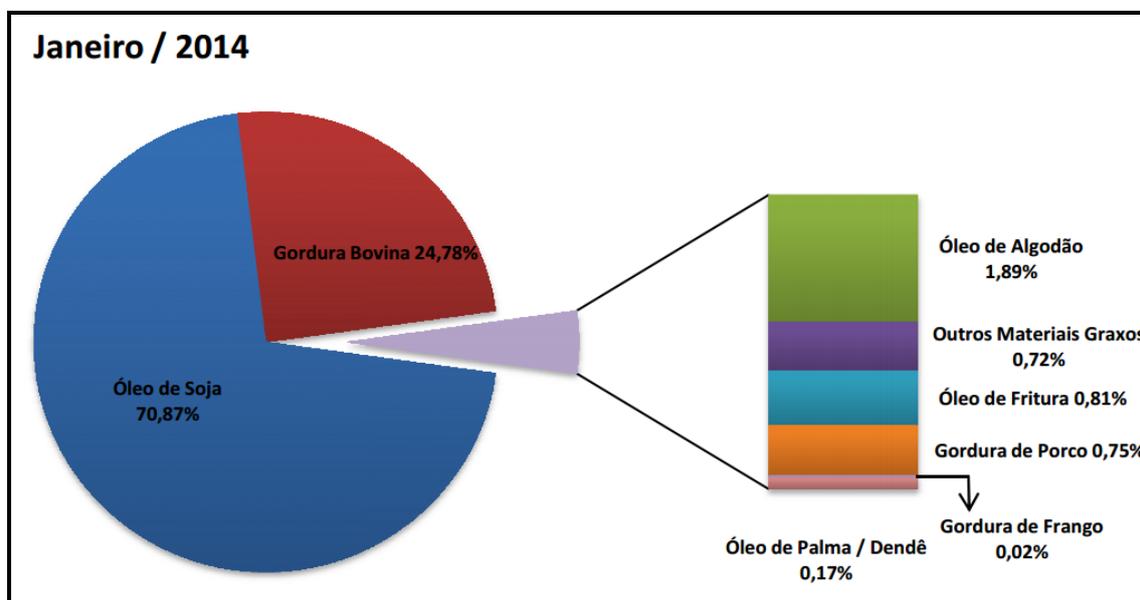


Figura 2. Matérias primas utilizadas na produção de biodiesel no Brasil.⁶

O controle de qualidade dos combustíveis gasolina, etanol e diesel, é feito segundo normas ASTM (American Standard Technical Methods) e da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT NBR). No entanto, para o biodiesel, em razão da natureza das oleaginosas empregadas em sua síntese, faz-se necessário desenvolver normas brasileiras específicas. O presente estudo enfoca o biodiesel puro como solvente de espécies químicas orgânicas, em particular de aditivos antioxidantes.

O controle de qualidade do biodiesel é extremamente importante para o sucesso de sua comercialização e aceitação nos mercados nacional e internacional. Entre os anos de 2001 e 2003, a Comunidade Européia financiou o projeto "Estabilidade do Biodiesel", para esclarecer dúvidas quanto à eficácia dos métodos empregados até então para avaliar as condições de armazenamento e estabilização química do biodiesel.⁷ Os objetivos do projeto foram:

(i) desenvolver métodos apropriados para determinar a estabilidade química em condições reais;

(ii) compreender a influência das condições de armazenagem sobre a qualidade do biodiesel;

(iii) definir um nível mínimo de aditivos antioxidantes sintéticos e/ou naturais;

(iv) determinar os efeitos da estabilidade sobre a utilização de biodiesel como combustível para motores a Diesel e como combustível para aquecimento.

A Resolução Nº 14 de 11.5.2012 - DOU 18.5.2012 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis⁸ visa garantir Qualidade, Imagem e Credibilidade ao Programa Nacional de Produção de Biodiesel e estabelece padrões de qualidade em todo o país, de forma similar às normas americanas e europeias. Essa Resolução estabelece ainda metodologias para a caracterização do produto em concordância com normas da American Society for Testing and Materials (ASTM) e da Associação Brasileira de Normas Técnicas.

De acordo com a European Biodiesel Standard (EN 14112), para ser utilizado como biodiesel um éster metílico deve apresentar uma estabilidade oxidativa (tempo decorrido para que ocorra um aumento acentuado na taxa de oxidação) de pelo menos seis horas pelo método AOCS de oxidação acelerada (Oxidative Stability Instrument AOCS Method Cd 12b-92 ou Rancimat),⁹ o qual é realizado a 110 °C.

Porém, na rotina da indústria, a avaliação da eficácia dos antioxidantes disponíveis no mercado requer rapidez, enquanto o ensaio de oxidação acelerada (Rancimat) demanda, em geral, um período de tempo superior a 6 horas entre sua preparação e execução. Portanto, o desenvolvimento de uma metodologia mais rápida e confiável quando comparada ao ensaio Rancimat e que mantenha correlação com o ensaio oficial é importante para o controle de qualidade do produto na planta industrial durante o processamento, seja para testes de avaliação de antioxidantes ou para ajustes de processo.

Sendo assim, o objetivo deste trabalho é desenvolver metodologia eletroanalítica para quantificar antioxidantes sintéticos adicionados ao biodiesel de soja, que apresente resultados correlacionados com aqueles obtidos pelo ensaio Rancimat, de modo a atender à necessidade da indústria de maior rapidez na avaliação da qualidade do biodiesel durante a produção. Para este propósito será utilizada a técnica de voltametria de pulso diferencial em ultramicroeletrodo (UME) aliada ao método de adição de padrão em meios etanol e microemulsão (ME) de água em óleo (A/O). Os resultados obtidos nos dois meios estudados serão confrontados com aqueles obtidos pela metodologia oficial (período de indução Rancimat).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 OBTENÇÃO E AUTOXIDAÇÃO DO BIODIESEL

O biodiesel pode ser definido como sendo um mono-álquil éster de ácidos graxos derivado de fontes renováveis, como óleos vegetais e/ou gorduras animais,¹⁰⁻¹² obtido, entre outros métodos de síntese, da reação de um álcool com um óleo vegetal ou gordura na presença de um catalisador (reação de transesterificação mostrada no esquema da Figura 3), na qual ocorre a transformação de triglicerídeos em moléculas menores de ésteres de ácidos graxos.^{11,13}

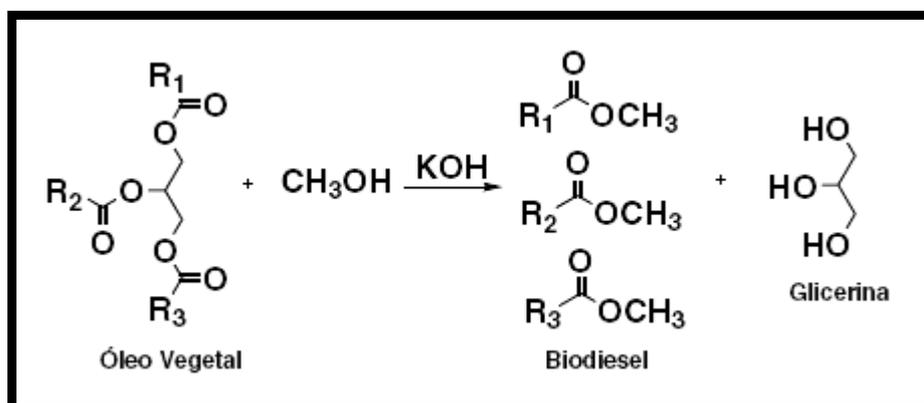


Figura 3. Esquema geral da reação de transesterificação de um óleo vegetal.¹³

O biodiesel assim obtido pode conter, além de glicerina, sub-produtos como ácidos graxos livres e produtos intermediários, além de resíduos de álcool e catalisador,¹⁴⁻¹⁶ compostos que podem acelerar a degradação química do biodiesel durante a estocagem.^{11,17}

A autoxidação é o principal mecanismo de oxidação dos óleos e gorduras (ver Figura 4). Na etapa de iniciação, o radical livre do éster e/ou do ácido graxo (R[•]) é formado pela remoção de um hidrogênio do carbono alílico. Na etapa de propagação, os radicais livres susceptíveis ao ataque do oxigênio atmosférico são convertidos em outros radicais formando os produtos primários de oxidação, peróxidos e hidroperóxidos, cuja estrutura depende da natureza dos ácidos graxos presentes. No término, formam-se produtos mais estáveis (produtos secundários de oxidação) obtidos por cisão e rearranjo dos peróxidos, sendo eles os epóxidos, álcoois, aldeídos, e ácidos carboxílicos.¹⁸⁻²⁰

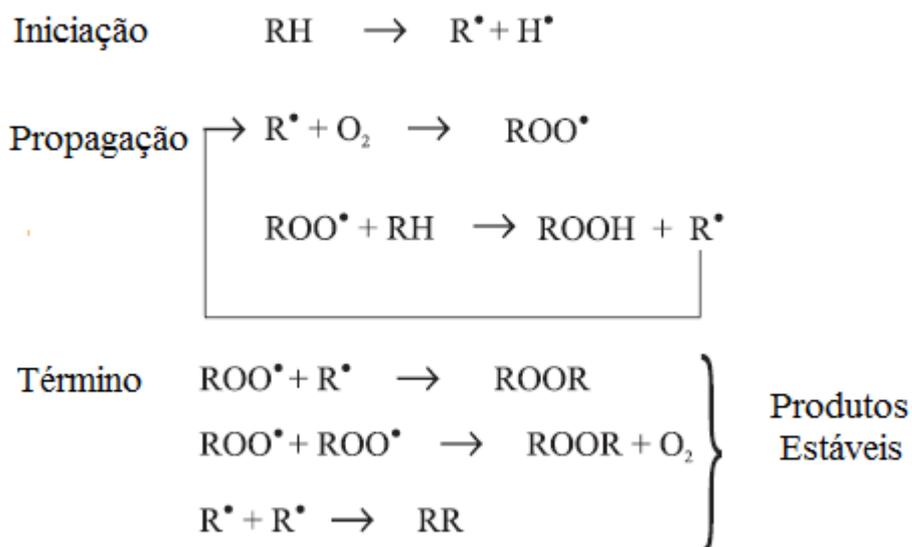


Figura 4. Mecanismo geral de oxidação lipídica, onde: RH, ácido graxo insaturado; R^\bullet , radical livre; ROO^\bullet , radical peróxido e ROOH , hidroperóxido.²⁰

2.2 ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL

Estudos anteriores mostraram que parâmetros como viscosidade e o teor de peróxido e de ácidos graxos livres estão diretamente relacionados com a exposição do biodiesel ao ar, altas temperaturas, umidade e luz, os quais afetam a estabilidade oxidativa.²¹⁻²⁷ Lilon I. Merrill et al investigaram a estabilidade oxidativa de óleos vegetais comerciais, entre eles, óleo de girassol, soja e canola, com e sem adição dos antioxidantes TBHQ, palmitato de ascorbila, extrato de alecrim e uma mistura de tocoferóis. Os valores do índice de estabilidade do óleo (oil stability index, OSI) e índice de peróxido (Peroxide value, PV), medidos de acordo com o AOCS Method Cd 12b-92 e Cd 8b-90, respectivamente, mostraram uma estabilidade oxidativa de até 55,7 h.²⁸ De acordo com Knothe e colaboradores,¹⁹ a susceptibilidade do biodiesel à oxidação após exposição ao oxigênio do ar deve-se ao teor de ácidos graxos de cadeias insaturadas.

Com a finalidade de inibir a oxidação destes ésteres, são empregados antioxidantes sintéticos.^{21-24,29-31} Dentre os mais utilizados estão: hidroxianisol butilado (butylated hydroxyanisole, BHA); hidroxitolueno butilado (butylated hydroxytoluene, BHT); galato de

propila (propyl gallate, GP) e tert-butilhidroquinona (tert-butylhydroquinone, TBHQ). A estrutura fenólica destes compostos viabiliza a doação de um próton a um radical livre, interrompendo o mecanismo de oxidação por radicais livres.^{20,32}

A estrutura química de alguns antioxidantes sintéticos são mostradas na Figura 5.

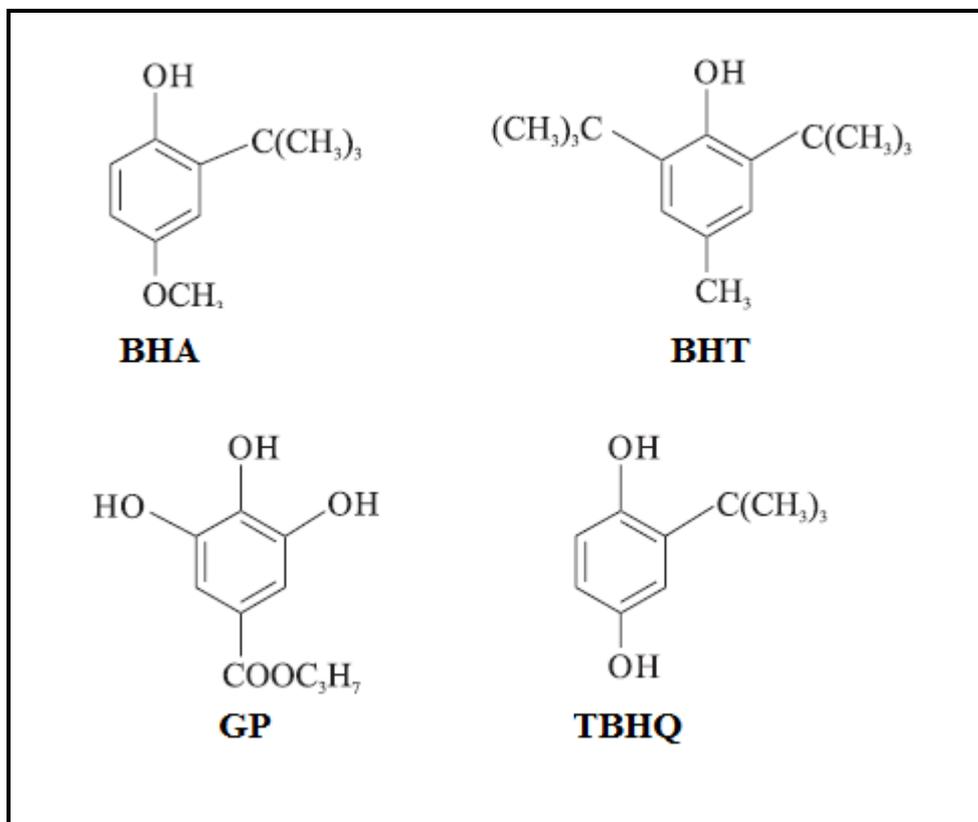


Figura 5. Estrutura fenólica dos antioxidantes sintéticos butil-hidroxi-anisol (BHA), butil-hidroxitolueno (BHT), terc-butil-hidroquinona (TBHQ) e galato de propila (GP).²⁰

Frankel³² propôs o mecanismo de ação destes antioxidantes representado no esquema da Figura 6 abaixo,

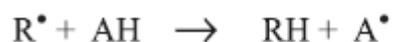
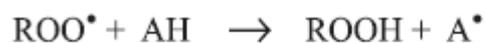


Figura 6. Mecanismo geral da reação de antioxidantes primários: ROO[•] e R[•] são os radicais livres; AH o antioxidante com um átomo de hidrogênio ativo e A[•] o radical inerte.

Neste mecanismo, o átomo de hidrogênio ativo do antioxidante é abstraído pelos radicais livres R^\bullet e ROO^\bullet com maior facilidade do que os hidrogênios alílicos das moléculas insaturadas. Assim, formam-se espécies inativas para a reação em cadeia e um radical inerte (A^\bullet) procedente do antioxidante. Este radical, estabilizado por ressonância, não tem a capacidade de iniciar ou propagar as reações oxidativas.

Segundo a Resolução Nº 14 de 11.5.2012-DOU 18.5.2012 da ANP,⁸ o produtor, o adquirente e o importador ficam obrigados a garantir a qualidade do biodiesel a ser comercializado em todo o território nacional e a emitir o Certificado de Qualidade, cujos resultados deverão atender aos limites estabelecidos na Resolução. Esta, estabelece para a estabilidade oxidativa do biodiesel um tempo mínimo de 6 h pelo método Rancimat bem como uma gama de especificações que devem ser atendidas para que o biodiesel seja certificado. Além disso, as características de especificação do biodiesel mostradas na Tabela I devem ser determinadas de acordo com a mais recente publicação relativa aos métodos de ensaios.

Tabela I. Especificação do Biodiesel segundo a Resolução Nº 14 de 11.5.2012-DOU 18.5.2012 da ANP.⁸

Característica	Unidade	Limite	Método		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII(1)	-	-	-
Massa específica a 20°C	kg/m ³	850 a 900	7148	1298	EN ISO 3675
			14065	4052	EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	(2)	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	15995	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, min,(3)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN ISO 14103
Resíduo de carbono, máx. (4)	% massa	0,050	15586	4530	-
Cinzas Sulfatadas, máx	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre Total, máx	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20846/884
Sódio+Potássio, máx	mg/kg	5	15553/54/55/56	-	EN 14108/109/538

Cálcio+Magnésio, máx	mg/kg	5	15553/56	-	EN 14538
Fósforo, máx	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de cetano (5)	-	Anotar	-	613 6890 (6)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx	°C	(7)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	EN 14104 (8)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 (8) 15771	6584 (8)	EN 14105 (8) EN 14106 (8)
Glicerol total, máx. (9)	% massa	0,25	15344 15908	6584 (8)	EN 14105 (8)
Monoacilglicerol, max	% massa	0,80	15342 (8) 15344 15908	6584 (8)	EN 14105 (8)
Diacilglicerol, máx	% massa	0,20	15342 (8) 15344 15908	6584 (8)	EN 14105 (8)
Triacilglicerol, máx	% massa	0,20	15342 (8) 15344 15908	6584 (8)	EN 14105 (8)
Metanol e/ou Etanol	% massa	0,20	15343	-	EN 14110 (8)
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111 (8)
Estabilidade à oxidação a 110°C, min.(10)	h	6	-	-	EN 14112 EN 15751 (8)

(1) Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio

(2) Será admitido o limite de 380 mg/Kg 60 dias após a publicação da Resolução. A partir de 1º de janeiro de 2013 até 31 de dezembro de 2013 será admitido o limite máximo de 350 mg/Kg e a partir de 1º de janeiro de 2014, o limite máximo será de 200 mg/Kg.

(3) Quando a análise do ponto de fulgor resultar em valor superior a 130 °C fica dispensada a análise de metanol ou etanol.

(4) O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra.

(5) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes na tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados a ANP pelo Produtor de biodiesel, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em

caso de neste período haver mudança de material graxo, o Produtor deverá analisar número de amostras correspondentes ao número de tipos de materiais graxos utilizados.

(6) O método ASTM D6890 poderá ser utilizado como método alternativo para determinação de cetano.

(7) Limites conforme a Tabela II. Para os estados não contemplados na tabela o ponto de entupimento do filtro a frio permanecerá 19 °C.

(8) Os métodos referenciados demandam validação para materiais graxos não previstos no método e rota de produção etílica.

(9) Poderá ser determinado pelos métodos ABNT NBR 15908, ABNT NBR 159344. ASTM D6584 ou EN14105, sendo aplicável para o limite de 0,25% em massa. Para biodiesel oriundo de material graxo predominantemente láurico, deve ser aplicado o método ABNT NBR 15908 ou ABNT NBR 15344, sendo aplicável o limite de 0,30% em massa.

(10) O limite estabelecido deverá ser atendido em toda a cadeia de abastecimento do combustível.

Tabela II. Ponto de entupimento do filtro a frio, Resolução N° 14 de 11.5.2012 - DOU 18.5.2012 da ANP⁸

Unidades Da Federação	LIMITE MÁXIMO, °C											
	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ
SP, MG, MS	14	14	14	12	8	8	8	8	8	12	14	14
GO/DF, MT, ES, RJ	14	14	14	14	10	10	10	10	10	14	14	14
PR, SC, RS	14	14	14	10	5	5	5	5	5	10	14	14

Ainda segundo a Resolução N° 14 de 11.5.2012 - DOU 18.5.2012 da ANP, caso o biodiesel não seja comercializado no prazo de 1 mês, a partir da data de certificação constante no Certificado de Qualidade, a massa específica a 20 °C deverá ser novamente analisada e, se a diferença encontrada com relação à massa específica a 20 °C do Certificado de Qualidade for inferior a 3,0 Kg/m³, deverão ser novamente avaliados o teor de água, índice de acidez e estabilidade à oxidação a 110 °C. Caso a diferença seja superior a 3,0 Kg/m³ deverá ser realizada a recertificação completa.

2.3 MÉTODOS ANALÍTICOS INSTRUMENTAIS NA ANÁLISE DE ÓLEOS VEGETAIS E BIODIESEL

Os métodos analíticos instrumentais de uso corrente na análise de óleos vegetais são a espectroscopia de absorção atômica³³ e de emissão atômica³⁴ na determinação de inorgânicos, cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas na determinação de voláteis, compostos orgânicos³⁵ e antioxidantes³⁶ e a cromatografia líquida de alta eficiência com diferentes detectores na determinação de vários antioxidantes.³⁷⁻³⁹ Limites de detecção entre 0,001 e 0,2 mg kg⁻¹ foram alcançados na determinação de antioxidantes sintéticos por HPLC/TOF-MS (do inglês high performance liquid chromatography/time of flight-mass spectrometry).⁴⁰ Também por HPLC, porém com detector de captura de íons acoplado à espectrometria de massas, foi reportada a determinação de butilhidroquinona.⁴¹

Parâmetros cinéticos⁴² e de estabilidade oxidativa⁴³ bem como propriedades de antioxidantes naturais⁴⁴ foram investigados por calorimetria de varredura exploratória. A literatura reporta ainda uma técnica coulométrica⁴⁵ para a determinação de antioxidantes em gordura animal. Outro método, mais simples e de menor custo, foi proposto em 2008 por Szydłowska-Czerniaka e colaboradores empregando o complexo entre íon ferroso e 1,10-fenantrolina para análise de antioxidantes totais extraídos de óleos vegetais empregando metanol ou acetona.⁴⁶

2.4 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS NA ANÁLISE DE ÓLEOS VEGETAIS E OUTRAS AMOSTRAS GORDUROSAS

Os métodos voltamétricos de análise empregam, em geral, uma célula eletroquímica constituída pela associação de 3 eletrodos, sendo eles: eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e contra eletrodo. O eletrodo de referência apresenta potencial constante e reprodutível, enquanto o contra eletrodo deve ser inerte, normalmente de platina, e com área suficiente para prover os elétrons necessários aos processos eletródicos.⁴⁷ O princípio da técnica é a polarização do eletrodo de trabalho, através de uma diferença de potencial aplicada por um potenciostato entre este e o eletrodo de referência, em um intervalo de tempo constante, registrando-se a corrente que circula entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo.

As voltametrias de onda quadrada e de pulso diferencial estão baseadas na medida da corrente elétrica em função do tempo de aplicação de um determinado pulso e diferem da voltametria linear pelo modo como estes pulsos são aplicados. Na voltametria de pulso diferencial são aplicados pulsos de igual amplitude sobre uma rampa linear de potencial e a corrente é medida antes e depois do pulso aplicado (ver Figura 7) sendo que a diferença entre elas corresponde à corrente faradaica.⁴⁸ As técnicas de pulso são mais sensíveis do que a voltametria linear porque minimizam a contribuição da corrente capacitiva no sinal obtido, já que esta independe da concentração da espécie em estudo.⁴⁹

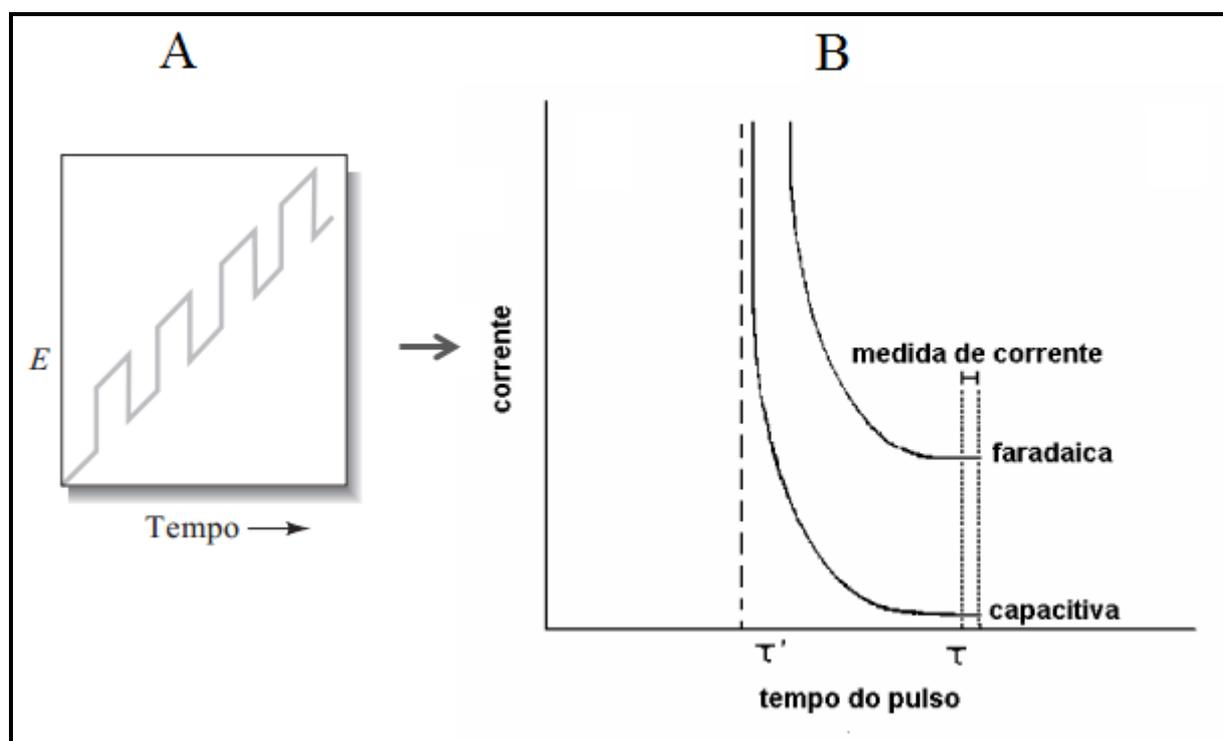


Figura 7. (A) Sinal de excitação de tensão vs. tempo para voltametria de pulso diferencial.⁴⁸ (B) Variação das correntes faradaica e capacitiva em técnicas de pulso.⁵⁰

Existe um número significativo de trabalhos publicados na literatura que utilizam técnicas voltamétricas e amperométricas para a determinação, tanto de oxidantes naturais como sintéticos, em diversas amostras oleosas, como óleos vegetais, margarina, maionese e biodiesel. Dentre as técnicas voltamétricas mais utilizadas estão: voltametria de onda quadrada, voltametria de pulso diferencial, voltametria cíclica e linear. Esses ensaios, quando realizados em meio aquoso, requerem sempre uma etapa prévia de extração do antioxidante da matriz por um solvente orgânico. Por outro lado, quando a análise é realizada em solvente orgânico,

a etapa de extração em alguns casos não é necessária, porém os solventes utilizados são, em geral, tóxicos e caros.

