



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA (UFU)
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DANIEL RAIMUNDO SEVENE

**DESENVOLVIMENTO DE SENSOR ELETROQUÍMICO BASEADO EM GRAFENO
PARA A DETERMINAÇÃO DE ANTIOXIDANTES EM BIOCOMBUSTÍVEIS**

UBERLÂNDIA

2023

DANIELRAIMUNDO SEVENE

**DESENVOLVIMENTO DE SENSOR ELETROQUÍMICO BASEADO EM GRAFENO
PARA A DETERMINAÇÃO DE ANTIOXIDANTES EM BIOCOMBUSTÍVEIS**

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

Área de concentração: Química

Linha de Pesquisa: Eletroquímica Aplicada

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz

Coorientador: Prof. Dr. Tiago Araújo Matias

UBERLÂNDIA

2023

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

S497 2023	<p>Sevene, Daniel Raimundo, 1982- Desenvolvimento de sensor eletroquímico baseado em grafeno para a determinação de antioxidantes em biocombustíveis [recurso eletrônico] / Daniel Raimundo Sevene. - 2023.</p> <p>Orientador: Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz. Coorientador: Tiago Araújo Matias. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Química. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.di.2023.483 Inclui bibliografia. Inclui ilustrações.</p> <p>1. Química. I. Muñoz, Rodrigo Alejandro Abarza ,1980-, (Orient.). II. Matias, Tiago Araújo ,1987-, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Química. IV. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 54</p>
--------------	--

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
 Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química
 Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 5I - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
 Telefone: (34) 3239-4385 - www.cpgquimica.iq.ufu.br - cpgquimica@ufu.br



ATA

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, 382, PPGQUI				
Data:	Vinte e dois de agosto de dois mil e vinte e três	Hora de início:	09h00	Hora de encerramento:	11h00
Matrícula do Discente:	12222QMI005				
Nome do Discente:	Daniel Raimundo Sevene				
Título do Trabalho:	"DESENVOLVIMENTO DE SENSOR ELETROQUÍMICO BASEADO EM GRAFENO PARA A DETERMINAÇÃO DE ANTIOXIDANTES EM BIOCOMBUSTÍVEIS"				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Eletroquímica Aplicada				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	"DISPOSITIVOS ELETROQUÍMICOS DE ALTO DESEMPENHO: NOVOS MATERIAIS E ESTRATÉGIAS DE PRODUÇÃO"				

Reuniu-se por webconferência, *link* <https://meet.google.com/oea-urpn-hbx>, da Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta: Professores Doutores: **Iranaldo Santos Silva**, da Universidade Federal de Maranhão; **Rodrigo Amorim Bezerra da Silva**, da Universidade Federal de Uberlândia e **Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz**, orientador do candidato.

Iniciando os trabalhos a presidenta da mesa, Dr. Rodrigo A. A. Munoz, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.



Documento assinado eletronicamente por **Rodrigo Alejandro Abarza Munoz, Professor(a) do Magistério Superior**, em 22/08/2023, às 10:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rodrigo Amorim Bezerra da Silva, Professor(a) do Magistério Superior**, em 22/08/2023, às 10:55, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Iraldo Santos da Silva, Usuário Externo**, em 22/08/2023, às 10:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?](https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0)

[acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0](https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **4725646** e o código CRC **9E1E920C**.

Referência: Processo nº 23117.057739/2023-86

SEI nº 4725646

DEDICATÓRIA

Dedico aos meus pais Raimundo Sevene e Inês Seda, aos meus filhos Raimundo, Leonildo e Wizlay e a minha esposa Josefina da Filipa Bento Basílio, por estarem sempre presentes ao longo da evolução da minha carreira acadêmica e por me apoiarem sempre que necessário ao longo do percurso.

AGRADECIMENTOS

A Deus por me dar vida, saúde e poder concretizar mais uma etapa de minha vida;

Ao Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz e Prof. Dr. Tiago Araújo Matias não apenas pela orientação, mas também pela ajuda, força, crescimento científico e intelectual e pela amizade;

Aos meus amados pais, Raimundo Sevene e Inês Seda, pela vida, pelo apoio, pelos exemplos de humildade e amor. Sem vocês eu não teria chegado até aqui;

Aos meus Irmãos Efigénia, Ester, Mechiua Ciro, Joel, Isaías, Dulce, Rosita e Raimundo, pela energia que sempre me forneceram;

Aos Senhores/as Jorgino, Luísa, pela força que sempre me deram em todos momentos;

À Prof^a Raquel, pelo apoio na correção e melhoria do meu projeto e pelos e constantes estímulos nos estudos;

Aos colegas em especial, Diele, Ana, Mayane, Lucas e Cadu, por toda ajuda e conhecimento compartilhado desde o começo do mestrado, parte do que sei, agradeço a eles;

Aos colegas do NUPE, Amanda, Anastásio, David, Gilvana, Isabela, Jian, Juliane, Nélio, por toda aprendizagem, convivência e risadas que tornaram essa experiência mais leve e proveitosa para efetivação do trabalho;

Aos meus amigos e compatriotas, Assumane, Alegre, Ivo, Moisés, Mateus, Tássio, Marrenjo, Danilo, Carlos, Hélder por estarem sempre ao meu lado;

À Prof^a Madalena, por estar sempre comigo, por me ouvir, pelos conselhos e pela presença virtual em todos momentos que precisei;

Ao meu amigo, Paulo, por todo incentivo, ajuda e companheirismo;

À Mayta, secretária do Programa de Pós-Graduação em Química pela disponibilidade em facultar de informações relevantes desde minha saída a Moçambique;

Aos órgãos de fomento à pesquisa brasileiros, CAPES, CNPq e FAPEMIG, pelo apoio financeiro para execução do projeto.

À Universidade Púnguè, pelo apoio e constantes estímulos.

RESUMO

O uso de fontes alternativas para a produção de combustível vem ganhando atenção nos últimos anos. O biodiesel vem se destacando, apesar de sua baixa estabilidade à oxidação, que pode ser minimizada pelo uso de antioxidantes como aditivos adicionados para retardar estes processos. Este trabalho tem como objetivo central desenvolver sensores eletroquímicos de baixo custo através da utilização de eletrodos de grafeno produzidos por meio de gravação com laser de CO₂. A poliimida é um excelente material para gerar superfícies de grafeno induzidas por laser (conhecidos como *laser-induced graphene electrode*, LIGE) que possuem estabilidade, robustez e adequada sensibilidade para eletroanálise. Para a manufatura dos eletrodos foram usados cortadora (ou gravadora) a laser de CO₂ e a folha de poliimida (kapton). Os LIGEs assim fabricados foram usados à eletroanálise de terc-butilhidroquinona (TBHQ), um antioxidante utilizado no biodiesel. A oxidação do TBHQ foi otimizada pela técnica de voltametria de pulso diferencial, sua oxidação ocorreu em um baixo potencial ($E_{pa} = +0,05$ V vs. Ag|AgCl|KCl(sat.)) em solução tampão Britton-Robinson 0,12 mol L⁻¹ pH 6,0 que foi o eletrólito suporte selecionado para a realização dos experimentos. O sensor apresentou uma faixa linear de 5 a 450 μmol L⁻¹ ($r > 0,9989$) e um limite de detecção estimado em 2,7 μmol L⁻¹. Os íons metálicos tais como Fe³⁺, Mn²⁺, Cr²⁺, Zn²⁺ e Pb²⁺ não interferiram estatisticamente na determinação do TBHQ, enquanto que a interferência do Cu²⁺ foi corrigida utilizando o EDTA como agente sequestrador. Por fim, analisaram-se amostras de biodiesel enriquecidas com TBHQ e foram obtidos valores de recuperação que variaram de 87,6 a 105,9%, o que mostra ausência de efeitos da matriz da amostra. Em conclusão, verifica-se aplicabilidade do LIGE para o sensoriamento de TBHQ em amostras de biodiesel.

Palavras-chave: Grafeno Induzido a Laser; antioxidante; biodiesel; terc-butil-hidroquinona (TBHQ).

ABSTRACT

The use of alternative sources for fuel production has been gaining attention in recent years. Biodiesel has been standing out despite its low stability to oxidation, which can be minimized by the use of antioxidants as additives added to slow down these processes. The central aim of this work is to develop low-cost electrochemical sensors using graphene electrodes produced by CO₂ laser etching. Polyimide is an excellent material for generating Laser Induced Graphene surfaces (known as laser Induced Graphene Electrode, LIGE) which have adequate stability, robustness and sensitivity. CO₂ laser cutter (or engraver) and polyimide sheet were used to manufacture the electrodes, which demonstrated that LIGEs can be used to the electrochemical detection of tert-butylhydroquinone (TBHQ), which is an antioxidant used in biodiesel. The oxidation of TBHQ was optimized by differential pulse voltammetry technique, its oxidation occurred at a low potential ($E_{pa} = +0.05$ V vs. Ag|AgCl|KCl(sat.)) in 0.12 mol L⁻¹ Britton-Robinson buffer solution pH 6.0 which was the supporting electrolyte selected to perform the remaining experiments. The sensor showed a linear range from 5 to 450 μmol L⁻¹ ($r > 0.9989$) and an estimated detection limit of 2.7 μmol L⁻¹. Metal species such as Fe³⁺, Mn²⁺, Cr²⁺, Zn²⁺ and Pb²⁺ did not statistically interfere in the determination of TBHQ, except Cu²⁺ which interfered and corrected by applying EDTA as a sequestrator. Finally, the TBHQ-enriched biodiesel samples were analyzed and recovery values ranging from 87.6 to 105.9% were obtained, showing no sample matrix effects. In conclusion, the applicability of LIGE for TBHQ sensing in real biodiesel samples is verified.

Keywords: Laser Induced Graphene; antioxidant; biodiesel; tert-butylhydroquinone (TBHQ).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1– Reação de transesterificação	21
Figura 2- Mecanismo de auto-oxidação. RH: ácido graxo ou derivado; R•: radical livre; ROO•: radical peróxido; ROOH: hidroperóxido.....	23
Figura 3- Estrutura dos antioxidantes BHA, BHT, TBHQ e PG.....	24
Figura 4– Mecanismo de ação para os antioxidantes: ROO• e R• - radicais livres; AH - antioxidante com um átomo de hidrogênio ativo e A•- radical inerte	25
Figura 5- Esquema de produção das abordagens top-down e bottom-up.....	26
Figura 6- Representação simplificada de um sensor eletroquímico e suas unidades básicas	28
Figura 7- Sinais de excitação de tensão versus tempos empregados na voltametria.....	29
Figura 8- Representação esquemática de um voltamograma cíclico. (A) O pico ipa é referente a corrente anódica e ipc, a corrente catódica. Epa e Epc correspondem aos potenciais anódicos e catódicos, respectivamente, e ΔE_p refere-se a distância dos picos de oxidação e redução. (B) Sinal de excitação utilizado na técnica CV.....	30
Figura 9– (A) Sinais de excitação para voltametria de pulso diferencial (B) Forma característica de um voltamograma	32
Figura 10- Representação gráfica da manufatura do eletrodo de trabalho (LIG) e da montagem da célula eletroquímica, incluindo o eletrodo de referência (RE) e o contra eletrodo (CE). 1- Design dos eletrodos; 2-Folha de poliimida; 3-Cortadora com laser de CO ₂ ; 4-Ba nho termostatizado; 5- Eletrodos gravados; 6-Eletrodo pronto para o uso; 7- Esmalte de unha; 8-Folha adesiva de cobre; 9- Eletrodo de referência; 10-Eletrodo de trabalho; 11-Contra-eletrodo; 12- Potenciostato; 13- Agitador magnético; 14- Notebook com imagem de voltamograma cíclico obtido.....	36
Figura 11- Voltamogramas cíclicos registrados em diferentes parâmetros (7 a 11 de potência e 20 a 150 mms-1 de velocidade) na presença 1 mmol L ⁻¹ de [Fe(CN) ₆] ^{4-/3-} , usando os eletrodos LIG. Eletrólito de suporte: KCl 0,1 mol L ⁻¹ . Condições de VC: velocidade de varredura = 50 mVs ⁻¹ e incremento de potencial: 5 mV.....	40
Figura 12- Voltamograma cíclico otimizado:P8v40 (0,9 Watt e 40 mms-1), na presença de 1,0 mmol L ⁻¹ de [Fe(CN) ₆] ^{4-/3-} , usando o LIGE otimizado. A linha tracejada corresponde ao sinal em branco. Eletrólito de suporte: KCl 0,1 mol L ⁻¹ . Condições de VC: velocidade de varredura = 50 mVs ⁻¹ e incremento de potencial: 5 mV. A inserção na Figura 10 mostra o eletrodo LIG como fabricado (cor preta) e o substrato de poliimida (cor laranja). O círculo (r=2,5 mm) foi usado como	

eletrodo de trabalho, que foi isolado do restante do material de grafeno com a aplicação de uma camada de esmalte de unha	41
Figura 13– (A) Espectro Raman dos eletrodos LIG (B) Imagens do MEV da superfície LIG....	43
Figura 14– (A) Voltamogramas cíclicos usando eletrodo LIG na presença de $50\mu\text{mol L}^{-1}$ de [TBHQ] em $0,12\text{ mol L}^{-1}$ tampão BR (pH=2,0–10,0). (B) Relação entre o pH e potencial de meia-onda ($E_{1/2}$) e a corrente de pico (i) para a oxidação eletroquímica da [TBHQ]. Condições de VC: velocidade de varredura = 50 mVs^{-1} e incremento de potencial: 5 mV	44
Figura 15- Mecanismo para o processo de oxidação do TBHQ.....	44
Figura 16- Estudo da velocidade de varredura: (A) Voltamogramas cíclicos obtidos para a oxidação de $50,0\mu\text{mol L}^{-1}$ de TBHQ em solução tampão BR $0,12\text{ mol L}^{-1}$ (pH = 6,0) no eletrodo LIG em diferentes velocidades de varredura ($10\text{ a }200\text{ mV s}^{-1}$) e gráficos da resposta de corrente em função de: (B) velocidade de varredura, (C) raiz quadrada da velocidade de varredura e (D) $\log i$ vs. $\log v$	45
Figura 17- (A) DPV registrado para TBHQ ($50\mu\text{mol L}^{-1}$), usando um tampão BR $0,12\text{ mol L}^{-1}$ (pH = 6) como eletrólito de suporte para avaliar o efeito da amplitude de modulação sobre (B) a corrente de pico e a largura de meio pico. Outras condições de DPV: tempo de modulação: 25 ms ; incremento de potencial: 5 mV	47
Figura 18- (A) DPV registrado para o TBHQ ($50\mu\text{mol L}^{-1}$), usando um tampão BR $0,12\text{ mol L}^{-1}$ (pH = 6) como eletrólito de suporte para avaliar o efeito do tempo de modulação sobre (B) a corrente de pico e a largura do pico médio. Outras condições de DPV: incremento de potencial: 5 mV ; amplitude de modulação: 90 mV	47
Figura 19- (A) DPV registrado para o TBHQ ($50\mu\text{mol L}^{-1}$), usando um tampão BR $0,12\text{ mol L}^{-1}$ (pH = 6) como eletrólito de suporte para avaliar o efeito do potencial de degrau sobre (B) a corrente de pico e a largura de meio pico. Outras condições de DPV: amplitude de modulação: 90 mV , tempo de modulação: 80 ms	48
Figura 20- (A) Voltamogramas de pulso diferencial com linha de base corrigida registrada ($n=3$) para concentrações crescentes de TBHQ ($5 - 450\mu\text{mol L}^{-1}$) em tampão BR (pH = 6,0) e (B) a respectiva curva de calibração. Experimento realizado em condições otimizadas	49
Figura 21- DPV (linha de base corrigida) obtido para $50\mu\text{mol L}^{-1}$ de TBHQ e uma mistura contendo a mesma concentração de TBHQ e $50\mu\text{g}$ de (A) Fe^{3+} , (B) Mn^{2+} , (C) Cr^{2+} , (D) Cu^{2+} , (E) Zn^{2+} , (F) Pb^{2+} , sob as condições otimizadas.....	52

Figura 22- Registros DPV para determinação de TBHQ em amostras de biodiesel de soja ((**A**), (**C**) e (**E**)) fortificadas com uma solução padrão resultando em concentrações finais na célula de 20 (**B**), 100 (**D**) e 200 (**F**) $\mu\text{mol L}^{-1}$, seguidas de três adições de soluções padrão. As respectivas curvas de adição de padrão lado a lado em seu voltamograma. As respectivas curvas de adição de padrão lado a lado em seu voltamograma. As primeiras varreduras mostram os espaços em branco (eletrólito de suporte + 30% de DMF); 2^a varredura: amostras fortificadas; 3^a, 4^a e 5^a varreduras: adição das soluções padrão de TBHQ (os valores podem ser vistos nas respectivas curvas)..... 54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1– Comparação dos eletrodos. P: potência; v: velocidade	39
Tabela 2- Intervalos estudados e valores otimizados selecionados para a determinação de TBHQ usando DPV	48
Tabela 3- Parâmetros analíticos obtidos com o método proposto para a determinação de TBHQ	50
Tabela 4-Variação da intensidade de corrente em resposta voltamétrica da Figura 20 para 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de TBHQ na presença de espécies interferentes metálicos em concentrações de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ cada, com EDTA para Cu^{2+}	52
Tabela 5- Resultados obtidos em experimentos de recuperação com amostras de biodiesel enriquecidas com TBHQ (n = 3). Valores de concentração correspondentes à quantidade de TBHQ na célula.....	55
Tabela 6- Comparação dos parâmetros analíticos de diferentes eletrodos de trabalho para detecção eletroquímica de TBHQ	56

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SIMBOLOS

ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível
ASTM	Sociedade Americana de Testes e Materiais (do inglês, <i>American Society for Testing and Materials</i>)
BHA	Butil-hidroxi-anisol (do inglês, <i>Butyl hydroxianizole</i>)
BHT	Butil-hidroxi-tolueno (do inglês, <i>Butyl hydroxitoluene</i>)
BR	Solução tampão Britton–Robinson
CB/PLA	Negro de fumo/ ácido poli lático (do inglês, <i>carbon Black/ Polylactic acid</i>)
CE	Contra eletrodo (do inglês, <i>counter electrode</i>)
DMF	Dimetilformamida (do inglês, <i>Dimethylformamide</i>)
DPV	Voltametria de pulso diferencial (do inglês, <i>differential pulse voltametric</i>)
E	Potencial
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético (do inglês, <i>Ethylenediamine tetraacetic acid</i>)
Epa	Potencial de pico anódico
Epc	Potencial de pico catódico
GCE	Eletrodo de carbono vítreo (do inglês, <i>glassy carbon electrode</i>)
GPLA	Grafeno / ácido poli lático (do inglês, <i>graphene / Polylactic acid</i>)
HMDE	Eletrodo de gota pendente de mercúrio (do inglês, <i>hanging mercury drop electrode</i>)
Ipa	Corrente de pico anódico
Ipc	Corrente de pico catódico
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês International Union of Pure and Applied Chemistry)
LD	Limite de detecção
LIG	Grafeno induzido a laser (do inglês, <i>laser induced graphene</i>)

LIGE	Eletrodo de grafeno induzido por laser (do inglês, <i>Laser induced graphene electrode</i>)
LQ	Limite de quantificação
LSV	Voltametria de varredura linear (do inglês, <i>Linear scan voltammetry</i>)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
ms	Milissegundos
NUPE	Núcleo de Pesquisa em Eletroanalítica
PG	Propil galato
PI	Poliimida
R	Coefficiente de correlação linear
RE	Eletrodo de referência (do inglês, <i>reference electrode</i>)
RSD	Desvio Padrão Relativo (do inglês, <i>Relative Standard Deviation</i>)
S	Coefficiente angular (inclinação) da curva analítica (do inglês, <i>slope</i>)
SD	Desvio padrão (do inglês, <i>Standard Deviation</i>)
SPE–MWCNT	Eletrodos impressos em tela modificados com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (do inglês, <i>screen-printed electrodes modified with multi-walled carbon nanotubes</i>)
SWV	Voltametria de onda quadrada (do inglês, <i>Square Wave Voltammetry</i>)
TBHQ	Terc-buti-hidroquinona (do inglês, <i>Terc-butylhydroquinone</i>)
TBHQ	Terc-butilhidroquinona (do inglês, <i>tert-butylhydroquinone</i>)
UME	Ultramicroeletrodo de platina (do inglês, <i>Platinum ultramicroelectrode</i>)
VC	Voltametria cíclica (do inglês, <i>voltametric cyclic</i>)
ΔE	Variação de potencial
ΔE_p	Variação de potencial padrão
μA	Microampères

