

Edilene Szimanski Auzani (IC/PROPESQ-UFRGS), Yara Patrícia da Silva (PPGQ/UFRGS),
Clarisse Maria Sartori Piatnicki* (IQ/UFRGS)

*clarisse@iq.ufrgs.br

Importância do Trabalho

A análise direta de antioxidantes em biodiesel de soja por métodos eletroquímicos pode ser realizada empregando amostras diluídas em solventes orgânicos que permitam aumentar a condutividade do meio ampliando as possibilidades de emprego de técnicas eletroanalíticas^{1,2}. A literatura reporta a quantificação de vitamina E e antioxidantes sintéticos tais como TBHQ, BHA, BHT e galato de propila (GP) em óleo vegetal utilizando a técnica de voltametria linear (VL) e diferentes solventes orgânicos.

A voltametria fundamenta-se na variação do potencial aplicado ao eletrodo de trabalho com relação a um eletrodo de referência, em um determinado intervalo de tempo, e medida da corrente que circula entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar^{3,4}.

O uso de um ultramicroeletrodo (ume) apresenta diversas vantagens sobre os eletrodos convencionais e permite estudar as reações eletródicas em meios altamente resistentes. Além disso, em razão de suas dimensões da ordem de micrometros, eles podem ser usados para realizar medidas eletroquímicas em volumes muito pequenos^{4,5}.

Objetivo

O objetivo deste trabalho é quantificar o antioxidante galato de prolila, GP em biodiesel de soja (ésteres metílicos de ácidos graxos) diluído em um solvente orgânico por voltametria linear, empregando um ultramicroeletrodo.

Experimental

Nas medidas voltamétricas, empregou-se uma célula constituída de três eletrodos: um de quase referência (um fio de Pt em compartimento separado contendo o meio solvente o qual está em contato com a solução através de uma superfície porosa); um auxiliar, também de platina, e um ume de ouro com 10 micrômetros de diâmetro. As medidas foram realizadas em um potenciostato PGSTAT30 da Autolab.

A amostra de biodiesel de soja (ésteres metílicos de ácidos graxos de óleo de soja), cedida por uma usina de biodiesel de Passo Fundo-RS e contendo o antioxidante GP 99 % de origem Fluka, foi diluída em dimetilformamida (DMF) 99,5 % da ACRÓS. Como eletrólito suporte empregou-se tetrafluorborato de tetrahexilamônio, da Fluka, na concentração 0,01 mol L⁻¹. Várias proporções biodiesel:DMF, em massa, foram investigadas.

Resultados e Discussões

As Figuras 1 e 2 mostram os voltamogramas das misturas biodiesel-DMF sem e com eletrólito suporte. A janela eletroquímica das misturas contendo 80 % e 70 % do biodiesel evidência que o intervalo de potenciais no qual é possível investigar reações de oxidação nesses meios é da ordem de 2,0 Volts.

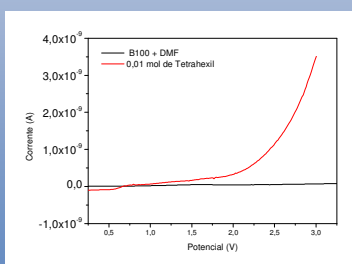


Figura 1. Voltametria linear entre 0,0 e 3,0 V para soluções de biodiesel:DMF 80 %:20 %, em massa, com adição de 0,01mol tetrafluorborato de tetrahexilamônio. Eletrodos auxiliar e de quase referência em Pt e ultramicroeletrodo de ouro com 10 micrometros de diâmetro. Velocidade de varredura 10 mV s⁻¹.

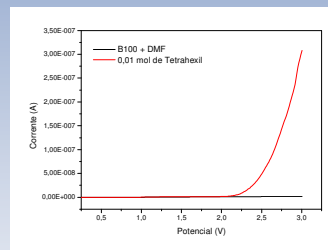


Figura 2. Voltametria linear entre 0,00 e 3,000 V para soluções de biodiesel:DMF 70 %:30 %, em massa, com adição de 0,01 mol L⁻¹ de tetrafluorborato de tetrahexilamônio. Eletrodos auxiliar e de quase referência em Pt e ultramicroeletrodo de ouro com 10 micrometros de diâmetro. Velocidade de varredura 10 mV s⁻¹.

Os voltamogramas obtidos para a mistura 70 % de biodiesel e 30% de DMF são mostrados na Figura 3. Esta proporção é mais indicada em razão da menor viscosidade em relação a mistura 80 % de biodiesel e 20% de DMF.

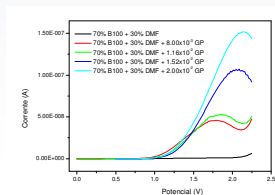


Figura 3. Voltametria linear entre 0,0 e 3,0 V para soluções de biodiesel:DMF 70 %:30 %, em massa, com adição de GP. Eletrodos auxiliar e de quase referência em Pt e ultramicroeletrodo de ouro com 10 micrometros de diâmetro. Velocidade de varredura 10 mV s⁻¹.

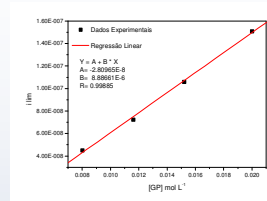


Figura 4. Curva analítica com adição de padrão galato de propila em soluções de biodiesel:DMF, 70 %:30 %, em massa.

Vê-se que a corrente limite aumenta de forma linear com a concentração de GP com potencial de meia-onda em torno de 1,6 V. No entanto, experimentos complementares como a voltametria cíclica devem ser realizados para confirmar a relação linear corrente-concentração.

Conclusões

Estes resultados indicam a possibilidade de desenvolvimento de um método eletroanalítico para a quantificação do GP em biodiesel por voltametria linear em ultramicroeletrodo, com diluição da amostra de biodiesel em DMF. Assim torna-se viável acompanhar a taxa de consumo do antioxidante durante o envelhecimento do biodiesel.

Agradecimentos

Ao MCT/SGTS e aos Convênios FINEP N^o 01.06.1021.00 Projeto ARMAZBIODI – Fase I: Implantação das atividades da Rede ARMAZBIODI e FINEP N^o 01.08.0442.00 Projeto ARMAZBIODI – Fase II: Consolidação da Rede ARMAZBIODI, pelos recursos e bolsas concedidas. A Capes e PROPESQ/UFRGS pelas bolsas concedidas.

Referências Bibliográficas

- ¹Shu-Guo Li, Wen-Tong Xue, Hui Zhanga. *Electroanalysis*, 2006, No. 23, 18, 2337.
- ²Claudio Ceballos, Héctor Fernández. *JAOCS*, 2000 77, 731.
- ³Bard, A.J.; Faulkner, L.R., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1980.
- ⁴Villullas, H.M.; Ticianelli, E.A.; Macagno, V.A.; González, E.R. *Electroquímica: fundamentos y aplicaciones en un enfoque interdisciplinario*. Córdoba: Universidad Nacional de Córdoba 2000.
- ⁵Ceballos, C.; Fernández, H. *Food Research International*, 2000, 33, 357.