A quantificação de tocoferóis em óleos vegetais foi realizada empregando eletrodo de Pt modificado com polipirrol em meio 1,2 dicloroetano:etanol.⁵¹ Já o comportamento voltamétrico da vitamina E em azeite de oliva utilizando eletrodo de carbono vítreo foi estudado em meio etanol-hexanol podendo o método ser aplicado na determinação de tocoferóis em diferentes amostras de óleos vegetais. No entanto, é necessária uma etapa de extração em fase sólida.⁵²

Os antioxidantes sintéticos BHA e BHT foram determinados em margarina e maionese por voltametria de onda quadrada, em uma solução com 30% de etanol em água utilizando um eletrodo de diamante dopado com boro com extração dos antioxidantes da matriz em etanol.⁵³

Alternativas de sucesso têm sido propostas para a determinação de antioxidantes em biodiesel através de técnicas de uso rotineiro. Voltametria de onda quadrada com eletrodo gotejante de mercúrio em tampão Britton-Robinson com surfactante Triton X-100 e voltametria linear com eletrodo de pasta de carbono em tampão Britton-Robinson e na presença de surfactantes^{54,55} foram empregadas na determinação de TBHQ. Métodos amperométricos foram realizados utilizando eletrodo de diamante dopado com boro⁵⁶ e eletrodo de carbono vítreo⁵⁷ para a determinação individual de BHA e sua mistura com TBHQ. Ainda, um eletrodo impresso de nanotubo de carbono foi proposto recentemente para detecção e quantificação simultânea de TBHQ e BHA utilizando CTAB.⁵⁸

2.5 VOLTAMETRIA EM ULTRAMICROELETRODOS

A partir de estudos pioneiros de Fleischmann e colaboradores na década de 70, a utilização de ultramicroeletrodos (ume) permitiu estudos eletroquímicos de sistemas redox em solventes com elevada resistência e elevada relação corrente faradaica/corrente capacitiva, inacessíveis até então, empregando eletrodos convencionais.^{59,60}

Em razão da magnitude de seu menor parâmetro geométrico ser da ordem de 0,8 a 50,0 μm , os ultramicroeletrodos apresentam propriedades vantajosas e um comportamento eletroquímico peculiar frente aos eletrodos convencionais.⁵⁸⁻⁶¹ Entre elas: alta velocidade no transporte de massa devido à forma esférica da camada de difusão (ver Figura 8), facilitando reações eletródicas rápidas no estado estacionário, o qual é atingido em tempos muito

menores do que com eletrodos convencionais; baixa queda ôhmica IR, possibilitando estudos eletroquímicos de sistemas redox em solventes com elevada resistência; elevada relação corrente faradaica/corrente capacitiva, possibilitando a utilização do ume em elevadas velocidades de varreduras e viabilizando o estudo de reações eletródicas rápidas em condições de estado não-estacionário.

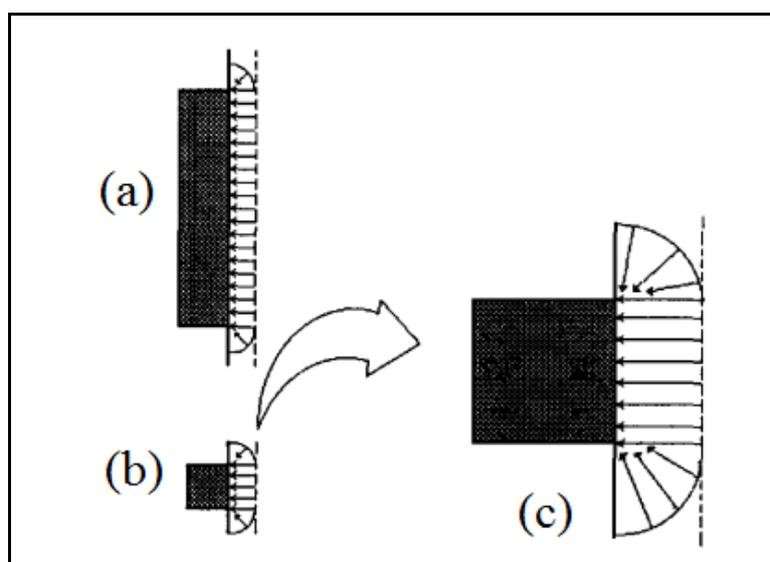


Figura 8. Representação vetorial das linhas de campo difusional para: (a) eletrodo planar convencional e (b) ume de disco embutido, mostrando o efeito esférico predominante neste último e (c) uma visão ampliada do apresentado em (b).⁵⁹

Ultramicroeletrodos podem ser construídos em uma grande variedade de formas geométricas como disco, cilindro, anel e outras formas, e em diferentes materiais como Pt, Au e carbono vítreo.⁵⁹

A literatura reporta a determinação dos antioxidantes PG, BHA e BHT em óleos vegetais e banha através de voltametria linear em misturas benzeno:etanol 1:2 utilizando ume de fibra de carbono.⁶² Já a técnica de voltametria cíclica com ume de Pt, se mostrou útil para discriminar os óleos com base na sua qualidade e origem geográfica quando dissolvidos em líquido iônico à temperatura ambiente.⁶³

2.6 VOLTAMETRIA NO ESTADO ESTACIONÁRIO

A velocidade com que um analito se oxida ou se reduz na superfície de um eletrodo depende da velocidade do transporte de massa (transporte do analito do seio da solução à superfície do eletrodo) e/ou de transferência de carga (velocidade da transferência de elétrons entre a coroa eletrônica da espécie eletroativa e a superfície do eletrodo). Além destas podem acontecer reações químicas depois da reação eletroquímica bem como processos de adsorção na superfície do eletrodo.

No estado estacionário, há uma relação entre o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho, a corrente de eletrólise e o tempo de aplicação do potencial, que corresponde a um valor constante da variação da concentração do analito na camada de difusão.⁶⁴

Na voltametria linear o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho varia entre E_0 (potencial inicial) e E_f (potencial final) com uma velocidade de varredura constante. Quando o potencial é varrido de modo a alcançar a corrente limite, a concentração do analito vai a zero na superfície do eletrodo e o transporte de massa do seio da solução à superfície do eletrodo é controlado por difusão. A espessura da camada de solução adjacente à superfície do eletrodo onde ocorre a difusão do analito, denominada camada de difusão, δ , é da ordem de nm, e nela o fluxo do analito em direção ao eletrodo é dado pelo produto do coeficiente de difusão (D) e da concentração. Como as dimensões dos ultramicroeletrodos são semelhantes ou até menores do que δ , o estado estacionário é alcançado rapidamente^{47,59,65} sendo a corrente limite para um ultramicroeletrodo de disco dada pela Equação [1].⁶⁵

$$I_{lim} = 4nFDCr \quad [1]$$

onde n é número de elétrons envolvidos na reação, F o Faraday, D e C o coeficiente de difusão e a concentração da espécie eletroativa, respectivamente, e r o raio do disco.

2.7 MICROEMULSÕES NA ANÁLISE DE MEIOS RESISTIVOS

Considerando a elevada viscosidade e a baixa condutividade dos óleos vegetais e do biodiesel, a aplicação de técnicas eletroanalíticas diretamente na amostra é dificultada especialmente pela alta resistência desses meios. Assim, o preparo destas amostras sob a

forma de microemulsões (ME) constitui uma alternativa para o emprego de métodos eletroanalíticos.^{66,67} O interesse e o uso intensivo de microemulsões, evidenciados pelos numerosos estudos durante as últimas décadas, são baseados, em geral, na sua alta capacidade de solubilização, tanto de compostos hidrofílicos como hidrofóbicos (espécies polares, apolares ou iônicas)^{68,69,70} e em sua estabilidade termodinâmica, parâmetros que dependem de um ajuste adequado de sua composição.⁶⁶⁻⁷² Novas metodologias analíticas têm sido propostas utilizando eletrodos micrométricos^{73,74} e microemulsões^{75,76} permitindo assim a eletroanálise diretamente em meios resistivos. Nesse sentido, a quantificação de analitos em solventes orgânicos e hidroorgânicos teve seu âmbito de aplicação ampliado, como é o caso da análise de combustíveis.

De modo geral, microemulsões (ver Figura 9) são constituídas por gotículas nanométricas dispersas em uma fase contínua de um solvente imiscível com a fase dispersa.⁷⁷ Elas são compostas de água, um solvente hidrofóbico denominado “óleo”, um surfactante e, frequentemente, um co-surfactante. A literatura^{77,78} propõe que a água presente nestes sistemas, quando em baixo teor, é imobilizada na solvatação das cabeças polares do co-surfactante, como por exemplo, em micelas reversas. Já quando o teor de água é superior à quantidade necessária para solvatar o co-surfactante, um certo volume de água pode ficar livre no interior da gotícula (ME A/O) ou no seu exterior (ME O/A). Existem ainda as MEs bicontínuas, que se formam quando as quantidades de água e óleo são semelhantes, e assim coexistem canais de água e óleo interfaciados pelo surfactante e co-surfactante.

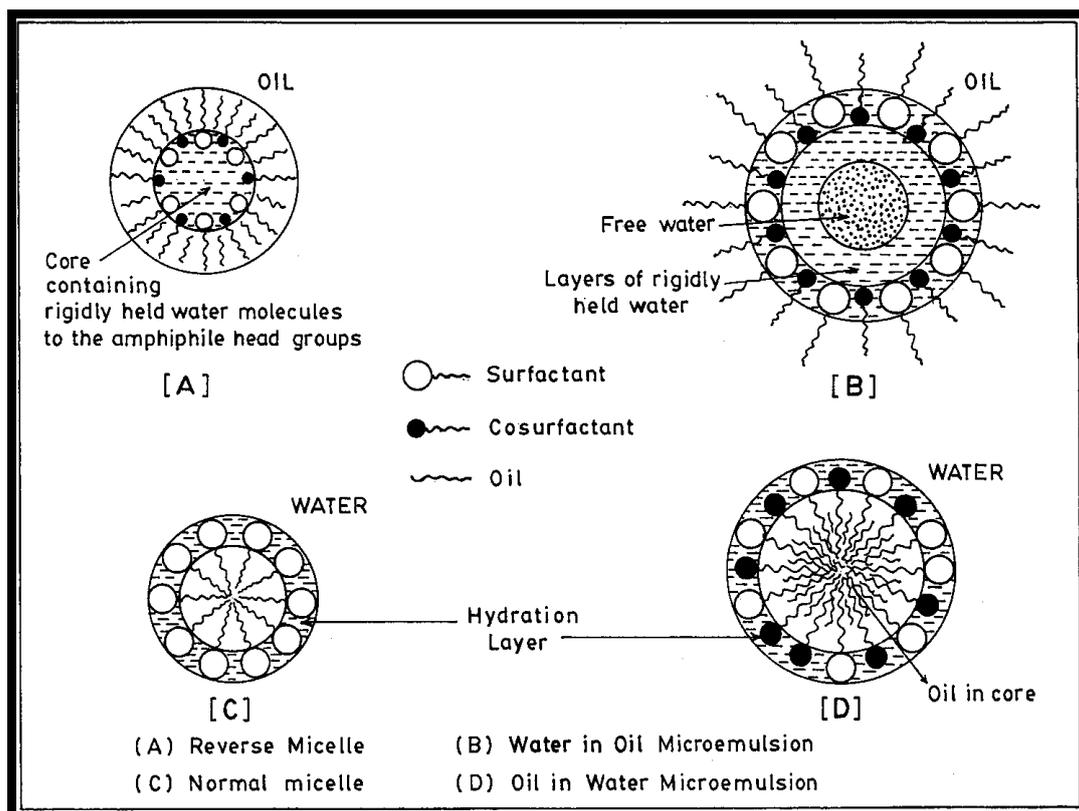


Figura 9. Representação esquemática: (A) micelas reversa, (B) ME A/O, (C) micela normal, (D) ME O/A.⁷⁷

Os surfactantes, componentes essenciais na formação de MEs, são compostos orgânicos anfífilos, ou seja, substâncias caracterizadas pela presença de duas regiões em suas estruturas moleculares, uma polar e outra apolar.⁷⁷ Eles são responsáveis pela pequena tensão interfacial das gotículas formadas, que proporciona uma alta capacidade solvente às MEs.⁷⁹ Em sistemas microemulsionados, os co-surfactantes são responsáveis pela redução adicional da tensão interfacial das gotículas, e muitas vezes são necessários para a formação e estabilidade termodinâmica destes sistemas, especialmente quando surfactantes iônicos como o dodecilsulfato de sódio (SDS) são utilizados.⁸⁰⁻⁸²

Medidas de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS, do inglês Small Angle X-ray Scattering) bem como de viscosidade e condutividade, fornecem informações para caracterizar microemulsões, a primeira mostrando a distribuição de tamanho e organização das partículas dispersas.^{72,77,83-87} Por outro lado, utilizando ferroceno (Fc) como sonda, reações de oxidação e de redução em MEs podem ser estudadas por meio de medidas voltamétricas.^{66,67,88} Além disso, ultramicroeletrodos (UME) permitem estudos eletroquímicos em meios com alta resistividade.^{66,67,72,89-91}

2.8 ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXO ÂNGULO (SAXS)

Medidas de espalhamento de raios X a baixo ângulo permitem determinar a estrutura de gotículas em MEs na faixa de 1 a 100 nm.⁹² Supondo que as MEs estudadas sejam sistemas de gotículas monodispersas, a intensidade de espalhamento de raios X pode ser obtida por contraste da densidade eletrônica entre a coroa surfactante-cosurfactante que envolve as gotículas e o meio contínuo, através da intensidade relativa de espalhamento, I , expressa em função do vetor de espalhamento (q), de acordo com a Equação [2]:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta \quad [2]$$

onde θ é o ângulo de espalhamento e λ é o comprimento de onda.

Para o cálculo de I , a intensidade relacionada ao reservatório da amostra vazia (I_V) é subtraída das intensidades da amostra (I_A) e do branco (I_B), considerando-se ainda a correção de volume. A variação da magnitude das gotículas e o deslocamento do pico máximo da função são evidenciados através do gráfico de I vs. q . A dimensão característica das gotículas (d), correlacionada com os valores correspondentes ao pico de máxima intensidade (q^*), pode ser obtida através da relação de Bragg⁹²:

$$d = \frac{2\pi}{q^*} \quad [3]$$

Finalmente, supondo que na ME A/O as gotículas sejam esféricas,⁹³ o raio geométrico característico (R_g) é calculado como sendo a metade do valor de d .

3. EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

O éster metílico de ácidos graxos de óleo de soja (biodiesel de soja - B100) foi cedido por uma usina de biodiesel do Rio Grande do Sul. A caracterização das amostras de biodiesel utilizadas em todos os ensaios apresentados foi realizada no Centro de combustíveis, biocombustíveis, lubrificantes e óleos (CECOM) do Instituto de Química da UFRGS, cujos resultados atendem às especificações da Resolução Nº 14 de 11.5.2012 - DOU 18.5.2012 da ANP⁸ e são mostrados na Tabela III. O B100 1 foi utilizado para realizar os ensaios exploratórios definitivos e as curvas analíticas preliminares nos meios etanol e microemulsão. Já o B100 2 foi empregado para a construção das curvas de calibração finais nos dois meios estudados.

Tabela III. Caracterização das amostras de B100 1 e B100 2

Característica	Unidade	B100 1	B100 2	Limite ⁸	Método
Aspecto	-	LII	LII	LII	Visual
Massa específica	kg/m ³	881,5	881,8	850 a 900	ABNT NBR 14065
Viscosidade Cinemática	mm ² /s	4,070	4,066	3,0-6,0	ABNT NBR 10441
Teor de água.	mg/kg	238	311	350 (1)	ASTM D 6304
Ponto de fulgor	°C	-	132,5	100,0	ASTM D 93
Teor de éster	% massa	-	98,9	96,5	ABNT NBR 15764
Sódio+Potássio	mg/kg	0,60	0,13	5	ABNT NBR 15556
Cálcio+Magnésio	mg/kg	0,79	0,05	5	ABNT NBR 15556
Corrosividade ao cobre	-	-	1	1	ABNT NBR 14359
Ponto de entupimento	°C	-	-7	14 (2)	ABNT NBR 14747
Índice de acidez	mg KOH/g	0,39	0,28	0,50	ABNT NBR 14448
Glicerol livre.	% massa	0,01	0,01	0,02	ASTM D 6584
Glicerol total	% massa	0,21	0,15	0,25	ASTM D 6584
Monoacilglicerol	% massa	0,71	0,46	0,80	ASTM D 6584
Diacilglicerol	% massa	0,09	0,11	0,20	ASTM D 6584
Triacilglicerol	% massa	0,04	0,04	0,20	ASTM D 6584
Metanol	% massa	0,20		0,20	EN 14110
Estabilidade à oxidação	h	11,66	11,68	6	EN 14112

Utilizou-se ainda: TBHQ (Fluka, $\geq 98\%$), etanol (Merck, GC $\geq 99,9\%$), perclorato de tetrahexilamônio, $C_{24}H_{52}NClO_4$ (ou $N(Hex)_4ClO_4$) da Fluka $\geq 99\%$, n-pentanol (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$), dodecil sulfato de sódio (Invitrogen, 99,5%), H_2SO_4 (Merck, 99,5%) e água Milli-Q ultrapura ($R = 18.2 M\Omega\ cm$). Para desaerar as amostras utilizou-se nitrogênio 99,999% da Air Product.

3.2 METODOLOGIA

3.2.1 MEDIDAS VOLTAMÉTRICAS

Nas medidas voltamétricas foi utilizado um potenciostato/galvanostato μ AUTOLAB TYPE III e uma célula eletroquímica de três eletrodos. Como eletrodo de trabalho utilizou-se um disco de Pt (PAR com diâmetro de 10 μ m) e como contra eletrodo uma fita de Pt. Para evitar a interferência do KCl, utilizou-se um fio de Pt como eletrodo de pseudo-referência,⁹⁴⁻⁹⁵ e como eletrodo de referência Ag/AgCl. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente numa gaiola de Faraday e os dados foram tratados nos softwares GPES e Origin. Para melhorar a repetitividade dos resultados, o eletrodo de trabalho foi limpo antes de cada medida por imersão em ácido sulfúrico concentrado e ultrasonicado por 5 minutos, seguindo-se o mesmo procedimento de limpeza em água destilada por mais 5 minutos.

3.2.2 MEDIDAS EM MEIO ETANÓLICO

Com o intuito de utilizar etanol como meio solvente para o B100 nas medidas eletroanalíticas, primeiramente avaliou-se o efeito da oxidação do etanol em misturas de B100:etanol, através de medidas de voltametria linear (VL) em B100 puro e em suas misturas com etanol, com e sem 0,2 mol L⁻¹ de perclorato de tetrahexilamônio como eletrólito suporte; o potencial do eletrodo de trabalho foi varrido de 0,000 a 2,000 V a 10 mV s⁻¹. De acordo com as recomendações da IUPAC, o ferroceno pode ser usado como sistema de referência em meios não aquosos.⁹⁶ Foram então realizadas medidas de voltametria potenciodinâmica (VP) no estado estacionário (varreduras direta e inversa), a 1 mV s⁻¹, para obter o valor do potencial de meia onda ($E_{1/2}$) do Fc na mistura B100:Etanol (1:1, v/v) contendo 0,2 mol L⁻¹ de perclorato de tetrahexilamônio e variando a concentração de Fc (2,7, 6,0 e 9,3 10⁻⁴ mol L⁻¹). Ainda para avaliar a ocorrência de processos de adsorção do Fc neste meio, foram realizadas varreduras de potencial consecutivas, nas mesmas condições anteriores, sem proceder à limpeza do eletrodo de trabalho entre as varreduras.

Para verificar o efeito da matriz de B100 na determinação de TBHQ foram realizadas medidas de voltametria de pulso diferencial a 5 mV s⁻¹ entre 0,000 e 1,000 V e amplitude de 10 mV em etanol puro contendo 0,2 mol L⁻¹ de perclorato de tetrahexilamônio, sem e com adições crescentes do antioxidante. Por fim foram realizadas medidas de VPD a 5 mV s⁻¹

entre 0,000 e 1,000 V e amplitude de 10 mV em B100:Et (1:1, v/v) contendo eletrólito suporte e variando a concentração de TBHQ entre 0 e 245 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

3.2.3 MEDIDAS EM MEIO MICROEMULSÃO

As MEs foram preparadas com base em um sistema ternário desenvolvido por Mendonça et al.⁷² sendo o óleo de soja substituído por biodiesel de soja. As composições estudadas neste trabalho são mostradas no diagrama de fases pseudoternário da Figura 10. As composições estudadas foram preparadas misturando o surfactante SDS e o co-surfactante pentanol na razão 1:4 sendo esta mistura denominada pseudofase. Em seguida foram adicionados B100 e água, nesta seqüência, com posterior agitação mecânica por 10 minutos. A observação da formação das MEs foi evidenciada através de sua transparência visual.

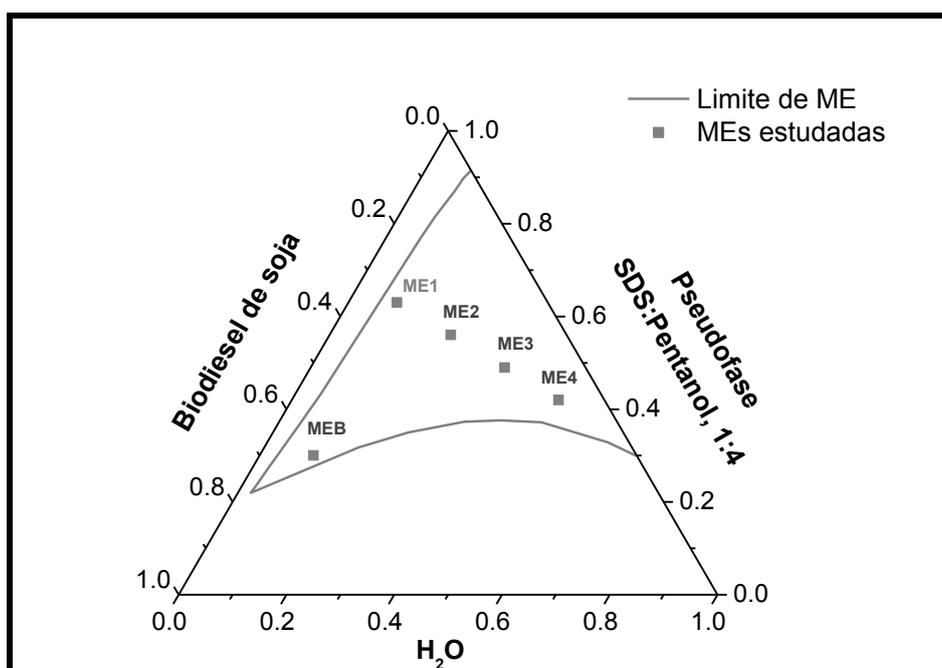


Figura 10. Diagrama de fases pseudoternário das misturas de água/biodiesel/SDS:pentanol (1:4), obtido a 25 °C e 1 atm.

As medidas de condutividade para as MEs estudadas foram realizadas em um condutivímetro Metrohm modelo 712, com constante de célula 1 cm^{-1} , calibrado com solução de KCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ($1,413 \text{ mS cm}^{-1}$ à 25 °C). Para as medidas de viscosidade dinâmica empregou-se um equipamento Brookfield LVDV-II+ Instrument, a 25 °C, utilizando uma velocidade de 100 rpm e um spindle S18.

Medidas de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) para as cinco microemulsões estudadas (ME1, ME2, ME3, ME4 e MEB) foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron, LNLS, Campinas-SP, utilizando a linha de luz sincrotron D11A-SAXS1 com $\lambda=1,55 \text{ \AA}$ e distância da fonte ao detector de 1.595 cm.

Os valores de potencial de meia-onda ($E_{1/2}$) do Fc nas cinco MEs estudadas foram obtidos por voltametria potenciostática (varredura direta e inversa) a 1 mV s^{-1} entre 0,000 e 0,500 V. Para melhor compreensão dos meios microemulsionados ME1, ME2, ME3 e ME4 foram realizadas medidas de VPD a 5 mV s^{-1} entre 0,000 e 2,000 V e amplitude de 10 mV variando a concentração de Fc ($1,2$ e $2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) na presença e ausência de oxigênio. Varreduras consecutivas de VPD sem e com adição de $3,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Fc a 1 mV s^{-1} , entre 0,000 a 0,500 V, foram realizadas na ME1 para verificar um possível processo de adsorção no eletrodo de Pt.

Para verificar a linearidade da concentração de Fc vs. corrente de pico foram realizadas medidas de voltametria de pulso diferencial em MEB e ME1, a 5 mV s^{-1} , entre 0,000 e 1,000 V e amplitude de 10 mV, na ausência e presença de diferentes concentrações de Fc. Na MEB as adições de Fc foram $3,0$; $6,0$ e $9,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ enquanto na ME1 essas concentrações foram $3,2$; $5,8$ e $8,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Para construir a curva de calibração do ferroceno na ME1 foram realizadas medidas de VPD a 5 mVs^{-1} entre 0,000 e 2,000 V e amplitude de 10 mV variando a concentração de Fc de $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ a $2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Para a construção da curva de calibração do TBHQ na ME1 foram realizadas medidas de voltametria de pulso diferencial variando o potencial entre 0,000 e 1,000 V a 5 mVs^{-1} e amplitude de 10 mV, sem e com adições crescentes de TBHQ variando de 0 a $343 \text{ \mu g mL}^{-1}$

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para quantificar o antioxidante TBHQ em biodiesel, seu comportamento eletroquímico foi investigado em dois meios solventes, etanol e microemulsão de água em óleo. Primeiramente, serão discutidos os resultados obtidos em meio etanólico.