SUMÁRIO

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO	17
1.1. Considerações Gerais	18
1.2. Biodiesel e estabilidade oxidativa	21
1.2.1. Antioxidantes.....	24
1.3. Grafeno e eletrodos gravados a laser.....	25
1.3.1. Sensores eletroquímicos	27
1.4. Técnicas Voltamétricas.....	28
1.4.1. Voltametria cíclica.....	30
1.4.2. Voltametria de pulso diferencial.....	31
1.5. Objetivos.....	33
1.5.1. Objetivo Geral	33
1.5.2. Objetivos específicos.....	33
CAPITULO II – PARTE EXPERIMENTAL	34
2.1. Metodologia e Procedimentos experimentais.....	35
2.2. Reagentes e Soluções	35
2.3. Instrumentação, célula eletroquímica, e eletrodos.....	35
2.4. Medições eletroquímicas	36
2.5. Preparação de amostras de biodiesel para eletroanálise.	37
CAPITULO III – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
3.1. Fabricação e Avaliação do Sensor gravado a Laser de CO ₂	39
3.2. Caracterização Morfológica e Estrutural.....	41
3.3. Determinação de TBHQ por técnica voltamétrica Influência de pH.....	43
3.4. Otimização dos parâmetros de DPV para a determinação de TBHQ.....	46
3.4.1. Otimização da amplitude de modulação.....	46

3.4.2. Otimização do tempo de modulação	47
3.4.3. Otimização de incremento do potencial	48
3.5. Figuras de méritos obtidas para a determinação de TBHQ.....	49
3.6. Estudo de Interferentes	50
3.7. Aplicação em amostras Reais	53
3.8. Comparação com sensores convencionais reportados em literatura	55
CAPITULO IV – CONCLUSÃO.....	57
4.1. Conclusões.....	58
REFERÊNCIAS	59
TRABALHOS DESENVOLVIDOS NO PERÍODO RELACIONADO À DISSERTAÇÃO	77

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO

1.1. Considerações Gerais

O petróleo e os seus derivados sustentaram o crescimento industrial e econômico da humanidade nos últimos anos. A utilização de fontes alternativas de energia é uma das grandes prioridades atuais, que vem contribuindo significativamente para contornar os grandes problemas ocasionados pelo desenvolvimento tecnológico. A expansão contínua e acentuada de consumo mundial de energia, as perspectivas de esgotamento das reservas de petróleo em médio prazo e as emissões de carbono apontadas como responsáveis pelo aquecimento global vem estimulando o mercado mundial e a busca de combustíveis renováveis (Hasan et al., 2023; Hyppolito et al., 2021). Os biocombustíveis como o biodiesel constitui uma das prioridades de países emergentes como o Brasil devido a sua importância e valorização crescentes por razões ambientais, econômicas, sociais e estratégicas (Cavelius et al., 2023; Silva de Sousa et al., 2021). Considerando a produção de biodiesel, dentre as fontes de biomassa prontamente disponíveis, óleos e gorduras de origem vegetal e animal têm sido largamente investigados como candidatos a programas de energia renovável porque possibilitam a geração descentralizada de energia e um forte apoio à agricultura familiar, criando melhores condições de vida em regiões carentes, valorizando potencialidades regionais e oferecendo alternativas a problemas econômicos e socioambientais de difícil solução (V. Oliveira & Gonçalves, 2021). As crises de petróleo incentivaram o desenvolvimento de processos de transformação de óleos e gorduras em derivados com propriedades físico-químicas mais próximas às dos combustíveis fósseis, visando à substituição total ou parcial destes.

Os biocombustíveis são bastante esperançosos para garantir a segurança energética para o futuro. São renováveis, ambientalmente corretos, utilizáveis em motores existentes, podem ser misturados com diesel e estão disponíveis na forma líquida, sólida e na forma gasosa. Os biocombustíveis têm sido largamente explorados nas últimas décadas, como alternativas de substituir os combustíveis fósseis. É certo que as reservas de petróleo bruto são limitadas e a demanda por combustíveis está sempre aumentando (Khandelwal et al., 2023; Saluja et al., 2016). O consumo exagerado de combustíveis fósseis incrementou a temperatura da Terra em 1,9 °C, o que afeta negativamente na vida e na biodiversidade (Umar et al., 2020).

Para obtenção dos biocombustíveis, a via mais comum é a reação de transesterificação catalisada de óleos vegetais, óleos reciclados ou gorduras animais, levando à formação de uma mistura de ésteres de ácidos graxos (biodiesel propriamente dito) e glicerol (Knothe & Steidley, 2018; Tormin et al., 2010). O biocombustível obtido não contém enxofre e substâncias orgânicas

aromáticas e apresenta menores emissões de partículas (HC, CO e CO₂) do que os combustíveis fósseis (Goulart et al., 2014; Sharma & Murugan, 2017). De outro lado, o biodiesel é mais vulnerável à auto-oxidação, isto é, apresenta baixa estabilidade quando comparado aos combustíveis fósseis (Shan et al., 2018; Sharma & Murugan, 2017). Isto ocorre por conta da presença de quantidades elevadas de ácidos graxos insaturados oriundos das fontes de óleo vegetal (aproximadamente a 8% de ácido linolênico) que são transferidos para os ésteres metílicos ou etílicos produzidos após a transesterificação. A estabilidade oxidativa é conhecida como o tempo que o biodiesel resiste à oxidação diante das alterações físicas e químicas do ambiente que o rodeia (Saluja et al., 2016). Os métodos de oxidação acelerada, como o método Rancimat descrito na norma europeia (EN) 14.112, são usados para medir a estabilidade oxidativa do biodiesel (antes ou depois de adicionar aditivos). Normalmente, quanto maior o período de indução, melhor a estabilidade à oxidação (Jia et al., 2022; Ruan et al., 2022).

A estabilidade oxidativa do biocombustível pode ser correlacionada pela quantificação do antioxidante presente. Para tal, se recorre a diferentes técnicas para a determinação de antioxidantes no biodiesel, a destacar a cromatografia líquida de alta eficiência (HPCL) (Casagrande et al., 2019), cromatografia gasosa de detecção por espectrometria de massa (GC-MS) (De & Boxi, 2020) e técnicas eletroanalíticas (De Araujo et al., 2011; Nunes Angelis et al., 2020). As técnicas eletroanalíticas apresentam vantagens tais como; uma sensibilidade elevada, custo moderado, operação fácil dos equipamentos. Também se pode destacar; poucas etapas no preparo de amostras, seletividade adequada, rapidez nas análises, miniaturização de equipamentos (células e eletrodos) permitindo assim sua portabilidade (Cardoso et al., 2020; Rezende et al., 2021).

Atualmente é possível obter o grafeno poroso 3D em poliimida utilizando uma cortadora (ou gravadora) a laser infravermelho de CO₂ disponível comercialmente (Lin et al., 2014). O grafeno é uma folha plana de átomos de carbono com hibridização sp² densamente compactadas e com espessura muito fina, com estrutura cristalina hexagonal. Graças as suas excelentes propriedades estruturais, elétricas, químicas, ópticas, mecânicas e grande área superficial, o grafeno e seus derivados têm despertado grande interesse em suas aplicações na construção de sensores eletroquímicos, sensores ópticos e sensores para detecção de material químico (Liu et al., 2012; Xu et al., 2011; Zhen et al., 2019). Dentro deste contexto, seria de alta relevância investigar o desenvolvimento de sensores eletroquímicos.

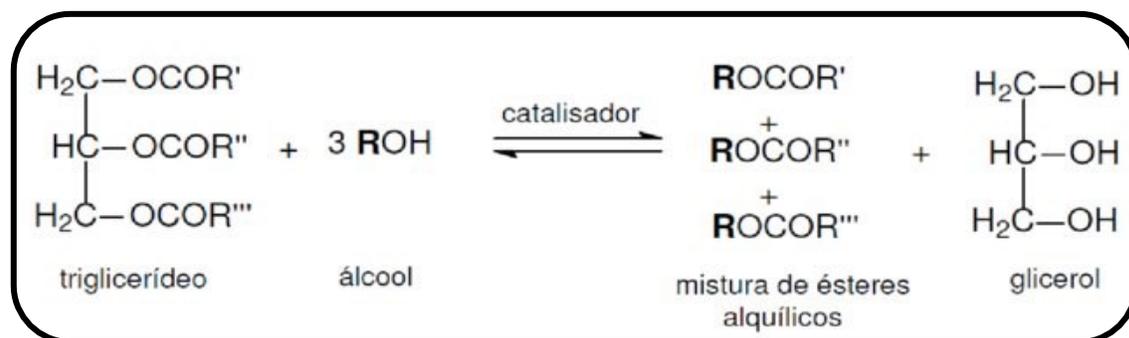
A crescente demanda por métodos analíticos mais práticos e simples tem impulsionado o desenvolvimento de diversos tipos de sensores eletroquímicos e dispositivos miniaturizados. A versatilidade desses dispositivos baseia-se na busca por métodos de análise robustos, alto desempenho e facilidade de regeneração da superfície após o uso, uma vez que a regeneração da superfície tem sido o maior entrave no uso de eletrodos sólidos convencionais. Os eletrodos LIG fabricados com laser de CO₂ oferecem muitas vantagens, no entanto, o uso destes eletrodos para a determinação de antioxidantes com o TBHQ não foi relatado na literatura. Neste trabalho, demonstramos que os eletrodos obtidos com laser de CO₂ podem detectar antioxidantes comumente adicionados aos biocombustíveis, sobretudo em biodiesel.

1.2. Biodiesel e estabilidade oxidativa

De acordo com o Artigo 4º da Lei nº 11.097 de 2005, o biodiesel é definido como biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil (Carneiro et al., 2017; Tapanes et al., 2013). Comumente, o biodiesel é definido como um combustível formado por uma mistura de mono-álquil ésteres de ácidos graxos, obtido por reação de transesterificação de lipídios (J. Van Gerpen, 2005; J. H. Van Gerpen & He, 2014). De modo geral, a transesterificação é uma reação química que ocorre entre óleos vegetais, como o óleo de origem vegetal ou gordura animal, como gordura bovina ou suína, e álcool, normalmente metanol ou etanol, geralmente na presença de um catalisador alcalinos, como metóxidos e etóxidos de sódio e potássio (Eldiehy et al., 2022), resultando em uma mistura de álcool ésteres (biodiesel) e glicerol como subproduto que é separado do produto por decantação (Figura 1) (Corach et al., 2019; Tomić et al., 2019).

O uso da energia renovável aumenta permanentemente o potencial energético, mantém os riscos à saúde humana no nível mais baixo possível e usam matéria-prima ecologicamente correta. Entretanto pode-se dizer que o biodiesel é um combustível alternativo pois é limpo, renovável e um forte substituto do combustível fóssil (Aslan, 2022; Syafiuddin et al., 2020). O biodiesel também apresenta vantagens, como biodegradabilidade, não é tóxico, armazenamento mais seguro e transporte (H. Chen et al., 2020), onde o teor de oxigênio do biodiesel varia entre 10 e 12 wt.%. Assim, obtém-se combustão completa e baixas emissões são alcançadas em comparação com o combustível fóssil (Aslan, 2022). Apesar das vantagens apresentadas pelo biodiesel, por outro apresenta alguns limitantes entre outros o principal inconveniente é a baixa estabilidade.

Figura 1– Reação de transesterificação

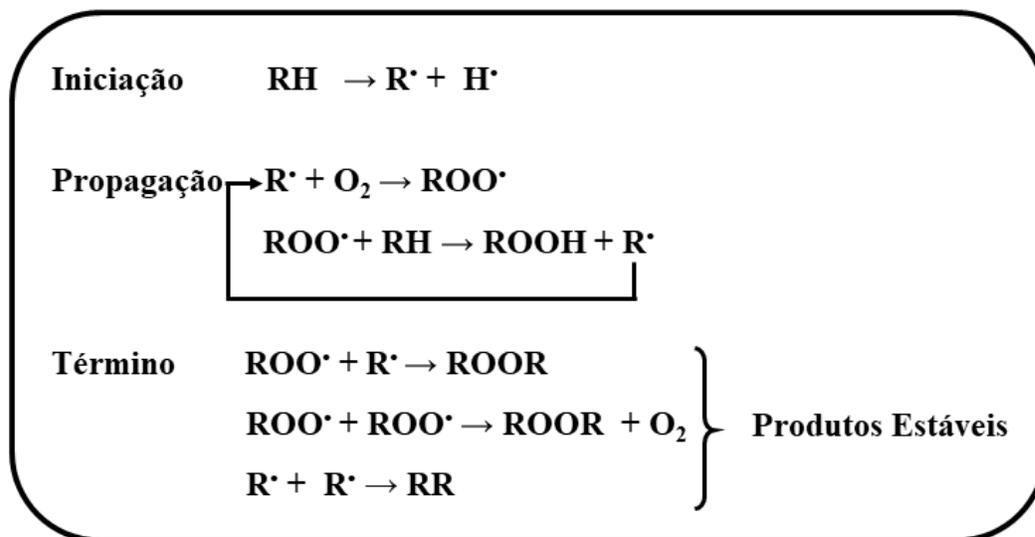


Fonte: Adaptado de (Mendes; Yada, 2018)

A deterioração do biodiesel durante o armazenamento pode ocorrer de duas maneiras: (1) química, através de reações na presença do ar, água, luz, temperatura e presença de metais, cuja reação ocorre preferencialmente nas ligações insaturadas das cadeias carbônicas (F. C. De Oliveira & Coelho, 2017) e (2) por conta de microrganismos, (Bücker et al., 2018). Os métodos de oxidação acelerada, como o método Rancimat descrito na norma europeia (EN) 14.112, são empregues para medir a estabilidade oxidativa do biodiesel (antes ou depois de adicionar aditivos). Normalmente, quanto maior o período de indução, melhor a estabilidade à oxidação (Jia et al., 2022; Ruan et al., 2022). Estes métodos medem um período em que a degradação do biocombustível leva a produção de moléculas voláteis de oxidação (incluindo os ácidos fórmico e acético) que são absorvidas numa solução coletora cuja condutividade é continuamente medida; um aumento repentino da condutividade desta solução indica o período de indução da oxidação do biodiesel oxidação (De Menezes et al., 2022; Focke et al., 2016; Nacional et al., 2023). Vale salientar que o processo de oxidação apresenta múltiplas implicações para as propriedades do biodiesel e seu uso em motores. Esse processo afeta as propriedades do biodiesel, como acidez, ponto de turvação e ponto de fluidez, valor calorífico, número de cetano, peróxido, índice de peróxido, número de iodo, ponto de fulgor e período de indução. Este fenómeno pode levar à formação de partículas sólidas no biodiesel, que podem se depositar nas paredes do motor e da tubulação. Essas mudanças nas propriedades terão um impacto no desempenho do motor e nos sistemas de combustível (Longanesi et al., 2022). O biodiesel é mais suscetível à oxidação do que o diesel de petróleo, com um aumento na concentração de ácidos em uma semana ou menos, seguido de degradação total após 4 semanas (Varatharajan & Pushparani, 2018). Em geral, o fenómeno de deterioração do biodiesel acontece por causa de diferentes efeitos, incluindo oxidação pelo oxigênio no ar (contato direto com o biodiesel), oxidação térmica em altas temperaturas, hidrólise pelo efeito da umidade, resíduos metálicos e degradação microbiana, e estes podem ocorrer de forma separada ou combinada (Rashedul et al., 2015; Ryu, 2009; Sharma & Murugan, 2017). O processo de oxidação é tradicionalmente descrito como uma reação em cadeia constituída por três fases distintas: iniciação, propagação e término (Figura 2). A primeira etapa é lenta e caracteriza-se pela retirada de um átomo de hidrogênio presente na cadeia do ácido graxo formando um radical livre de carbono (Reza et al., 2020). Na segunda etapa ocorre a propagação da oxidação, envolvendo a reação entre os radicais formados na primeira etapa, com o oxigênio gerando hidroperóxidos. À medida que a oxidação avança, o radical hidroperóxido alimenta as reações. Ademais, há a formação dos

hidroperóxidos de alquila, a partir da reação do radical hidroperóxido com o componentes do óleo (Reza et al., 2020). Finalmente o processo termina quando os hidroperóxidos acumulados em grande concentração começam a combinar entre si, e com os radicais livres formados pela iniciação. Nesta etapa, a taxa de degradação do peróxido ultrapassa a taxa de formação do peróxido. Os hidroperóxidos produzidos juntamente com outros produtos de degradação são polimerizados ou convertidos em aldeídos, álcoois ou ácidos de cadeia curta (Reza et al., 2020).

Figura 2- Mecanismo de auto-oxidação. RH: ácido graxo ou derivado; R•: radical livre; ROO•: radical peróxido; ROOH: hidroperóxido



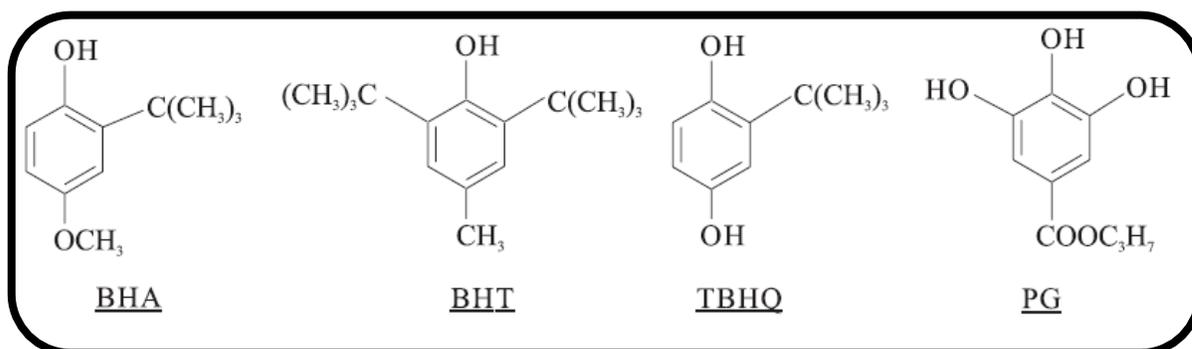
Fonte: Adaptado de (Jakeria; Fazal; Haseeb, 2014)

A medição da estabilidade oxidativa indica se o biodiesel sofreu um processo de degradação, e consequentemente teve seus parâmetros físico-químicos alterados, o que compromete de certa maneira a sua aceitação no mercado (Yaakob et al., 2014). Em vista disso, a estabilidade oxidativa é um parâmetro decisivo e determinante na análise da condição final do biodiesel, e os antioxidantes são fundamentais para esta finalidade (de Siqueira Cavalcanti et al., 2019; Hyppolito et al., 2021; Komariah et al., 2022; Kumar, 2017; Vidigal et al., 2021).

