

DESENVOLVIMENTO DE PROCEDIMENTO VOLTAMÉTRICO PARA DETECÇÃO DO ANTIOXIDANTE TBHQ EM MEIO AQUOSO TAMPONADO/ETANOL

Vanessa Oliveira de Jesus¹; Antonio Rogério Fiorucci²

¹Estudante do Curso de Química da UEMS, Unidade Universitária de Dourados. E-mail:
vanessa_oliveiradejesus@hotmail.com

²Professor do curso de Química da UEMS, Unidade Universitária de Dourados. E-mail:
arfiorucci@uems.br

Área Temática da Pesquisa: Química/Eletroanalítica

Resumo

O objetivo principal desse trabalho é o estudo da viabilidade do desenvolvimento de um método voltamétrico para a determinação do antioxidante terc-butilhidroquinona (TBHQ) usando microeletrodo de fibra de carbono (MFC). O TBHQ foi selecionado nesse estudo por ser um antioxidante que pode ser adicionado ao biodiesel para aumentar sua estabilidade oxidativa. As condições ótimas determinadas neste estudo para detecção do TBHQ dissolvido em etanol foram: solução tampão Britton-Robinson (BR) pH 3,0 como eletrólito e uso da técnica de voltametria de onda quadrada (SWV). A utilização de surfactante Triton X-100 na concentração de 0,040% (v/v) possibilita a detecção do TBHQ com maior sensibilidade. Os valores ótimos dos parâmetros de aplicação da onda quadrada determinados foram: frequência (f) 35 Hz, altura de degrau (ΔE) 19,95 mV e amplitude (a) 30,00 mV.

Palavras-chave: surfactante. voltametria. microeletrodo de fibra de carbono.

Introdução

O Biodiesel é um combustível biodegradável obtido a partir de fontes renováveis. Durante a sua estocagem, o biodiesel pode passar por reações que levam a sua degradação, sendo as reações de oxidação uma das principais causadoras desse fenômeno. Muitos estudos têm mostrado a eficiência do antioxidante terc-butilhidroquinona (TBHQ) frente a outros antioxidantes existentes. Desta forma, este antioxidante pode ser considerado uma boa opção para retardar os processos oxidativos de biodiesel. (Domingos, *et.al.* 2007, Ferrari. e Souza,

2009) Sabendo da grande importância da aditivação do biodiesel com TBHQ, é fundamental que a concentração deste antioxidante utilizada seja monitorada. Para tal fim, é útil que desenvolvam novas metodologias analíticas que permitam determinar com rapidez, sensibilidade e baixo custo a sua concentração. Nesse contexto, as técnicas eletroanalíticas mostram-se promissoras técnicas pelo seu reduzido custo, rapidez aliada a uma considerável sensibilidade e simplicidade no tratamento das amostras. Na literatura são descritos poucos métodos voltamétricos para determinação de TBHQ, porém nenhum utilizando MFC e apenas um aplicado a amostras de biodiesel utilizando eletrodo de pasta de carbono. (Araújo, et.al. 2008) A utilização de microeletrodos neste trabalho se deve as vantagens analíticas deste tipo sensor em relação a eletrodos voltamétricos de tamanho convencional. O objetivo principal deste trabalho foi avaliar a viabilidade da detecção voltamétrica de TBHQ com microeletrodo de fibra de carbono (MFC) em meio formado pela mistura de solução tampão com etanol. Este álcool foi adotado por solubilizar o TBHQ e amostra de biodiesel.

Material e Métodos

Ao longo dos estudos, utilizou-se uma cela eletroquímica de três eletrodos, adicionando-se à cela 20,00 mL da solução do eletrólito de suporte tampão Britton-Robinson (BR), usando como eletrodo de trabalho MFC e a técnica de voltametria de onda quadrada (SWV). Após o registro do voltamograma do eletrólito, uma alíquota de 100 μL da solução estoque de TBHQ (Aldrich, 97%) em etanol (Dinâmica, P. A.) era adicionada a solução do eletrólito. Para o estudo eletroquímico do TBHQ, inicialmente realizou-se a influencia do pH da solução eletrólito de suporte, empregando soluções tampão BR com valores de pH entre 2,00 e 12,00. Estas medidas foram efetuadas nos seguintes parâmetros instrumentais: tempo de equilíbrio (t_{eq}) de 15s e intervalo de potencial de trabalho de 0,0 a 1,6V vs Ag/AgCl, KCl 3 mol L^{-1} . Procurando obter melhores resultados, foram feitas medidas utilizando adição de soluções de dois surfactantes e EDTA (na forma de sal dissódico) ao eletrólito de suporte. Para estudo da otimização da concentração de Triton X-100 presente na solução do eletrólito de suporte, preparou-se uma solução estoque de Triton X-100 1% (v/v). Para otimização dos parâmetros de aplicação da SWV, foi realizado estudo variando o valor de um único parâmetro em cada conjunto de experimentos. Os parâmetros foram variados dentro dos seguintes limites: frequência (f) 8 - 40 Hz, altura de degrau (ΔE) 4,95 - 25,05 mV e amplitude (a) 4,95 - 49,95 mV. Para evitar a passivação/bloqueamento de superfície e conseqüente perda de resposta do MFC entre as medidas voltamétrica, um procedimento de pré-tratamento

de limpeza e reativação do MFC foi adotado. Este procedimento consiste na ciclagem de potenciais (10 ciclos) entre 0,2 e +1,5V na velocidade de 1 V s^{-1} usando voltametria cíclica.