4.1 DETERMINAÇÃO DE ANTIOXIDANTES EM BIODIESEL EM MEIO ETANOL

Para diminuir a viscosidade do biodiesel e permitir a solubilização de um eletrólito suporte de modo a viabilizar medidas eletroquímicas, o B100 foi diluído em diferentes proporções de etanol (Et), mantendo constante a concentração do eletrólito suporte perclorato de tetrahexilamônio ($N(\text{Hex})_4\text{ClO}_4$). Na Figura 11, são mostradas as curvas de voltametria linear (VL) para um filme de Pt no B100 puro e nas suas misturas com etanol, na presença de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de $N(\text{Hex})_4\text{ClO}_4$. A Figura 11A evidencia a elevada resistência à oxidação dos diversos meios solventes preparados por diluições sucessivas de B100 em etanol. Entre as composições B100:Et 10:1 até 1:1 (v/v) há uma pequena onda em torno de 0,75 V e a oxidação do meio solvente tem início em torno de 1,300 V. A partir da composição 1:3 B100:Et, observa-se uma segunda onda de oxidação bem definida em 1,500 V. A ligeira queda na corrente limite dessas 2 ondas com o aumento da diluição para 1:4 e 1:5, mostrada na Figura 11B, deve-se à diluição das espécies eletroativas. Estas duas espécies são desconhecidas, provavelmente contaminantes ou aditivos do B100. A competição da concentração relativa dessas espécies na mistura em razão da diluição e o aumento da condutividade do meio com a adição de etanol é indicada pela pequena variação na corrente limite.

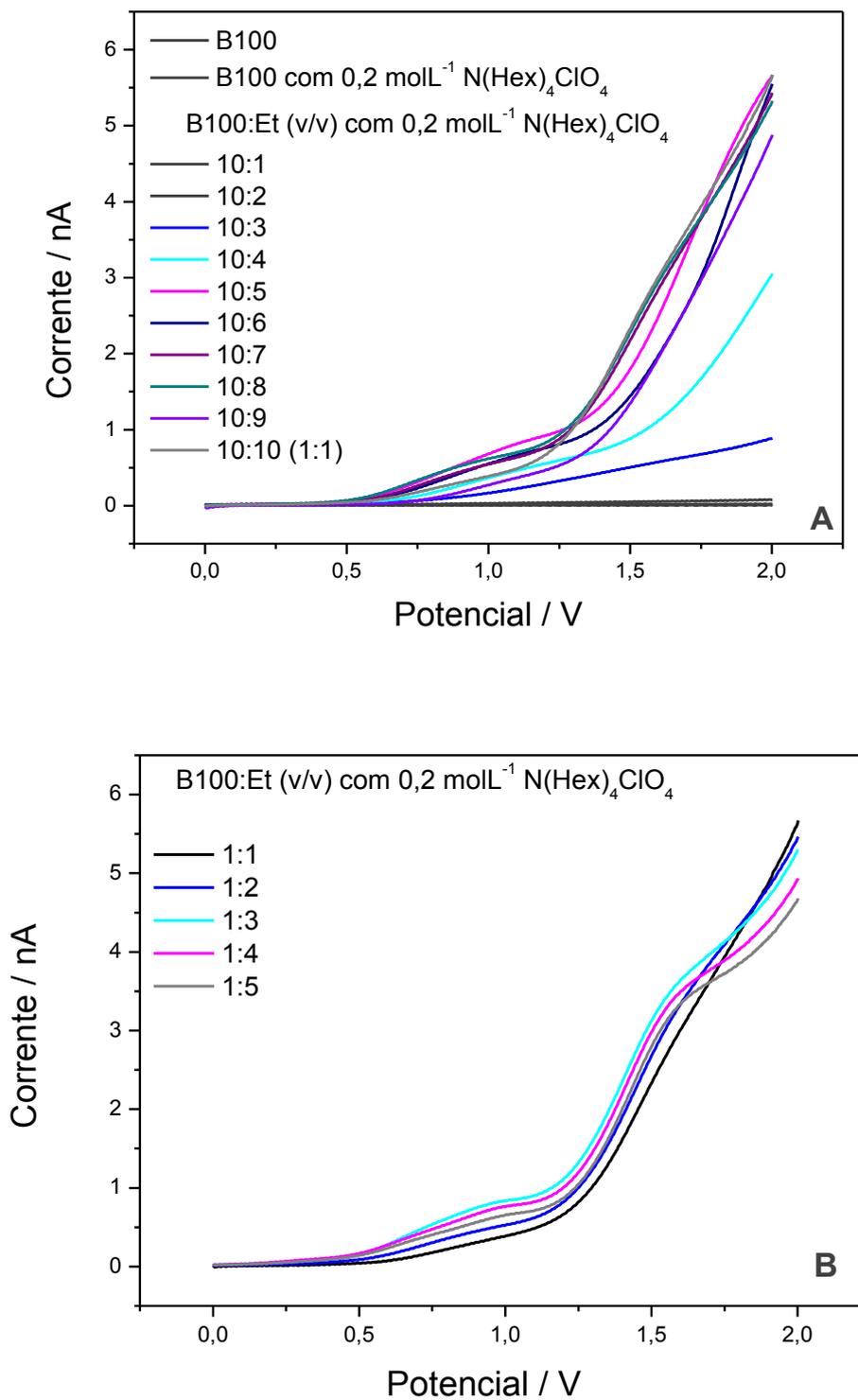


Figura 11. Voltametria potenciodinâmica em uma de Pt (raio $10 \mu\text{m}$) em B100 puro e em misturas B100:Et em diferentes proporções (v/v). (A) B100 puro e misturas B100:Et até 1:1 (v/v) e em (B) Misturas B100:Et variando de 1:1 até 1:5, v/v. Varredura de potencial entre

0,000 V e 2,000 V a 10 mV s^{-1} , fita e fio de Pt como contra eletrodo e pseudo-referência, respectivamente. Eletrólito suporte $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de $(\text{N}(\text{Hex})_4\text{ClO}_4$.

Na composição B100:Et 1:1, com o aumento da fração molar do etanol na mistura, a viscosidade do meio diminui enquanto a solubilidade do eletrólito suporte e a permissividade aumentam, possibilitando a realização de medidas voltamétricas.

A oxidação eletroquímica do ferroceno é um processo que envolve um elétron com a formação do íon ferricínio (Fc^+) como mostrado na Equação (1) abaixo:



A molécula de Fc é neutra, portanto lipofílica. A solubilidade do Fc em água é de $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ⁹⁷ e seu potencial de oxidação é empregado como pseudo-referência para reações de espécies eletroativas dissolvidas em meios não aquosos, de acordo com recomendação da Comissão de Eletroquímica da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry).⁹⁶ Neste estudo, o Fc é utilizado como sonda para caracterização do meio quanto aos potenciais em que ocorrem reações de oxidação.

Na Figura 12 são mostradas varreduras de potencial para o ume de Pt (varreduras direta e reversa), na velocidade de 1 mV s^{-1} para a mistura B100:Et (1:1) contendo $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de $(\text{N}(\text{Hex})_4\text{ClO}_4$ como eletrólito suporte, sem e com a adição de diferentes concentrações de ferroceno. De acordo com a Figura 12A, sem a adição de Fc, o eletrólito de fundo mostra uma onda de oxidação em torno de 0,750 V. A presença de Fc é evidenciada através da onda de oxidação no potencial de meia onda $E_{1/2} = 0,297 \text{ V}$ cuja corrente limite aumenta linearmente com o aumento da concentração de Fc. Observa-se ainda uma segunda onda em torno de 0,6 V. Considerando que a presença do íon Fc^+ diminui a resistência do meio na camada de difusão, pode-se supor que a reação de oxidação observada nesse potencial menos positivo corresponde à da espécie desconhecida que oxida a 0,75 V na ausência de Fc.

Para verificar a repetibilidade das medidas e a ocorrência de um eventual processo de adsorção foram realizadas varreduras de potencial na solução contendo $9,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em Fc lavando o eletrodo somente na primeira varredura, como mostrado na Figura 12B. Como se observa, não foi evidenciado um processo de adsorção de Fc sobre o ume de Pt e a corrente limite apresentou repetibilidade.

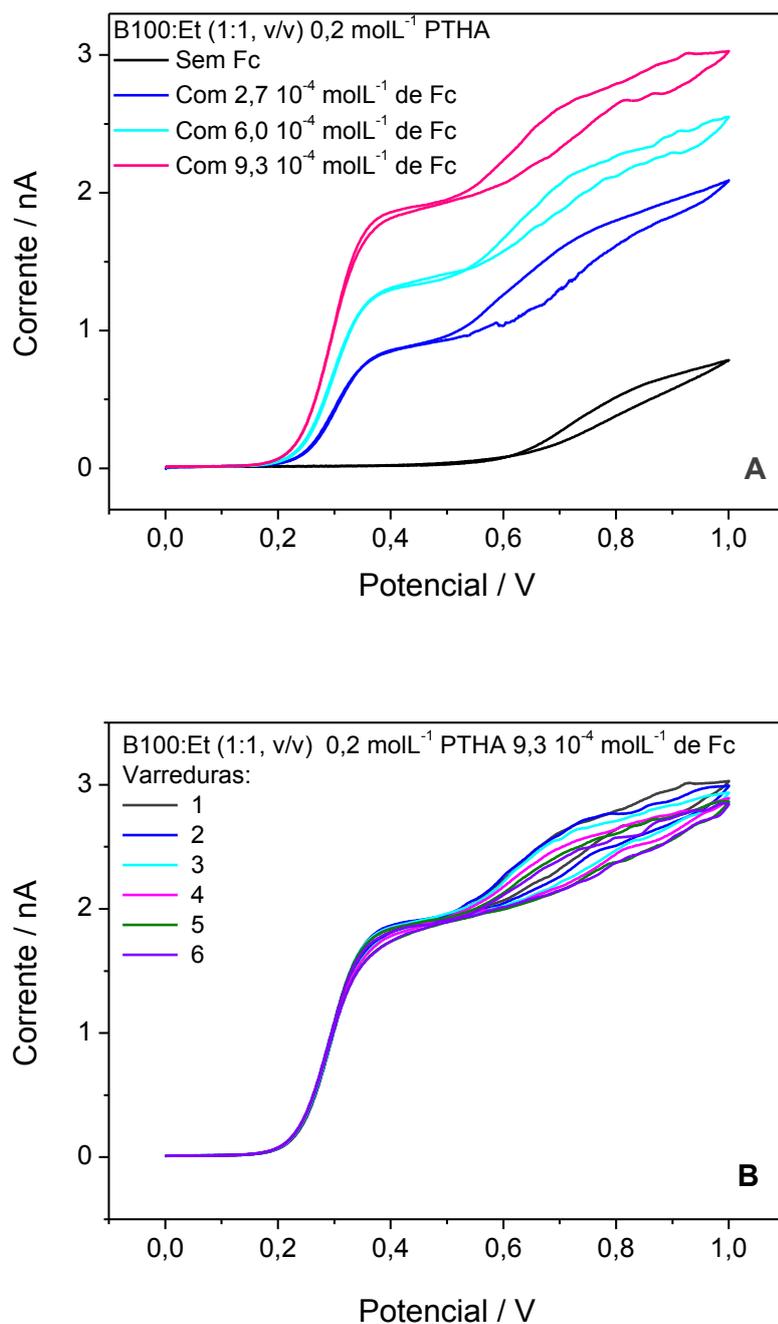


Figura 12. Voltametria potenciodinâmica em uma de Pt (raio 10 μm) na mistura B100:Et (1:1, v/v) 0,2 mol L⁻¹ em N(Hex)₄ClO₄. (A): sem e com adição de Fc e limpeza do eletrodo entre as medidas e (B): com adição de Fc lavando o eletrodo somente antes da primeira varredura. Varreduras direta e reversa a 1m V s⁻¹ entre 0,000 V e 1,000 V, fita e fio de Pt como contra eletrodo e pseudo-referência, respectivamente.

A sobreposição dos valores de corrente nas varreduras direta e inversa para a oxidação do Fc na Figura 12B indica que o sistema está no estado estacionário e que, para esta reação, não há adsorção de espécies sobre o ume de Pt. Além disso, pelo critério de Tomes⁹⁸ o cálculo de $(E_{3/4} - E_{1/4})$ dá como resultado 55 mV, indicando que a reação é reversível nesse meio, como é o caso para o Fc.

Por apresentar maior sensibilidade em relação à voltametria linear, medidas de voltametria de pulso diferencial foram realizadas nas mesmas condições experimentais. Na Figura 13 observa-se que a oxidação do ferroceno ocorre em torno de 0,270 V enquanto o pico de oxidação próximo a 0,600 V, cuja corrente i_p mantém-se praticamente constante, corresponde à mesma espécie desconhecida presente no branco (B100:Et). Este sinal corresponde, provavelmente, a um antioxidante adicionado ao biocombustível no processo industrial.

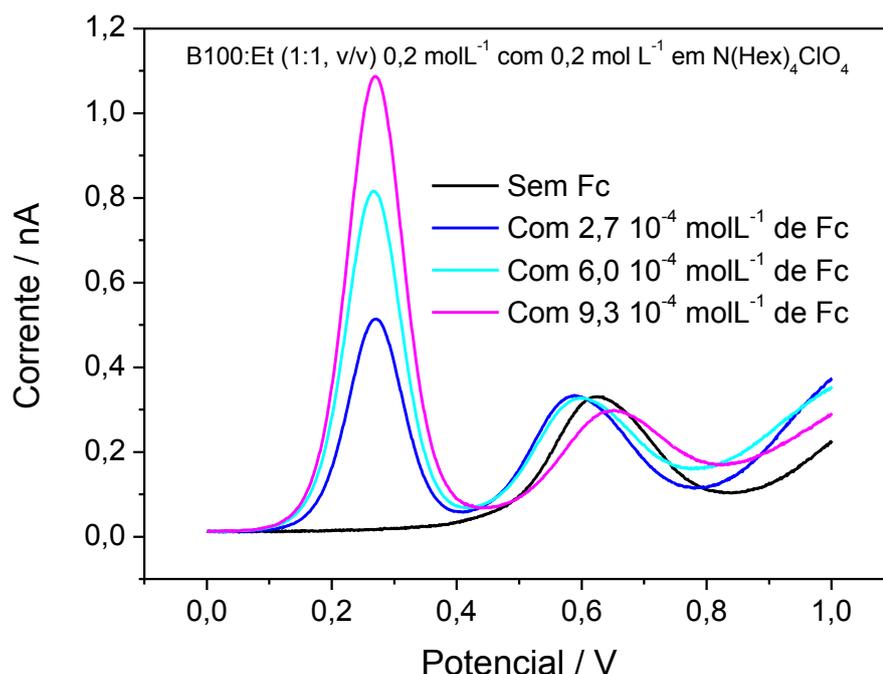
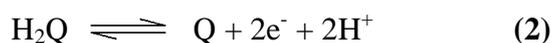


Figura 13. Voltametria diferencial de pulso em ume de Pt (raio 10 μm) na mistura B100:Et (1:1, v/v) 0,2 mol L⁻¹ em N(Hex)₄ClO₄, sem e com adição de Fc. Varredura de 0,000 V a 1,000 V a 5 mV s⁻¹ utilizando fita e fio de Pt como contra eletrodo e pseudo-referência, respectivamente. Pulso com 10 mV de amplitude e 50 ms de largura.

Para verificar se o pico de oxidação em 0,6 V na Figura 13 poderia corresponder ao antioxidante TBHQ, foram realizadas medidas de VPD tanto em etanol puro como na mistura B100:Et, ambos 0,2 mol L⁻¹ em N(Hex)₄ClO₄, sem e com diferentes concentrações de TBHQ.

O antioxidante TBHQ é uma hidroquinona (QH₂) a qual é oxidada a quinona (Q) eletroquimicamente, de acordo com a Equação (2):



O mecanismo de oxidação de hidroquinonas QH₂/Q tem sido pouco estudado, se comparado ao de redução de quinonas. Assim, as principais contribuições são os estudos pioneiros realizados entre 1969 e 1973 por Parker⁹⁹ e Eggins.¹⁰⁰ Por se tratar de uma reação de transferência de elétrons acoplada à transferência de prótons, o mecanismo de oxidação é complexo e de difícil interpretação.

Na presença de ácidos, a transferência do segundo elétron é a etapa determinante da velocidade de desprotonação da hidroquinona.¹⁰¹ Este mecanismo é também sensível à presença de espécies que formam ligação hidrogênio, como é o caso do etanol, solvente prótico com propriedades semelhantes às da água.

Neste estudo investigou-se primeiramente a oxidação eletroquímica de TBHQ em etanol puro, e, posteriormente na mistura B100:Et 1:1 (v/v) para avaliar o efeito da matriz sobre essa reação. As concentrações de TBHQ foram variadas de 6,0 10⁻⁴ a 3,0 10⁻³ mol L⁻¹ (equivalente a 100 a 500 µg mL⁻¹ ou 100 a 500 ppm) tanto em etanol puro como na mistura B100:Et. Nas Figuras 14 e 15 são mostradas as curvas voltamétrica de adição de padrão, respectivamente, para adições crescentes de TBHQ até 2,4 10⁻⁴ mol L⁻¹. O potencial de pico E_p para o TBHQ em etanol é 0,700 V e a corrente de pico aumenta linearmente com a concentração, o que é confirmado na Figura 11 pela regressão linear correspondente.

Vê-se na Figura 14 que o etanol contendo eletrólito suporte (branco) apresenta um sinal de corrente anódica no mesmo potencial em que o TBHQ oxida (em torno de 0,6 V) o qual pode ser atribuído a um contaminante do etanol, coincidentemente nesse mesmo potencial. Na construção da curva de calibração essa corrente de fundo foi subtraída das correntes de pico resultantes das adições de TBHQ. Ainda, de acordo com a Figura 15, a reta obtida apresenta um coeficiente de correlação de 0,993, excluída da curva a última adição de TBHQ.

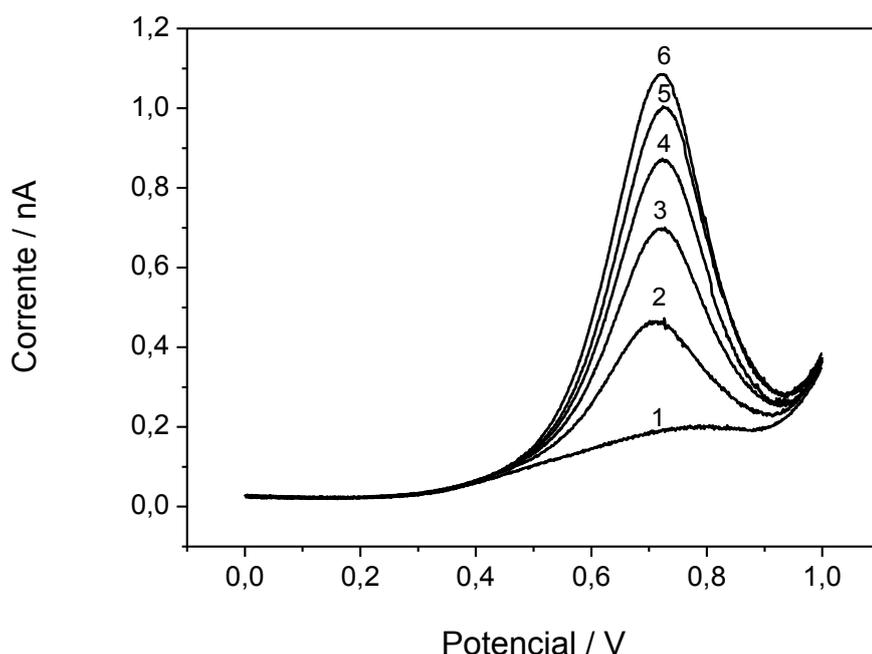


Figura 14. Voltmetria de pulso diferencial em uma de Pt (raio 10 μm) em etanol contendo $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ N(Hex)}_4\text{ClO}_4$ sem TBHQ (1) e com TBHQ: (2) $6,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, (3) $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, (4) $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, (5) $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e (6) $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Varredura de $0,000 \text{ V}$ a $1,000 \text{ V}$, a 5 mV s^{-1} utilizando fita e fio de Pt como contra eletrodo e pseudo-referência, respectivamente. Pulso com 10 mV de amplitude e 50 ms de largura.

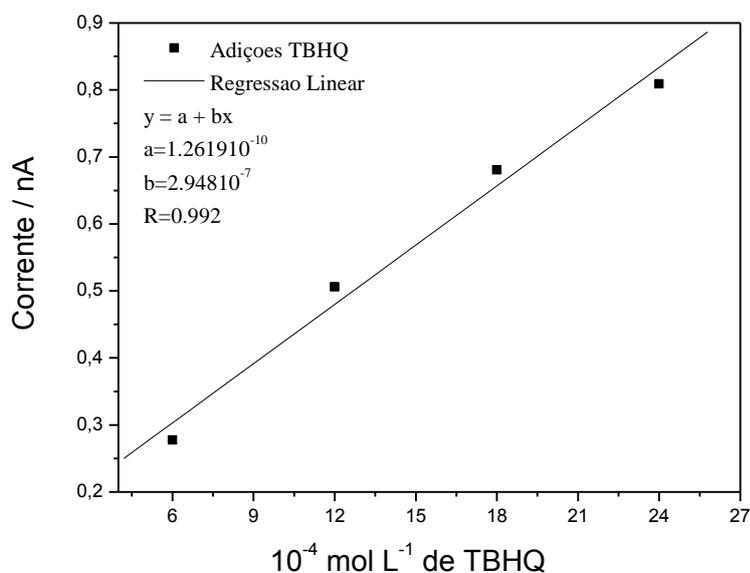


Figura 15. Curva de calibração para TBHQ nas concentrações $6,0 \cdot 10^{-4}$, $1,2 \cdot 10^{-3}$, $1,8 \cdot 10^{-3}$ e $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em etanol contendo $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{N(Hex)}_4\text{ClO}_4$.

Na mistura B100:etanol 1:1, v/v contendo eletrólito suporte o pico de oxidação na ausência de TBHQ é mais bem definido do que para o etanol puro e seu E_p é ligeiramente mais anódico, 0,650 V (ver Figura 16). Este pico sugere que TBHQ ou um composto com estrutura química muito semelhante é adicionado ao biocombustível no processo industrial.

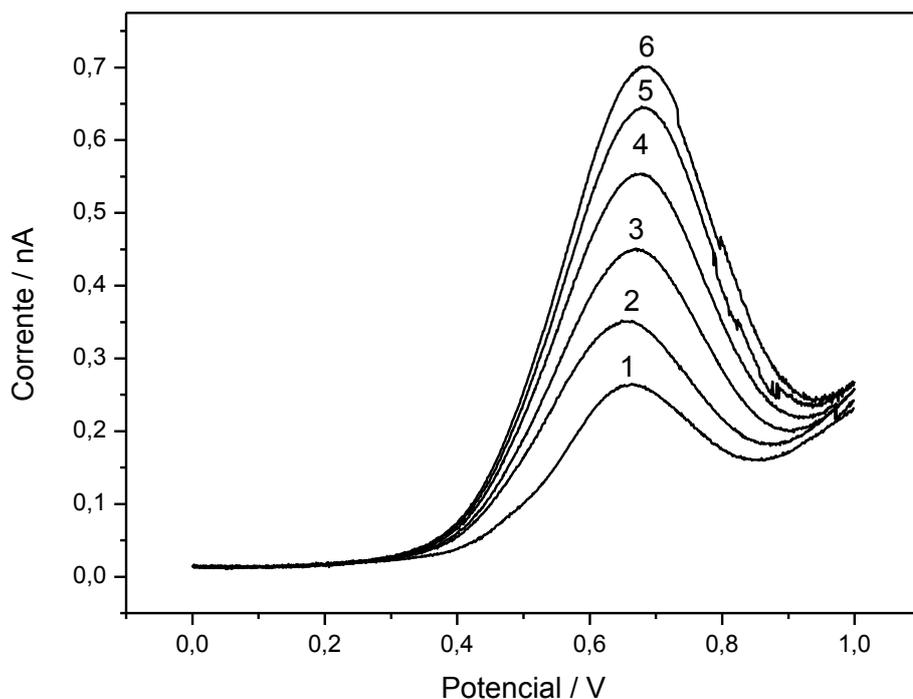


Figura 16. Voltametria de pulso diferencial em uma de Pt (raio 10 μm) em B100:etanol, 1:1, v/v, sem TBHQ (1) e com TBHQ: (2) $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, (3) $1,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, (4) $1,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, (5) $2,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e (6) $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Eletrólito suporte $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ N}(\text{Hex})_4\text{ClO}_4$ Varredura de 0,000 V a 1,000 V a 5 mV s^{-1} utilizando fita e fio de Pt como contra eletrodo e pseudo-referência, respectivamente. Pulso com 10 mV de amplitude e 50 ms de largura. Amostra de biodiesel B100 1.

A curva corrente de pico vs. concentração de TBHQ na mistura B100:etanol 1:1, v/v, mostrada na Figura 17, também é linear para as quatro primeiras adições do antioxidante e seu coeficiente de correlação é de 0,999.

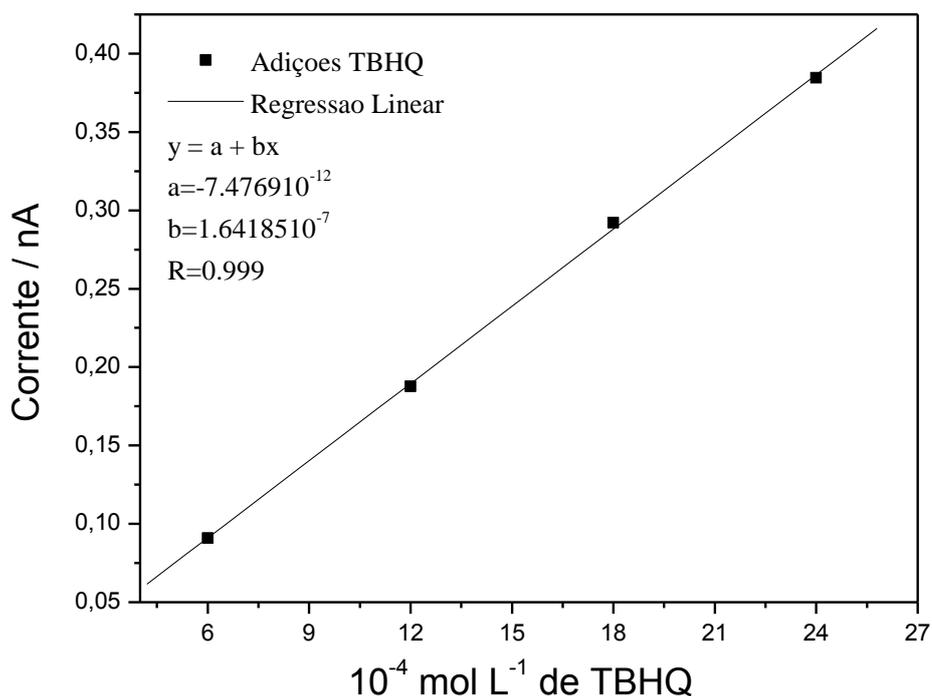


Figura 17. Curva de adição de padrão para TBHQ $6,0 \times 10^{-4}$, $1,2 \times 10^{-3}$, $1,8 \times 10^{-3}$ e $2,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em mistura B100:Et 1:1 contendo $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{N}(\text{Hex})_4\text{ClO}_4$.