1.2.1. Antioxidantes

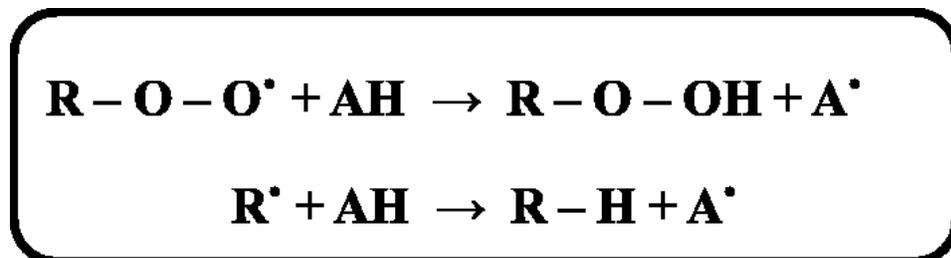
Para retardar a degradação oxidativa dos alimentos e biocombustíveis se recorre ao uso de antioxidantes. O antioxidantes mais usados em biocombustíveis são terc-butil hidroquinona (TBHQ), butilhidroxi-tolueno (BHT), butil-hidroxi- anisol (BHA), propil galato (PG) (Galvan et al., 2014), Figura 3. Entretanto o terc-butil hidroquinona (TBHQ), como aditivo mais popular, este pode ser introduzido no biodiesel durante o processo da produção para aumentar sua estabilidade oxidativa e melhora a aceitação no mercado (Inoque et al., 2022; Squissato et al., 2019; van der Westhuizen & Focke, 2018). Um antioxidante é definido como qualquer composto que pode retardar ou prevenir oxidação do substrato em baixas concentrações (Fadilah et al., 2023; Shah et al., 2014; Yang et al., 2023). O TBHQ apresenta estrutura fenólica, responsável por sua atividade antioxidante, permitindo a doação de prótons aos radicais livres, evitando o processo oxidativo (X. Chen et al., 2014; Nunes Angelis et al., 2020; Rezende et al., 2021). Os antioxidantes primários promovem a remoção ou inativação dos radicais livres formados durante a iniciação ou propagação da reação, através da doação de hidrogênio a estas moléculas, interrompendo a reação em cadeia como mostra a Figura 4. O átomo de hidrogênio ativo do antioxidante é abstraído pelos radicais livres R^* e ROO^* com maior facilidade que os hidrogênios alílicos das moléculas insaturadas. Formando espécies inativas para a reação em cadeia e um radical inerte (A^*) proveniente do antioxidante. Este radical, estabilizado por ressonância, não tem a capacidade de iniciar ou propagar as reações oxidativas. (Ramalho & Jorge, 2006). **A Agência Brasileira de Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) estabeleceu o limite máximo de 12 h de período de indução para a quantidade suficiente de TBHQ (RESOLUÇÃO ANP Nº 920, DE 4 DE ABRIL DE 2023).**

Figura 3- Estrutura dos antioxidantes BHA, BHT, TBHQ e PG



Fonte: Adaptado de (Nunes Angelis et al., 2020)

Figura 4– Mecanismo de ação para os antioxidantes: ROO• e R• - radicais livres; AH - antioxidante com um átomo de hidrogênio ativo e A• - radical inerte



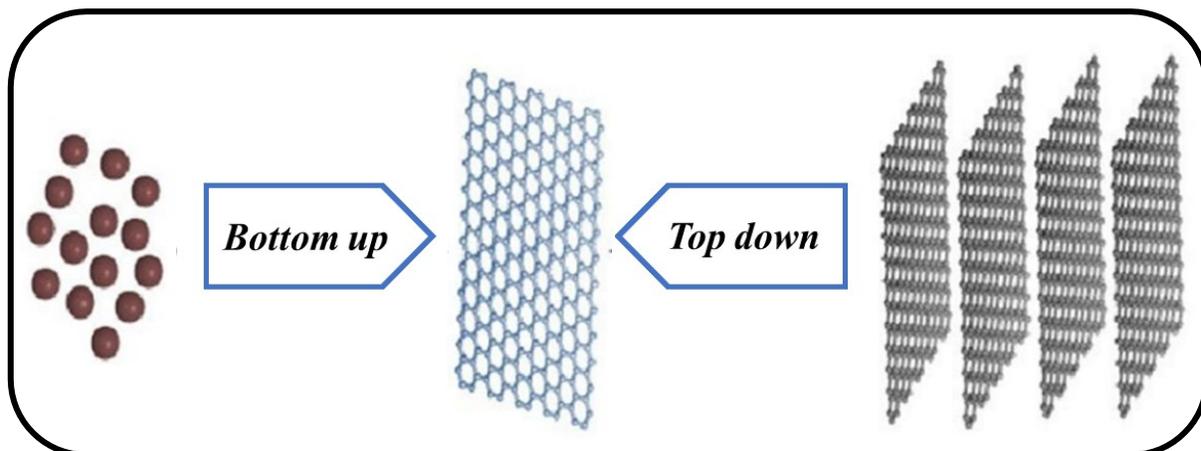
Fonte: Adaptado de (Ramalho & Jorge, 2006)

A atividade do TBHQ foi estudada por diferentes métodos eletroquímicos usando principalmente eletrodos à base de carbono, que possibilitou a determinação voltamétrica de TBHQ em um grande número de amostras (Cao et al., 2019; Inoque et al., 2022; João et al., 2021; Nunes Angelis et al., 2020; Squissato et al., 2019; P. Wang et al., 2016); no entanto, sua determinação em biodiesel usando eletrodos fabricados por gravação a laser de CO₂ (LIG), não foi relatada ainda. Até onde sabemos, tais eletrodos não foram aplicados para o controle de qualidade de biodiesel.

1.3. Grafeno e eletrodos gravados a laser

Grafeno, constituído por uma folha de um átomo de espessura composto de carbono com hibridização sp², tem recebido muita atenção na comunidade científica desde a sua primeira fabricação por meio de esfoliação mecânica em 2004 (Fan et al., 2008). É um alótropo do carbono e apresenta uma estrutura em uma monocamada hexagonal de átomos de carbono organizados em uma rede do tipo “colmeia” e possuem comprimento de ligação aproximadamente de 0,142 nm (Costa et al., 2022). O grafeno pode ser produzido pelos métodos de *top-down* que começa de um precursor com estrutura maior, realizando os processos até chegar a uma estrutura bidimensional desejada. E o *bottom-up* que sintetiza o grafeno a partir de pequenas moléculas de carbono simples (Stefano et al., 2022). O esquema ilustrativo de ambos os métodos está representado na Figura 5.

Figura 5- Esquema de produção das abordagens top-down e bottom-up



Fonte: Adaptado de (Shams; Zhang; Zhu, 2015)

Dentre os métodos *bottom up*, um dos que se destaca é a deposição de vapor químico que pode produzir grandes áreas de folha de grafeno (Costa et al., 2022; Min et al., 2014). O processo ocorre a alta temperatura para que se decomponha gases de hidrocarbonetos simples que possam favorecer o crescimento da estrutura de grafeno, na presença de um catalisador metálico. Não obstante a técnica ter sido acurada, é um processo relativamente caro e possui algumas desvantagens (Costa et al., 2022; Stefano et al., 2022).

Outrossim, há tantos métodos que envolvem a redução do óxido de grafeno usados para sua obtenção. A redução química utiliza dois reagentes, hidrazina e borohidreto de sódio.

Esta, apesar de ser barata e de fácil manuseio e com produtos estáveis, viola os princípios da química verde no entanto, a utilização do ácido ascórbico tem sido preferência mais segura, garantindo uma redução “verde” eficiente (Min et al., 2014). Por outro lado, a redução eletroquímica não gera intermediários tóxicos e atua como tratamento da superfície de eletrodos. Para que decorra, é necessário a imersão de um sistema de três eletrodos em uma suspensão coloidal contendo óxido de grafeno bem disperso e o eletrólito de suporte (Stefano et al., 2022).

Por conseguinte, um método moderno foi relatado em 2014, que consiste em sintetizar grafeno a partir da queima de um polímero pela irradiação de laser para manufatura de sensores eletroquímicos (Mukrimaa et al., 2016). Os primeiros estudos despertaram grande interesse e vários experimentos subsequentes foram realizados alternando o tipo do laser, os parâmetros de otimização para a fabricação dos eletrodos, bem como seu design. Neste sentido uma abordagem fácil e escalável para a produção de grafeno poroso em poliimida é utilização de uma cortadora

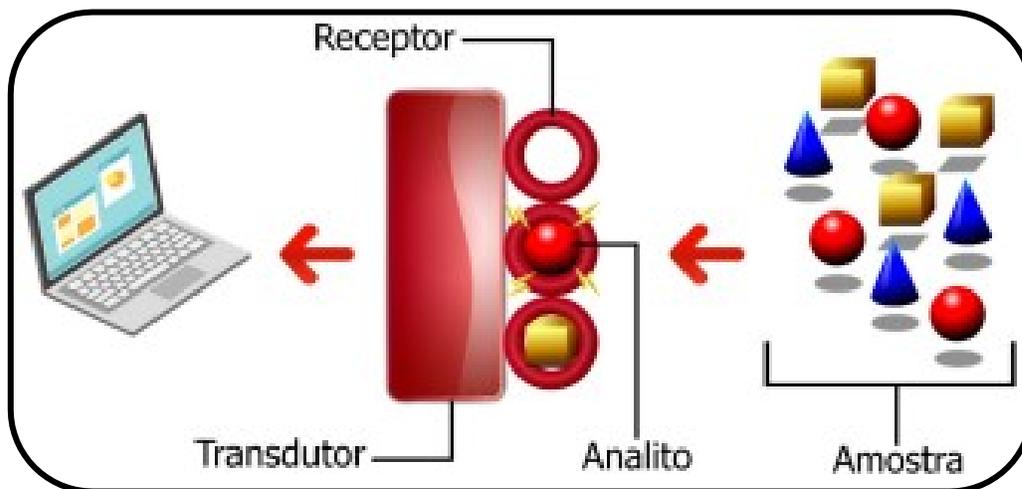
(ou gravadora) que utiliza um laser infravermelho de CO₂ disponível comercialmente (Lin et al., 2014). Para a manufatura do LIG, precisa-se apenas de uma única etapa, o que lhe dá uma grande vantagem sobre os métodos convencionais para a síntese de grafeno em 3D (J. Zhang et al., 2017). A transformação de poliimida em LIG é um processo fototérmico associado à alta temperatura e pressão localizadas produzidas pela irradiação a laser, a estrutura obtida é rugosa apresentando uma área superficial de aproximadamente 340 m²/g, que é comparável àquela do grafeno 3D obtido pelos métodos tradicionais como deposição de vapor (Cheng et al., 2021; Lin et al., 2014). Os parâmetros de laser têm um efeito profundo no controle das propriedades químicas e físicas do LIG (Duy et al., 2018), como consequência há uma necessidade de as otimizar. Em geral, a amplificação da potência do laser pode aumentar a espessura do LIG melhorando sua condutividade. Neste processo de grafiteização os átomos de carbono sp³ são convertidos fototermicamente em átomos de carbono sp² por irradiação de laser pulsado (Jeong et al., 2019). O grafeno induzido por laser (LIG) resultante exibe alta condutividade elétrica. Os sensores de LIG obtidos por laser (além da fonte de CO₂ que emite no infravermelho, incluem fontes de emissão no ultravioleta e visível) permitem um excelente controle sobre sua sensibilidade, em curto tempo de fabricação, baixo custo, liberdade de design, robustez, reprodutibilidade, facilidade de operação, portabilidade e não requer um tratamento químico ou eletroquímico para seu uso em eletroanálise. Sua estrutura e sua composição, motivou diversas aplicações incluindo dispositivos optoeletrônicos, dispositivos de armazenamento de energia e dispositivos sensores e biossensores. (Alhaji et al., 2021; Cheng et al., 2021; Vivaldi et al., 2021; F. Wang et al., 2018; Ye et al., 2019). No entanto os parâmetros de irradiação do laser têm um efeito muito importante na morfologia e na estrutura química do LIG obtido. Nesta ordem de ideia para este trabalho aplicou-se o Grafeno Induzido o Laser para a produção de sensores eletroquímicos.

1.3.1. Sensores eletroquímicos

Sensores eletroquímicos são dispositivos que detectam transformações químicas, físicas ou biológicas e as transformam em um sinal elétrico. Todo e qualquer sensor é composto por duas unidades básicas, um receptor e um transdutor, conforme mostra a Figura 6. O receptor representa a parte quimicamente ativa do sensor, quer dizer, transforma a informação química em uma corrente elétrica. No tocante ao transdutor, ele é responsável por transformar a corrente elétrica produzida pelo receptor em uma informação mensurável, denominada sinal analítico útil. Quando

o agente de reconhecimento utilizado é uma espécie biológica, esses são classificados como biossensores (M. F. Amaral et al., 2022). Ambos podem fornecer informações analíticas quantitativas ou semiquantitativas seletivas (Lowinsohn et al., 2006; Monteiro et al., 2020) podendo ser utilizados para controlar uma matriz biológica ou não biológica (Thévenot et al., 2001). Os sensores eletroquímicos atuam como parte de elemento de uma célula eletroquímica onde tem-se basicamente um conjunto de eletrodos; a destacar o eletrodo de trabalho (unidade sensorial), eletrodo de referência e/ou eletrodo auxiliar, estes imersos em uma solução eletrolítica, podendo conter uma espécie eletroativa a depender da técnica utilizada (Boehlert & Mundy, 1986)

Figura 6- Representação simplificada de um sensor eletroquímico e suas unidades básicas



Fonte: Adaptado de (M. F. Amaral et al., 2022)

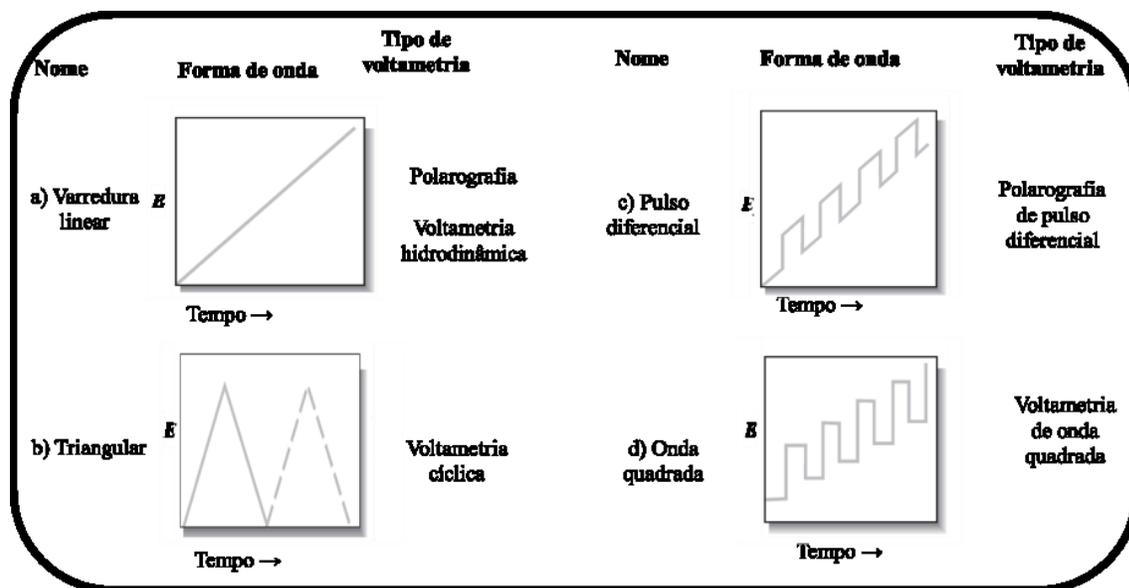
1.4. Técnicas Voltamétricas

Nos métodos eletroanalíticos as informações a respeito de um analito de interesse resultam na medição da corrente em função de um potencial aplicado sob condições que provocam a polarização do eletrodo de trabalho, são chamados de métodos voltamétricos (Aleixo, 2003; Pacheco et al., 2013). As técnicas voltamétricas baseiam-se na medição da corrente em uma célula eletroquímica em condições de completa polarização da concentração, cuja velocidade de oxidação ou redução do analito é limitada pela velocidade de transferência de massa do analito para a superfície do eletrodo (Boehlert & Mundy, 1986; Shoog & West, 1976). Também ocorre a transferência de carga e, portanto, as reações eletródicas acontecem na interface eletrodo-solução, gerando corrente elétrica. A corrente total é composta de duas componentes, nomeadamente,

corrente faradáica, concernente à reação de oxirredução do analito no eletrodo e a corrente capacitiva, que é a corrente necessária para carregar a dupla camada elétrica existente na interface eletrodo/solução (Pacheco et al., 2013). As técnicas voltamétricas são geralmente usadas em processos de oxi-redução em vários meios, processos de adsorção e mecanismos de transferência de elétrons em superfícies modificadas de eletrodos (Melhuish, 1984).

Para a determinação de um analito por voltametria é fundamental que este seja eletroativo. Logo, é necessário que ele sofra oxidação ou redução em uma parte do potencial aplicado onde a transferência dos elétrons seja favorável termodinamicamente ou cineticamente, criando-se assim um fluxo de elétrons (Shoog & West, 1976). Nestas técnicas, enquanto o sinal da corrente é medido, a tensão no eletrodo de trabalho altera de forma sistemática. Várias funções tensão *versus* tempo, ou seja, sinais de excitação podem ser aplicadas ao eletrodo. A varredura linear é a mais simples todas, na qual potencial no eletrodo de trabalho nesta varredura muda linearmente com o tempo. Existem outras formas de onda que podem ser aplicadas, tais como as ondas pulsadas e triangulares (Gary, 2009). A Figura 7 mostra as formas de onda de quatro dos sinais de excitação usualmente empregados na voltametria. As técnicas voltamétricas usadas neste trabalho são a voltametria cíclica e a de voltametria pulso diferencial. Por conseguinte, essas técnicas serão discutidas a seguir.

Figura 7- Sinais de excitação de tensão versus tempos empregados na voltametria

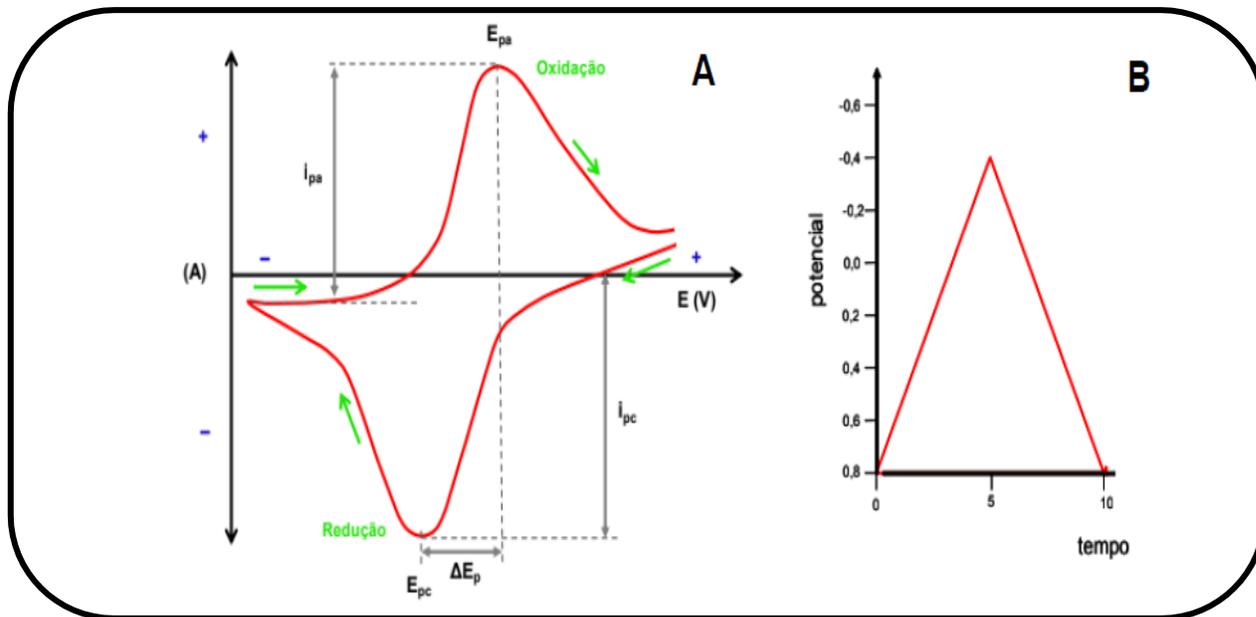


Fonte: Adaptado de (Skoog, 2013, p. 629)

1.4.1. Voltametria cíclica

A Voltametria cíclica (CV) é uma técnica eletroanalítica usada para análise de processos redox de espécies químicas, bem como cinética de reações e o acompanhamento de reações envolvendo produtos gerados no eletrodo de trabalho (Elgrishi et al., 2018; Hendel & Young, 2016). Tendo em consideração, a convenção IUPAC, a variação do potencial para regiões mais positivas favorece a reação de oxidação do analito em solução, com a formação de corrente de pico (pico anódico) proporcional à concentração deste, como mostra a Figura 8A. Por outro lado quando o potencial se afasta para potenciais mais negativos favorece a redução do analito, com a formação de um pico de corrente no sentido contrário (pico catódico) (FONSECA, I, 2015) sentidos é linear em relação ao tempo (Figura 8B).