Resultados e Discussão

O efeito do pH do eletrólito de suporte foi avaliado adotando MFC utilizando a técnica de SWV. Pela análise da Figura 1 e 2 verifica-se que entre os eletrólitos analisados, a solução tampão BR pH 3,0 mostrou-se mais adequada para o estudo do TBHQ em etanol. Embora a corrente média de pico seja máxima em pH 4,0, a melhor resolução de pico ocorre no pH 3,0. Em pH 9,0 ou superior, ocorre o surgimento de um pico em potencial menor que o do pico de oxidação do TBHQ, possivelmente de algum produto de decomposição química do TBHQ. No pH 10,0 ou superior, o pico de oxidação de TBHQ não é detectado.

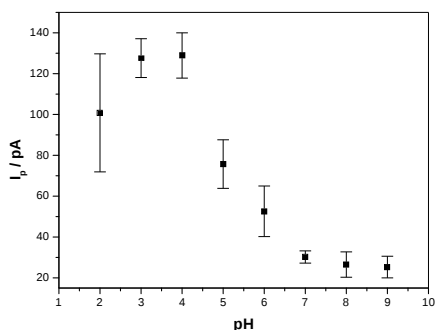


FIGURA 1: Dependência da corrente de pico I_p em função do pH do eletrólito de suporte na oxidação de TBHQ $2,06 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

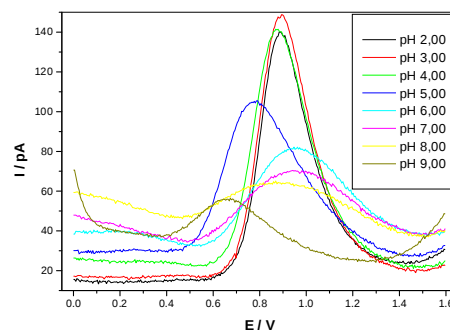


FIGURA 2: Voltamogramas de TBHQ $2,06 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Demais condições: $t_{eq} = 15 \text{ s}$, $f = 10 \text{ Hz}$, $\Delta E = 4,95 \text{ mV}$, $a = 25,05 \text{ mV}$, intervalo de potencial: 0,0 a 1,6V vs. Ag/AgCl/KCl 3 mol L^{-1} .

O estudo da adição de surfactantes e complexante EDTA ao eletrólito suporte, indicaram que o EDTA em pH 3,0 não resultou em boa reprodutibilidade e sensibilidade. Analisando a Tabela 1 a corrente de pico diminuiu e houve perdas de resolução surgimento de picos largos e de reprodutibilidade como pode ser constatado pelo elevado valor de desvio padrão relativo (RSD) para a corrente de pico. Já utilização dos surfactantes Triton X-100 e CTMAB foram satisfatórias em pH 3,0, pois há uma melhora na sensibilidade do MFC para a detecção do pico de oxidação do TBHQ. Contudo, o aumento de sensibilidade foi mais significativo para o surfactante neutro Triton X-100, com maior corrente de pico, melhor resolução de pico e menor sobrepotencial.

Através dos resultados utilizando o eletrólito contendo os surfactantes e complexante EDTA, constatou-se que o Triton X-100 em pH 3,0 foi o melhor para a detecção do pico de

oxidação do TBHQ. Com isso se deu o início de um estudo com o objetivo de otimizar uma concentração de Triton para ser adicionado ao eletrólito de suporte. A Figura 3 mostra o gráfico da corrente de pico versus a porcentagem de Triton X-100 presente na solução do eletrólito. Pode-se verificar que a corrente de pico aumentou com elevação da concentração do surfactante até a 0,040% (v/v). Acima desta porcentagem de 0,040% a corrente de pico permaneceu praticamente constante. Observando a Figura 4, verifica-se que com a adição do Triton X-100, há diminuição da largura de meio pico.