Comparando os valores dos coeficientes de correlação obtidos para as quatro primeiras adições de TBHQ em etanol puro e na mistura B100:Et (1:1, v/v), fica evidente que, entre extrair o TBHQ do biodiesel com etanol ($R=0,993$) e empregar o método de determinação direta por adição de padrão na mistura ($R=0,999$), este último é mais vantajoso e mais confiável para a determinação quantitativa do antioxidante em B100.

Foram então realizadas medidas de voltametria de pulso diferencial empregando uma nova amostra de biodiesel comercial recentemente sintetizado, cedida pelo mesmo fornecedor. A concentração de TBHQ adicionada à mistura B100:Et 1:1 contendo o eletrólito suporte ficou restrita a concentrações da mesma ordem de grandeza daquela utilizada atualmente pela indústria.

Nas Figuras 18, 19 e 20 são mostradas, respectivamente, medidas de VPD, a curva de adição de padrão e respectivos desvios para concentrações de TBHQ entre 0 e $245 \mu\text{g mL}^{-1}$ ($1,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) na mistura B100:Et (1:1, v/v) $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{N}(\text{Hex})_4\text{ClO}_4$.

Para esta faixa de concentrações, mais baixas do que as dos ensaios anteriores, observa-se pelos dados da Figura 18 que os potenciais de pico são menos positivos em relação

aos anteriores, e esta tendência se torna mais pronunciada com o aumento da concentração de TBHQ.

Como foi empregado um eletrodo de Pt como pseudo-referência e trata-se de um novo biodiesel, com possíveis variações na composição, é aceitável que o potencial desse eletrodo mude em relação aos dos ensaios anteriores. Por outro lado, a literatura reporta que o mecanismo de oxidação das hidroquinonas é sensível à presença de espécies que formam pontes de hidrogênio, mesmo em pequenas concentrações.¹⁰² Pode-se ainda supor que prótons resultantes da oxidação do TBHQ se acumulem na camada de difusão diminuindo a resistência do meio na superfície do eletrodo. Assim, o potencial de oxidação tornar-se-ia menos positivo com o aumento da concentração de TBHQ e esse efeito seria mais acentuado para concentrações maiores de TBHQ.

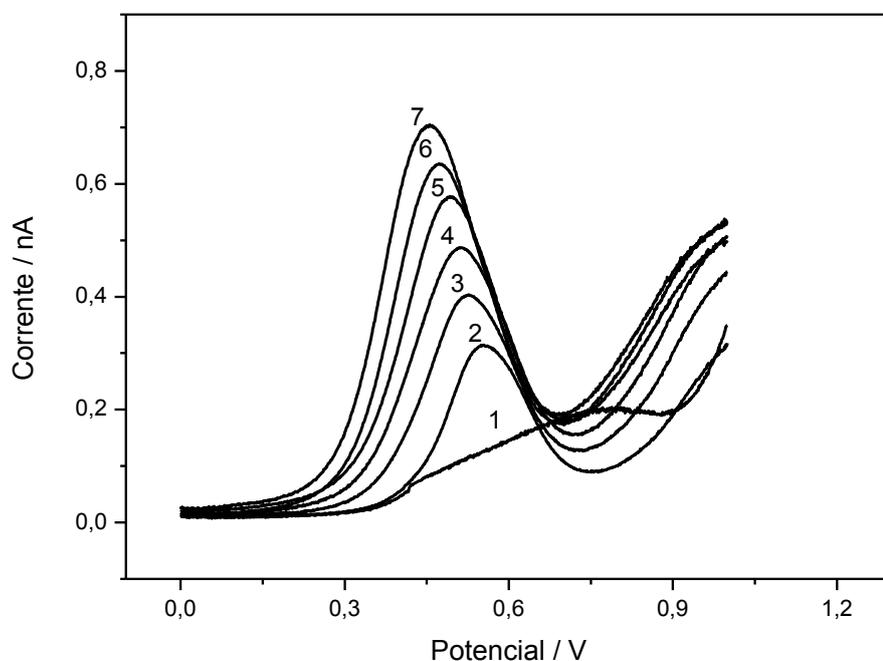


Figura 18. Voltametria diferencial de pulso em uma de Pt. Curva 1: Etanol contendo $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{N}(\text{Hex})_4\text{ClO}$. Curvas 2-7: mistura B100:Et (1:1, v/v) contendo $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{N}(\text{Hex})_4\text{ClO}_4$; curva 2, sem adição de TBHQ; curvas 3 a 7, com adição de TBHQ, respectivamente, $49,0 \mu\text{g mL}^{-1}$, $98,0 \mu\text{g mL}^{-1}$; $147 \mu\text{g mL}^{-1}$; $196 \mu\text{g mL}^{-1}$ e $245 \mu\text{g mL}^{-1}$. Varredura de potencial entre $0,000 \text{ V}$ e $1,000 \text{ V}$ a 5 mV s^{-1} , fita e fio de Pt como contra eletrodo e pseudo-referência, respectivamente. Pulso com 10 mV de amplitude e 50 ms de largura. Amostra de biodiesel B100 2.

Para obtenção das Figuras de mérito mostradas na Tabela IV foram realizadas dez medidas do branco (mistura B100:Et sem adição de TBHQ, curva 2 da Figura 18) em razão da rápida evaporação do álcool.

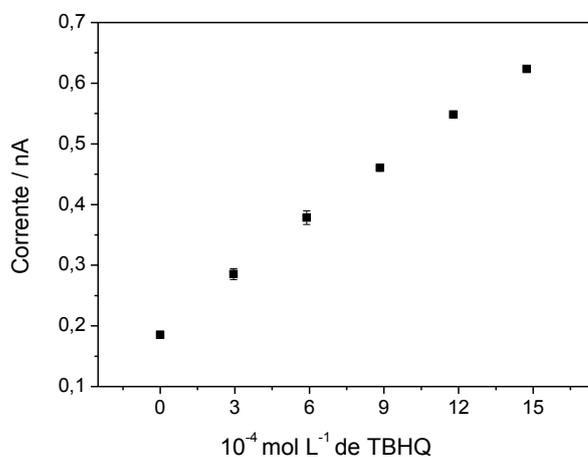


Figura 19. Corrente de pico vs. concentração de TBHQ e desvios padrão para ensaios em triplicata, correspondentes às condições experimentais das curvas 2 a 7 da Figura 18.

A corrente de pico devida ao eletrólito de fundo foi subtraída daquela resultante de cada adição de TBHQ no seu respectivo potencial de oxidação. Observa-se na Figura 19 que os desvios padrão ($n=3$) tanto para o branco como para as adições de TBHQ estão dentro do intervalo de confiança de 95%.

A curva de adição de padrão para TBHQ em mistura de B100:Et obtida pelo método de adição de padrão é mostrada na Figura 20.

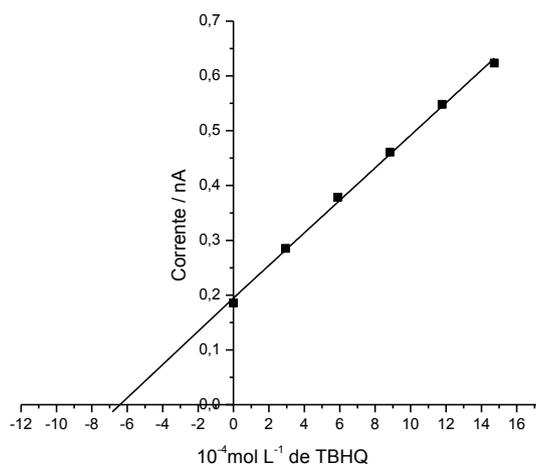


Figura 20. Curva de adição de padrão para a mistura B100:Et 1:1, v/v e as cinco adições de TBHQ ($N=6$ e $n=3$) neste meio de acordo com a Figura 18.

Como mostrado na Tabela IV, os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) obtidos por esta metodologia são $8,4 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $28,3 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente.

Tabela IV. Figuras de mérito para a curva de calibração do TBHQ em B100:Et (1:1, v/v) contendo $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{N(Hex)}_4\text{ClO}_4$ de acordo com a Figura 18 (N=6 e n=3). Amostra de biodiesel B100 2

LD ^a ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	LQ ^b ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Sensibilidade (A L mol^{-1})	Faixa Linear (mol L^{-1})	R	TBHQ na amostra de B100	
8,41	28,3	$3 \cdot 10^{-6}$	Até $1,5 \cdot 10^{-3}$	0.998	$\mu\text{g mL}^{-1}$	218
					mol L^{-1}	$1,3 \cdot 10^{-3}$

^apara SNR = 3, ^bpara SNR = 7 e R = coeficiente de correlação

A concentração de antioxidante encontrada na amostra comercial de biodiesel foi de $218 \mu\text{g mL}^{-1}$ (ou 218 ppm, ou $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), valor próximo da faixa de concentração de antioxidante que a indústria adiciona na planta.

4.2 ANTIOXIDANTES EM BIODIESEL: ESTUDOS EM MEIO MICROEMULSÃO

Serão mostrados primeiramente no item 4.2.1 os resultados referentes ao estudo de quatro composições de microemulsões, ME1, ME2, ME3 e ME4, para as quais a quantidade de água aumenta e a de pseudofase e biodiesel diminuem, na sequência. A seguir no item 4.2.2 será abordada a investigação de uma ME com alto teor de biodiesel (60%), denominada MEB, em comparação com a ME1, que contem 28% de B100 e que apresenta a maior quantidade de biodiesel entre as quatro microemulsões avaliadas.

4.2.1 VARIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE MICROEMULSÕES: ME1, ME2, ME3 E ME4

4.2.1.1 MEDIDAS CLÁSSICAS: CONDUTIVIDADE E VISCOSIDADE

A condutividade é uma medida importante em se tratando de sistemas microemulsionados; ela indica a variação estrutural do sistema, principalmente quando aliada a medidas de viscosidade. Já a magnitude da viscosidade de microemulsões, sendo uma propriedade macroscópica característica de fluidos, depende do tipo de agregados formados, bem como da concentração e das interações entre os mesmos. Por esta razão, ela é útil para investigar a microestrutura de microemulsões.

Para encontrar a composição de microemulsão mais adequada para a determinação de antioxidantes em amostras de B100, foram preparadas quatro microemulsões de água em óleo para as quais, à medida que a proporção de água aumenta, as de biodiesel e de pseudofase (SDS:pentanol, 1:4) diminuem. A Tabela V mostra a composição e os valores de condutividade e viscosidade dinâmica das microemulsões denominadas ME1, ME2, ME3 e ME4. Esses resultados mostram que a condutividade do meio aumenta significativamente com o aumento do teor de água.

Com relação à viscosidade, observa-se que ela aumenta com o aumento da proporção de água para ME1, ME2 e ME3 porém diminui para a ME4, que contem o maior teor de água. Para as microemulsões ME1, ME2 e ME3, esse comportamento é o inverso daquele observado para outros meios, em que a viscosidade diminui com o aumento do teor de água, e, ainda assim há um aumento na condutividade. Estes comportamentos sugerem que para estas microemulsões o aumento do teor de água no meio aumenta o raio das gotículas. Nesse

caso, gotículas maiores teriam maior área de contato tanto com o meio contínuo como com outras gotículas, levando a um aumento das interações¹⁰²⁻¹⁰⁴ no meio microemulsionado e, conseqüentemente, ao aumento da viscosidade. Já a ME4, que é composta de aproximadamente 50% de água e 50% de fase oleosa, apresenta uma diminuição da viscosidade, que pode ser atribuída a uma estrutura bicontínua, formada por canais de água e óleo.

Tabela V. Composição (% m/m) e valores de condutividade (κ) e de viscosidade dinâmica (η_D) para ME1, ME2, ME3 e ME4.

ME	Água %	B100 %	Pseudofase %	κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	η_D (cP)
ME1	9,0	28,0	63,0	132 \pm 3	6,04 \pm 0,02
ME2	22,5	21,5	56,0	561 \pm 5	7,09 \pm 0,02
ME3	36,0	15,0	49,0	1723 \pm 24	7,67 \pm 0,02
ME4	49,5	8,5	42,0	3639 \pm 57	7,12 \pm 0,02

Sripriya et al¹⁰⁵ prepararam vinte e oito microemulsões bicontínuas utilizando dez tipos de fase óleo, surfactantes catiônico (CTAB) e aniônico (SDS) e, como co-surfactante, n-butanol ou n-pentanol. Dentre as MEs bicontínuas investigadas, uma era composta de 13,3% de óleo, 34,7% de pseudo-fase (8% SDS e 26,7% n-pentanol) e 52% de água; composição muito semelhante à ME4 do presente trabalho.

Durante as transições de fase, algumas correlações entre as variações nos valores de viscosidade e condutividade têm sido relatadas na literatura, onde o aumento da condutividade é normalmente associado a uma diminuição correspondente na viscosidade. Este tipo de relação inversa não é observado em microemulsão bicontínua. Por exemplo, no trabalho acima mencionado a variação da viscosidade mostrou ser dependente da natureza do co-surfactante (viscosidade mais elevada para sistemas com pentanol), enquanto que as mudanças de condutividade mostraram ser mais dependentes da natureza do surfactante (maior condutividade para o sistema com SDS). Ainda segundo os autores, este

comportamento é compreensível porque a viscosidade depende, além da natureza do co-surfactante, da reologia da microemulsão em sua totalidade, enquanto a condutividade depende da fração volumétrica da fase aquosa.

4.2.1.2 CARACTERIZAÇÃO POR SAXS: ESTRUTURA DAS MEs

Para elucidar o comportamento físico-químico dessas microemulsões foram realizadas medidas de espalhamento de raios X a baixo ângulo para compreender a estrutura das MEs. Através das medidas de SAXS foi possível a obtenção do raio geométrico das mesmas. Na Figura 21 abaixo são mostradas as curvas da intensidade do espalhamento (I) vs vetor de espalhamento (q), em escala logarítmica, obtidas por SAXS para as MEs estudadas. A escala logarítmica facilita a visualização do deslocamento do máximo de intensidade do vetor espalhamento, q^* .

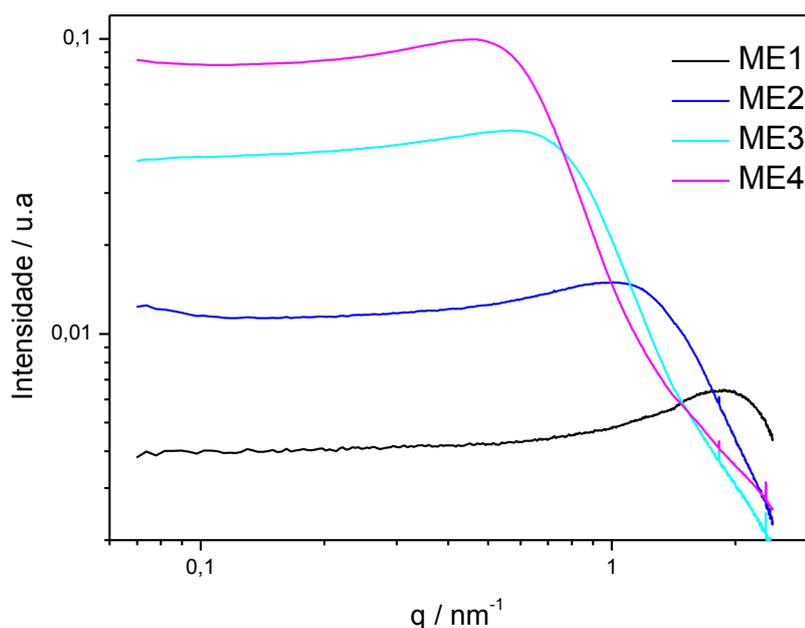


Figura 21. Intensidade (I) vs vetor de espalhamento (q), em escala logarítmica, para medidas por SAXS para ME1, ME2, ME3, ME4.

Para o cálculo do raio geométrico das MEs A/O, admitiu-se que as gotículas são esféricas⁹³ e assim foi possível calcular o raio geométrico característico como sendo a metade do valor do diâmetro obtido pela relação de Bragg⁹² ($d=2\pi/q^*$), onde q^* corresponde ao valor

máximo de intensidade de espalhamento obtido a partir dos dados da Figura 22, na qual os eixos da intensidade e do vetor de espalhamento estão em escala linear. Comparando as curvas de intensidade de espalhamento das Figuras 21 e 22 é possível prever, de acordo com a equação de Bragg, que o deslocamento do valor máximo da intensidade de q resulta em valores de raio geométrico diferentes para as quatro MEs.

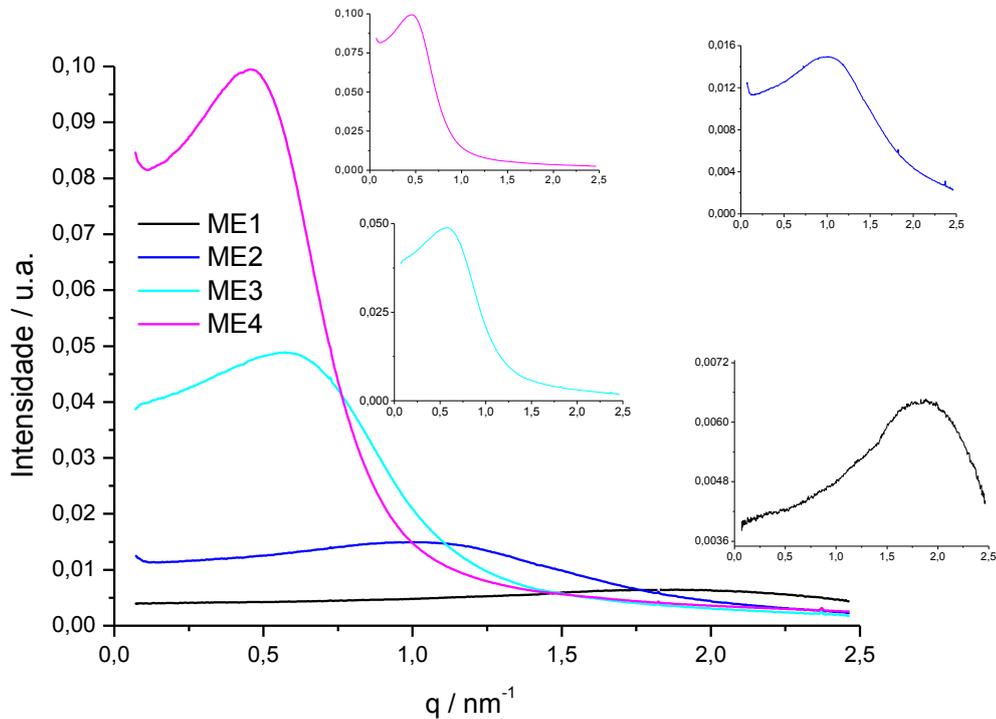


Figura 22. Intensidade (I) vs vetor de espalhamento (q) em escala linear para medidas de SAXS para ME1, ME2, ME3 e ME4.

Os valores de raio geométrico, R_g , obtidos para as quatro MEs vs. o teor de água para cada ME são mostrados na Figura 23.

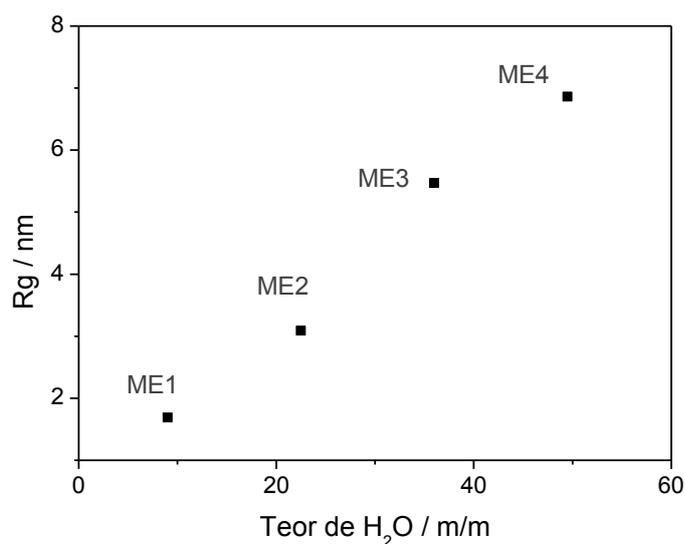


Figura 23. Variação do raio geométrico Rg com o teor de água em MEs de água, B100 e 1:4 SDS/1-pentanol a 25 ± 1 °C.

Verifica-se que as microemulsões possuem estrutura nanométrica e que seu raio geométrico (Rg) varia de 1,7 a 6,9 nm. Além disso, com o aumento do teor de água o Rg das MEs aumenta quase linearmente, significando que a água adicionada está localizada dentro das gotículas.

Se o aumento da viscosidade dinâmica for devido ao aumento da superfície da gotícula de água e conseqüente aumento das interações das gotículas com o meio contínuo a ME4, que apresenta o maior raio geométrico, teria que apresentar a maior viscosidade, porém isso não ocorre; a ME4 contém o maior teor de água (49,5%) e sua viscosidade dinâmica (7,12 cP), é menor do que a da ME3 (7,67 cP) e próxima do valor da ME2 (7,09 cP). Logo, pode-se supor que a sua estrutura não é formada por gotículas de água em um meio contínuo mas, provavelmente, por canais de água e de óleo formando uma estrutura conhecida como microemulsão bicontínua.

4.2.1.3 VOLTAMETRIA POTENCIODINÂMICA: OXIDAÇÃO DE FERROCENO

As Figuras 24 e 25 mostram os voltamogramas obtidos para as microemulsões ME1, ME2, ME3 e ME4 na ausência de Fc. Nas varreduras diretas dos voltamogramas observam-se ondas de oxidação que começam em torno de 250 mV, para as quais o valor corrente aumenta da ME1 para a ME4. Em torno de 700 mV aparece um ombro para ME2, ME3 e ME4 o qual indica um provável fenômeno de adsorção. Nas varreduras inversas, para as mesmas MEs, aparece um pequeno pico de oxidação em torno de 250 mV e vai sendo deslocado para valores levemente mais positivos com o aumento do teor de água. Verifica-se ainda que com o aumento da extensão da adsorção nas varreduras diretas, esse pico de oxidação também aumenta nas varreduras inversas. Este comportamento indica que a espécie que se oxida está relacionada ao fenômeno de adsorção. Sabe-se que agentes tensoativos (surfactantes) podem se adsorver em eletrodos de diferentes materiais.¹⁰⁶ O grau de adsorção depende de um número de fatores tais como; a natureza do surfactante e do eletrodo, bem como o potencial e pré-tratamento desse último e, ainda, a concentração das substâncias presentes, incluindo as espécies eletroativas. O surfactante adsorvido pode bloquear fisicamente, parcial ou totalmente, o acesso das espécies eletroativas na superfície do eletrodo e pode afetar o potencial de dupla camada. Em alguns casos, não ocorre a adsorção e, em outros, a adsorção do surfactante não tem efeito sobre o processo eletroquímico a ser estudado.¹⁰⁶

Para as MEs estudadas o SDS que está no envoltório da gotícula, e que é um surfactante aniônico, é provavelmente a espécie adsorvida na superfície do eletrodo. Quanto maior o teor de água maior é a corrente em razão da diminuição da resistência do meio e mais SDS estará dissociado, podendo ser adsorvido na superfície do eletrodo. Por outro lado à medida que mais SDS é adsorvido, maior é o pico de oxidação na varredura inversa, evidenciando o processo de dessorção. Verifica-se ainda que ME4 que contém maior teor de água, apresenta um ruído significativo na resposta de corrente em toda varredura de potencial, sugerindo uma dificuldade da estabilização do filme formado no processo de adsorção, provavelmente devido à elevada concentração de água.

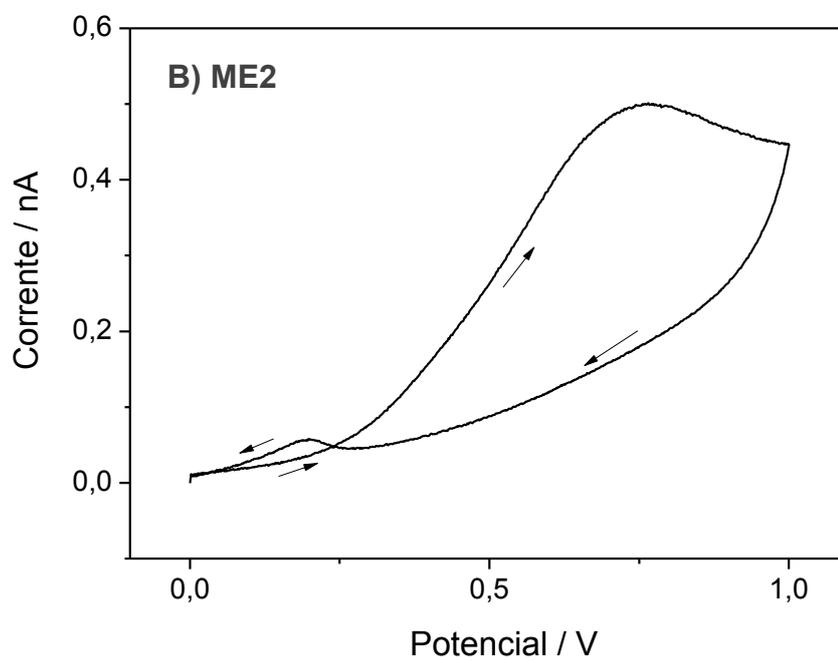
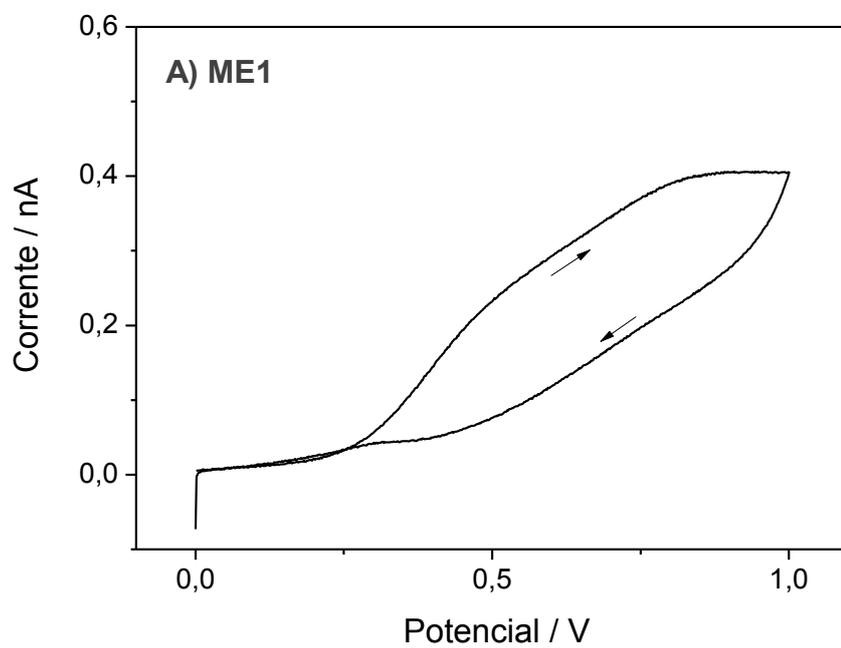


Figura 24. Voltametria potenciodinâmica em ume de Pt de 0,000 a 0,500 V a 1 mV s^{-1} . (A) ME1 e (B) ME2. Eletrodo de pseudo-referência e contra eletrodo em Pt.