Figura 8- Representação esquemática de um voltamograma cíclico. (A) O pico i_{pa} é referente a corrente anódica e i_{pc} , a corrente catódica. E_{pa} e E_{pc} correspondem aos potenciais anódicos e catódicos, respectivamente, e ΔE_p refere-se a distância dos picos de oxidação e redução. (B) Sinal de excitação utilizado na técnica CV

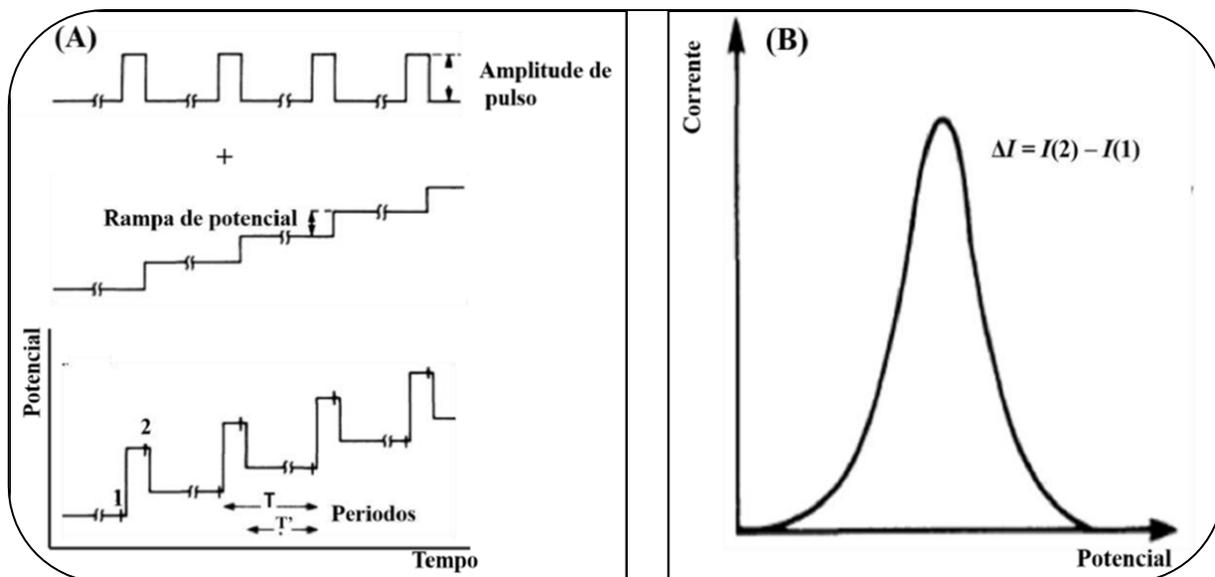


Fonte: Adaptado de (Monteiro et al., 2020)

1.4.2. Voltametria de pulso diferencial

Na técnica voltametria de pulso diferencial (VPD), pulsos de amplitude fixos sobrepostos a uma rampa de potencial crescente são aplicados ao eletrodo (Figura 9). Assim sendo, dois valores de corrente que são produzidos alternadamente. Normalmente a primeira corrente é instrumentalmente subtraída da segunda, onde a diferença das correntes é plotada *versus* o potencial aplicado. A curva diferencial que resulta, consiste em picos da qual altura é diretamente proporcional à concentração do analito (Pacheco et al., 2013). A finalidade de realizar as medidas dessa forma é para garantir a correção da corrente capacitiva, uma vez que ao se aplicar o pulso, ocorre um aumento da contribuição da corrente capacitiva e da corrente faradaica, porém, a corrente capacitiva decresce exponencialmente, enquanto a corrente faradaica diminui de forma linear. Por conseguinte, escolhendo um tempo adequado para se fazer a segunda leitura, é possível fazer uma leitura da corrente total a um valor de corrente onde a contribuição da corrente capacitiva é mínima e pode ser desprezada. Ao liberar o valor da primeira leitura da corrente da segunda leitura, resulta na minimização da contribuição da corrente de fundo, permitindo o modo de pulso diferencial obter baixos limites de detecção (Pacheco et al., 2013). Comumente, o limite de detecção que resulta com a voltametria de pulso diferencial é duas ou três ordens de magnitude menor comparado com os valores obtidos por voltametria cíclica. Na técnica de VPD os limites de detecção estão na ordem de 10^{-8} mol L⁻¹ (Pacheco et al., 2013; Souza et al., 2003).

Figura 9– (A) Sinais de excitação para voltametria de pulso diferencial (B) Forma característica de um voltamograma



Fonte: Adaptado de (Pacheco et al., 2013)

1.5. Objetivos

1.5.1. Objetivo Geral

Desenvolver sensores eletroquímicos de baixo custo via gravação a laser de CO₂ para a determinação de antioxidantes em biocombustíveis.

1.5.2. Objetivos específicos

- Otimizar parâmetros relacionados com a velocidade e potência da impressão dos eletrodos;
- Caracterizar os eletrodos obtidos por gravação com laser de CO₂;
- Aplicar os sensores desenvolvidos para a detecção eletroquímica de TBHQ em biocombustível;
- Comparar os métodos propostos com outros métodos.

CAPITULO II – PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Metodologia e Procedimentos experimentais

2.2. Reagentes e Soluções

As soluções foram preparadas com água deionizado de alta pureza ($R \geq 18 \text{M}\Omega\text{cm}$) obtida de sistema de purificação (Millipore, Bedford, MA, EUA). Os ácidos aquosos eram de grau analítico e usados como recebidos e foram obtidos da Synth (São Paulo, Brasil). O antioxidante terc-butilhidroquinona (TBHQ) (99% p/p) foi adquirido na Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany). A solução padrão estoque de TBHQ foi preparada em etanol (99,8% v/v). Soluções aquosas padrão de Cu (II), Fe (III), Pb (II), Mn (II), Zn (II) e Cd (II) (todos a 1000 mg L^{-1}) foram adquiridas da Quimlab (Jacareí, Brasil). Biodiesel metílico produzido a partir do óleo de soja (localmente chamado biodiesel) foi doado pelo laboratório do Biodiesel Quality Laboratório de Controle do Instituto de Química. O biocombustível não continha nenhum antioxidante sintético de acordo com estudos deste laboratório. As análises foram realizadas em solução tampão Britton–Robinson (BR) tamponado ($0,12 \text{ mol L}^{-1}$; $\text{pH} = 6,0$) com 30 % de Dimetilformamida (DMF).

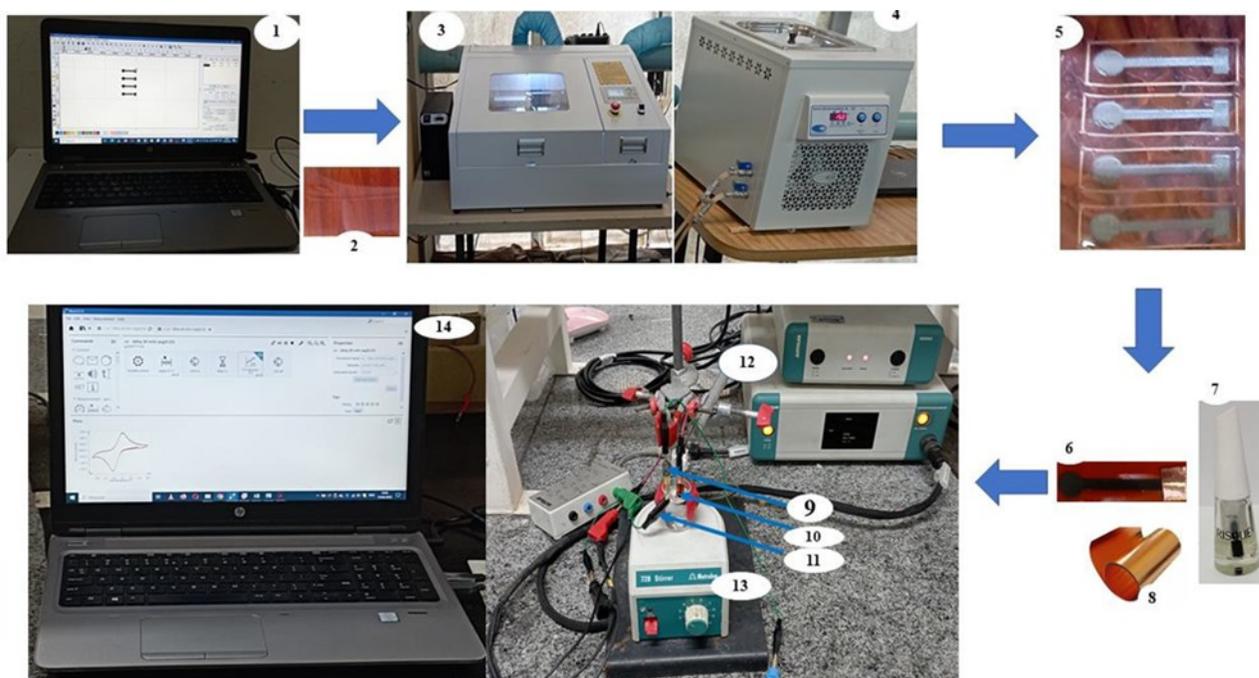
2.3. Instrumentação, célula eletroquímica, e eletrodos

As medidas voltamétricas foram realizadas com um potenciostato/galvanostato μ -AUTOLAB tipo III (Metrohm Autolab BV, Utrecht, Holanda) acoplado a um computador. Foi utilizado o software NOVA 2.1 para windows 8 para controlar o instrumento. Os dados foram tratados com o software definitivo para gráficos e análises OriginPro 8.5 (OriginLab, Northampton, MA, EUA). Um béquer de 10 mL foi usado como célula eletroquímica. Os eletrodos de referência e auxiliar foram um Ag|AgCl (KCl sat) e um fio de platina, respectivamente.

Para a preparação do eletrodo de LIG foi utilizado uma gravadora com laser de CO_2 , Workspecial Laser (São Paulo, Brasil), Figura 10, em que o diâmetro do ponto do laser foi de aproximadamente $150 \mu\text{m}$ com comprimento de onda de emissão em $10,6 \mu\text{m}$. Os eletrodos foram obtidos em folhas de poliamida comercial obtida da Vemar (Sorocaba, Brasil). Outros parâmetros do laser para geração de grafeno foram potência de laser de $0,9 \text{ W}$ com duração de pulso de $14 \mu\text{s}$ e distância entre o substrato e a saída do laser de 10 mm . A geometria dos eletrodos foi projetada no RDWorks 8.0 software. A condutividade do eletrodo LIG obtido foi estimada em $1,11 \text{ mS cm}^{-1}$ (Matias et al., 2022). Para a fabricação do eletrodo foram estudados os parâmetros de potência e de velocidade da gravação, respectivamente. Para investigar o efeito da potência e da velocidade

da gravação a laser de CO₂, o LIG foi preparado utilizando potências e velocidades de 0,7 a 4,6 W e 20 mm s⁻¹ a 150 mm s⁻¹ respetivamente

Figura 10- Representação gráfica da manufatura do eletrodo de trabalho (LIG) e da montagem da célula eletroquímica, incluindo o eletrodo de referência (RE) e o contra eletrodo (CE). 1- Design dos eletrodos; 2- Folha de poliimida; 3-Cortadora com laser de CO₂; 4-Ba nho termostaticado; 5- Eletrodos gravados; 6- Eletrodo pronto para o uso; 7- Esmalte de unha; 8-Folha adesiva de cobre; 9- Eletrodo de referência; 10- Eletrodo de trabalho; 11-Contra-eletrodo; 12- Potenciostato; 13- Agitador magnético; 14- Notebook com imagem de voltamograma cíclico obtido



Fonte: Próprio Autor (2023)

2.4. Medições eletroquímicas

As medidas eletroquímicas foram executadas sem remover oxigênio dissolvido e à temperatura ambiente do laboratório (cerca de 25°C). O eletrodo foi usado sem nenhum processo de tratamento eletroquímico. A voltametria de pulso diferencial (DPV), foi avaliada em presença de 50 μmol L⁻¹ de TBHQ em solução 0,12 mol L⁻¹ Britton–Robinson (BR) como eletrólito de suporte.

2.5. Preparação de amostras de biodiesel para eletroanálise.

A amostra de biocombustível foi preparada numa razão de diluição correspondente a 1:10 biocombustível/etanol (v/v) e, em seguida, uma alíquota de 10 μL (0,009 g) do biocombustível diluído foi adicionada à solução tampão BR (pH = 6,0) contendo 30% de DMF (volume final de 10 mL). A determinação de TBHQ no biodiesel foi realizada aplicando o procedimento de adição padrão.

CAPITULO III – RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Fabricação e Avaliação do Sensor gravado a Laser de CO₂

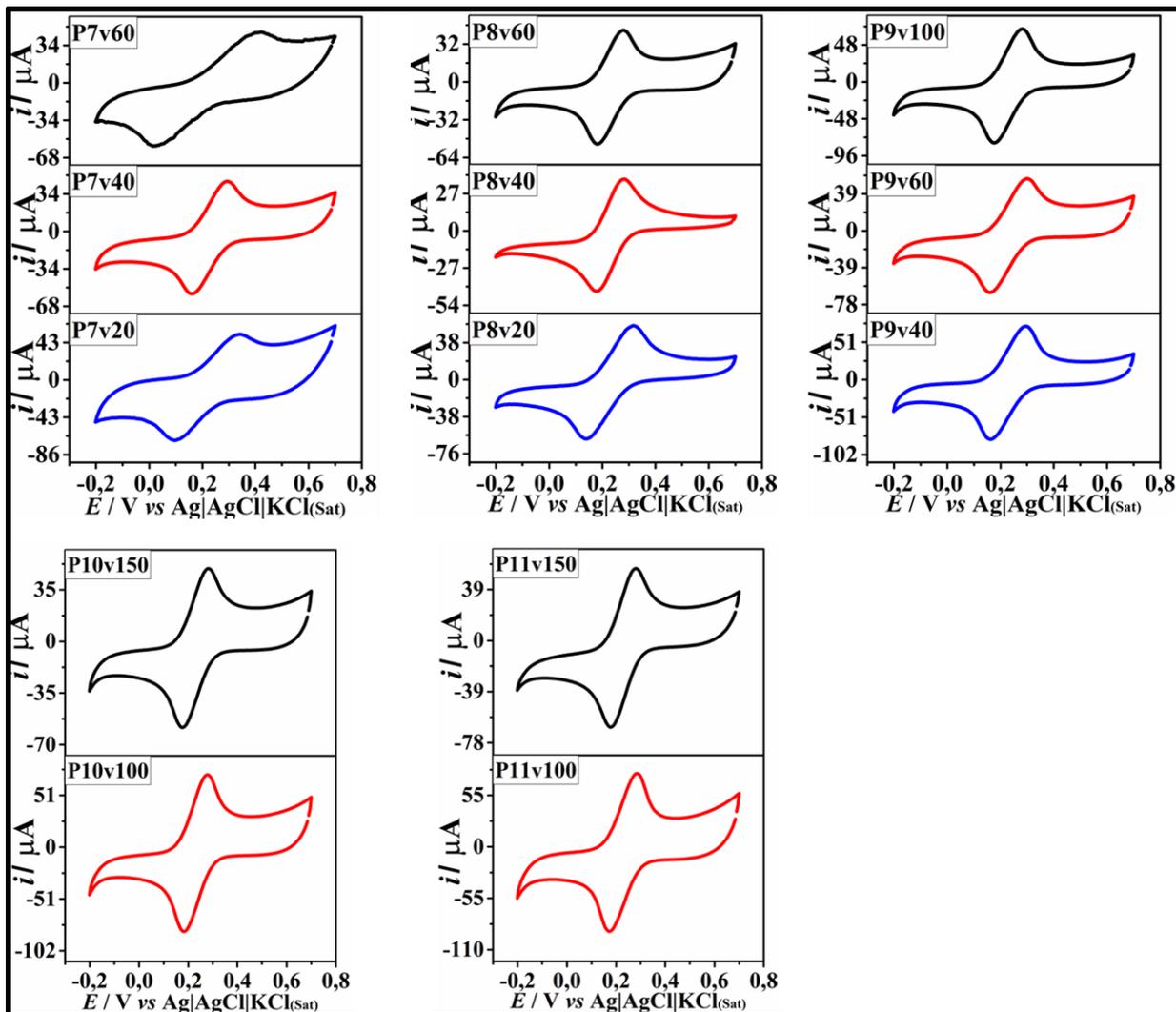
Recentemente, desenvolveu-se uma abordagem fácil e escalável para a formação de grafeno poroso em polimida sob condições ambientais utilizando uma cortadora com laser de CO₂ (com emissão na região do infravermelho), a qual pode ser encontrada em oficinas mecânicas (Ye et al., 2018). Neste contexto para o trabalho, fez-se o estudo dos parâmetros potência e velocidade de gravação. Na Figura 11 são representados voltamogramas cíclicos para uma solução de 1 mmol L⁻¹ de [Fe(CN)₆]^{4-/3-}, usando eletrodos LIG como eletrodo de trabalho obtidos sob condições diferentes de gravação. A condição selecionada para o preparo dos eletrodos foi de potência 0.9 W e velocidade 40 mm/s (P8v40). O eletrodo obtido nestas condições forneceu um baixo valor da capacitância na região da dupla camada elétrica e uma separação entre potenciais pico anódico e catódico ($\Delta E = 95.67\text{mV}$) para uma solução de [Fe(CN)₆]^{4-/3-}, (Figura 12) por voltametria cíclica. Para seleção da melhor condição baseou-se na relação entre intensidade de pico catódico e do pico anódico, a separação entre eles como mostra Tabela 1 e o perfil do voltamograma. A área do eletrodo nas medidas eletroquímicas foi delimitada pela aplicação de esmalte de unha.