TABELA 1: Valores de média e desvio padrão para corrente e potencial de pico, largura de meio pico e desvio relativo de I_p para uma solução de TBHQ $1,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ sem ou com o uso de surfactante ou complexante EDTA adicionado ao eletrólito

Surfactante	E_p/V	I_p/pA	$W_{1/2}/V$	RSD (I_p)/%
Ausência	$0,857 \pm 0,012$	$36,65 \pm 6,120$	$0,291 \pm 0,021$	16,7
CTMAB	$0,783 \pm 0,015$	$63,44 \pm 11,55$	$0,219 \pm 0,011$	18,2
Triton-X100	$0,711 \pm 0,025$	$98,17 \pm 12,90$	$0,142 \pm 0,005$	13,1
EDTA	$0,841 \pm 0,103$	$28,42 \pm 14,21$	$0,321 \pm 0,043$	50,0

O estudo para otimização dos parâmetros de aplicação da onda quadrada para detecção do pico de oxidação do TBHQ, indicou que houve um aumento da corrente de pico com o aumento dos valores dos parâmetros (f , ΔE e a). O estudo da frequência apresentou uma correlação linear no intervalo de 8 a 30 Hz (Tabela 2). Para valores de frequência acima de 30 Hz, a corrente de pico tende a estabilizar. Desta forma, a aplicação de frequências maiores não resulta em melhoria de sensibilidade, apenas há uma maior rapidez de análise. Portanto a frequência considerada ótima para detecção de TBHQ foi 35 Hz, pois apresenta maior corrente de pico e um menor RSD. No estudo da altura de degrau, a corrente de pico aumentou linearmente no intervalo de 4,95 a 17,55 mV. Acima desta, a corrente de pico praticamente não varia com o aumento da altura de degrau. Logo a altura de degrau ótima de detecção do TBHQ é 19,95 mV, pois apresenta elevada corrente de pico e um menor RSD. Já para os estudos da amplitude a corrente de pico aumentou linearmente no intervalo de altura de degrau de 4,95 a 30,00 mV. Acima desta amplitude, a corrente de pico permaneceu praticamente constante. Verifica-se que a amplitude em 30,00 mV possibilita detecção com intensidade de pico do TBHQ significativa, sem valor elevado da corrente residual e com boa relação sinal/ruído. Portanto, as condições otimizadas foram $f = 35 \text{ Hz}$, $\Delta E = 19,95 \text{ mV}$ e $a = 30,00 \text{ mV}$.

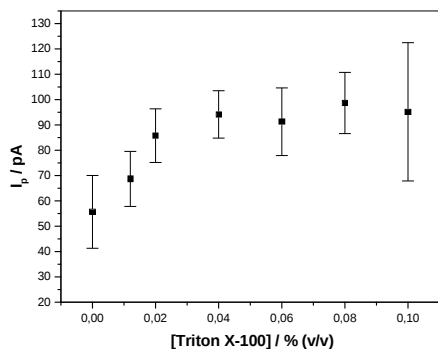


FIGURA 3: Dependência da corrente de pico (I_p) em função da concentração de Triton X-100 (% v/v) no eletrólito de suporte na oxidação de TBHQ $1,04 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹.

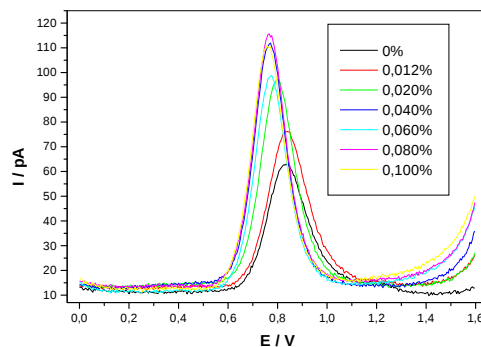


FIGURA 4: Voltamogramas para solução de TBHQ $1,04 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ dissolvido no eletrólito (tampão BR, pH = 3,0) contendo diferentes concentrações de Triton X-100.

TABELA 2: Correlação da corrente de pico com os parâmetros de onda quadrada

Parâmetro	Região linear	Equação da reta	R	SD
Frequência	8 a 30 Hz	$I_p = 20,12 + 1,468 \cdot f$	0,9959	0.1628
Altura de degrau	4,95 a 17,55 mV	$I_p = 26,98 + 2.858 \cdot \Delta E$	0,9998	0.01668
Amplitude	4,95 a 30,00 mV	$I_p = 23,08 + 2.604 \cdot a$	0,9964	0.07616

Os estudos descritos neste trabalho indicam a viabilidade da detecção voltamétrica de TBHQ com microeletrodo de fibra de carbono em meio formado pela mistura de solução tampão BR (pH 3,0) e etanol.

Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa e a FUNDECT pelo apoio financeiro.

Referências

- Domingos, A.K.; Saad, E.B.; Vechiatto, W.W.D.; Wilhelm, H.M. & Ramos, L.P. 2007. The influence of BHA, BHT and TBHQ on the oxidation stability of soybean oil ethyl esters (biodiesel). **J. Braz. Chem. Soc.** v. 18, n. 2, p. 416-423.
- Ferrari, R.A. & Souza, W.L. 2009. Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidante. **Química Nova.** v. 32, n. 1, p. 106-111.
- Araújo, T. A.; Barbosa, A. M. J.; Viana, L. H. & Ferreira, V. S. 2010. A Voltammetric determination of tert-butylhydroquinone in biodiesel using a carbon paste electrode in the presence of surfactant. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.** v. 79, n. 2, p. 409-414.