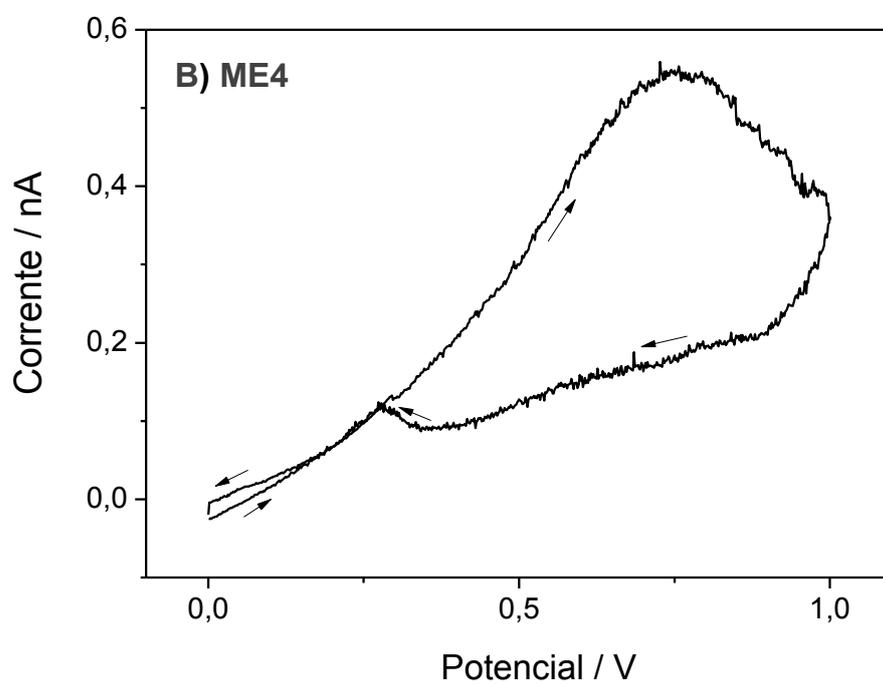
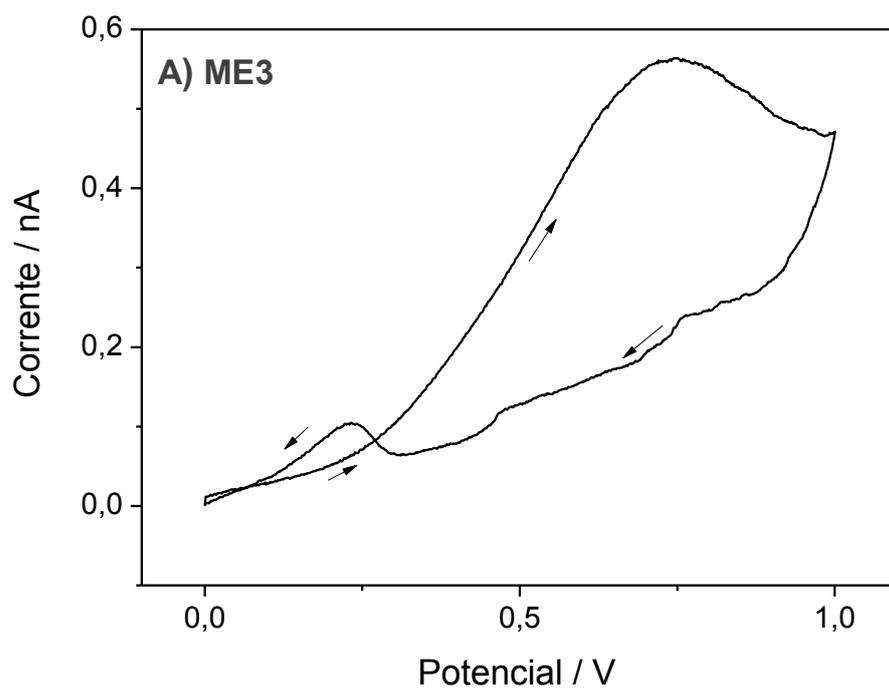


Figura 25. Voltametria potenciodinâmica em uma de Pt de 0,000 a 0,500 V a 1 mV s^{-1} . (A) ME3 e (B) ME4. Eletrodo de pseudo-referência e contra eletrodo em Pt.

As Figuras 26 e 27 apresentam os voltamogramas obtidos para as microemulsões ME1, ME2, ME3 e ME4, respectivamente, na ausência e presença de Fc. Este composto tem por função definir um potencial de referência no meio em estudo, para que se possa, posteriormente, determinar o potencial de oxidação de espécies de interesse no biodiesel.

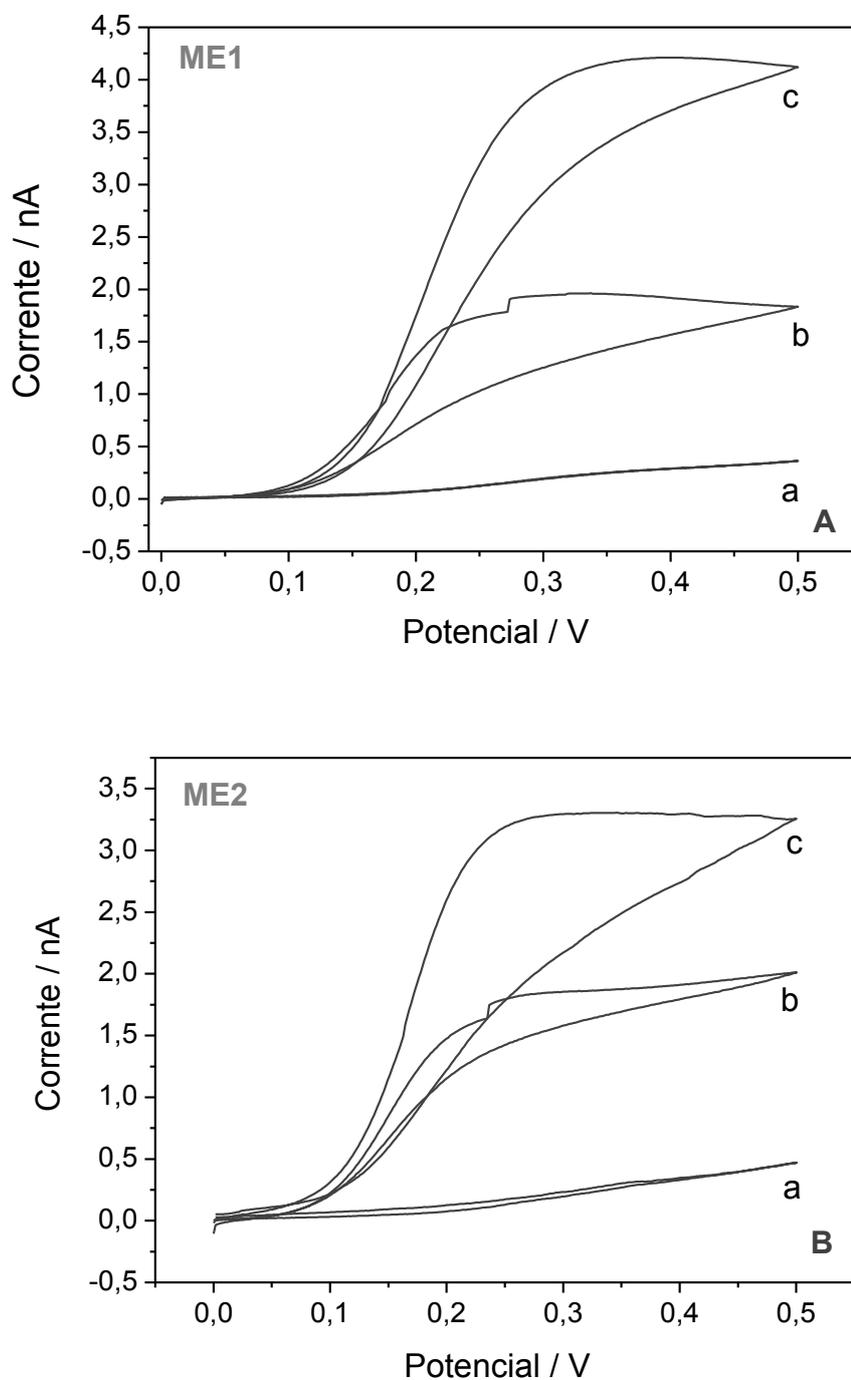


Figura 26. Voltametria potenciodinâmica em uma de Pt (10 μm de raio) de 0,000 a 0,500 V, a 1 mV s^{-1} , varreduras direta e inversa, para (A) ME1 e (B) ME2: (a) sem Fc, (b) $3,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ Fc e (c) $6,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Fc. Eletrodo de pseudo-referência e contra eletrodo em Pt.

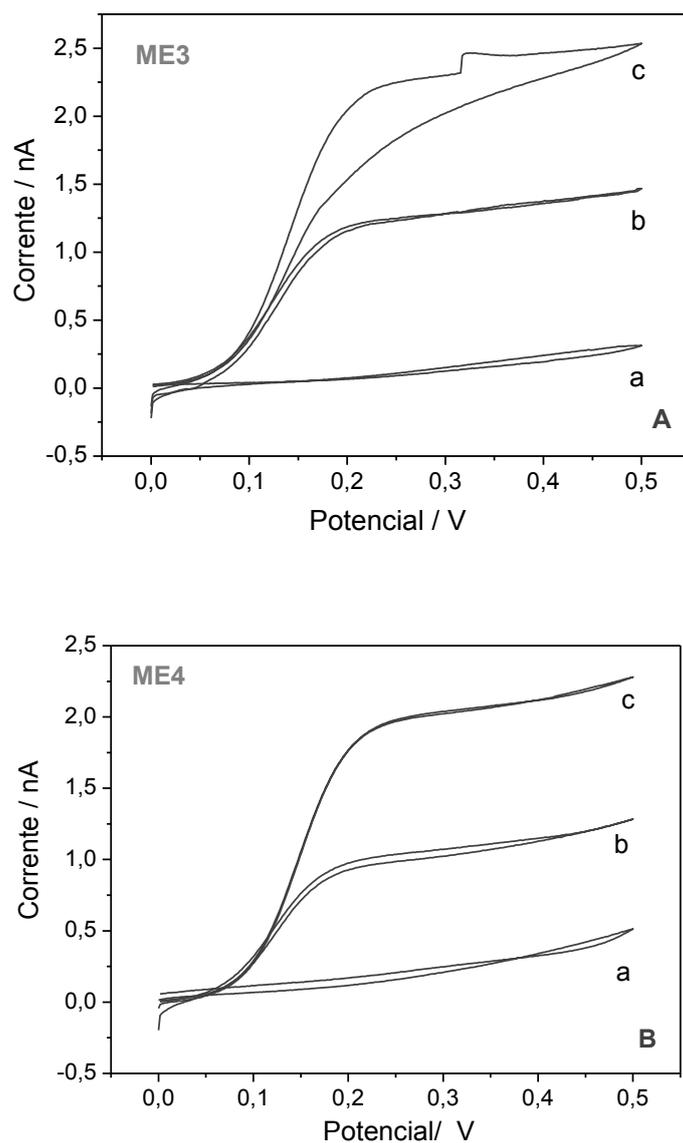
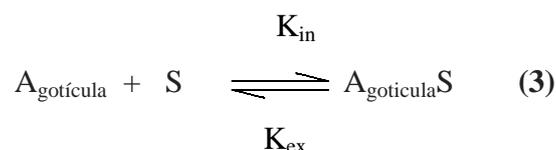


Figura 27. Voltametria potenciodinâmica em uma de Pt (10 μm de raio) de 0,000 a 0,500 V, a 1 mV s^{-1} , varreduras direta e inversa, para (A) ME1 e (B) ME2: (a) sem Fc, (b) $3,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em Fc e (c) $6,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em Fc. Eletrodo de pseudo-referência e contra eletrodo em Pt.

Os resultados mostram que após a adição de ferroceno aparece uma onda de oxidação cuja corrente de oxidação aumenta linearmente com a concentração de Fc e que a velocidade da reação é limitada pelo processo de difusão. Para a ME1 o potencial de meia onda, $E_{1/2}$, é de 215 mV deslocando-se para valores menos positivos, 171, 149 e 144 mV para ME2, ME3 e ME4, respectivamente. Esse comportamento deve estar associado aos diferentes teores de água nas MEs. Assim, a ME1, que possui menor teor de água e menor condutividade necessita de um potencial mais anódico para que ocorra a oxidação do Fc. Já para as demais MEs, com teores crescentes de água e condutividade mais elevada, a reação de oxidação do Fc vai sendo facilitada. Além disso, observa-se que a ME4 (49,5% de água e $3639 \mu\text{S cm}^{-1}$ de k) apresenta praticamente o mesmo potencial de meia-onda que a ME3 (36,0% de água e $1723 \mu\text{S cm}^{-1}$ de k), apesar de possuir 13,5% a mais de água e condutividade pelo menos duas vezes maior.

Observa-se ainda um degrau de aproximadamente 11 nA na corrente limite para ME1, ME2 e ME3, que não é observado para ME4, sendo que, para as duas primeiras ele aparece na primeira adição de ferroceno, em torno de 250 mV, e para a ME3 aparece somente após a segunda adição de Fc, a cerca de 300 mV. Este comportamento sugere que parte do Fc adicionado está na fase dispersa, provavelmente na gotícula. Sendo assim o envoltório das gotículas aparentemente se rompe na superfície do eletrodo liberando o Fc ou, ainda, o Fc difunde do interior da gotícula para a superfície do eletrodo onde sofre oxidação.

A taxa na qual um substrato entra na gotícula de água, k_{in} , é controlada por difusão, de acordo com a Equação (3):¹⁰⁷



onde A é a água dentro da gotícula de água e S é o soluto (Fc). Além disso, a taxa de saída do soluto, K_{ex} , está relacionada com a sua solubilidade tanto na fase dispersa como na contínua.¹⁰⁷

A literatura reporta estudos sobre a adesão de lipossomos na superfície de eletrodo de mercúrio utilizando medidas cronoamperométricas.¹⁰⁸⁻¹⁰⁹ O estudo mostra que a adesão de lipossomos unilamelares à superfície do eletrodo pode ser modelada como um processo em três etapas, onde o primeiro passo consiste em um equilíbrio de adsorção rápido e lábil de

lipossomos intactos, seguindo-se da adsorção irreversível de uma ou mais moléculas de lecitina do lipossomo. O segundo passo consiste na abertura do lipossoma e a adsorção do lipossoma aberto, e a terceira etapa consiste no espalhamento de uma camada de lecitina e sua adsorção na superfície do mercúrio. Os lipossomos lamelares utilizados no trabalho acima mencionado possuem estrutura semelhante às microemulões, pois são constituídos por uma bicamada de lecitina (fosfatídeo) e um pequeno compartimento aquoso. Além disso os fosfatídeos são moléculas semelhantes aos sabões e detergentes no sentido que contem tanto grupo polares quanto apolares, isto é, possuem uma cabeça constituída pelo grupo fosfato que é polar/hidrofílico e uma cauda que é formada por ácidos graxos apolares/hidrofóbicos,¹¹⁰ semelhantes ao surfactante SDS.

Outro fato que deve ser levado em conta é que o salto de corrente que acontece na ME1, ME2 e ME3 depende do número de gotículas localizadas na interface ME/eletrodo.

A ME4 não apresenta o salto de potencial como as demais MEs levando a supor que sua estrutura é diferente das estruturas das ME1, ME2 e ME3, ou seja, os resultados indicam mais uma vez que a ME4 tem uma microestrutura diferente. Por outro lado, a ME3 só apresentar o salto de potencial após a segunda adição de Fc, o que pode estar relacionado ao seu maior tamanho de gotícula. Como a gotícula dessa ME é muito grande a concentração de Fc na gotícula seria muito baixa e a presença de Fc em seu interior só seria detectada com o aumento da concentração.

O potencial em que ocorrem os saltos de corrente para as ME1, ME2 e ME3 são, respectivamente, 270 mV, 235 mV e 314 mV. O potencial mais positivo para a ME1 (270 mV) do que para a ME2 (235 mV) pode ser explicado pelo menor R_g e maior rigidez das gotículas da ME1, o que dificultaria a difusão/liberação da molécula de Fc do núcleo aquoso necessitando assim de mais energia para que ocorra a reação de oxidação. Da mesma forma, comparando os potenciais em que ocorrem os saltos de corrente para ME2 (235 mV) e ME3 (314 mV), esta última requer um potencial maior para que ocorra a reação de oxidação. Neste caso, as gotículas na ME3, maiores do que na ME2, provavelmente apresentam maior interação entre as gotículas e destas com o meio contínuo. Assim, elas se deslocariam mais lentamente até a superfície do eletrodo do que as gotículas da ME2, e, conseqüentemente a difusão do Fc do interior das mesmas seria dificultada.

4.2.1.4 VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL: OXIDAÇÃO DE FERROCENO

A voltametria de pulso diferencial é mais sensível do que a voltametria cíclica e a linear pois a corrente é medida para uma razão maior entre a corrente faradaica e capacitiva.⁶⁵ Estudando a oxidação do Fc em meio aquoso por VPD Bond et al relataram uma fraca adsorção sobre o eletrodo, mas concluíram que, mesmo assim, o par redox Fc^+/Fc pode ser usado como um sistema de referência neste meio.¹¹¹

A seguir são apresentadas medidas de VPD nas quatro MEs estudadas. Para melhor compreensão dos sistemas, o potencial anódico foi varrido entre 0,000 e 2,000 V. A Figura 28 mostra os resultados obtidos para ME1 e ME2, e a Figura 29 para ME3 e ME 4. Observa-se que para as quatro MEs estudadas aparece um pico de corrente, i_p , em um potencial E_p em torno de 0,100 V que duplica de valor com o dobro de Fc adicionado. Na mesma varredura, em torno de 1,400 V há um segundo pico de corrente o qual também aumenta com a concentração de Fc. Quando o sistema é desaerado, o primeiro pico permanece inalterado, mas o segundo praticamente desaparece. Logo, o segundo pico indica estar associado à presença de Fc e de oxigênio. Observa-se ainda que quanto mais água há na ME maior é a corrente para o segundo pico, provavelmente devido ao aumento da disponibilidade de oxigênio no sistema.¹¹²

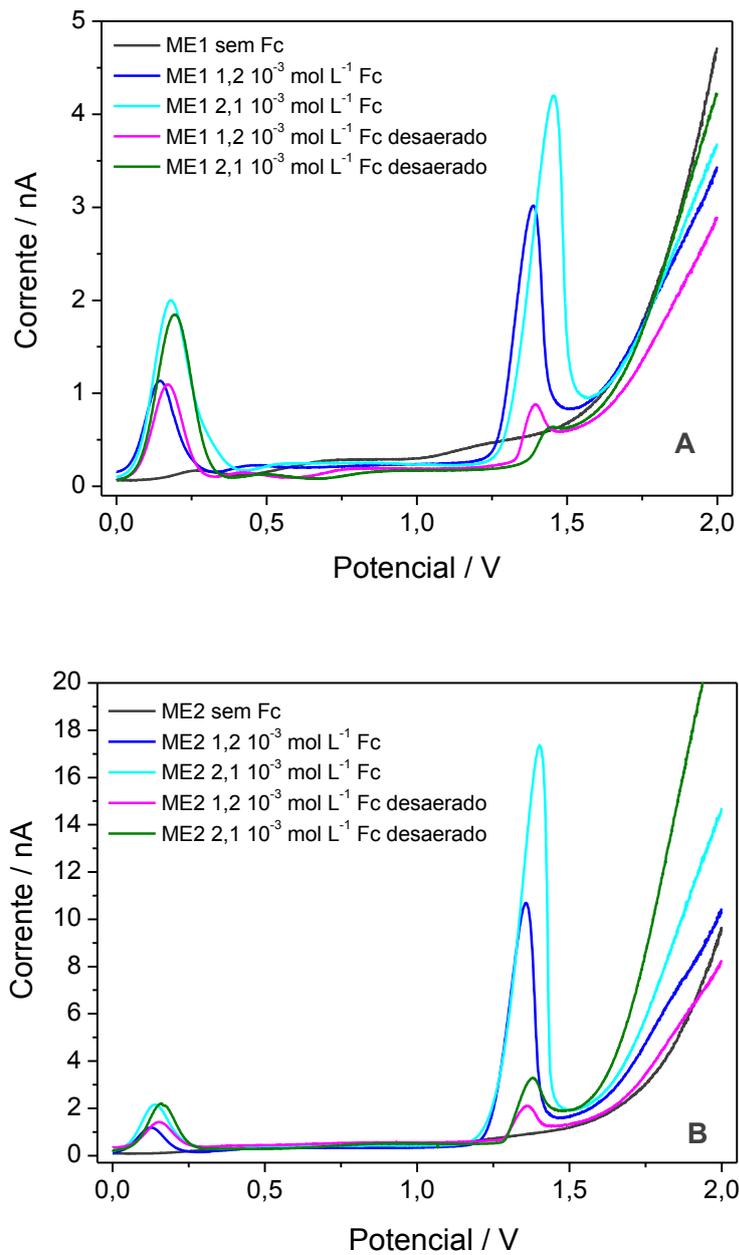


Figura 28. Voltametria de pulso diferencial em uma de Pt (10 μm de raio) entre 0,000 e 2,000 V, a 5 mV s^{-1} , 10 mV de amplitude e largura do pulso 50 ms. (A) ME1 e (B) ME2. Amostras desaeradas com N_2 por 10 minutos. Eletrodo de pseudo-referência e contra eletrodo em Pt.

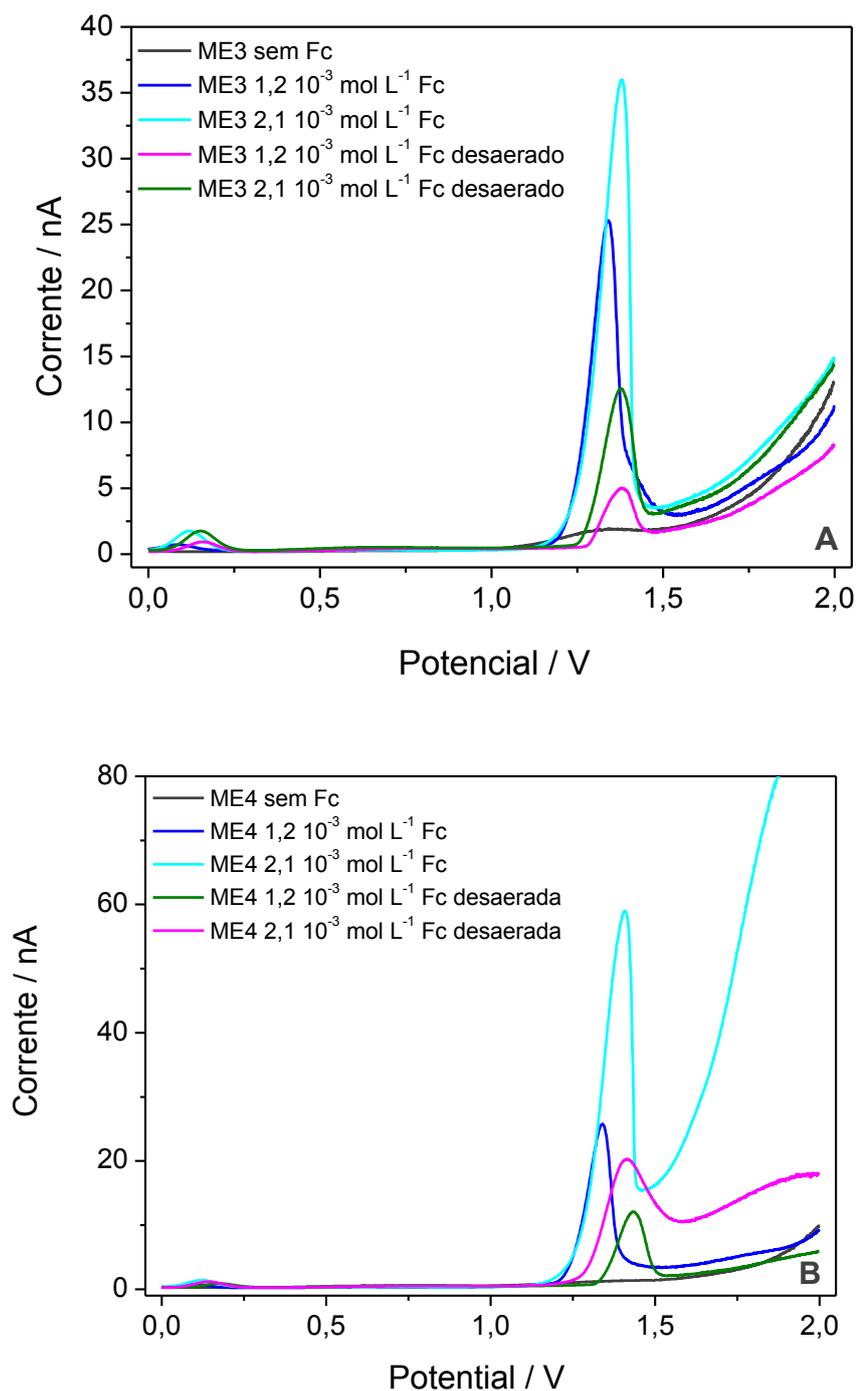


Figura 29. Voltametria de pulso diferencial em uma de Pt (10 μm de raio) entre 0,000 e 2,000 V, a 5 mV s^{-1} , 10 mV de amplitude e largura do pulso 50 ms. (A) ME3 e (B) ME4. Amostras desaeradas com N_2 por 10 minutos. Eletrodo de pseudo-referência e contra eletrodo em Pt.