Tabela 1– Comparação dos eletrodos. P: potência; v: velocidade

Pv	Epa	Epc	ΔE_{papc}	E _{1/2}	ipa	ipc	ipa/ipc
P7v20	0,3325	0,0958	0,2367	0,2142	2,56E-05	-3,58E-05	0,7
P7v40	0,2922	0,1663	0,1259	0,2293	3,81E-05	-4,06E-05	0,9
P7v60	0,3978	0,0253	0,3725	0,2116	2,38E-05	-3,04E-05	0,8
P8v20	0,3174	0,1411	0,1763	0,2293	5,02E-05	-4,91E-05	1,0
P8v40	0,2771	0,1814	0,0957	0,2293	3,96E-05	-3,81E-05	1,0
P8v60	0,2771	0,1814	0,0957	0,2293	3,73E-05	-4,02E-05	0,9
P9v40	0,2922	0,1663	0,1259	0,2293	6,45E-05	-6,33E-05	1,0
P9v60	0,2972	0,1613	0,1359	0,2293	4,69E-05	-4,98E-05	0,9
P9v100	0,2771	0,1764	0,1007	0,2268	6,26E-05	-6,30E-05	1,0
P10v100	0,2771	0,1865	0,0906	0,2318	6,15E-05	-6,58E-05	0,9
P10v150	0,2771	0,1764	0,1007	0,2268	4,26E-05	-4,53E-05	0,9
P11v100	0,2821	0,1764	0,1057	0,2293	6,59E-05	-6,71E-05	1,0
P11v150	0,2771	0,1814	0,0957	0,2293	4,98E-05	-5,16E-05	1,0

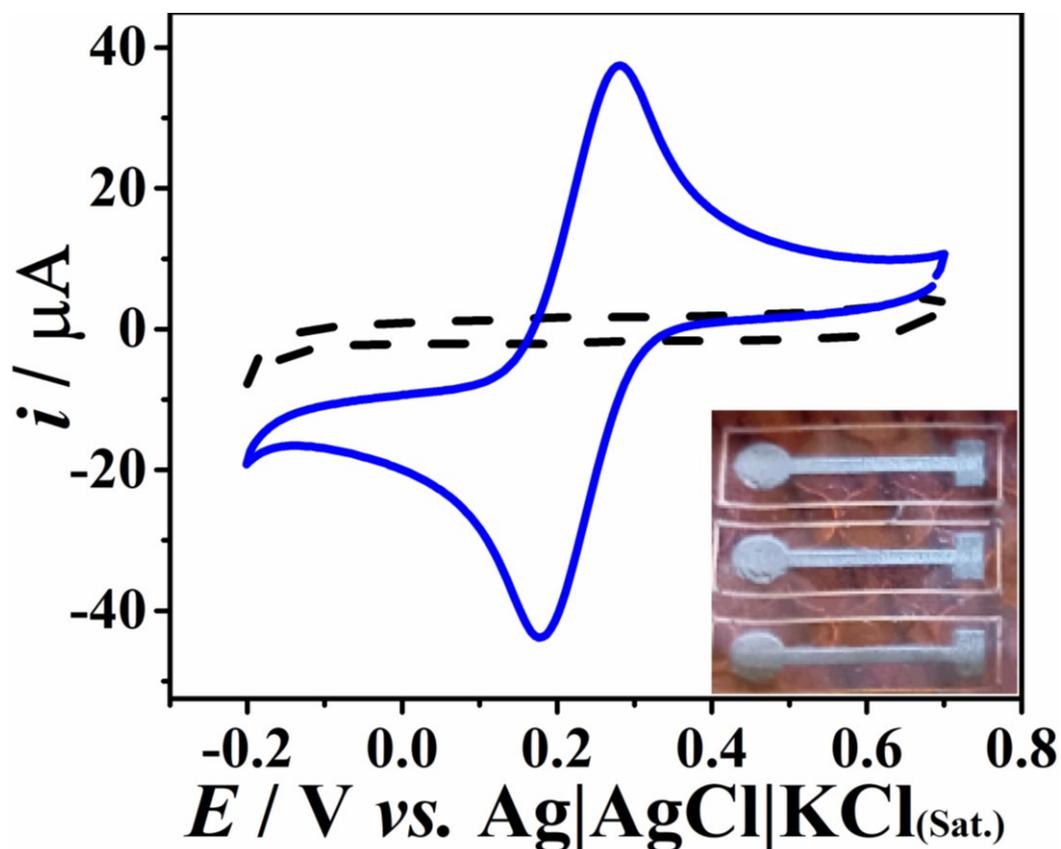
Fonte: Próprio Autor (2023)

Figura 11- Voltamogramas cíclicos registrados em diferentes parâmetros (7 a 11 de potência e 20 a 150 mms-1 de velocidade) na presença 1 mmol L⁻¹ de [Fe(CN)₆]^{4-/3-}, usando os eletrodos LIG. Eletrólito de suporte: KCl 0,1 mol L⁻¹. Condições de VC: velocidade de varredura = 50 mVs⁻¹ e incremento de potencial: 5 mV



Fonte: Próprio Autor (2023)

Figura 12- Voltamograma cíclico otimizado:P8v40 (0,9 Watt e 40 mms-1), na presença de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$, usando o LIGE otimizado. A linha tracejada corresponde ao sinal em branco. Eletrólito de suporte: $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Condições de VC: velocidade de varredura = 50 mVs^{-1} e incremento de potencial: 5 mV . A inserção na Figura 10 mostra o eletrodo LIG como fabricado (cor preta) e o substrato de poliimida (cor laranja). O círculo ($r=2,5 \text{ mm}$) foi usado como eletrodo de trabalho, que foi isolado do restante do material de grafeno com a aplicação de uma camada de esmalte de unha



Fonte: Próprio Autor (2023)

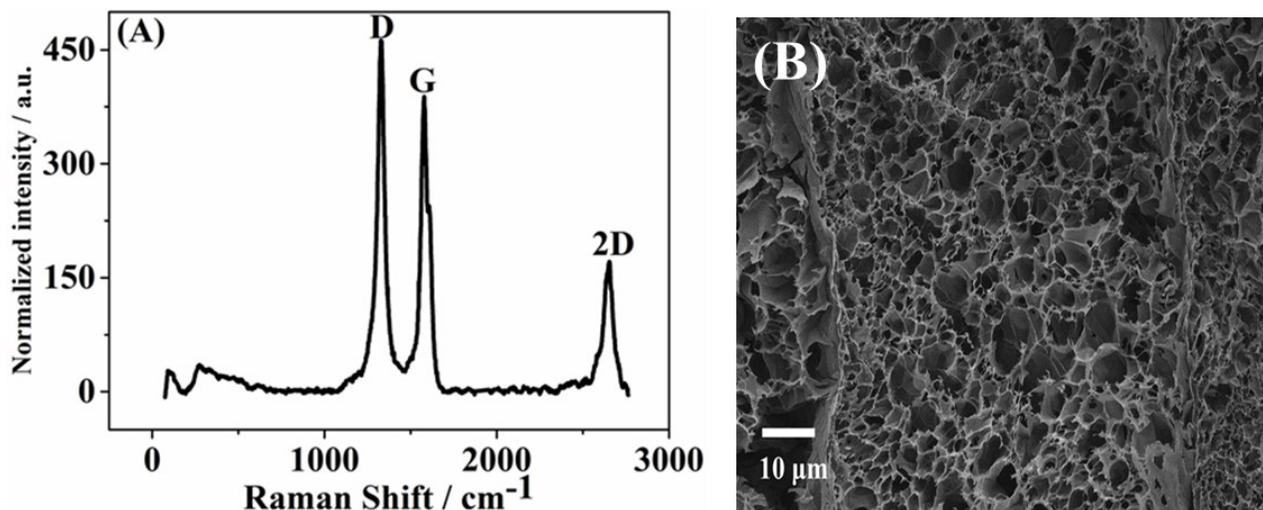
3.2. Caracterização Morfológica e Estrutural

A técnica de Raman (Figura 13A) é uma ferramenta muito útil e versátil na caracterização de materiais carbonáceos como grafeno e seus derivados, esses materiais apresentam cerca de 3 bandas de absorção (Matias et al., 2022; Paillet et al., 2018). A banda D situada em 1350 cm^{-1} associa-se ao modo de “respiração” do anel de carbono com hibridização sp^2 , enquanto a banda G é atribuída a vibrações de carbono sp^2 no plano e localiza-se em 1590 cm^{-1} . A banda que surge em cerca de 2700 cm^{-1} relaciona-se à banda 2D, que surge de fônons de segunda ordem de limite de

zona (Lin et al., 2014; Peng et al., 2015). A razão $I_D/I_G \approx 1$ define a natureza cristalina da superfície, mostrando a formação de grafite bem regular e domínios grafiticos nanocristalinos que caracterizam as folhas de grafeno empilhadas casualmente (Abdul-Aziz et al., 2020; Robert & Brown, 2004). Também, o pico da banda 2D ajustou-se por uma Lorentziana única e nítida com largura total na metade da intensidade máxima (FWHM) de 56 cm^{-1} , e comprova o perfil de camadas de grafeno empilhadas aleatoriamente ao longo do eixo c, geralmente encontrado na gravação a laser infravermelho de folhas de poliimida (Costa et al., 2022; Matias et al., 2022). Os flocos LIG denotam defeitos na estrutura do grafeno que se desviam da estrutura ideal de favo de mel por causa da presença de um heptágono ligado a dois anéis pentagonais. A abundância desses pares de pentágonos e heptágonos contribuem de certa forma para a curvatura das camadas de grafeno, chegando à estrutura porosa (Matias et al., 2022) Os defeitos resultam na alta intensidade da banda D (Dresselhaus et al., 2008) e pode afetar rapidamente as propriedades elétricas, térmicas, mecânicas e químicas do grafeno (Z. Wang et al., 2019). Neste contexto, os impactos de contorno devido aos pares de pentágono e heptágono são quase transparentes para o transporte de portadores, diminuindo a dispersão e com uma pequena influência na condutividade do grafeno (Matias et al., 2022). Todas essas bandas no espectro Raman do eletrodo LIG sugere a formação de um material semelhante ao grafeno de alta qualidade.

Na imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos eletrodos LIG (Figura 13B) sua superfície apresenta uma configuração bem regular e com uma superfície rugosa, conferindo uma alta porosidade o que se pode confirmar nos eletrodos LIG obtidos pela conversão fototérmica de poliimida em grafeno (Costa et al., 2022; Matias et al., 2022). O aparecimento de poros é resultante da liberação de gases por causa de alta temperatura de irradiação localizada, isto dá origem a sítios eletroativos altamente acessíveis e melhora da resposta eletroquímica. A irradiação a laser resulta em uma reação localizada com alta temperatura e pressão. As elevadas temperaturas localizadas quebram o C=O, C-O e ligações N=C em poliimida; há liberação de gases e os compostos aromáticos restantes são rearranjados para formar estruturas de grafeno (Le et al., 2022; Lin et al., 2014). Os gases liberados com alta pressão também desempenham um papel fundamental na conversão de poliimida para LIG da seguinte forma: (i) a alta pressão extingue a decomposição de precursores de C e permite o agrupamento de átomos de C e formar agrupamentos maiores de grafeno, (Dong, Rismiller, e Lin 2016; Lin et al. 2014) e (ii) os gases liberados podem minimizar a oxidação de estruturas grafiticas no processo conversão em grafeno (Peng et al., 2015).

Figura 13– (A) Espectro Raman dos eletrodos LIG (B) Imagens do MEV da superfície LIG



Fonte: Próprio Autor (2023)

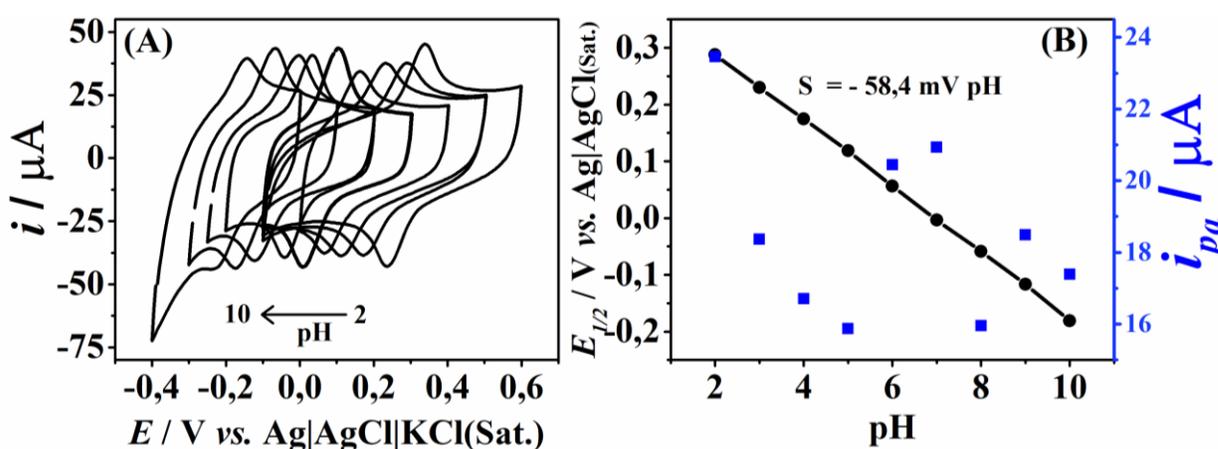
3.3. Determinação de TBHQ por técnica voltamétrica Influência de pH

Normalmente, a escolha do tipo e pH do eletrólito suporte é fundamental na análise eletroquímica para a detecção de compostos eletroativos (Selcuk et al., 2022). Neste contexto, o comportamento eletroquímico do eletrodo na presença/ausência de TBHQ ($50 \mu\text{mol L}^{-1}$) foi estudado numa solução tamponada controlando o pH de 2,0 a 10,0 usando o tampão BR, por voltametria cíclica (CV), como mostrado na Figura 14A, B. Os prótons desempenham um papel importante nas reações eletroquímicas e afetam consideravelmente o potencial de pico e a corrente de pico do analito (Selcuk et al., 2022).

Para o caso da oxidação do TBHQ no eletrodo LIG, o aumento do pH resultou no deslocamento do pico para um potencial negativo, mostrando que o processo foi influenciado pelo pH, (Sousa Carvalho et al., 2016). Notou-se também a deformação do perfil do voltamograma ao longo do pH. Por conseguinte, pH = 6,0 foi escolhido por apresentar uma maior intensidade, um perfil adequado e definição dos picos do processo, para o desenvolvimento do método. Foi observada uma linearidade do pH no intervalo de 2,0 a 10,0, resultando num coeficiente angular de $-58,4 \text{ mV pH}^{-1}$ ($E_p = -0,058,4 \text{ pH} + 0,000333$). Segundo a equação de Nernst, a inclinação é igual a $2,303mRT/nF$, onde R é a constante do gás, T é a temperatura, F é a constante de Faraday, m e n denotando o número de elétrons e prótons, envolvidos na fase eletroquímica do processo, respectivamente. A energia redox de muitos materiais mudam com o pH em cerca do valor

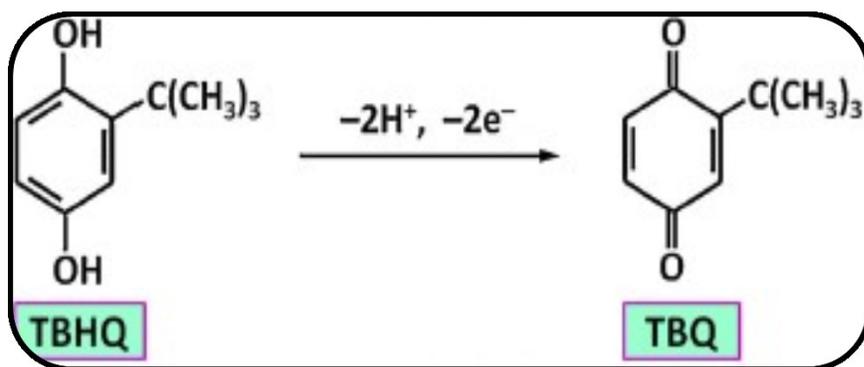
"Nernstiano" de $-59,2 \text{ mV/pH}$ (Dai et al., 2015; Mayer, 2022). Para este caso, o declive de $58,4 \text{ mV pH}^{-1}$ está de acordo com a conversão do TBHQ em terc-butil-p- benzoquinona (TBQ), indicando que o processo de oxidação envolve a transferência de mesmo número de prótons e elétrons (Balram et al., 2021; Cao et al., 2019; Tapia Mattar et al., 2022) (Figura 14).

Figura 14– (A) Voltamogramas cíclicos usando eletrodo LIG na presença de $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ de [TBHQ] em $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ tampão BR (pH=2,0–10,0). (B) Relação entre o pH e potencial de meia-onda ($E_{1/2}$) e a corrente de pico (i) para a oxidação eletroquímica da [TBHQ]. Condições de VC: velocidade de varredura = 50 mVs^{-1} e incremento de potencial: 5 mV



Fonte: Próprio Autor (2023)

Figura 15- Mecanismo para o processo de oxidação do TBHQ

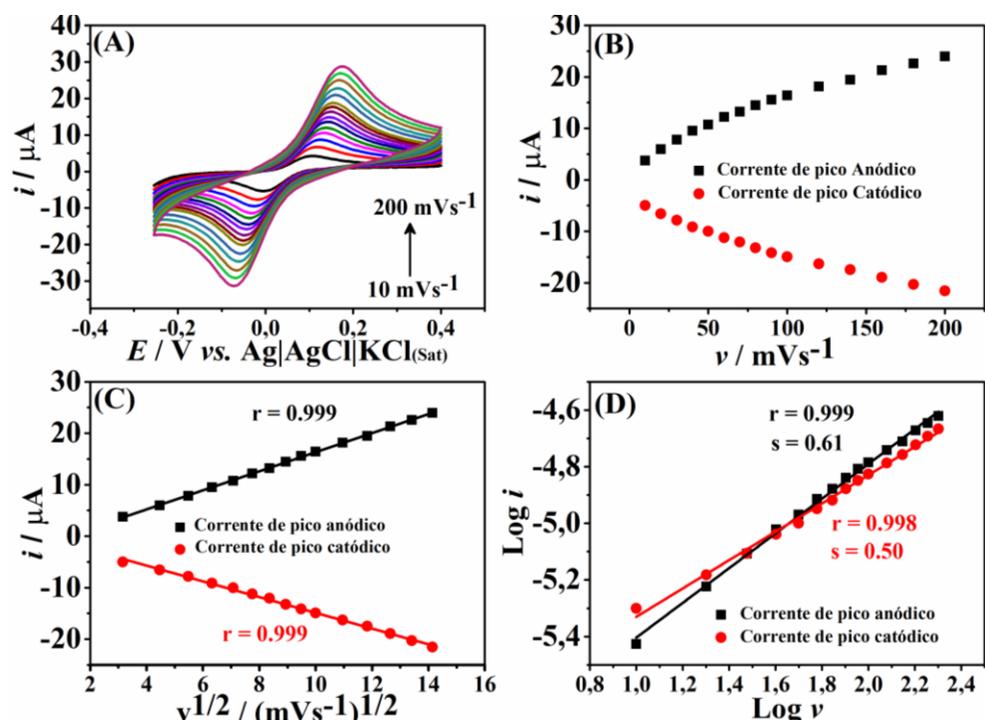


Fonte: Adaptado de (Wang et al., 2016)

O comportamento eletroquímico aplicando uma concentração de $50,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de TBHQ em solução tampão BR $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 6,0) foi avaliado por voltametria cíclica, como mostrado na Figura 16A, com picos do TBHQ localizados a $+163 \text{ mV}$ (E_{pa}) e $+58 \text{ mV}$ (E_{pc}). A separação

entre os picos anódico e catódico (ΔE_p) foi de 105 mV. A reversibilidade eletroquímica foi verificada alterando a velocidade de varredura, avaliando o perfil do voltamograma e plotando um gráfico de corrente de pico (i_p) versus a raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$) (Figura 15C). A reversibilidade eletroquímica também foi avaliada pela interpretação da taxa de varrimento, em que a relação I_{pa}/I_{pc} atinge 1 (1,02), e a intensidade da corrente cresce linearmente em função da raiz quadrada da velocidade de varredura, o que confirma a ocorrência de um sistema reversível. Uma análise do valor de varredura de velocidade demonstrou que os gráficos do logaritmo da corrente em função do logaritmo da velocidade de varredura são lineares, com valores de coeficiente angular de 0,61 e 0,50 para os processos anódico e catódico ($r = 0,999$ e $0,998$, respectivamente) (Figura 16D), o que firma um mecanismo governado por difusão (valor teórico = 0,5) (Pacheco et al., 2013).

Figura 16- Estudo da velocidade de varredura: (A) Voltamogramas cíclicos obtidos para a oxidação de $50,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de TBHQ em solução tampão BR $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 6,0) no eletrodo LIG em diferentes velocidades de varredura (10 a 200 mV s^{-1}) e gráficos da resposta de corrente em função de: (B) velocidade de varredura, (C) raiz quadrada da velocidade de varredura e (D) $\log i$ vs. $\log v$



Fonte: Próprio Autor (2023)

3.4. Otimização dos parâmetros de DPV para a determinação de TBHQ

Após o estudo do perfil voltamétrico do TBHQ e da otimização dos parâmetros experimentais por voltametria cíclica, foi escolhida a técnica de voltametria de pulso diferencial (DPV) para o desenvolvimento de uma metodologia para a análise do TBHQ, uma vez que essa técnica apresenta maior sensibilidade analítica do que a voltametria cíclica. Logo, a otimização dos parâmetros da técnica de DPV tais como amplitude de modulação, tempo de modulação e incremento de potencial foi realizada.

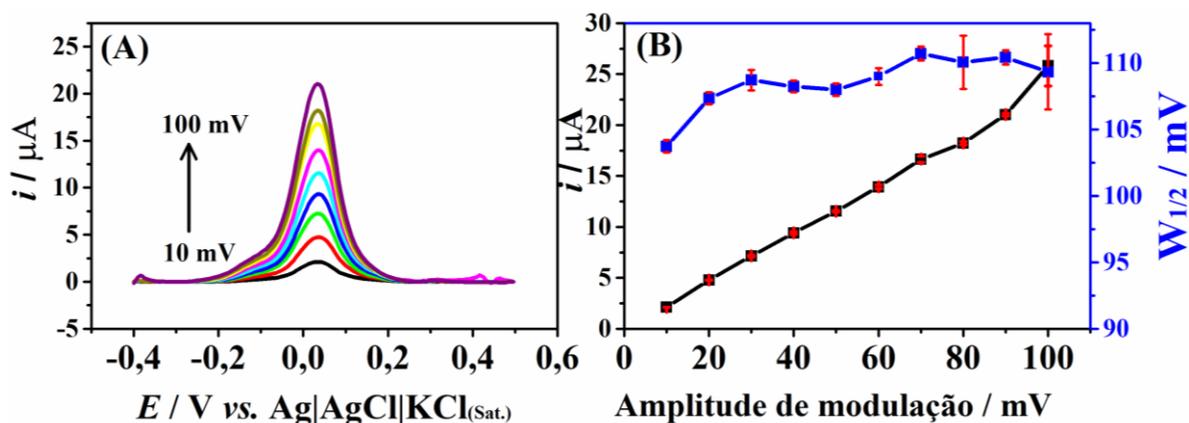
Experimentos prévios usando DPV e voltametria de onda quadrada (SWV) foram realizados para aferir as duas técnicas em relação à resposta analítica e estabilidade (repetição das medidas). A técnica DPV foi mais efetiva e apresentou melhor sinal/ruído, do que SWV no mesmo eletrólito usado para a avaliação voltamétrica do analito e, portanto, foi selecionada nos próximos experimentos em tampão BR, pH = 6,0 empregando LIGE.

A otimização dos parâmetros DPV foi realizada mantendo $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ de TBHQ e 30% de DMF na solução. O solvente DMF foi empregado para melhorar a solubilidade do biodiesel. Portanto, os parâmetros operacionais desse método, como, amplitude de modulação, tempo de modulação e potencial de passo foram investigados a fim de otimizar a configuração experimental para a determinação do TBHQ.

3.4.1. Otimização da amplitude de modulação

Inicialmente avaliou-se a amplitude de modulação, no intervalo entre 10 e 100 mV, sendo que os parâmetros tempo de modulação e potencial de passo foram mantidos constantes e iguais a 25 mV e 5 ms, respectivamente. Observa-se, na Figura 17, um aumento da intensidade de corrente de pico com o aumento da amplitude de modulação, até 90 mV registrou-se uma boa repetibilidade das medições em triplicata, boa resolução entre os picos de TBHQ e menor desvio. Assim, a amplitude de modulação foi fixada em 90 mV no decorrer dos experimentos.

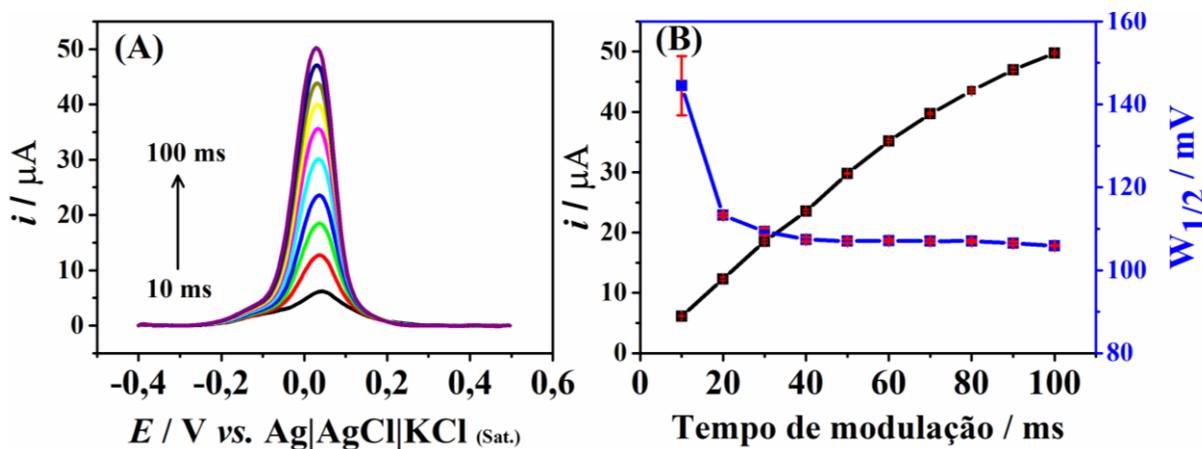
Figura 17- (A) DPV registrado para TBHQ ($50 \mu\text{mol L}^{-1}$), usando um tampão BR $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 6$) como eletrólito de suporte para avaliar o efeito da amplitude de modulação sobre (B) a corrente de pico e a largura de meio pico. Outras condições de DPV: tempo de modulação: 25 ms; incremento de potencial: 5 mV



Fonte: Próprio Autor (2023)

3.4.2. Otimização do tempo de modulação

Em seguida investigou-se a influência do tempo de modulação do pulso no intervalo de 10 a 100 ms, na qual notou-se boa estabilidade de sinal para o TBHQ em 80 ms como mostra a Figura 18, onde certamente foi para uma discriminação do processo faradaico frente a descarga capacitiva. Figura 18- (A) DPV registrado para o TBHQ ($50 \mu\text{mol L}^{-1}$), usando um tampão BR $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 6$) como eletrólito de suporte para avaliar o efeito do tempo de modulação sobre (B) a corrente de pico e a largura do pico médio. Outras condições de DPV: incremento de potencial: 5 mV; amplitude de modulação: 90 mV

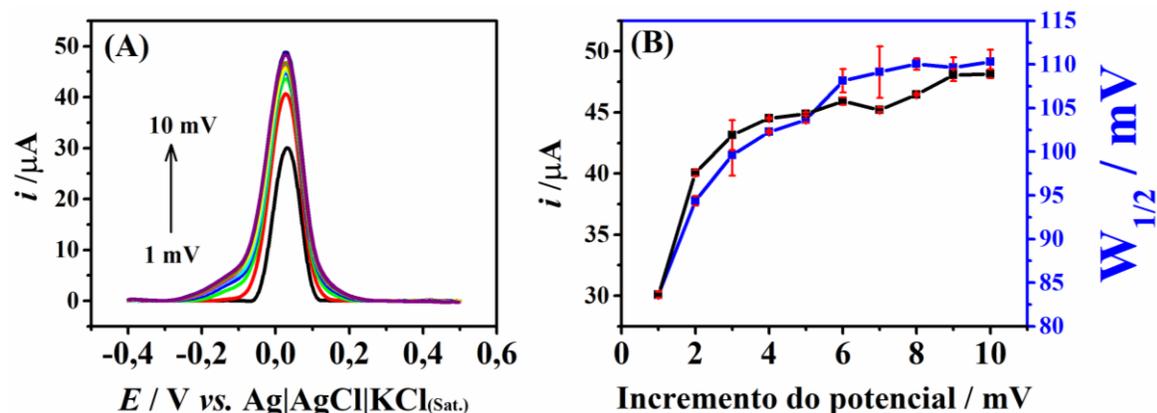


Fonte: Próprio Autor (2023)

3.4.3. Otimização de incremento do potencial

Por fim, estudou-se a influência do incremento de pulso na corrente de pico no intervalo de 1 a 10 mV. Foi observado uma relação linear entre o sinal analítico e o incremento do potencial até 5 mV e deste valor em diante ganha-se novo incremento da linearidade até no potencial 8 mV e a partir daí houve perda de linearidade. Na Figura 19 é apresentado o efeito da variação do incremento nas correntes de pico, mantendo-se constantes os parâmetros tempo de modulação e amplitude de modulação e iguais a 80 ms e 90 mV, respectivamente. Para este parâmetro foi fixado 8 mV como valor ótimo. A Tabela 2, mostra os parâmetros de DPV otimizados, bem como a solução de pH, os intervalos estudados e os valores selecionados usados nos experimentos.

Figura 19- (A) DPV registrado para o TBHQ ($50 \mu\text{mol L}^{-1}$), usando um tampão BR $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 6) como eletrólito de suporte para avaliar o efeito do potencial de degrau sobre (B) a corrente de pico e a largura de meio pico. Outras condições de DPV: amplitude de modulação: 90 mV, tempo de modulação: 80 ms



Fonte: Próprio Autor (2023)

Tabela 2- Intervalos estudados e valores otimizados selecionados para a determinação de TBHQ usando DPV

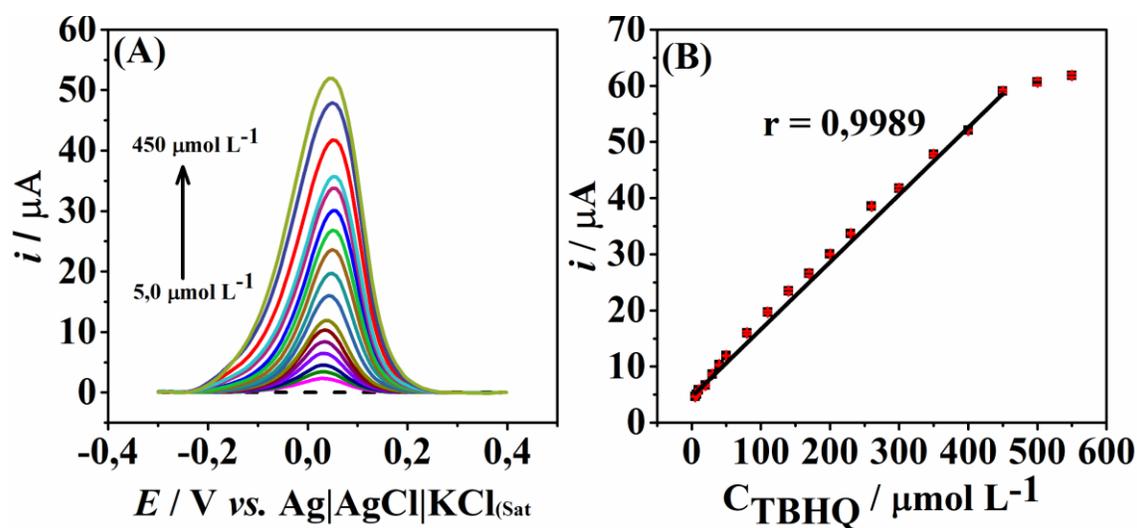
Parâmetros	Faixa estudada	Valor otimizado
pH	2,0 - 10	6,0
Amplitude de Modulação	10 – 100 mV	90 mV
Tempo de Modulação	10 – 100 ms	80 ms
Incremento de potencial	1 – 10 mV	8 mV

Fonte: Próprio Autor (2023)

3.5. Figuras de méritos obtidas para a determinação de TBHQ

Usando os parâmetros otimizados (Tabela 2), o sensor LIG foi analisado para a determinação de TBHQ em $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ de eletrólito tampão BR (pH = 6,0) na presença de 30% de DMF. A faixa linear entre a corrente de pico e a concentração de TBHQ foi obtida de 5 a $450 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ para soluções padrão de TBHQ com um bom coeficiente linear ($r = 0,999$) (Figura 20), o que corroborou a linearidade do método proposto.

Figura 20- (A) Voltamogramas de pulso diferencial com linha de base corrigida registrada ($n=3$) para concentrações crescentes de TBHQ ($5 - 450 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$) em tampão BR (pH = 6,0) e (B) a respectiva curva de calibração. Experimento realizado em condições otimizadas



Fonte: Próprio Autor (2023)

A partir da curva, os parâmetros de desempenho (Tabela 3) do procedimento desenvolvido foram estudados por meio do cálculo de limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) foram calculados de acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC): o LD foi calculado como três vezes o desvio padrão do intercepto (σ) da curva analítica dividido pela inclinação da curva de analítica (s), ou seja, $3\sigma/s$, enquanto o LQ foi calculado para ser 10 vezes o desvio padrão da interceptação (σ) da curva de calibração dividida pela inclinação da calibração curva (S), ou seja, $10\sigma/s$. Ademais o LD e LQ foram definidos como: $LD = 3\sigma/s$ e $LOQ = 10\sigma/s$, onde s é o coeficiente angular (sensibilidade) das curvas analíticas, e σ é o desvio padrão de 10 medidas consecutivas do branco. O estudo intraeletrodo foi realizado para três diferentes níveis de

concentração de TBHQ (10, 40 e 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$) utilizando o mesmo eletrodo. A reprodutibilidade da fabricação dos eletrodos foi analisada pela variação inter-eletrodos onde o valor de RSD foi de 5,6% confirmando a reprodutibilidade normal do processo de manufatura de usando máquina a laser de CO_2 . O método proposto baseado em um único eletrodo mostrou excelentes características para a determinação de TBHQ em amostras reais de biodiesel, que são importantes para monitorar este antioxidante em níveis de baixa concentração.

Tabela 3- Parâmetros analíticos obtidos com o método proposto para a determinação de TBHQ

Parâmetros	Valores Otimizados
Faixa linear / $\mu\text{mol L}^{-1}$	5,0 - 450
Sensibilidade / $\mu\text{A } \mu\text{mol L}^{-1}$	$0,1199 \pm 0,0014$
Limite de detecção (LD) / $\mu\text{mol L}^{-1}$	2,0
R	0,9989
Repetibilidade (n = 10 para 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$) %	2,5
Repetibilidade (n = 10 para 40 $\mu\text{mol L}^{-1}$) %	1,6
Repetibilidade (n = 10 para 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$) %	1,1
Inter-eletrodo (n=3) para 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$) %	5,6

Fonte: Próprio Autor (2023)

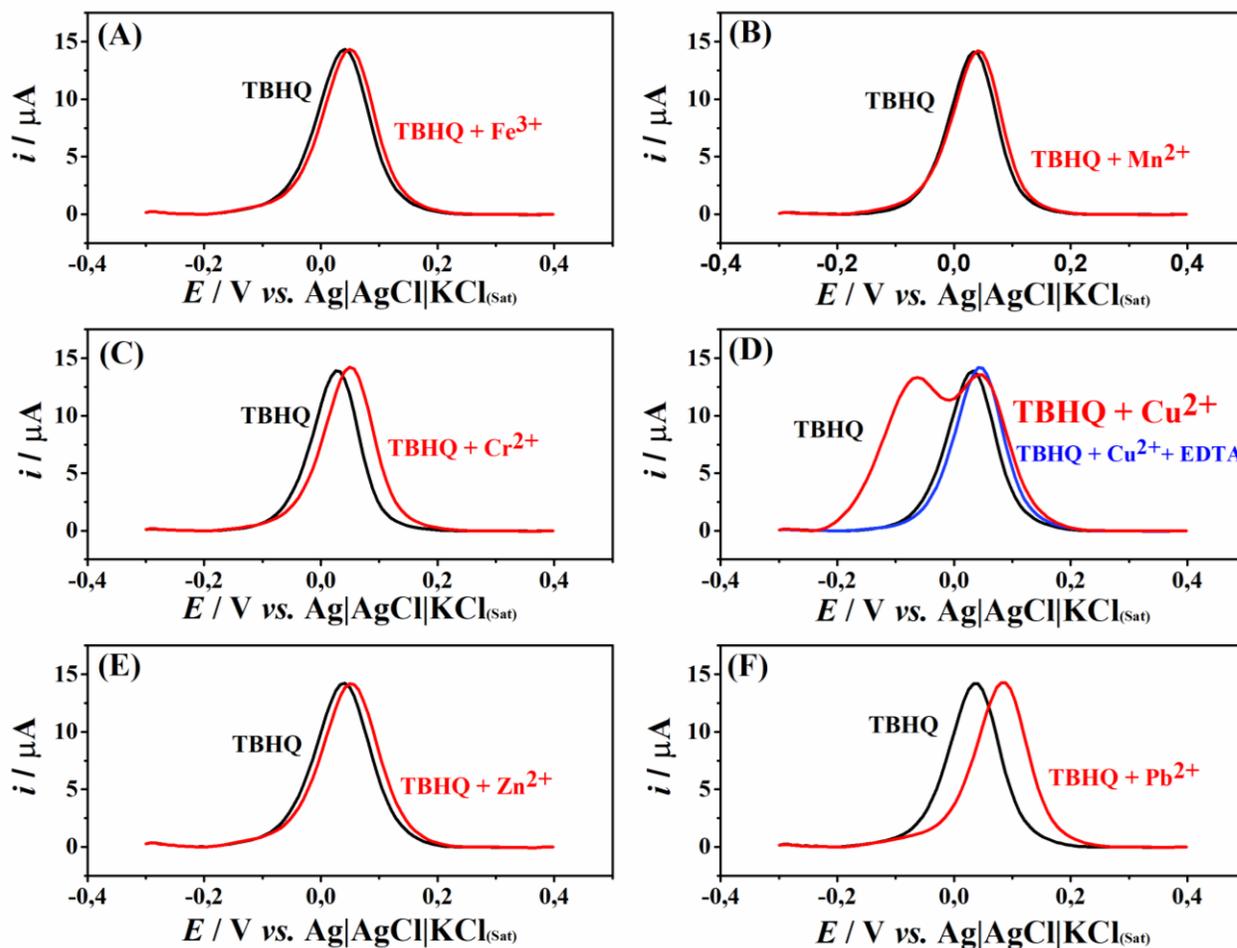
3.6. Estudo de Interferentes

A seletividade do eletrodo gravado a laser foi analisada selecionando metais como espécies interferentes, mesmo em baixas concentrações, estes têm recebido grande atenção devido aos efeitos prejudiciais causados pela estabilidade oxidativa do biodiesel e aceleração dos processos de degradação (Fernandes et al., 2019). Desse modo, metais em biodiesel comprometem a atividade e rendimento do motor, devido à formação de sais insolúveis, corrosão de peças, e formação de gomas, além de acelerar a deterioração no caso dos biocombustíveis (João et al., 2020; Knothe & Steidley, 2018). Tendo em conta estes efeitos danosos, os limites máximos para alguns contaminantes, incluindo água, sulfato, metanol, cloreto, íons de ferro e sódio, são estabelecidos por agências reguladoras em todo o mundo a destacar a brasileira (ANP), europeia (CEN) e a norte-americana (ASTM). Outrossim, a resolução ANP nº 842, de 14 de Maio, 2021, determinou um limite para a concentração de alguns metais, como Fe^{3+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} e Cr^{2+} em biocombustível

(de $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$). Grandes quantidades de metais em biodiesel podem ser encontradas quando o biodiesel está em contato com partes metálicas de motores ou tanques de armazenamento, nesta altura ocorre corrosão levando à liberação do metal para o biocombustível, conforme reportado na literatura (Barela et al., 2018; Sánchez et al., 2015; Tomášková et al., 2017). A seletividade do eletrodo gravado a *laser* foi estudada considerando Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Pb^{2+} como interferentes, mantendo $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de cada espécie interferente e $50 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ do antioxidante TBHQ.

Medições de DPV para esses ensaios são mostrados na Figura 21. Baixos desvios foram obtidos (Tabela 4), para o TBHQ em presença de Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} , Zn^{2+} e Pb^{2+} , contudo íons Cu^{2+} interferiram significativamente na detecção do TBHQ. Para corrigir essa interferência usou-se EDTA (ácido etilenodiaminotetracético), como sequestrador na proporção de $50 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} e $25 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ EDTA. O ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) é um excelente agente quelante, que pode formar quelatos estáveis e solúveis em água e com uma ampla faixa de pH, com quase todos os íons de metais de transição (Eivazihollagh et al., 2019; K. Zhang et al., 2021), EDTA liga-se a alguns íons metálicos na água removendo todas as substâncias que prejudicam o sistema, tornando-o mais estável do que os íons metálicos livres (He et al., 2016; Song et al., 2022; Wu et al., 2013). Após a utilização do EDTA houve uma melhora significativa no sinal de oxidação TBHQ. Por outro lado, houve um pequeno deslocamento para região de potencial mais positivo, este efeito é mais pronunciado para o caso de Pb^{2+} , contudo, esta situação não afeta a determinação do analito. Mais uma vez, é possível concluir com exceção de íons Cu^{2+} que estas espécies metálicas não afetam a detecção de TBHQ nas condições selecionadas sobre o eléctrodo LIG gravado a laser. Assim, este sensor é uma ferramenta viável para os métodos convencionais para a determinação do TBHQ, com as vantagens do baixo custo, seletividade, precisão e ser fabricado em pouco tempo e aplicado sem nenhum tratamento adicional.