As Figuras 30 e 31 mostram detalhes das medidas anteriores (Figuras 28 e 29). Nas Figuras 30A e 30B são apresentados os voltamogramas referentes às duas adições de ferroceno nas quatro MEs com varredura de potencial entre 0,000 e 1,000 V. Observa-se que o E_p do Fc varia de acordo com a composição da ME; de modo geral, quanto maior o teor de água ME menos positivo o E_p . Provavelmente o deslocamento do potencial de pico com a composição da ME esteja relacionado com a mudança da condutividade do meio, que depende do teor de água e dos íons presentes, além do tamanho, estrutura e organização da fase aquosa.

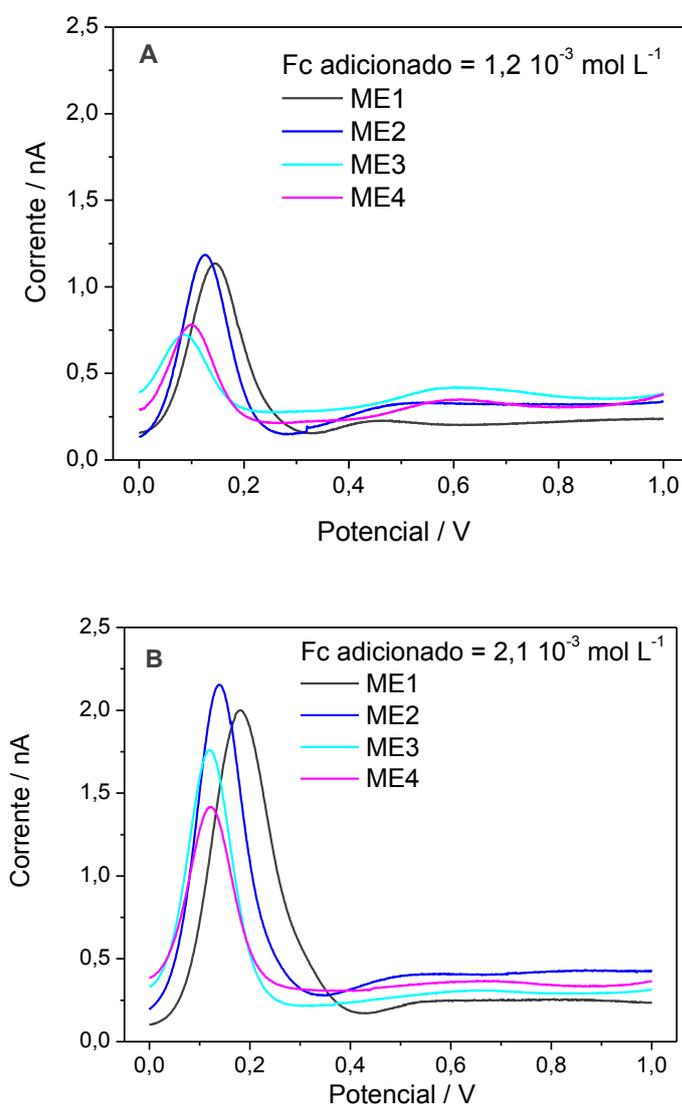


Figura 30. Voltametria de pulso diferencial em uma de Pt ($10 \mu\text{m}$ de raio) nas quatro MEs estudadas, a 5 mV s^{-1} , entre 0,000 e 1,000 V, 10 mV de amplitude e largura do pulso 50 ms. (A) $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Fc e (B) $2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Fc. Eletrodo de pseudo-referência e contra eletrodo em Pt.

Para avaliar o comportamento do segundo pico são mostrados na Figura 31 os voltamogramas das quatro MEs com adição de Fc $2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Observa-se que o valor de E_p varia de acordo com a composição da ME. Ele aparece em 1,456 V na ME1 e tende a um potencial menos positivo com o aumento da concentração de água, como esperado pela diminuição da resistência do meio.

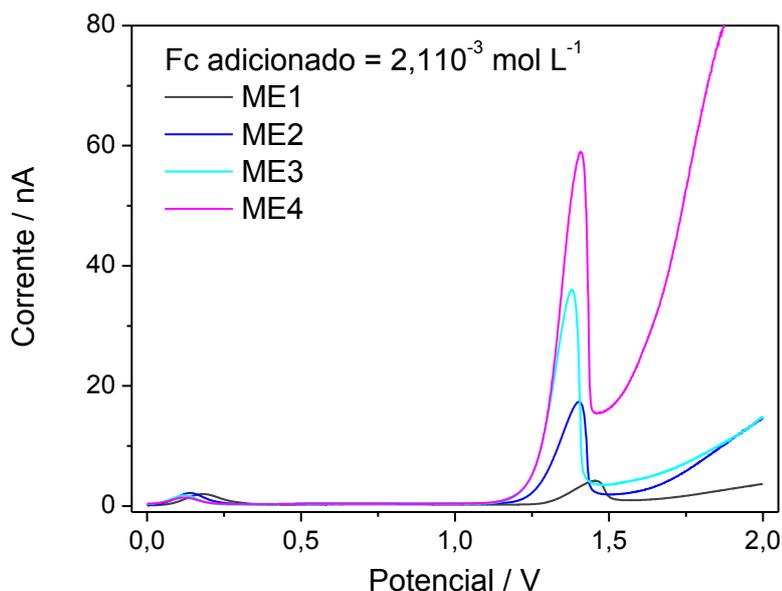


Figura 31. Voltametria de pulso diferencial em uma de Pt (10 μm de raio) para as quatro MEs estudadas, a 5 mV s^{-1} , entre 0,000 e 1,000 V, 10 mV de amplitude e largura do pulso 50 ms, com $2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Fc. Amostras desaeradas com N_2 por 10 minutos. Eletrodo de pseudo-referência e contra eletrodo em Pt.

4.2.2 ESTUDO COMPARATIVO: MICROEMULSÃO COM ALTO TEOR DE BIODIESEL (MEB) E ME1

4.2.2.1 MEDIDAS CLÁSSICAS: CONDUTIVIDADE E VISCOSIDADE

Com o objetivo de aumentar a concentração no biodiesel das espécies a serem analisadas foi investigada uma ME contendo alto teor de biodiesel, em torno de 60%. Neste caso, a concentração das espécies dissolvidas na microemulsão contendo B100 aumenta em relação às demais, aumentando a sensibilidade da medida.

Os dados da Tabela VI mostram que a condutividade elétrica de ME1, que contém a metade da quantidade de B100 da MEB, é 2,6 vezes maior do que a da MEB, favorecendo, assim, as medições eletroquímicas neste meio.

Tabela VI. Composição (% m/m) e valores de condutividade (κ) e de viscosidade dinâmica (η_D) para MEB e ME1.

ME	Água	B100	Pseudofase (SDS: pentanol 1:4)	κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	η_D Cp
MEB	10,0	60,0	30,0	$50,3 \pm 1,7$	$6,44 \pm 0,02$
ME1	9,0	28,0	63,0	$132 \pm 3,1$	$6,04 \pm 0,02$

Quanto à viscosidade, não foi observada uma diferença significativa entre as duas MEBs. Devido à maior quantidade de B100 em MEB, seria de esperar uma maior sensibilidade analítica na quantificação de espécies dissolvidas. No entanto, a condutividade da ME1 é mais elevada do que a da MEB, devido à menor quantidade de biodiesel e maior quantidade de pentanol, cuja condutividade k é $353 \mu\text{S cm}^{-1}$ a 25°C .¹¹³

4.2.2.2 CARACTERIZAÇÃO POR SAXS: ESTUDO DA ESTRUTURA DE MEB E ME1

Em microemulsões de água em óleo, a cabeça dos grupos dos surfactantes e cosurfactantes estão intercaladas e voltadas para o núcleo das gotículas de água (diâmetro $> 50 \text{ \AA}$), as quais estão dispersas na fase contínua de óleo. Para gotículas suficientemente pequenas para serem rígidas, na maioria das condições experimentais, as forças de repulsão da esfera rígida dominam e regulam a estrutura das gotículas e a estabilidade do sistema, devido à não-permeabilidade dos núcleos de água.¹¹⁴ No entanto, o alto número de gotículas juntamente com forças de atração de curto alcance faz com que as gotículas entrem em contato devido à solubilidade mútua das caudas de hidrocarboneto que formam a estrutura da

gotícula.¹⁰³⁻¹⁰⁴ Assim, nestes sistemas, a pequena fração de água tende a formar gotículas esféricas e monodispersas.

Na Figura 32 são mostradas as curvas de SAXS para MEB e ME1. A ME1, como mostrado anteriormente, apresentou um valor máximo do vetor de espalhamento q e, assim, foi possível calcular o raio geométrico pela equação de Bragg⁹² que forneceu um R_g de 1,7 nm (como mostrado no item 4.2.1.2). Já a MEB como observado na Figura 32 não apresenta valor máximo de q , sugerindo que não há diferença de densidade eletrônica entre o meio disperso e a camada de surfactante e cosurfactante ao redor da gotícula.

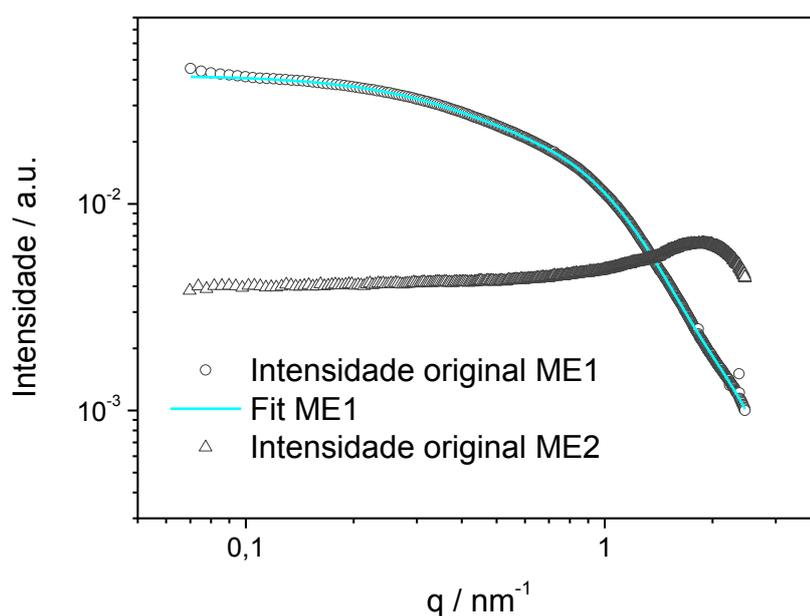


Figura 32. I vs. q , em escala logarítmica, das medidas de SAXS para MEB (\circ) e ME1 (Δ) e ajuste da curva para MEB (—).

Foi observado experimentalmente neste trabalho que o pentanol é altamente miscível com biodiesel e que a mistura apresenta uma só fase na proporção 1:3 de B100:pentanol (v/v). Logo, na MEB, que contem muito B100, o pentanol aumenta a polaridade do meio contínuo. Por outro lado, sua solubilidade em água¹¹⁵ é de 27 g L⁻¹ e a permissividade¹¹⁶ é 15,1. Assim, além de estar presente no envoltório da gotícula como cosurfactante o pentanol, provavelmente, é solvatado pela água no interior da gotícula, o que diminui a polaridade da mesma. Resumindo, o pentanol dissolve em B100, aumentando a polaridade/densidade eletrônica do meio contínuo, e dissolve em água, diminuindo a polaridade/densidade eletrônica da gotícula. Portanto, não haveria praticamente diferença significativa de densidade

eletrônica entre o meio contínuo e a coroa de surfactante e cosurfactante na MEB e, conseqüentemente, não se observa um valor máximo para o vetor q . Já para a ME1, que tem bem menos B100 e muita pseudofase (SDS:penatnol, 1:4), a diferença de densidade eletrônica é suficiente para aparecer um pico de intensidade de espalhamento.

Neste estudo, através do ajuste da curva da intensidade de espalhamento usando o programa SASfit foi constatado que a MEB apresenta dois tipos de estruturas, ou seja, as gotículas são constituídas de esferóides prolatados com 2,6 nm de raio rotacional e esferas com 5,9 nm de raio.

4.2.2.3 JANELA ELETROQUÍMICA PARA MEB E ME1

As janelas eletroquímicas anódicas para MEB e ME1 apresentam uma faixa de potencial entre 0,000 e 1,500 V (ver Figura 33) permitindo detectar espécies em potenciais menos positivos do que aqueles em que os componentes das microemulsões oxidam.

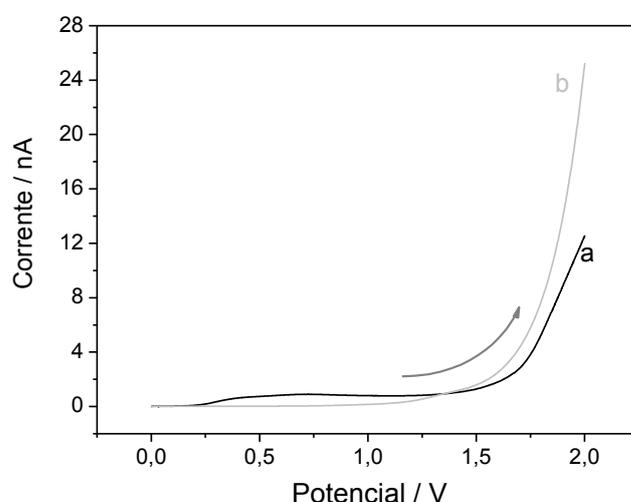


Figura 33. Voltametria potenciodinâmica em uma eletrodo de Pt (10 μm de raio) de 0,000 a 2,000 V, a 1 mV s^{-1} . Janela eletroquímica para: (a) MEB contendo 10% de água, 30% de pseudofase (1:4 SDS: pentanol, m/m) e 60% de B100; (b) ME1 contendo 9% de água, 63% pseudofase (1:4 SDS: pentanol, m/m) e 28% B100. Eletrodo de pseudo-referência e contra eletrodo em Pt.

Observa-se ainda na Figura 33 um ombro próximo a 0,300 V no voltamograma para a MEB (curva a), que provavelmente indica a presença de um contaminante ou um aditivo do

B100. Este sinal não aparece para ME1 (curva b), pois o seu teor de B100 é menos da metade do da MEB, e assim o sinal torna-se imperceptível.

4.2.2.4 COMPORTAMENTO DO FERROCENO EM MEB VS ME1 POR VOLTAMETRIA POTENCIODINÂMICA

Como já comentado anteriormente, a reação de oxidação do ferroceno é um processo que envolve um elétron e a formação de íons ferricínio e, apesar da solubilidade do Fc em água ser muito baixa⁹⁷, $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, uma pequena fração de Fc adicionada à ME é solubilizada na gotícula de água.

Medidas de voltametria potenciodinâmica na MEB e na ME1, com e sem adição de ferroceno, são mostrados na Figura 34. Na ausência de Fc (curvas a e b) a onda de oxidação em torno de 0,350 V é atribuída às espécies desconhecidas anteriormente mencionadas, presentes no B100. A maior parte do Fc^+ gerado difunde para longe do eletrodo e se solubiliza no interior da gotícula de água. As MEs contendo $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Fc apresentaram ondas de oxidação bem definidas (curvas c e d) e potenciais de meia onda muito próximos, em torno de 0,185 V.

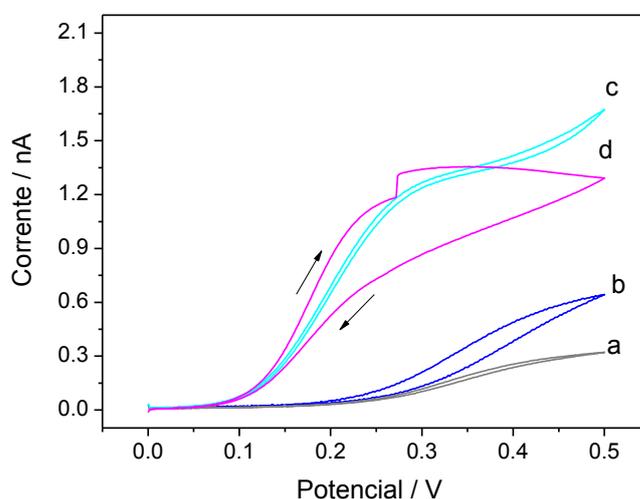


Figura 34. Voltametria potenciodinâmica em uma de Pt ($10 \mu\text{m}$ de raio) de 0,000 a 0,500 V, a 1 mV s^{-1} , varreduras direta e inversa. ME B: (a) sem Fc e (c) com $2,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Fc; ME1: (b) sem Fc e (d) com $2,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Eletrodo de pseudo-referência e contra eletrodo em Pt.

Comparando os voltamogramas e as composições das duas MEBs, pode-se concluir que, para a mesma concentração de Fc, o meio contínuo com maior teor de B100 terá uma quantidade maior de Fc dissolvido. Assim sendo, o voltamograma para MEB, não apresenta o degrau de corrente observado para ME1. Como mostrado na Figura 34, não é observado fenômeno de adsorção para a MEB (curvas a e c), em que a proporção de B100 e pseudofase é 60:30, praticamente o inverso da ME1 onde é 28:63. Assim, a ausência de adsorção para MEB é atribuída à menor quantidade de SDS .

O coeficiente de difusão do Fc, D_{Fc} , foi calculado na ME1 antes e depois do salto de corrente na Figura 34 (curva d) em 0,270 V, usando a Equação [1]⁶⁵ $i_{lim} = 4 n F r D C$, que já foi mostrada no item 2.6 da Revisão Bibliográfica.

Os valores calculados D_{Fc} foram $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ($i_{lim} = 1,2 \cdot 10^{-9} \text{ A}$) e $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ($i_{lim} = 1,3 \cdot 10^{-9} \text{ A}$), estando de acordo com os dados da literatura para o coeficiente de difusão Fc em solventes orgânicos tais como THF ($1,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)¹¹⁷ e mais elevada do que aqueles para a maioria das espécies em solução aquosa (da ordem de $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)¹¹⁸ No entanto, se a diferença entre os valores i_{lim} (0.10 nA) na curva d da Figura 34 , antes e após o salto de corrente, corresponder apenas à oxidação de Fc dissolvido nas gotículas de água, o coeficiente de difusão calculado é de $1,4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, o que é coerente com a ordem de grandeza do coeficiente de difusão da espécie em água.

Para confirmar a hipótese de ruptura ou abertura das gotículas na ME1 contendo Fc, bem como a ocorrência de um processo de adsorção, sucessivas medidas potenciodinâmicas foram realizadas sem a limpeza do eletrodo entre as varreduras (Figura 35, curvas de b1 a b5).

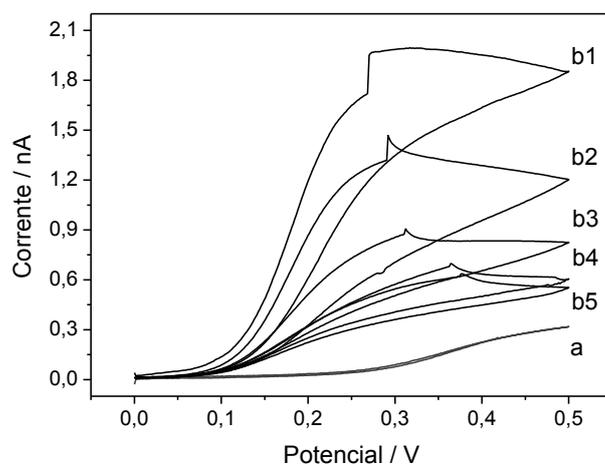


Figura 35. Voltametria potenciodinâmica em uma eletrodo de Pt (10 µm de raio) de 0,000 a 0,500 V, a 1 mV s^{-1} na ME1. Varreduras direta e inversa: (a) sem Fc; (b1) com Fc $3,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; (b1-

b5) varreduras consecutivas sem lavar o ume. Eletrodo de pseudo-referência e contra eletrodo em Pt.

A diminuição gradual da corrente, tanto na varredura direta e inversa, confirmou que um processo de adsorção ocorre. Além disso, para valores de potencial abaixo da onda de oxidação que aparece para ME1 sem Fc, o salto de corrente observado em 0,250 V na Figura 34 (d) diminui com o aumento do número de varreduras. Acima de 0,300 V, Fc e a espécie desconhecida que aparecem no branco se oxidam simultaneamente e o salto de corrente se desloca gradativamente para valores mais positivos. A competição entre os dois processos de oxidação (Fc vs espécie desconhecida) é evidenciada por um desvio de cerca de 30 mV (entre as curvas b3 e b4 da Figura 35) para potenciais mais positivos indicando um aumento no sobrepotencial requerido para vencer a resistência da camada adsorvida e romper ou abrir as gotículas de água da ME1.

4.2.2.5 COMPORTAMENTO DO FERROCENO EM MEB vs. ME1 POR VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL

No presente trabalho, voltamogramas de pulso diferencial foram obtidos para MEB e ME1 em um ume de Pt. As Figuras 36A e 36B mostram voltamogramas de VPD com e sem adição de diferentes concentrações de Fc. Para contornar artefatos resultantes de processos de adsorção todas as medidas foram realizadas após a limpeza do eletrodo de trabalho entre cada varredura de potencial.

Para MEB e ME1 sem adição de Fc, (Figuras 36A e 36B, curvas a), os picos em 0,325 e 0,400 V, respectivamente, correspondem à oxidação do composto ou impureza desconhecidos presentes na amostra de B100. Isto é evidenciado pela corrente superior observada para MEB em relação a ME1.

Com a adição de Fc (Figuras 36A e 36B, curvas b), o pico de oxidação aparece em torno de 0,160 V e a corrente i_p aumenta linearmente com concentrações crescentes de Fc (Figuras 36A e 36B, curvas c e d), com ligeira variação nos valores dos potenciais. Além disso, a relação dos coeficientes de difusão do composto sonda (D_{Fc}/D_{Fc^+}),¹⁰⁷ bem como as interações entre as formas reduzida e oxidada da sonda e do composto desconhecido na fase contínua e nas gotículas de água, podem afetar o E_p .

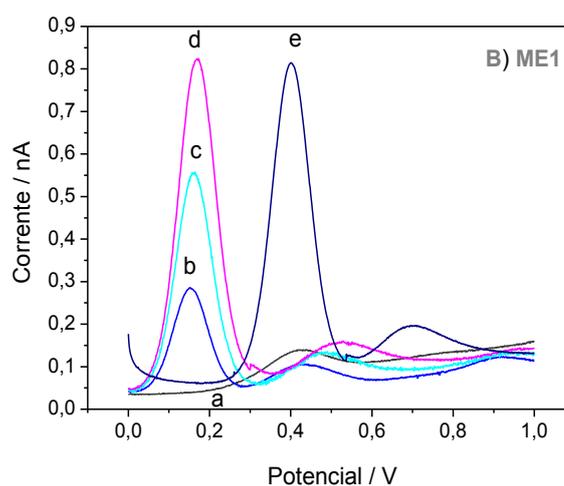
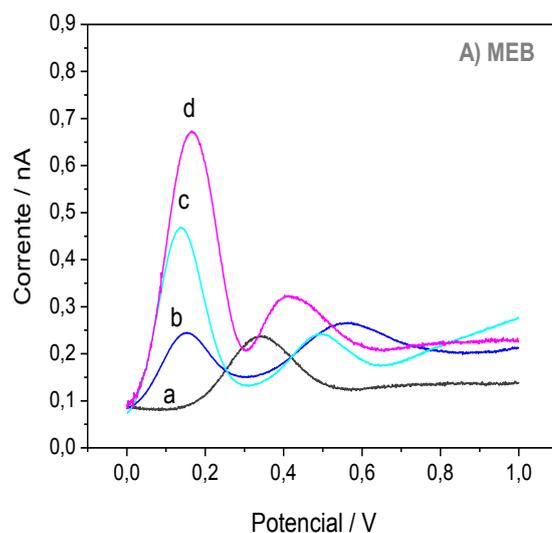


Figura 36. Voltametria de pulso diferencial em uma de Pt (10 μm de raio) entre 0,000 e 1,000 V a 5 mV s^{-1} , 10 mV de amplitude e largura do pulso 50 ms. (A) MEB: (a) sem Fc; (b) $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ Fc; (c) $6,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ Fc e (d) $9,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ Fc. (B) ME1: (a) sem Fc; (b) $3,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ Fc; (c) $5,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ Fc; (d) $8,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ Fc e (e) $8,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Eletrodos de pseudo-referência e contra eletrodo em Pt, exceto para a curva e), onde se utilizou como eletrodo de referência Ag/AgCl.

Por outro lado, a substituição do eletrodo de pseudo-referência de Pt por um sistema de referência Ag/AgCl, desloca o E_p de oxidação do Fc cerca de 250 mV para um valor mais positivo (Figura 36B, curva e)), mas o valor de i_p é o mesmo encontrado para a curva d). Portanto, o eletrodo de pseudo-referência de Pt pode ser usado nestas MEs A/O.

Comparando os voltamogramas nas Figuras 36A e 36B, os valores de i_p para a oxidação do Fc são maiores para ME1. Além disso, os picos são mais estreitos para ME1 do que para MEB, apresentam melhor repetibilidade dos potenciais de pico para as diferentes concentrações, bem como uma melhor resolução. Por fim, a relação entre i_p e a concentração de Fc mostrou-se linear para as duas MEs estudadas. Diante dos resultados descritos até aqui, ou seja, maior condutividade, partículas menores e uma melhor resposta na VPD, a composição da ME1 foi escolhida como meio para construir a curva de calibração do Fc.

4.2.2.6 CURVA DE CALIBRAÇÃO DO Fc POR VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL NA ME1

A fim de avaliar a utilização de ME1 como meio para a análise quantitativa direta de espécies redutoras hidrofóbicas dissolvidas em B100, uma curva de calibração para o ferroceno foi construída neste meio. Na Figura 37 são mostrados os voltamogramas obtidos por VPD para uma Pt, sem e com adições crescentes de Fc ($3,0 \cdot 10^{-4}$ a $2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), bem como a reta para $N=7$ (sete pontos) e $n=3$ (cada ponto em triplicata) e os respectivos desvios padrões.

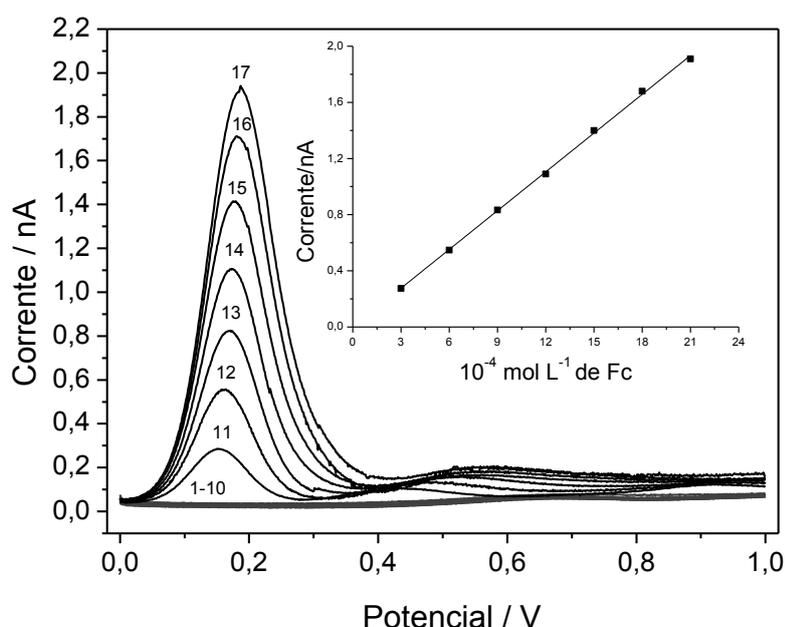


Figura 37. Voltametria de pulso diferencial em uma de Pt (10 μm de raio) na ME1 a 5 mV s^{-1} , entre 0,000 e 1,000 V, 10 mV de amplitude e largura do pulso 50 ms: (1-10) sem Fc e (11-

17) com Fc variando de $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ a $2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Eletrodos de pseudo-referência e contra eletrodo em Pt. Incluída: curva de calibração com desvios padrão das triplicatas para das sete concentrações (N=7 e n=3). Amostra de biodiesel B100 2.

A relação linear resultante entre i_p e a concentração de Fc, subtraindo a corrente do branco apresenta um coeficiente de correlação de 0,999 e limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) na ordem de $\mu\text{mol L}^{-1}$, como mostrado na Tabela VII.

Tabela VII. Figuras de mérito para a curva de calibração do ferroceno na ME1. Amostra de biodiesel B100 2.

LD ^a ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	LQ ^b ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Sensibilidade ($\text{A mol}^{-1} \text{ L}$)	Faixa de linearidade (mol L^{-1})	R
12,4	41,5	$9,2 \cdot 10^{-7}$	Até $2,1 \cdot 10^{-3}$	0,999

^a para SNR = 3, ^b para SNR = 7 e R = coeficiente de correlação

4.2.2.7 DETERMINAÇÃO DE ANTIOXIDANTE EM B100 POR VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL NA ME1

Além de ter sido utilizado como uma sonda eletroquímica nos meios estudados neste trabalho, o Fc também fez o papel de espécie hidrofóbica dissolvida em biodiesel. Assim frente aos resultados satisfatórios obtidos para a determinação e quantificação do Fc na ME1, a mesma foi utilizada para determinação do antioxidante TBHQ em biodiesel. Grande parte do antioxidante está dissolvida na fase contínua oleosa. Porém apesar da baixa solubilidade em água, o TBHQ sofre partição e assim parte do antioxidante está dissolvida na água dentro da gotícula.

Na Figura 38A são mostrados os voltamogramas obtidos por VPD para ume de Pt na ME1, sem e com adições crescentes de TBHQ ($3,0 \cdot 10^{-4}$ a $2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ou 49 a $343 \mu\text{g mL}^{-1}$). Já na Figura 38B são apresentados os desvios padrão para as triplicatas das curvas da Figura 38A.

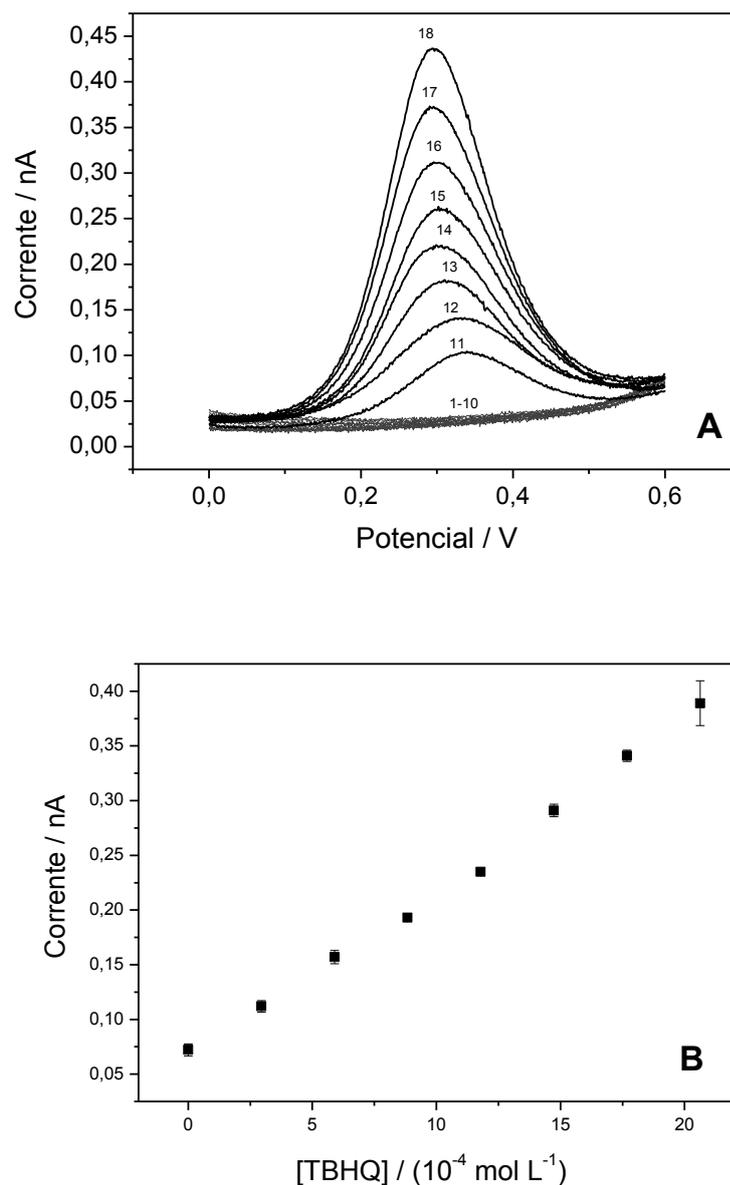


Figura 38. (A) Voltametria de pulso diferencial em uma de Pt (10 μm de raio) na ME1 a 5 mV s^{-1} , entre 0,000 e 1,000 V, 10 mV de amplitude e largura do pulso 50 ms na ME1: (1-10) Branco, (11) ME1, (12-18) ME1 com adições de TBHQ variando de 49 a 343 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Eletrodo de pseudo-referência e contra eletrodo em Pt. (B). Desvio padrão para as triplicatas dos oito pontos ($N=8$ e $n=3$). Curva de calibração com adição de padrão e desvios padrão das triplicatas para todas as concentrações. Amostra de biodiesel B100 2.

A relação linear entre i_p e a concentração do antioxidante TBHQ foi obtida subtraindo a corrente do branco e é mostrada na curva de adição de padrão da Figura 39. A reta obtida

para a curva do antioxidante apresenta um coeficiente de correlação de 0,998 e limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) na ordem de $\mu\text{mol L}^{-1}$, como mostrado na Tabela VIII. Verifica-se ainda, que os valores das figuras de mérito para o Fc e o antioxidante na ME1 apresentam a mesma ordem de grandeza. Assim, conclui-se que Fc e TBHQ se comportam similarmente na ME1.

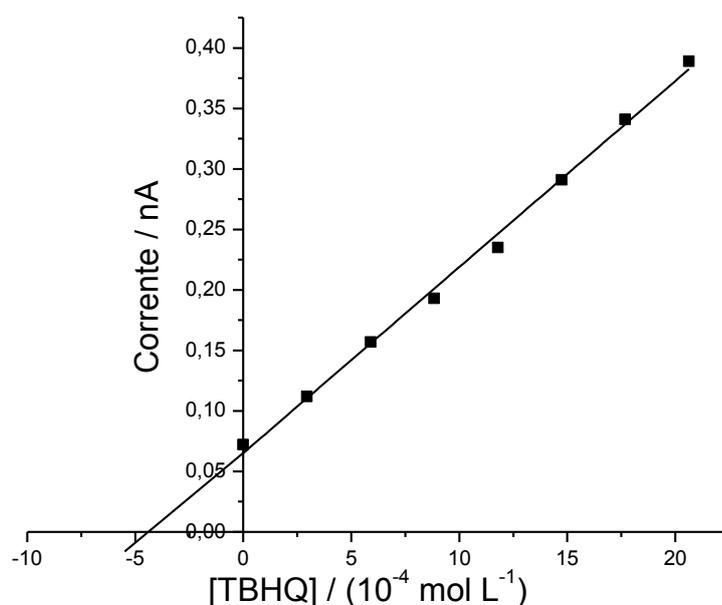


Figura 39. Curva de adição de padrão para o antioxidante TBHQ na ME1 (N=8 e n=3) e desvios padrão das triplicatas para todas as concentrações. Amostra de biodiesel B100 2.

Tabela VIII. Figuras de mérito para curva de calibração do TBHQ na ME1 (N=8, n=3) de acordo com a reta da Figura 39. Amostra de biodiesel B100 2.

LOD ^a ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	LOQ ^b ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Sensibilidade (A L mol^{-1})	Faixa Linear (mol L^{-1})	R	TBHQ na amostra de B100	
26,7	89,6	$1,4 \cdot 10^{-7}$	Até $20,6 \cdot 10^{-4}$	0,998	$\mu\text{g mL}^{-1}$	237
					mol L^{-1}	$1,4 \cdot 10^{-3}$

^a para SNR=3, ^b para SNR=10 e R=coeficiente de correlação

Além disso, a concentração de antioxidante determinada na amostra comercial de biodiesel na ME1 ($237 \mu\text{g mL}^{-1}$, ou 237 ppm, ou $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) está dentro da faixa de

concentrações que a indústria fornecedora de biodiesel adiciona na planta. Ressalte-se ainda que o teor do antioxidante TBHQ determinado por adição de padrão em meio etanol foi 218 ppm, ou seja, uma diferença de apenas 8%, pouco significativa nessa faixa de concentrações.

4.3 RANCIMAT vs. VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL NO CONTROLE DE QUALIDADE DO B100

A estabilidade oxidativa do biodiesel é caracterizada pelo ensaio período de indução Rancimat (PIR). Durante a medição, numa corrente de ar passa através da amostra contida num tubo de reação selado e aquecido. Os produtos formados após a decomposição de ácidos graxos incluem ácidos orgânicos de baixo peso molecular que são transportados pela corrente de ar para um segundo recipiente contendo água destilada, cuja condutividade é registada continuamente. O tempo decorrido até o aparecimento de um aumento acentuado da condutividade da água indica a presença de ácidos e é conhecido como o tempo de indução ou período de indução. Como esse ensaio geralmente dura várias horas, dependendo do grau de oxidação do B100, a quantificação rápida e direta de aditivos antioxidantes durante a produção do B100 é importante para permitir ajustes no processamento e garantia de qualidade do produto. O presente estudo avaliou a estabilidade oxidativa do biodiesel sem e com antioxidante pelo ensaio Rancimat. As análises foram realizadas no Centro de Combustíveis, Biocombustíveis, Lubrificantes e Óleos do Instituto de Química da UFRGS utilizando a norma EN 14112. Os resultados são mostrados nas Figuras 40 e 41 a seguir. A Figura 40 mostra que a amostra de B100 que não teve antioxidante adicionado na planta, apresenta um comportamento aproximadamente linear ao ser adicionada com quantidades variáveis de TBHQ, até $200 \mu\text{g mL}^{-1}$.

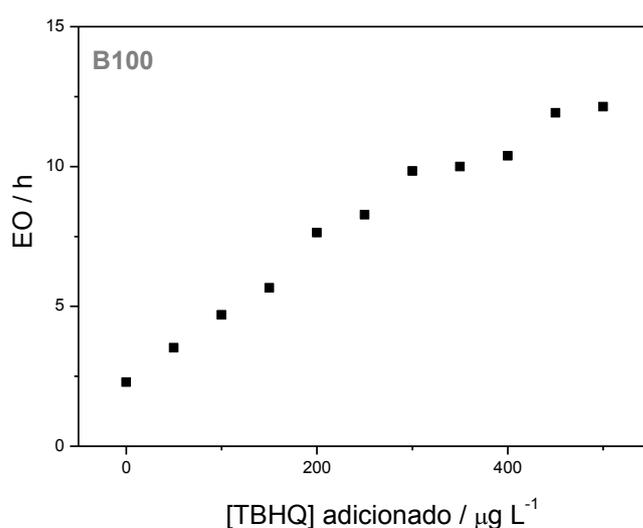


Figura 40. Valores de estabilidade oxidativa (EO) para a amostra de B100 (sem antioxidante adicionado na indústria) e com concentrações de TBHQ variando de $49,0$ a $490 \mu\text{g mL}^{-1}$.

Na Figura 41 são mostrados resultados de estabilidade oxidativa (EO) referentes a duas amostras que foram adicionadas de antioxidante na planta (B100 1 e B100 2). A Figura 41A corresponde à amostra B100 1, empregada nos ensaios preliminares enquanto a Figura 41B corresponde à amostra B100 2, empregada na construção das curvas pelo método da adição de padrão, tanto no meio etanol como em microemulsão.

Observam-se para B100 1 e B100 2 os valores iniciais de EO de 9,30 e de 5,86, respectivamente. Aqui, vale ressaltar que as duas amostras, B100 1 e B100 2, foram caracterizadas dentro do período de uma semana a partir da síntese do biocombustível sendo que ambas as amostras ficaram dentro das especificações da ANP com valores de EO de 11,66 e 11,68, respectivamente (ver Item 3). Já os resultados mostrados na Figura 41 não correspondem ao mesmo período: as do B100 1 demoraram aproximadamente quinze dias e as do B100 2 aproximadamente um mês e meio, atribuindo-se a degradação do combustível, principalmente para o B100 2, ao tempo decorrido entre a síntese e o ensaio de EO. Mesmo assim, pode-se observar que as duas amostras aditivadas com antioxidante na indústria, apresentam um comportamento similar com a adição de TBHQ (aproximadamente linear até $200 \mu\text{g mL}^{-1}$ para B100 1 e $150 \mu\text{g mL}^{-1}$ para a B100 2) e aumento da EO. Essa diferença pode estar associada à quantidade de TBHQ efetiva ser maior no B100 1 do que no B100 2. Para concentrações de TBHQ mais elevadas, as duas amostras apresentam um suave patamar seguido de um novo aumento nos valores de EO.

Logo a amostra contendo biodiesel em que o antioxidante é adicionado em duas etapas (na indústria e no laboratório) apresenta comportamento diferente daquele em que o antioxidante é adicionado em uma só etapa (no laboratório). Como a quantidade de antioxidante adicionada na indústria já é suficiente para interromper as reações de autoxidação do B100, a adição de mais antioxidante apresentará um efeito diferente, quando comparada ao biodiesel que não tem antioxidante adicionado na indústria.

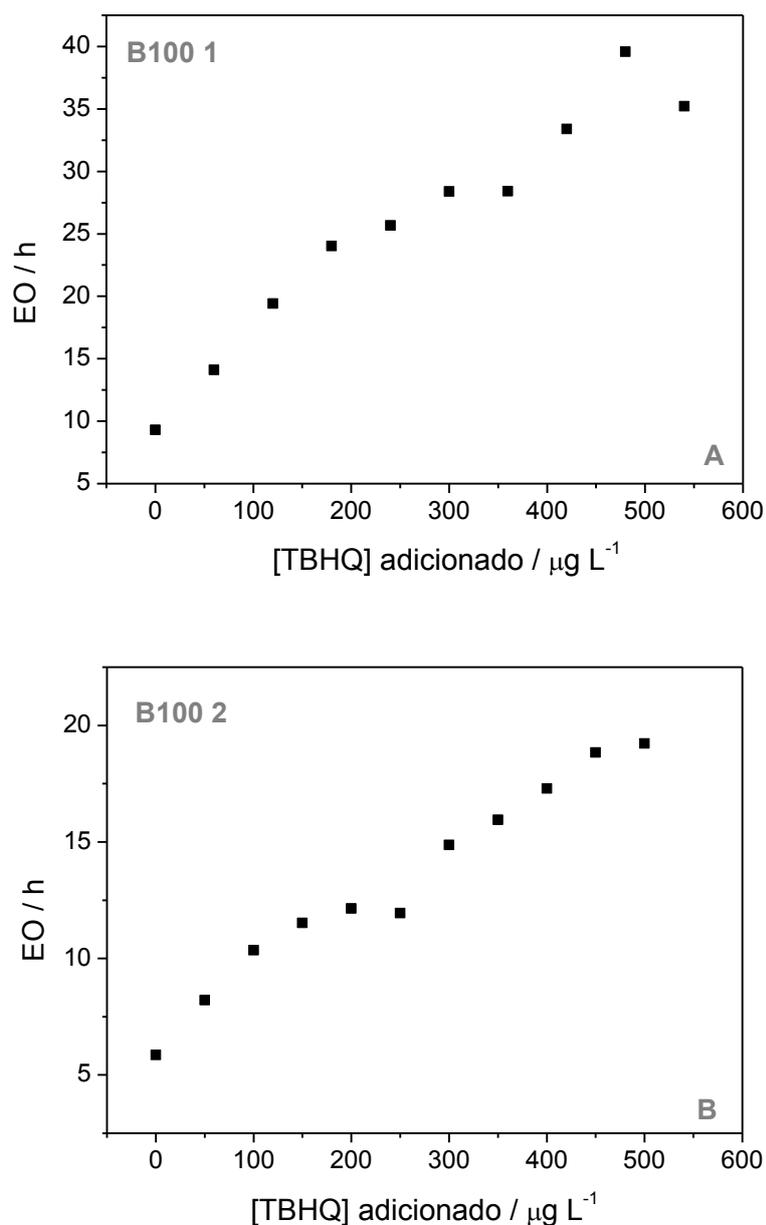


Figura 41. Valores de estabilidade oxidativa (EO) para as amostras de biodiesel com antioxidantes adicionados na indústria, e com diferentes concentrações de TBHQ adicionados no laboratório. (A) B100 1: concentração de TBHQ adicionada no laboratório variando de 60,0 a 540. $\mu\text{g mL}^{-1}$ e (B) B100 2: concentração de TBHQ adicionada no laboratório variando de 49,0 a 500 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

As metodologias desenvolvidas neste trabalho, ou seja, quantificação do teor de antioxidante em meio etanol e em meio microemulsão, foram comparadas com a do ensaio

Rancimat. Na Figura 42 são mostrados os resultados obtidos por estes métodos frente aos resultados obtidos para a estabilidade oxidativa para as mesmas concentrações investigadas.

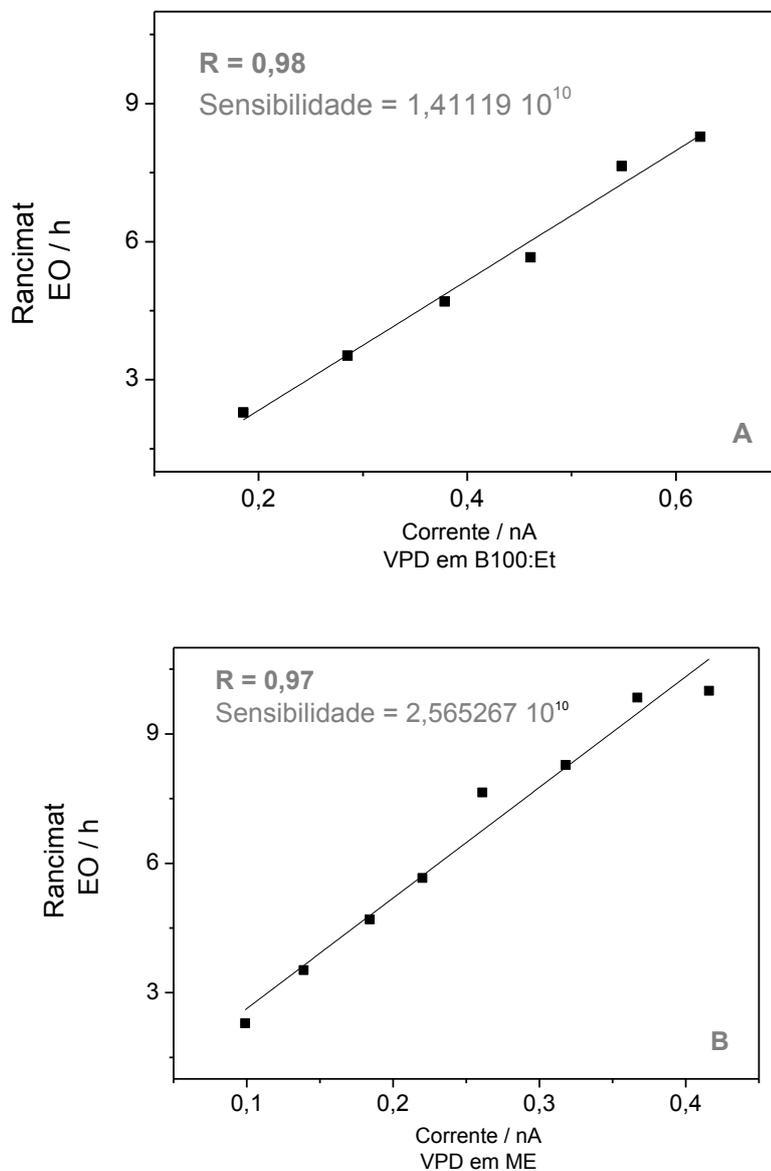


Figura 42. Valores de EO (h) vs. corrente faradaica (nA). e valores de corrente do método de adição de padrão do TBHQ em B100:Et, 1:1, da Figura 20. (B) (A) Valores de estabilidade oxidativa, da Figura 41A (B100 2) e valores de corrente do método de adição de padrão do TBHQ em ME1, da Figura 39.

Observa-se que existe uma relação linear entre os resultados e que, para o meio etanólico, o valor do coeficiente de correlação é superior quando comparado ao meio microemulsão. Considerando apenas a amostra e as três primeiras adições de TBHQ, os valores de R aumentam.

Portanto, a voltametria de pulso diferencial associada ao uso de ultramicroeletrodo de Pt em ambos os meios, etanólico e microemulsionado, propicia não somente a quantificação de antioxidante em B100 sem pré-tratamento da amostra, pelo método de adição de padrão, bem como viabiliza a previsão da estabilidade oxidativa em biodiesel de soja.

5. CONCLUSÕES

Álcool etílico e misturas B100:Etanol

- a oxidação de ferroceno (Fc) em álcool etílico por voltametria linear em ultramicroeletrodo de Pt é um processo reversível. Tanto nesse caso, como na voltametria de pulso diferencial, as correntes de oxidação aumentam com o aumento da concentração da sonda Fc.
- quando investigada por voltametria de pulso diferencial, a oxidação de TBHQ, tanto em etanol, como na mistura B100:Etanol, apresenta uma relação linear entre a corrente de pico e a concentração do antioxidante adicionada a cada um dos meios e as retas obtidas apresentam coeficientes de correlação de 0,993 e 0,999, respectivamente. Em ambos os casos, os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) obtidos por curva de calibração (em etanol) e pelo método de adição de padrão (em mistura B100:etanol) são da ordem de $\mu\text{mol L}^{-1}$ valores estes semelhantes aos obtidos por métodos que requerem uma etapa de extração do antioxidante.
- evidenciou-se que, entre extrair o TBHQ do biodiesel com etanol ($R=0,993$) e empregar o método de determinação direta por adição de padrão na mistura ($R=999$), este último é mais confiável para a determinação quantitativa de TBHQ em B100.

Microemulsões de biodiesel tipo A/O

- para as microemulsões ME1, ME2, ME3 e ME4 a condutividade elétrica aumenta com o teor de água enquanto a viscosidade apresenta pequena variação.
- medidas de espalhamento de luz para estas microemulsões indicaram aumento do raio geométrico com o teor de água evidenciando gotículas de água dispersas em meio oleoso.
- medidas potenciodinâmicas em MEs adicionadas de Fc indicaram correntes limite de oxidação variando linearmente com a concentração e potenciais de meia onda tanto menos positivos quanto maior o teor de água em razão do aumento da condutividade.
- um degrau na corrente limite observado para ME1, ME2 e ME3, não observado para ME4, indica que parte do Fc adicionado está na fase dispersa e que, ou há rompimento do envoltório das gotículas na superfície do eletrodo liberando o Fc ou, ainda, o Fc difunde do interior da gotícula para a superfície do eletrodo onde sofre oxidação.
- resultados de SAXS mostraram que a MEB (60% biodiesel) apresenta dois tipos de micro estruturas, ou seja, gotículas constituídas de esferóides prolatados com 2,6 nm de raio rotacional e esferas com 5,9 nm de raio, enquanto a ME1 (63% de pseudofase) apresentou gotículas esféricas com R_g de 1,7 nm.

- a janela eletroquímica anódica de MEB e de ME1 apresenta uma faixa de potenciais entre 0,000 e 1,500 V em uma de Pt. Medidas potenciodinâmicas nessas MEs adicionadas de Fc indicaram correntes limite de oxidação variando linearmente com a concentração de Fc.
- a partir desses voltamogramas, o valor calculado para o coeficiente de difusão do Fc presente no meio contínuo foi de $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ e para o Fc dissolvido no interior das gotículas foi de $1,4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ sendo ambos os valores coerentes com dados da literatura em meios orgânico e aquoso, respectivamente.
- medidas por voltametria de pulso diferencial em uma de Pt mostram que os valores de i_p para a oxidação do Fc são maiores para a ME1. Além disso, os picos são mais estreitos para ME1 do que para MEB, apresentam melhor repetibilidade dos potenciais de pico bem como melhor resolução. Assim, a composição desta ME é a mais adequada para determinações analíticas.