Figura 21- DPV (linha de base corrigida) obtido para 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de TBHQ e uma mistura contendo a mesma concentração de TBHQ e 50 μg de (A) Fe^{3+} , (B) Mn^{2+} , (C) Cr^{2+} , (D) Cu^{2+} , (E) Zn^{2+} , (F) Pb^{2+} , sob as condições otimizadas



Fonte: Próprio Autor (2023)

Tabela 4-Variação da intensidade de corrente em resposta voltamétrica da Figura 20 para 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de TBHQ na presença de espécies interferentes metálicos em concentrações de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ cada, com EDTA para Cu^{2+}

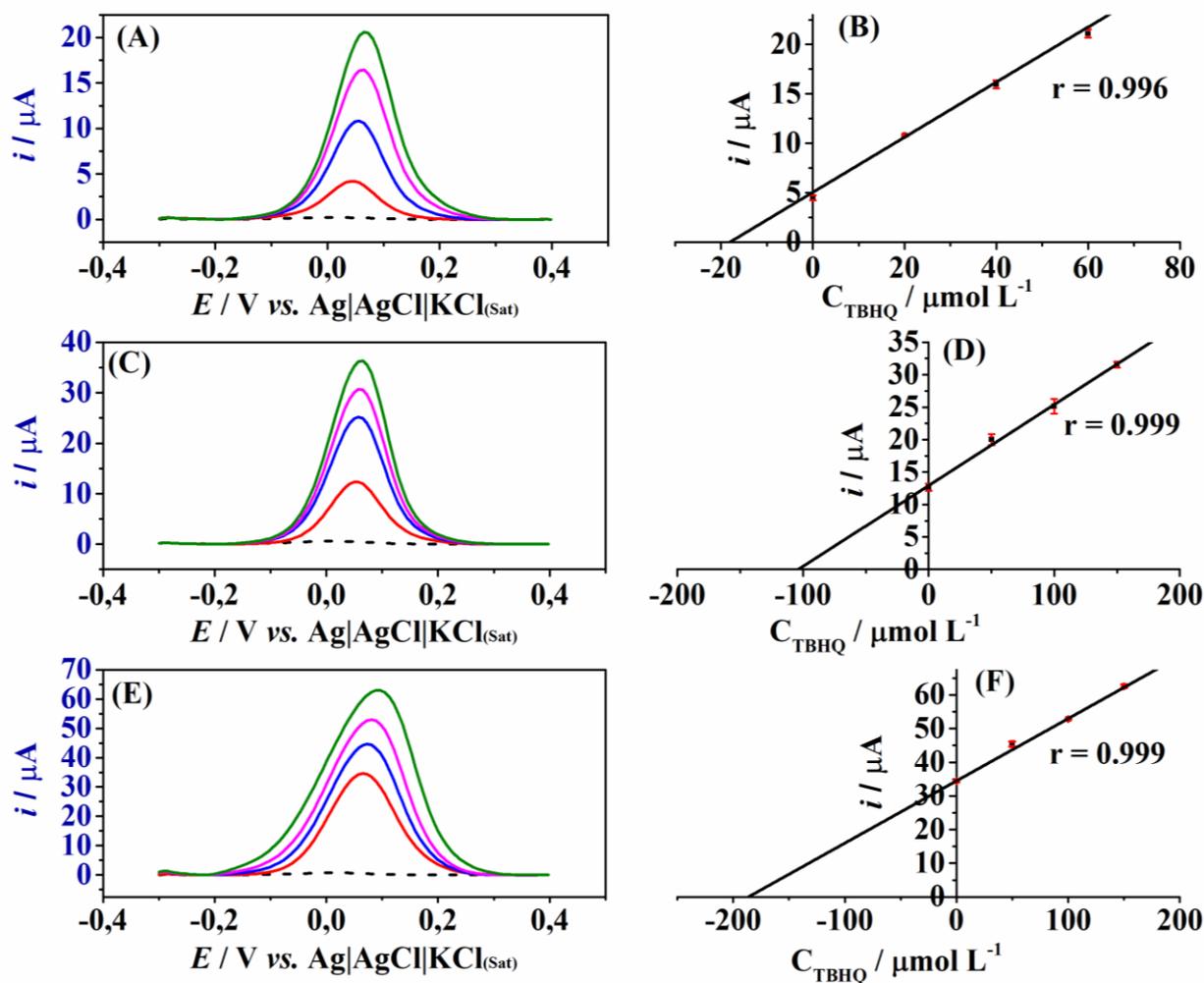
Interferente	ipa (μA)	ipa (μA)	Recuperação $\pm\text{SD}$
Me^{n+}	TBHQ	TBHQ + Me^{n+}	%
Fe^{3+}	14,1	14,2	100,7 \pm 0,2
Mn^{2+}	14,0	14,1	100,7 \pm 0,2
Cr^{2+}	13,8	13,9	100,7 \pm 0,2
Cu^{2+}	13,9	14,0	99,3 \pm 0,3
Zn^{2+}	13,9	13,9	100,0 \pm 0,2
Pb^{2+}	13,9	14,0	100,7 \pm 0,3

Fonte: Próprio Autor (2023)

3.7. Aplicação em amostras Reais

Depois da seleção das melhores condições, o método DPV usando o eletrodo gravado a laser (LIG) manufaturado, foi empregado para a determinação TBHQ em amostras de biodiesel de soja. A exatidão do método foi avaliada por testes de adição/recuperação, ou seja, as amostras foram enriquecidas com concentrações conhecidas do analito e depois analisadas. Três níveis de concentração de TBHQ, 3,3; 16,6 e 33,0 mg L⁻¹ (correspondente a 20, 100 e 200 µmol L⁻¹ TBHQ na célula eletroquímica após a diluição), foram selecionados. A concentração do antioxidante no biodiesel foi estimada para atingir 12 h de período de indução medido pelo método Rancimat. As curvas para tais análises apresentaram linearidade adequada ($r > 0,99$). A Figura 22 mostra os registros voltamétricos e as respectivas curvas analíticas enquanto a Tabela 5 mostra as recuperações (os valores médios para $n = 3$) obtidos para esses testes usando o sensor gravado a laser. Valores de recuperação satisfatórios foram verificados (entre 87,6 e 105,9%), de acordo com os critérios de anuência para recuperação, estabelecidos pelo Conselho Nacional Instituto de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO) (INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA QUALIDADE E TECNOLOGIA (INMETRO), 2020) do Brasil, mostrando precisão aceitável no nível de concentrações estudadas e sem problemas de interferência da matriz amostral (biodiesel de soja) sob as condições otimizadas. Consequentemente, os valores de recuperação aceitáveis indicaram que o sensor apresentado pode ser usado para quantificar TBHQ em baixas concentrações usando o eletrodo LIG fabricado com laser de CO₂.

Figura 22- Registros DPV para determinação de TBHQ em amostras de biodiesel de soja ((A), (C) e (E)) fortificadas com uma solução padrão resultando em concentrações finais na célula de 20 (B), 100 (D) e 200 (F) $\mu\text{mol L}^{-1}$, seguidas de três adições de soluções padrão. As respectivas curvas de adição de padrão lado a lado em seu voltamograma. As respectivas curvas de adição de padrão lado a lado em seu voltamograma. As primeiras varreduras mostram os espaços em branco (eletrólito de suporte + 30% de DMF); 2ª varredura: amostras fortificadas; 3ª, 4ª e 5ª varreduras: adição das soluções padrão de TBHQ (os valores podem ser vistos nas respectivas curvas)



Fonte: Próprio Autor (2023)

Tabela 5- Resultados obtidos em experimentos de recuperação com amostras de biodiesel enriquecidas com TBHQ (n = 3). Valores de concentração correspondentes à quantidade de TBHQ na célula

Amostra	Encontrado ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Fortificado / ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Encontrado \pm SD / $\mu\text{mol L}^{-1}$	Recuperado \pm SD / %
Biodiesel	< LOD	20	17,5 \pm 0,1	87,6 \pm 0,3
	< LOD	100	105,9 \pm 8,3	105,9 \pm 8,3
	< LOD	200	190,5 \pm 4,1	95,2 \pm 2,1

Fonte: Próprio Autor (2023)

3.8. Comparação com sensores convencionais reportados em literatura

O procedimento desenvolvido para a determinação de TBHQ em biodiesel usando o LIG como eletrodo foi comparado (faixa linear e o LD), com outros procedimentos disponíveis na literatura (Tabela 5) e os resultados foram satisfatórios. Os parâmetros analisados, incluindo tipo de eletrodo de trabalho, técnica, LD, faixa linear, mostram que o método proposto fornece resultados similar ou melhores do que os já existentes na literatura. É verdade que método proposto apresenta um LD um pouco maior que alguns métodos que empregaram DPV e SWV e eletrodos G/PLA, CB/PLA, GCE, ouro, SPE–MWCNT, HMDE, que obtiveram LD menor que LIG. Todavia, por exemplo, o eletrodo HDME (eletrodo de gota pendente de mercúrio) não é ecologicamente correto e representa um perigo ao analista. É notório que vários trabalhos utilizaram eletrodos de carbono vítreo, ouro e diamante dopado com boro, todos comerciais que têm um custo muito maior comparando com o eletrodo LIG usado neste trabalho. Alguns destes eletrodos foram preparados aplicando mais de uma etapa o que aumentam o tempo de fabricação afetando a reprodutibilidade (Caramit et al., 2013). Também, o eletrodo LIG, usado neste trabalho levou 60 segundos para fabricação e não precisou nenhum tratamento para a sua aplicação.

Tabela 6- Comparação dos parâmetros analíticos de diferentes eletrodos de trabalho para detecção eletroquímica de TBHQ

^a Técnica	^b Eletrodo de trabalho	Limite de detecção (μmol)	Faixa linear (μmol)	Referência
DPV	LIG	2,4	5 - 450	Este Trabalho
DPV	GCE	0,57	-	(Goulart et al., 2014)
SWV	Ouro	1	4,76–92,40	(Squissato et al., 2019)
DPV	CB/PLA	0,15	0,5 - 175	(Inoque et al., 2022)
SWV	G/PLA	0,017	0,3 - 450	(João et al., 2021)
DPV	Micro-eletrodo de platina	26	29,0–361,6	(Schaumlöffel et al., 2019)
LSV	SPE–MWCNT	0,34	0,5–10	(Caramit et al., 2013)
SWV	HMDE	0,034	1–10	(De Araujo et al., 2011)
DPV	UME	212	1200–8900	(Hoffmann Da Rocha et al., 2017)
BIA-AMP	Carbono vítreo	0,075	10 - 50	(Tormin et al., 2012)

Fonte: Próprio Autor (2023).

^aDPV: Voltametria de pulso diferencial; SWV: Voltametria de onda quadrada; LSV: Voltametria de varredura linear; BIA-AMP: Análise por injeção em batelada com detecção amperométrica.

^bG/PLA: eletrodo de ácido polilático integrado ao grafeno; CB/PLA: eletrodo de negro de fumo/ácido polilático; GCE: Eletrodo de carbono vítreo; SPE–MWCNT: eletrodos impressos em tela modificados com nanotubos de carbono de paredes múltiplas; HMDE: eletrodo de gota pendente de mercúrio UME: ultramicroeletrodo de platina;

CAPITULO IV – CONCLUSÃO

4.1. Conclusões

Os principais resultados deste trabalho revelaram que a folha poliimida tratada pelo laser de CO₂, para a obtenção de grafeno pode ser aplicada para produzir sensores para o monitoramento da qualidade do biocombustível, mostrado aqui para o biodiesel.

A produção do LIG é uma abordagem simples e reprodutível para produzir dispositivos eletroquímicos de baixo custo, com os parâmetros de potência e velocidade otimizados em 0,9 e 40mm s⁻¹ (P8v40) respectivamente. O eletrodo LIG, foi aplicado com sucesso para determinar o TBHQ aplicando o método DPV em amostras de biodiesel.

A exatidão, a precisão, a sensibilidade e a seletividade foram verificadas e o sensor se compara bem aos eletrodos previamente relatados para a detecção de TBHQ. Entre os trabalhos citados, verifica-se o crescente interesse na redução da quantidade de etapas de produção dos dispositivos, bem como no tempo de análise, implicando menor custo de produção e uso. Nesse contexto, é possível concluir que a utilização de eletrodos descartáveis de LIGE para o controle de qualidade de biocombustíveis torna o método mais barato e portátil, permitindo análises em campo. Além disso, a possibilidade de trabalhar com dispositivos considerados miniaturizados gera menos resíduos, fabricado sem adição reagentes, atendendo aos princípios da Química Verde.

REFERÊNCIAS

Abdul-Aziz, M. R. R., Hassan, A., Abdel-Aty, A. A. R., Saber, M. R., Ghannam, R., Anis, B., Heidari, H., & Khalil, A. S. G. (2020). High Performance Supercapacitor Based on Laser Induced Graphene for Wearable Devices. *IEEE Access*, 8, 200573-200580.

<https://doi.org/10.1109/ACCESS.2020.3035828>

Aleixo, L. M. (2003). Voltametria: Conceitos e Técnicas | Chemkeys Português. Chemkeys-Liberdade para aprender, 11, 21.

<http://chemkeys.com/br/wpcontent/themes/chemkeysbr/articleI.php?u=dm9sdGFtZXRYaWEtY29uY2VpdG9zLWUtdGVjmljYXM=>

Alhajji, E., Zhang, F., & Alshareef, H. N. (2021). Status and Prospects of Laser-Induced Graphene for Battery Applications. *Energy Technology*, 9(10), 1-15.

<https://doi.org/10.1002/ente.202100454>

Aslan, V. (2022). An Overview of Biodiesel Produced from 2nd Generation Feedstock: Mustard Seed Types. *Bioenergy Research*. <https://doi.org/10.1007/s12155-022-10536-9>

Balram, D., Lian, K. Y., Sebastian, N., & Rasana, N. (2021). Ultrasensitive detection of cytotoxic food preservative tert-butylhydroquinone using 3D cupric oxide nanoflowers embedded functionalized carbon nanotubes. *Journal of Hazardous Materials*, 406(September 2020).

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124792>

Barela, P. S., Souza, J. P., Pereira, J. S. F., Marques, J. C., Müller, E. I., & Moraes, D. P. (2018). Development of a microwave-assisted ultraviolet digestion method for biodiesel and subsequent trace elements determination by SF-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33(6), 1049-1056. <https://doi.org/10.1039/C8JA00095F31251>

Boehlert, W., & Mundy, C. (1986). and Physical (Número Powles 1981).

Bücker, F., de Moura, T. M., da Cunha, M. E., de Quadros, P. D., Beker, S. A., Cazarolli, J. C., Caramão, E. B., Frazzon, A. P. G., & Bento, F. M. (2018). Evaluation of the deteriorogenic microbial community using qPCR, n-alkanes and FAMES biodegradation in diesel, biodiesel and blends (B5, B10, and B50) during storage. *Fuel*, 233(February), 911-917. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.11.076>

Cao, W., Wang, Y., Zhuang, Q., Wang, L., & Ni, Y. (2019). Developing an electrochemical sensor for the detection of tert-butylhydroquinone. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 293(January), 321-328. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.05.012>

Caramit, R. P., De Freitas Andrade, A. G., Gomes De Souza, J. B., De Araujo, T. A., Viana, L. H., Trindade, M. A. G., & Ferreira, V. S. (2013). 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*, 105, 306-313. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.06.062>

Caraterização, N. A., & Corrosão, D. E. P. D. E. (2015). ARTIGO. 2014(1), 12-21.

Cardoso, T. S., Santos, R. A., Costa, R. T. T., Aviz, E. O., Araújo, J. F., Silva, A. P., Freitas, M. C. da C., & Correia, L. M. (2020). Uma revisão da utilização de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel. *Brazilian Applied Science Review*, 4(1), 240-276. <https://doi.org/10.34115/basrv4n1-016>

Carneiro, M. L. N. M., Pradelle, F., Braga, S. L., Gomes, M. S. P., Martins, A. R. F. A., Turkovics, F., & Pradelle, R. N. C. (2017). Potential of biofuels from algae: Comparison with fossil fuels, ethanol and biodiesel in Europe and Brazil through life cycle assessment (LCA). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 73(February), 632-653. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.152>

Casagrande, M., Kulsing, C., Althakafy, J. T., Piatnicki, C. M. S., & Marriott, P. J. (2019). Direct Analysis of Synthetic Phenolic Antioxidants, and Fatty Acid Methyl Ester Stability in Biodiesel by Liquid Chromatography and High-Resolution Mass Spectrometry. *Chromatographia*, 82(1), 271-278. <https://doi.org/10.1007/s10337-018-3681-3>

Cavelius, P., Engelhart-Straub, S., Mehlmer, N., Lercher, J., Awad, D., & Brück, T. (2023). The potential of biofuels from first to fourth generation. *PLoS Biology*, 21(3), 1-20. <https://doi.org/10.1371/journal.pbio.3002063>

Chen, H., Ding, M., Li, Y., Xu, H., Li, Y., & Wei, Z. (2020). Feedstocks, environmental effects and development suggestions for biodiesel in China. *Journal of Traffic and Transportation Engineering (English Edition)*, 7(6), 791-807. <https://doi.org/10.1016/j.jtte.2020.10.001>

Chen, X., Zhang, Y., Zu, Y., Yang, L., Lu, Q., & Wang, W. (2014). Antioxidant effects of rosemary extracts on sunflower oil compared with synthetic antioxidants. *International Journal of Food Science and Technology*, 49(2), 385-391. <https://doi.org/10.1111/ijfs.12311>

Cheng, L., Guo, W., Cao, X., Dou, Y., Huang, L., Song, Y., Su, J., Zeng, Z., & Ye, R. (2021). Laser-induced graphene for environmental applications: Progress and opportunities. *Materials Chemistry Frontiers*, 5(13), 4874-4891. <https://doi.org/10.1039/D1QM00437A>

Corach, J., Galván, E. F., Sorichetti, P. A., & Romano, S. D. (2019). Broadband permittivity sensor for biodiesel and blends. *Fuel*, 254(June). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115679>

Costa, W. R. P., Rocha, R. G., de Faria, L. V., Matias, T. A., Ramos, D. L. O., Dias, A. G. C., Fernandes, G. L., Richter, E. M., & Muñoz, R. A. A. (2022). Affordable equipment to fabricate laser-induced graphene electrodes for portable electrochemical sensing. *Microchimica Acta*, 189(5). <https://doi.org/10.1007/s00604-022-05294-6>

Dai, C., Crawford, L. P., Song, P., Fisher, A. C., & Lawrence, N. S. (2015). A novel sensor based on electropolymerized substituted-phenols for pH detection in unbuffered systems. *RSC Advances*, 5(126), 104048-104053. <https://doi.org/10.1039/C5RA22595G>

De, A., & Boxi, S. S. (2020). Application of Cu impregnated TiO₂ as a heterogeneous nanocatalyst for the production of biodiesel from palm oil. *Fuel*, 265(August 2019), 117019. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117019>

De Araujo, T. A., Barbosa, A. M. J., Viana, L. H., & Ferreira, V. S. (2011). Electroanalytical determination of TBHQ, a synthetic antioxidant, in soybean biodiesel samples. *Fuel*, 90(2), 707-712. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.09.022>

De Menezes, L. C., De Sousa, E. R., Da Silva, G. S., Marques, A. L. B., Viegas, H. D. C., & Dos Santos, M. J. C. (2022). Investigations on Storage and Oxidative Stability of Biodiesel from Different Feedstocks Using the Rancimat Method, Infrared Spectroscopy, and Chemometry. *ACS Omega*, 7(35), 30746-30755. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c01348>

De Oliveira, F. C., & Coelho, S. T. (2017). History, evolution, and environmental impact of biodiesel in Brazil: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 75(October 2016), 168-179. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.10.060>

de Siqueira Cavalcanti, E. H., Zimmer, A. R., Bento, F. M., & Ferrão, M. F. (2019). Chemical and microbial storage stability studies and shelf life determinations of commercial Brazilian biodiesels stored in carbon steel containers in subtropical conditions. *Fuel*, 236(July 2018), 993-1007. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.09.043>

Dong, Y., Rismiller, S. C., & Lin, J. (2016). Molecular dynamic simulation of layered graphene clusters formation from polyimides under extreme conditions. *Carbon*, 104, 47-55. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.03.050>

Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., & Hofmann, M. (2008). Raman spectroscopy as a probe of graphene and carbon nanotubes. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 366(1863), 231-236.

<https://doi.org/10.1098/rsta.2007.2155>

Duy, L. X., Peng, Z., Li, Y., Zhang, J., Ji, Y., & Tour, J. M. (2018). Laser-induced graphene fibers. *Carbon*, 126, 472-479. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.10.036>

Eivazihollagh, A., Svanedal, I., Edlund, H., & Norgren, M. (2019). On chelating surfactants: Molecular perspectives and application prospects. *Journal of Molecular Liquids*, 278, 688-705.