Determinações analíticas na microemulsão de biodiesel tipo A/O

- a curva de calibração do Fc construída por VPD em uma de Pt na ME1 apresenta um coeficiente de correlação de 0,999 e limites de detecção e quantificação na ordem de μmolL^{-1} .
- o método de adição de padrão e medidas de VPD em uma de Pt, sem e com adição de TBHQ à ME1 apresentou relação linear entre i_p e a concentração do antioxidante, com um coeficiente de correlação 0,998 e limites de detecção e de quantificação na ordem de μmolL^{-1} .
- o teor de antioxidante encontrado na amostra de biodiesel B100 2 em ME1 foi de $237 \mu\text{g mL}^{-1}$ enquanto em meio etanol foi de $218 \mu\text{g mL}^{-1}$, ou seja, uma diferença de apenas 8%, pouco significativa nessa faixa de concentrações.
- os resultados da avaliação da estabilidade oxidativa pelo ensaio Rancimat em duas amostras, com e sem adição de TBHQ na planta, comparados com os da metodologia por voltametria de pulso diferencial em ultramicroeletrodo de Pt, pelo método de adição de padrão, mostraram uma relação linear entre os resultados.
- o coeficiente de correlação entre a estabilidade oxidativa e o teor de antioxidante medido pela corrente faradaica em meio etanol é maior (0,98) do que entre aquele coeficiente e a corrente em meio microemulsão (0,97), porém este último apresenta maior sensibilidade.
- a técnica de voltametria de pulso diferencial associada ao uso de ultramicroeletrodo de Pt nos meios etanol e microemulsão de água em óleo, viabilizam a quantificação de antioxidantes em B100, sem pré tratamento da amostra, pelo método de adição de padrão, bem como a previsão de sua estabilidade oxidativa.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Brasil. Ministério de Minas e Energia. Plano Nacional de Energia 2030 / Ministério de Minas e Energia ; colaboração Empresa de Pesquisa Energética . _ Brasília : MME : EPE, 2007. <http://www.epe.gov.br/PNE/Forms/Empreendimento.aspx> Acessada em 03/2014.
2. Brasil. Ministério de Minas e Energia. Biodiesel. <http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/>, Acessada em 03/2014.
3. Brasil. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. www.anp.gov.br, acessada em 03/2014.
4. Özener, O.; Yüksek, L.; Ergenç, A.T.; Özkan, M., Effects of soybean biodiesel on a DI diesel engine performance, emission and combustion characteristics *Fuel*, 2014, 115, 875-883.
5. J. Pullen and K. Saeed, An overview of biodiesel oxidation stability *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2012, 16, n° 8, 5924–5950.
6. Brasil. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Boletim Mensal do Biodiesel, fevereiro de 2014. www.anp.gov.br, acessada em 03/2014.
7. Prankl, Heinrich. Stability of biodiesel. Biodiesel Handbook, p. 127-136, 2005.
8. Brasil. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Biocombustíveis. Biodiesel. Legislação. Resolução Nº 14 de 11.5.2012 - DOU 18.5.2012 da ANP. www.anp.gov.br, acessada em 03/2014
9. AOCS , Oxidative Stability Instrument AOCS Method Cd 12b-92 ou Rancimat
10. Monyem, Abdul; Gerpen, J. H. Van. The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions *Biom. Bioen.* **2001**, 20, 317–325.
11. Ferrari, R. A.; Oliveira, V. S.; Scabio, A. Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia *Quim. Nova*, **2005**, 281, 19-23.
12. Encinar, J. M.; González, J. F.; Rodríguez, J. J.; Tejedor, A. Biodiesel Fuels from Vegetable Oils: Transesterification of *Cynara cardunculus* L. Oils with Ethanol *Energy Fuels*, **2002**, 16, 443-450.
13. Nouredini, H.; Harkey, D.; Medikonduru, V. A. Continuous Process for the Conversion of Vegetable Oils into Methyl Esters of Fatty Acids *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1998**, 75, n°. 12, 1775-1783.
14. Mota, C. J. A.; Silva, C. X. A.; Gonçalves, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel *Quim. Nova* **2009**, 32, n° 3, 639-648.

15. Mushrush, G. W.; Mose, D. G.; Wray, C. L. Biofuels as a Means of Improving the Quality of Petroleum Middle Distillate Fuels *Energy Sources* **2001**, *23*, 649- 655.
16. Mushrush, G. W., Beal, E. J.; Hughes, J. M.; Wynne, J. H.; Sakran, J. V., Hardy, D. R. Biodiesel fuels: use of soy oil as a blending stock for middle distillate petroleum fuels. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 3945-3948.
17. Meyer, S. A.; Morgenstern, M. A. Small scale biodiesel production: a laboratory experience for general chemistry and environmental science students *Chem. Educ.* **2005**, *10*, 1-3.
18. Farmer, E. H.; Bloomfield, G. G.; Sundralingam, S.; Sutton, D. A. The course and mechanism of autoxidation reactions in olefinic and polyolefinic substances. *Trans. Faraday Soc.* **1942**, *38*, 348-356.
19. Knothe, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability *Fuel Process. Technol.* **2007**, *88*, 669-677.
20. Ramalho, V. C.; Jorge, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. *Quim. Nova* **2006**, *29*, n° 4, 755-760.
21. Du Plessis, L. M.; Villier, J. B. M.; Van Der Walt, W. H. Stability studies on methyl and ethyl fatty acid esters of sunflowerseed oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1985**, *62*, n° 4, 748-752.
22. Leung, D. Y. C.; Koo, B. C. P.; Guo, Y. Degradation of biodiesel under different storage conditions. *Bioresour. Technol.* **2006**, *97*, 250-256.
23. Bondioli, P.; Gasparoli, A.; Lanzani, A.; Fedeli, E.; Veronese, S.; Sala, M. Storage Stability of biodiesel. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1995**, *72*, n° 6, 699-702.
24. Bondioli, P.; Gasparoli, A.; Della Bella, L.; Tagliabue, S. Evaluation of biodiesel storage stability using reference methods. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **2002**, *104*, n° 12, 777-784.
25. Bondioli, P.; Gasparoli, A.; Della Bella, L.; Tagliabue, S.; Toso, G. Biodiesel stability under commercial storage conditions over one year. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2003**, *105*, n° 12, 735-741.
26. Bondioli, P.; Gasparoli, A.; Della Bella, L.; Tagliabue, S.; Lacoste, F.; Lagardere, L. The prediction of biodiesel storage stability. Proposal for a quick test *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **2004**, *106*, n° 12, 822-830.
27. Dunn, O. R. Effect of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel) *Fuel Process. Technol.* **2005**, *86*, 1071- 1085.
28. Merrill, L.; I. Pike, O. A.; Ogden, L. V.; Dunn, M. L. Oxidative Stability of Conventional and High-Oleic Vegetable Oils with Added Antioxidants *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2008**, *85*, 771-776.

29. Loh, S. K.; Chew, S. M.; Choo, Y. M. Oxidative Stability and Storage Behavior of Fatty Acid Methyl Esters Derived from Used Palm Oil *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2006**, *83*, n° 11, 947-952.
30. Dunn, O. R. Effect of Oxidation Under Accelerated Conditions on Fuel Properties of Methyl Soyate (biodiesel) *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2002**, *79*, n° 9, 915-920.
- 31 Bouaid, A.; Martinez, M.; Araci., J. Long storage stability of biodiesel from vegetable and used frying oils *Fuel* **2007**, *86*, 2596–2602.
32. Frankel, E. N.; Lipid oxidations *Prog. Lip. Res.* **1980**, *19*, 1-22.
33. Turunen, M.; Peräniemi, S.; Ahlgrén, M.; Westerholm, H. Determination of trace elements in heavy oil furnace and cold vapour atomic absorption acid digestion *Anal. Chim. Acta* **1995**, *311*, 85-91.
34. Wang, T.; Jia, X.; Wu, J. Direct determination of metals in organics by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry in aqueous matrices *J. Pharm. Biom. Anal.* **2003**, *33*, 639-646.
35. Zunin, P.; Boggia, R.; Lanteri, S.; Leardi, R.; Andreis, R.; Evangelisti, F. Direct thermal extraction and gas chromatographic–mass spectrometric determination of volatile compounds of extra-virgin olive oils *J. Chromatog. A* **2004**, *1023*, 271-276.
36. Lan Guo; Ming-Yong Xie; Ai-Ping Yan; Yi-Qun Wan; Yu-Mei Wu Simultaneous determination of five synthetic antioxidants in edible vegetable oil by GC–MS *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, *386*, 1881–1887.
37. Gimeno, E., Castellote, A.I., Raventós, R.M.L., Torre, M.C., Sabater, M.C.L. Rapid determination of vitamin E in vegetable oils by reversedphase high-performance liquid chromatography *J. Chromatogr. A* **2000**, *881*, 251–254
38. Pérez, A.S., Zamarreño, M.M.D., Rangel, M.B., Méndez, J.H. Automated analysis of vitamin E isomers in vegetable oils by continuous membrane extraction and liquid chromatography– electrochemical detection *J. Chromatogr. A* **2000**, *881*, 229-241.
39. Perrin, C.; Meyer, L. Simultaneous Determination of Ascorbyl Palmitate and Nine Phenolic Antioxidants in Vegetable Oils and Edible Fats by HPLC *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2003**, *80*, n° 2 , 115-118.
40. Xiu- Li Xiu-Qin, Ji Chao, Sun Yan-Yan, Yang Min-Li, Chu Xiao-Gang Analysis of synthetic antioxidants and preservatives in edible vegetable oil by HPLC/TOF-MS. *Food Chem.* **2009**, *113*, 692–700.

41. Peng-Peng Hao; Jin-Ren Ni; Wei-Ling Sun; Wen Huang Determination of tertiary butylhydroquinone in edible vegetable oil by liquid chromatography/ion trap mass spectrometry *Food Chem.* **2007**, *105*, 1732–1737.
42. Adhvaryu, A.; Erhan, S.Z.; Liu, Z. S.; Perez, J. M. Oxidation kinetic studies of oils derived from unmodified and genetically modified vegetables using pressurized differential scanning calorimetry and nuclear magnetic resonance spectroscopy, *Thermochim. Acta* **2000**, *364*, 87-97.
43. R. O. Dunn. Oxidative stability of biodiesel by dynamic mode pressurized-differential scanning calorimetry (P-DSC) *Am. Soc. Agric. Biol. Eng.* **2006**, *65*, n° 5 ,1633-1641.
44. Rodrigues, M. G. F.; Souza, A. G.; Santos, I. M. G.; Bicudo, T. C.; Silva, M. C. D.; Sinfrônio; F. S. M.; Vasconcelos, A. F. F. Antioxidative properties of hydrogenated cardanol for cotton biodiesel by pdsc and uv/vis *J. Therm. Anal. Calorim.* **2009**, *97*, n° 2, 605–609.
45. Abdullin, I.F.; Turova, E. N.; Ziyatdinova, G. K.; Budnikov. G. K. Determination of Fat-Soluble Antioxidants by Galvanostatic Coulometry Using Electrogenerated Oxidants. *J. Anal. Chem.* **2002**, *57*, n° 8, 730–732.
46. Szydłowska-Czerniaka, A.; Dianoczki, C.; Recsegb, Katalin; Karlovits G.; Szlyk, E. Determination of antioxidant capacities of vegetable oils by ferric-ion spectrophotometric methods *Talanta*, **2008**, *76*, 899–905.
47. Bard, A.J.; Faulkner, L.R.. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. New York: John Wiley & Sons.1980.
48. Souza, D.; Machado, S.A.S.; Avaca, L.A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: Aspectos teóricos, *Quím. Nova*, **2003**, *20*, n°1, 81-89.
49. Souza, D.; Codognoto, L. Malagutti, A.R.; Toledo, R.A.; Pedrosa, V.A., Oliveira, R.T.S.; Mazo, L.H.; Avaca, L.A.; Machado, S.A.S. Voltametria de onda quadrada. Segunda parte:Aplicações, *Quím. Nova*, **2004**, *27*, n°5, 790-797.
50. Skoog, D.; West, D.M.; Holler, F.J.; Crouch, S.R., *Fundamentos de Química Analítica*, 8ª , p. 629.
51. Shu-Guo Li, Wen-Tong Xue, Hui Zhanga Voltammetric Behavior and Determination of Tocopherol in Vegetable Oils at a Polypyrrole Modified Electrode *Electroanalysis* **2006**, *18*, n° 23, 2337–2342.
52. Medeiros, R. A.; Rocha-Filho, R. C.; Fatibello-Filho, O. Simultaneous voltammetric determination of phenolic antioxidants in food using a boron-doped diamond electrode , *Food Chemistry* **2010**, *123*, 886–891.
53. Diaz, T. G.; Merás, I. D.; Cabanillas, A. G.; Franco, M. F. A. Voltammetric behavior and

determination of tocopherols with partial least squares calibration: analysis in vegetable oil samples *Anal. Chim. Acta* **2004**, *511*, 231–238.

54. Araujo, T. A.; Barbosa, A. M. J.; Viana, L. H.; Ferreira, V. S.. Electroanalytical determination of TBHQ , a synthetic antioxidant, in soybean biodiesel samples. *Fuel*, **2011**, *90*, 707–712.

55. Araujo, 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 surfactante. *Coll. Surf. B: Bio.*, **2010**, *79*, 409–414.

56. Tormin, T. F.; Gimenes, D. T.; Richter, E. M.; Munoz, R. A. A.. Fast and direct determination of butylated hydroxyanisole in biodiesel by batch injection analysis with amperometric detection. *Talanta*, **2011**, *85*, 1274–1278.

57. Tormin, T. F.; Cunha, R. R.; Richter, E. M.; Munoz, R.A.A.. Fast simultaneous determination of BHA and TBHQ antioxidants in biodiesel by batch injection analysis using pulsed-amperometric detection. *Talanta*, **2012**, *99*, 527–531.

58. Caramit, R. P.; Andrade, A. G. F.; Souza, J. B. G.; Araujo, T. A.; Viana, L. H.; Trindade, M. A. G.; Ferreira, V. S.. A new voltammetric method for the simultaneous determination of the antioxidants TBHQ and BHA in biodiesel using multi-walled carbon nanotube screen printed electrodes. *Fuel*, **2013**, *105*, 306–313.

59. Correia, A.N.; Mascaro, L.H.; Machado, S.A.S.; Mazo, L.H.; Avaca, L.A.; Ultramicroeletrodos. Parte I: Revisão teórica e perspectivas, *Quím. Nova*, **1995**, *18*, n°5, 475-480.

60. Silva, S.M.; Alves, C.R.; Correia, A.N.; Martins, R.M.; Nobre, A.L.R.; Machado, S.A.S.; Mazo, L.H.; Avaca, L.A.; Ultramicroeletrodos. Parte II: Construção e aplicações, *Quím. Nova*, **1998**, *21*, n°1, 78-84.

61. Y. Saito, A Theoretical Study on the Diffusion Current at the Stationary Electrodes of Circular and Narrow Band Types *Rev. Polarogr.*, **1968**, *15*, n° 6, 177-187

62 Ceballos, C.; Fernández, H. Synthetic antioxidants determination in lard and vegetable oils by the use of voltammetric methods on disk ultramicroelectrodes. *Food Res. Int.* **2000**, *33*, 357-365.

63. Oliveri, Paolo; Baldo, M. A.; Daniele, S.; Forina, M. Development of a voltammetric electronic tongue for discrimination of edible oils, *Anal. Bioanal. Chem.* **2009**, *395*, 1135–1143.

64. Bond, A.M; Oldham, K.B.; Zoski, C.G.; Steady-state voltammetry, *Anal. Chim. Acta*, **1989**, *216*, 177- 230.

65. Bond, A. M. *Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry*, Dekker, New York, 1980.
66. Mendonça, C. R. B.; Bica C. I D.; Piatnicki, C. M. S. Water in Soybean Oil Microemulsions as Medium for Electrochemical Measurements *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, *14*, n° 4, 628-636.
67. Mendonça, C. R. B.; Bica C. I D.; Simó-Alfonso, E. F.; Ramis-Ramos, G.; Piatnicki, C. M. S. Physical Chemical Properties and Kinetics of Redox Processes in Water/Soybean Oil Microemulsions *J. Braz. Chem. Soc.* **2008**, *19*, n° 4, 775-781.
68. Shwuger, M.J.; Schomäcker, R. Microemulsions in Technical Processes *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 849-864.
69. Gullon, J. S.; Montiel, V. R.; Clavilier, A. Electrochemical characterisation of platinum/palladium nanoparticles prepared in a water-in-oil microemulsion *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *554-555*, 273-284.
70. Cao, J.; Gao, W.; Qi, Lian-Wen; Li, P. Environmentally friendly ionic liquid-in-water microemulsions for extraction of hydrophilic and lipophilic components from *Flos Chrysanthemi* *Analyst*, **2013**, *138*, 5933-5941.
71. Romero, J. S. E.; Simó-Alfonso, E. F. S.; Alvarez-Coque, M.G.G.; Ramos-Ramos, G.R. Determination of aniline in vegetable oils by diazotization and coupling in a microemulsion medium *Anal. Chim. Acta* **1990**, *235*, 317-322.
72. Mendonça, C. R.B.; Silva, Y. P.; Böckel, W. J.; Simó-Alfonso, E. F.; Ramis-Ramos, Guillermo; Piatnicki, C. M.S.; Bica, C. I. D. Role of the co-surfactant nature in soybean w/o microemulsions *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *337*, 579–585.
73. Wang, J. *Analytical Electrochemistry*, 3rd. ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2006.
74. Suwatchara,D.; Henstridge, M. C.; Rees,N. V.; Laborda, E.; Compton, R. G. Comparative evaluation of the symmetric and asymmetric Marcus–Hush formalisms of electrode kinetic – The one-electron oxidation of tetraphenylethylene in dichloromethane on platinum microdisk electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, **2012**, *677-680*, 120-126.
- 75 Yang, Z.; Zhao, J.; Gao, L., Wang, T. Microelectrode Electrochemistry in Microemulsion Systems, *Anal. Lett.*, **2006**, *39*, n° 9, 1801-1808.
76. Antalek, B.; Williams, A. J.; Texter, J. Self-diffusion near the percolation threshold in reverse microemulsions *Phy. Rev. E*, **1996**, *54*, R5913-R5916.

77. Moulik, S.P.; Paul, B.K. Structure, dynamics and transport properties of microemulsions *Adv. Colloid Interface Sci.* **1998**, *78*, 99-195.
78. Giannakas, A.K.; Ladavos, G.S.; Armatas, D.E.; Petrakis, D.E.; Pomonis, P.J. Effect of composition on the conductivity of CTAB–butanol–octane–nitrate salts ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) microemulsions and on the surface and textural properties of resulting spinels ZnAl_2O_4 *Appl. Surf. Sci.*, **2006**, *252*, 2159-2170.
79. Gradzielski, M.; Hoffmann, H.. Influence of Charges on Structure and Dynamics of an O/W Microemulsion. Effect of Admixing Ionic Surfactants *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, n°10, 2613-2623.
80. Altria, K. D. Highly efficient and selective separations of a wide range of analytes obtained by an optimized microemulsions electrokinetic chromatography method *Chromatographia* **1999**, *49*, n° 7/8, 457-464.
81. Altria, K.D.; Mcleean, R. Development and optimisation of a generic micellar electrokinetic capillary chromatography method to support analysis of a wide range of pharmaceuticals and excipients *J. Pharm. Biomed. Anal.* **1998**, *18*, 807–813.
82. Vandamme, T.F. Microemulsions as ocular drug delivery systems: recent developments and future challenges *Prog. in Retin. Eye Res.* **2002**, *21*, 15–34.
83. Harada, M.; Yamada, M.; Kimura, Y.; Saijo, K. Influence of the organization of water-in-ionic liquid microemulsions on the size of silver particles during photoreduction *J. Colloid Interf. Sci.*, **2013**, *406*, 94–104.
84. Fanun, M. *J. Mol. Liq.*, A study of the properties of mixed nonionic surfactants microemulsions by NMR, SAXS, viscosity and conductivity, **2008**, *142*, 103–110.
85. Mouri, A.; Diat, O.; Ghzaoui, A.E.; Bauer, C., Maurel, J.C., Devoisselle, J.M.; Dorandeu, C.; Legrand, P. Phase behavior of reverse microemulsions based on Peceol, *J. Colloid Interf. Sci.*, **2014**, *416*, 139–146.
86. Fasolin, L.H.; Santana R.C.; Cunha, R.L. Microemulsions and liquid crystalline formulated with triacylglycerols: Effect of ethanol and oil unsaturation, *Colloids Surf. A*, **2012**, *415*, 31–40.
87. Formariz, T.P.; Chiavacci, L.A.; Sarmiento, V.H.V.; Santilli, C.V.; Tabosa do Egito, E.S.; Oliveira, A.G. Relationship between structural features and *in vitro* release of doxorubicin from biocompatible anionic microemulsion *Colloids Surf. B*, **2007**, *60*, 28–35.
88. Mackay, R.A. Microemulsion Structure and Its Effect on Electrochemical Reactions *Anal. Chem.*, **1990**, *62*, n° 10, 1084-1090.

89. Robledo, S.N.; Zchetti, V.G.L.; Zon, M.A.; Fernández, H. Quantitative determination of tocopherols in edible vegetable oils using electrochemical ultra-microsensors combined with chemometric tools, *Talanta*, **2013**, *116*, 964–971.
90. Rene, A.; Cugnet, C.; Hauchard, D.; Authier, L. *Analyst*, Use of screen-printed microelectrodes working as generator/collector systems for the determination of the antioxidant capacity of phenolic compounds, **2013**, *138*, 2192-2198.
91. Molina, A.; Martínez-Ortiz, F.; Laborda, E.; Compton, R.G. Characterization of slow charge transfer processes in differential pulse voltammetry at spherical electrodes and microelectrodes *Electrochim. Acta*, **2010**, *55*, 5163–5172.
92. Glatter, O.; Kratky, O.; *Small Angle X-Ray Scattering*. 1982, Academic Press, New York.
93. Kaler, E.W.; Bennett, K.E.; Davis, H.T. Scriven, L.E.; *Towards understanding microemulsion microstructure: A small-angle x-ray scattering study*. *J. Chem. Phys.*, **1983**, *79*, n° 11, 5673-5684.
94. Suarez, P. A. Z ; Selbach, V.M.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; Piatnicki, C. M. S.; Azambuja, D. S.; Souza, R. F.; Dupont, J Enlarged electrochemical window in dialkyl-imidazolium cation based room-temperature air and molten salts water-stable, *Electrochim. Acta*, **1997**, *42*, n°16, 2533-2535.
95. Laity, R.W. *Reference Electrodes* (Edited by D. J. G. Ives and G. J. Janz). 1961, Academic Press, New York.
96. Gritzner, G.; Kuta J., Recommendations on reporting electrode potentials in nonaqueous solvents *Electrochim. Acta*, **1984**, *29*, n° 6, 869-873.
97. Georges, J.; Desmetre, S. Electrochemistry of ferrocene in anionic, cationic and nonionic micellar solutions. Effect of the micelle solubilization on the half-wave potentials *Electrochim. Acta*, **1984**, *29*, n°4, 521-525.
98. Bard, J.; Faulkner, L.R. *Electrochemical Measurements*, 1980, John Wiley & Sons, New York, p. 160.
99. Parker, V.D., The anodic oxidation of hydroquinone in acetonitrile. On the question of a possible one electron intermediate, *Electrochim. Acta*, **1973**, *18*, n° 8, 519-524
100. Eggins, B.R., vidence for a One-electron Intermediate in the Anodic Oxidation of Hydroquinone in Acetonitrile *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1972**, 427a-427a.
101. Costentin, Cyrille Electrochemical Approach to the Mechanistic Study of Proton-Coupled Electron Transfer, *Chemical Reviews*, **2008**, *108*, n° 7, 2145-2179.

102. Costentin, Cyrille; Robertand, Marc; Saveant, Jean-Michel, Update 1 of: Electrochemical Approach to the Mechanistic Study of Proton-Coupled Electron Transfer *Chemical Reviews*, **2010**, *110*, PR1-PR40.
103. Lamaire, B.; Bothorel, P.; Roux, D., Micellar Interactions in Water-in-Oil Microemulsions. 1. Calculated Interaction Potential *J. Phys. Chem.*, **1983**, *87*, n° 6 1023-1028.
104. Cebula, D.J.; Meyers, D.Y., Ottewill, R.H., Studies on microemulsions Part 1: Scattering studies on water-in-oil microemulsions *Colloid Polym. Sci.*, **1982**, *260*, 1,96-107.
104. Eicke, Hans-Friedrich; Borkovec, M.; Das-Gupta, B. Conductivity of Water-In-Oil Microemulsions: A Quantitative Charge Fluctuation Model, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 314-317.
105. Sripriya, R.; Raja, K.M.; Santhosh, G.; Chandrasekaran, M., Noel, M. The effect of structure of oil phase, surfactant and co-surfactant on the physicochemical and electrochemical properties of bicontinuous microemulsion, *J. Colloid Interface Sci.*, **2007**, *314*, 712–717.
106. Besio, G.J.; Prud'homme, R.K; Benziger, J.B., Ellipsometric Observation of the Adsorption of Sodium Dodecyl Sulfate, *Langmuir*, **1988**, *4*, n° 1, 140-144.
- 107 MacKay, R.A. Electrochemistry in association colloids *Colloids Surf. A*, **1994**, *82*, n°1, 1-28.
108. Hernández, V.A.; Scholz, F., Kinetics of the Adhesion of DMPC Liposomes on a Mercury Electrode. Effect of Lamellarity, Phase Composition, Size and Curvature of Liposomes, and Presence of the Pore Forming Peptide Mastoparan X, *Langmuir* **2006**, *22*, n° 25, 10723-10731.
109. Hellberg, D.; Scholz, F.; Schubert, F.; Lovric, M.; Omanovic, D.; Hernández, V.A.; Thede, R., Kinetics of Liposome Adhesion on a Mercury Electrode, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 14715-14726.
110. Solomos, T.W.G. e Fryhle, C.B., Química orgânica 2, 10^a ed, genLCT, Rio de Janeiro, 2013, p. 498-497.
111. Bond, A.M.; McLennan, E. A.; Stojanovic, R.S.; Thomas, F.G.; *Anal. Chem.*, Assessment of conditions under which the oxidation of ferrocene can be used as a standard voltammetric reference process in aqueous media, **1987**, *59*, n° 24, 2853-2860.
112. Hurvois, J.P.; Moinet, C., Reactivity of ferrocenium cations with molecular oxygen in polar organic solvents: Decomposition, redox reactions and stabilization, *J. Organomet.Chem.*, **2005**, *690*, 1829–1839.

113. Marcus, Y., *Ion solvation*, Wiley, Chichester, 1985.
114. Cebula, D.J.; Otixwill, R.H.; Ralston, J. Pusey, P.N., Investigations of Microemulsions by Light Scattering and Neutron Scattering. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.1*, **1981**, 77, 2585-2612.
115. Lide, D.R. (Ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 78th ed., CRC Press, Boca Raton, 1997.
116. Budavari, S. (Ed.), *The Merck Index: An Encyclopedia of Chemical, Drugs, and Biological*, 12th ed., Merck & Co. Inc., New Jersey, 1996.
117. Cassoux, P.; Dartiguepeyron, R.; Fabre, P.L.; Montazon, D., Automatic ir drop correction for studies of electrochemical systems *Electrochim. Acta*, **1985**, 30, n° 11, 1485-1490.
118. R.A. Mackay, Myers, S.A.; Bodalbhai, L.; Brajter-Toth, A., Microemulsion Structure and Its Effect on Electrochemical Reactions, *Anal. Chem.*, **1990**, 62, n° 10, 1084-1090.