<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.076>

Eldiehy, K. S. H., Bardhan, P., Borah, D., Gohain, M., Ahmad Rather, M., Deka, D., & Mandal, M. (2022). A comprehensive review on microalgal biomass production and processing for biodiesel production. *Fuel*, 324(January). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124773>

Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., & Dempsey, J. L. (2018). A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 95(2), 197-206. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>

Fadilah, N. I. M., Phang, S. J., Kamaruzaman, N., Salleh, A., Zawani, M., Sanyal, A., Maarof, M., & Fauzi, M. B. (2023). Antioxidant Biomaterials in Cutaneous Wound Healing and Tissue Regeneration: A Critical Review. *Antioxidants*, 12(4). <https://doi.org/10.3390/antiox12040787>

Fan, X., Peng, W., Li, Y., Li, X., Wang, S., Zhang, G., & Zhang, F. (2008). Deoxygenation of exfoliated graphite oxide under alkaline conditions: a green route to graphene preparation. *Advanced Materials*, 20(23), 4490-4493. <https://doi.org/10.1002/adma.200801306>

Fernandes, D. M., Squissato, A. L., Lima, A. F., Richter, E. M., & Munoz, R. A. A. (2019). Corrosive character of Moringa oleifera Lam biodiesel exposed to carbon steel under simulated storage conditions. *Renewable Energy*, 139, 1263-1271.

<https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.03.034>

Focke, W. W., Westhuizen, I. Van Der, & Oosthuysen, X. (2016). Biodiesel oxidative stability from Rancimat data. *Thermochimica Acta*, 633, 116-121.

<https://doi.org/10.1016/j.tca.2016.03.023>

Galvan, D., Orives, J. R., Coppo, R. L., Rodrigues, C. H. F., Spacino, K. R., Pinto, J. P., & Borsato, D. (2014). Estudo da cinética de oxidação de biodiesel b100 obtido de Óleo de soja e gordura de porco: determinação da energia de ativação. *Química Nova*, 37(2), 244-248.

<https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140042>

Gary, C. (2009). Química analítica. 9-48.

<https://hopelchen.tecnm.mx/principal/sylabus/fpdb/recursos/r128501.PDF>.

Goulart, L. A., Teixeira, A. R. L., Ramalho, D. A., Terezo, A. J., & Castilho, M. (2014). Development of an analytical method for the determination of tert-butylhydroquinone in soybean biodiesel. *Fuel*, 115, 126-131. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.06.050>

Hasan, M., Abedin, M. Z., Amin, M. Bin, Nekomahmud, M., & Oláh, J. (2023). Sustainable biofuel economy: A mapping through bibliometric research. *Journal of Environmental Management*, 336(February). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.117644>

He, H., Wu, D., Zhao, L., Luo, C., Dai, C., & Zhang, Y. (2016). Sequestration of chelated copper by structural Fe(II): Reductive decomplexation and transformation of CuII-EDTA. *Journal of Hazardous Materials*, 309, 116-125. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.02.009>

Hendel, S. J., & Young, E. R. (2016). Introduction to Electrochemistry and the Use of Electrochemistry to Synthesize and Evaluate Catalysts for Water Oxidation and Reduction. *Journal of Chemical Education*, 93(11), 1951-1956.

<https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.6b00230>

Hoffmann Da Rocha, A. A., Casagrande, M., De Souza Schaumlöffel, L., Da Silva, Y. P., & Sartori Piatnicki, C. M. (2017). Simultaneous Voltammetric Determination of tert-Butylhydroquinone and Propyl Gallate in Biodiesel-Ethanol at a Pt Ultramicroelectrode. *Energy and Fuels*, 31(7), 7076-7081. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00204>

Hyppolito, M. L., de Souza, L. A., da Silva, I. M., da Silva, F. C., & Lopes, L. F. (2021). Production and characterization of diesel mixtures with corn oil biodiesel. *Revista em Agronegocio e Meio Ambiente*, 14(4). <https://doi.org/10.17765/2176-9168.2021v14n4e8872>

Inoque, N. I. G., João, A. F., de Faria, L. V., & Muñoz, R. A. A. (2022). Electrochemical determination of several biofuel antioxidants in biodiesel and biokerosene using polylactic acid loaded with carbon black within 3D-printed devices. *Microchimica Acta*, 189(2), 1-11.

<https://doi.org/10.1007/s00604-021-05152-x>

Instituto Nacional de Metrologia Qualidade e Tecnologia (INMETRO). (2020). Orientação sobre validação de métodos analíticos DOQ-CGCRE-008, revisão 08. 2020, 30. http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/pesquisa_link.asp?seq_tipo_documento=5&cod_uo_numeracao=00774&num_documento=008%0Ahttp://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_08.pdf

Jakeria, M. R., Fazal, M. A., & Haseeb, A. S. M. A. (2014). Influence of different factors on the stability of biodiesel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 30, 154-163.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.09.024>

Jeong, S. Y., Ma, Y. W., Lee, J. U., Je, G. J., & Shin, B. S. (2019). Flexible and highly sensitive strain sensor based on laser-induced graphene pattern fabricated by 355 nm pulsed laser. *Sensors (Switzerland)*, 19(22), 1-12. <https://doi.org/10.3390/s19224867>

Jia, T., Zhao, M., Pan, L., Deng, C., Zou, J. J., & Zhang, X. (2022). Effect of phenolic antioxidants on the thermal oxidation stability of high-energy-density fuel. *Chemical Engineering Science*, 247, 117056. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.117056>

João, A. F., Matias, T. A., Gomes, J. S., Guimaraes, R. R., Sousa, R. M. F., & Muñoz, R. A. A. (2021). An Environmentally Friendly Three-Dimensional Printed Graphene-Integrated Polylactic Acid Electrochemical Sensor for the Quality Control of Biofuels. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 9(48), 16052-16062. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c03361>

João, A. F., Squissato, A. L., Richter, E. M., & Muñoz, R. A. A. (2020). Additive-manufactured sensors for biofuel analysis: copper determination in bioethanol using a 3D-printed carbon black/polylactic electrode. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 412(12), 2755-2762. <https://doi.org/10.1007/s00216-020-02513-y>

Khandelwal, A., Chhabra, M., & Lens, P. N. L. (2023). Integration of third generation biofuels with bio-electrochemical systems: Current status and future perspective. *Frontiers in Plant Science*, 14(February), 1-14. <https://doi.org/10.3389/fpls.2023.1081108>

Knothe, G., & Steidley, K. R. (2018). The effect of metals and metal oxides on biodiesel oxidative stability from promotion to inhibition. *Fuel Processing Technology*, 177(April), 75-80. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.04.009>

Komariah, L. N., Arita, S., Rendana, M., Ramayanti, C., Suriani, N. L., & Erisna, D. (2022). Microbial contamination of diesel-biodiesel blends in storage tank; an analysis of colony morphology. *Heliyon*, 8(4), e09264. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e09264>

Kumar, N. (2017). Oxidative stability of biodiesel: Causes, effects and prevention. *Fuel*, 190, 328-350. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.11.001>

Le, T. S. D., Phan, H. P., Kwon, S., Park, S., Jung, Y., Min, J., Chun, B. J., Yoon, H., Ko, S. H., Kim, S. W., & Kim, Y. J. (2022). Recent Advances in Laser-Induced Graphene: Mechanism, Fabrication, Properties, and Applications in Flexible Electronics. *Advanced Functional Materials*, 32(48). <https://doi.org/10.1002/adfm.202205158>

Lin, J., Peng, Z., Liu, Y., Ruiz-Zepeda, F., Ye, R., Samuel, E. L. G., Yacaman, M. J., Yakobson, B. I., & Tour, J. M. (2014). Laser-induced porous graphene films from commercial polymers. *Nature Communications*, 5, 5-12. <https://doi.org/10.1038/ncomms6714>

Liu, Y., Dong, X., & Chen, P. (2012). Biological and chemical sensors based on graphene materials. *Chemical Society Reviews*, 41(6), 2283-2307. <https://doi.org/10.1039/C1CS15270J>

Longanesi, L., Pereira, A. P., Johnston, N., & Chuck, C. J. (2022). Oxidative stability of biodiesel: recent insights. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 16(1), 265-289. <https://doi.org/10.1002/bbb.2306>

Lowinsohn, D., Química, I. De, São, U. De, & Sp, S. P. (2006). Revisão. 29(6), 1318-1325. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000600029>

M. F. Amaral, E., C. B. de Andrade, J., B. de Freitas, L., T. L. Teixeira, G., P. L. do Nascimento, J., V. Gelamo, R., B. Leite, N., & A. Moreto, J. (2022). Electrochemical Sensors and Biosensors: Their Basic Working Principles and Some Applications. *Revista Virtual de Química*, 1-18. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20220112>

Matias, T. A., Rocha, R. G., Faria, L. V., Richter, E. M., & Munoz, R. A. A. (2022). Infrared Laser-Induced Graphene Sensor for Tyrosine Detection. *ChemElectroChem*, 9(14). <https://doi.org/10.1002/celec.202200339>

Mayer, J. M. (2022). Bonds over Electrons: Proton Coupled Electron Transfer at Solid-Solution Interfaces. *Journal of the American Chemical Society*. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c10212>

Melhuish, W. H. (1984). Molecular Luminescence Spectroscopy - Vi. *In Pure and Applied Chemistry* (Vol. 56, Número 2). <https://doi.org/10.1351/pac198456020231>

Mendes, P. J., & Yada, M. M. (2018). Produção De Biodiesel Do Fruto Da Cutieira (Joannesia Princeps Vell). *Revista Interface Tecnológica*, 15(2), 370-380.
<https://doi.org/10.31510/infa.v15i2.453>

Min, B. H., Kim, D. W., Kim, K. H., Choi, H. O., Jang, S. W., & Jung, H. T. (2014). Bulk scale growth of CVD graphene on Ni nanowire foams for a highly dense and elastic 3D conducting electrode. *Carbon*, 80(1), 446-452. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.08.084>

Monteiro, M. D. S., Dos Santos Júnior, J. C., & Sussuchi, E. M. (2020). Electrochemistry: Modified electrodes and their potentialities. *Revista Virtual de Química*, 12(5), 1145-1160.
<https://doi.org/10.21577/1984-6835.20200092>

Mukrimaa, S. S., Nurdyansyah, Fahyuni, E. F., YULIA CITRA, A., Schulz, N. D., غسان, د., Taniredja, T., Faridli, E. M., & Harmianto, S. (2016). Structural Analysis of Covariance on Health-Related Indicators in the Elderly at Home, Focusing on Subjective Health Perception. *Jurnal Penelitian Pendidikan Guru Sekolah Dasar*, 6(August), 128.

Nacional, N., Petr, D. O., Interno, R., Anp, P., Art, E. S. P., Resolu, E., Ii, T., Controle, D. O., Do, D. E. Q., & Art, B. (2023). Resolução anp no 920 de 04/04/2023. 1-5.

Nunes Angelis, P., de Cássia Mendonça, J., Rianne da Rocha, L., Boareto Capelari, T., Carolyne Prete, M., Gava Segatelli, M., Borsato, D., & Ricardo Teixeira Tarley, C. (2020). Feasibility of a Nano-Carbon Black Paste Electrode for Simultaneous Voltammetric Determination of

Antioxidants in Food Samples and Biodiesel in the Presence of Surfactant. *Electroanalysis*, 32(6), 1198-1207. <https://doi.org/10.1002/elan.201900479>

Oliveira, V., & Gonçalves, G. (2021). Determinação de metais em biodiesel: importância e desafios. *Bioenergia em revista: diálogos*, 11(1), 120-138.

Pacheco, W. F., Semaan, F. S., De Almeida, V. G. K., Ritta, A. G. S. L., & Aucélio, R. Q. (2013). Voltammetry: A brief review about concepts. *Revista Virtual de Química*, 5(4), 516-537. <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20130040>

Paillet, M., Parret, R., Sauvajol, J. L., & Colombar, P. (2018). Graphene and related 2D materials: An overview of the Raman studies. *Journal of Raman Spectroscopy*, 49(1), 8-12. <https://doi.org/10.1002/jrs.5295>

Peng, Z., Lin, J., Ye, R., Samuel, E. L. G., & Tour, J. M. (2015). Flexible and stackable laser-induced graphene supercapacitors. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(5), 3414-3419. <https://doi.org/10.1021/am509065d>

Ramalho, V. C., & Jorge, N. (2006). Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. *Química Nova*, 29(4), 755-760. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000400023>

Rashedul, H. K., Masjuki, H. H., Kalam, M. A., Teoh, Y. H., How, H. G., & Rizwanul Fattah, I. M. (2015). Effect of antioxidant on the oxidation stability and combustion-performance-emission characteristics of a diesel engine fueled with diesel-biodiesel blend. *Energy Conversion and Management*, 106, 849-858. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.10.024>

Reza, V., Snapp, P., Dalam, E., Di, I. M. A., Socialization, A., Cadger, O. F., To, M., Cadger, S., Programpadang, R., Hukum, F., Hatta, U. B. U. B., Sipil, F. T., Hatta, U. B. U. B., Danilo Gomes de Arruda, Bustamam, N., Suryani, S., Nasution, M. S., Prayitno, B., Rois, I., ... Rezekiana, L. (2020). Structural Analysis of Covariance on Health-Related Indicators in the Elderly at Home,

Focusing on Subjective Health Perception. *Business Law binus*, 7(2), 33-48.
http://repository.radenintan.ac.id/11375/1/PERPUS_PUSAT.pdf
<http://business-law.binus.ac.id/2015/10/08/pariwisata-syariah/>
<https://www.ptonline.com/articles/how-to-get-better-mfi-results>
<https://journal.uir.ac.id/index.php/kiat/article/view/8839>

Rezende, M. J. C., de Lima, A. L., Silva, B. V., Mota, C. J. A., Torres, E. A., da Rocha, G. O., Cardozo, I. M. M., Costa, K. P., Guarieiro, L. L. N., Pereira, P. A. P., Martinez, S., & de Andrade, J. B. (2021). Biodiesel: An overview II. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 32(7), 1301-1344. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20210046>

Robert, B., & Brown, E. B. (2004). Structural Analysis of Covariance on Health-Related Indicators in the Elderly at Home, Focusing on Subjective Health Perception. 1, 1-14.

Ruan, L., Lu, L., Zhao, X., Xiong, W., Xu, H., & Wu, S. (2022). Effects of natural antioxidants on the oxidative stability of *Eucommia ulmoides* seed oil: Experimental and molecular simulation investigations. *Food Chemistry*, 383(February), 132640.

<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132640>

Ryu, K. (2009). Effect of antioxidants on the oxidative stability and combustion characteristics of biodiesel fuels in an indirect-injection (IDI) diesel engine. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 23(11), 3105-3113. <https://doi.org/10.1007/s12206-009-0902-6>

Saluja, R. K., Kumar, V., & Sham, R. (2016). Stability of biodiesel - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 62, 866-881. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.05.001>

Sánchez, R., Sánchez, C., Lienemann, C. P., & Todolí, J. L. (2015). Metal and metalloid determination in biodiesel and bioethanol. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 30(1), 64-101. <https://doi.org/10.1039/C4JA00202D>

Schaumlöffel, L. de S., Dambros, J. W. V., Bolognese Fernandes, P. R., Gutterres, M., & Piatnicki, C. M. S. (2019). Direct and simultaneous determination of four phenolic antioxidants in biodiesel using differential pulse voltammetry assisted by artificial neural networks and variable selection by decision trees. *Fuel*, 236(August 2018), 803-810.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.09.048>

Selcuk, O., Unal, D. N., Kanbes Dindar, Ç., Süslü, İ., & Uslu, B. (2022). Electrochemical determination of phosphodiesterase-3 enzyme inhibitor drug Milrinone with nanodiamond modified paste electrode. *Microchemical Journal*, 181(February).

<https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107720>

Shah, M. A., Bosco, S. J. D., & Mir, S. A. (2014). Plant extracts as natural antioxidants in meat and meat products. *Meat Science*, 98(1), 21-33. <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2014.03.020>

Shams, S. S., Zhang, R., & Zhu, J. (2015). Graphene synthesis: A Review. *Materials Science-Poland*, 33(3), 566-578. <https://doi.org/10.1515/msp-2015-0079>

Shan, R., Lu, L., Shi, Y., Yuan, H., & Shi, J. (2018). Catalysts from renewable resources for biodiesel production. *Energy Conversion and Management*, 178(July), 277-289.

<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.10.032>

Sharma, A., & Murugan, S. (2017). Effect of blending waste tyre derived fuel on oxidation stability of biodiesel and performance and emission studies of a diesel engine. *Applied Thermal Engineering*, 118, 365-374. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.03.008>

Shoog, D. A., & West, D. M. (1976). Fundamentals of analytical chemistry.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85208-1.00006-1>

Silva de Sousa, L., Verônica Rodarte de Moura, C., & Miranda de Moura, E. (2021). Action of natural antioxidants on the oxidative stability of soy biodiesel during storage. *Fuel*, 288(November 2020). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119632>

Song, P., Sun, C., Wang, J., Ai, S., Dong, S., Sun, J., & Sun, S. (2022). Efficient removal of Cu-EDTA complexes from wastewater by combined electrooxidation and electrocoagulation process: Performance and mechanism study. *Chemosphere*, 287(P1), 131971. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131971>

Sousa Carvalho, R. M., Yotsumoto Neto, S., Carvalho Silva, F., Santos Damos, F., & de Cássia Silva Luz, R. (2016). A Sensitive Sensor Based on CuTSPc and Reduced Graphene Oxide for Simultaneous Determination of the BHA and TBHQ Antioxidants in Biodiesel Samples. *Electroanalysis*, 28(12), 2930-2938. <https://doi.org/10.1002/elan.201600187>

Souza, D. De, Machado, S. A. S., Química, I. De, Carlos, D. S., Paulo, U. D. S., & Sp, S. C. (2003). Revisão. 26(1), 81-89. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422003000100015>

Squissato, A. L., Richter, E. M., & Munoz, R. A. A. (2019). Voltammetric determination of copper and tert-butylhydroquinone in biodiesel: A rapid quality control protocol. *Talanta*, 201(April), 433-440. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.04.030>

Stefano, J. S., Kalinke, C., Da Rocha, R. G., Rocha, D. P., Da Silva, V. A. O. P., Bonacin, J. A., Angnes, L., Richter, E. M., Janegitz, B. C., & Muñoz, R. A. A. (2022). Electrochemical (Bio)Sensors Enabled by Fused Deposition Modeling-Based 3D Printing: A Guide to Selecting Designs, Printing Parameters, and Post-Treatment Protocols. *Analytical Chemistry*, 94(17), 6417-6429. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.1c05523>

Syafiuddin, A., Chong, J. H., Yuniarto, A., & Hadibarata, T. (2020). The current scenario and challenges of biodiesel production in Asian countries: A review. *Bioresource Technology Reports*, 12(November). <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100608>

Tapanes, N. D. la C. O., Aranda, D. A. G., Perez, R. S., & Cruz, Y. R. (2013). Biodiesel No Brasil: Matérias Primas E Tecnologias De Produção. *Acta Scientiae et Technicae*, 1(1).

<https://doi.org/10.17648/uezo-ast-v1i1.11>

Tapia Mattar, V., Gavián-Arriazu, E. M., & Rodriguez, S. A. (2022). Study of Electrochemical Mechanisms Using Computational Simulations: Application to Phenol Butylated Hydroxyanisole. *Journal of Chemical Education*, 99(2), 1044-1052. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.1c01230>

Thévenot, D. R., Toth, K., Durst, R. A., & Wilson, G. S. (2001). Electrochemical biosensors: Recommended definitions and classification. *Analytical Letters*, 34(5), 635-659.

<https://doi.org/10.1081/AL-100103209>

Tomášková, M., Chýlková, J., Šelešovská, R., & Janíková, L. (2017). Voltammetric method for rapid determination of propyl gallate and its application for monitoring of biofuels quality. *Monatshefte fur Chemie*, 148(3), 457-461. <https://doi.org/10.1007/s00706-016-1860-1>

Tomić, M., Đurišić-Mladenović, N., Mičić, R., Simikić, M., & Savin, L. (2019). Effects of accelerated oxidation on the selected fuel properties and composition of biodiesel. *Fuel*, 235(February 2018), 269-276. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.07.123>

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

<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.06.024>

Tormin, T. F., Gimenes, D. T., Silva, L. G., Ruggiero, R., Richter, E. M., Ferreira, V. S., & Muñoz, R. A. A. (2010). Direct amperometric determination of tert-butylhydroquinone in biodiesel. *Talanta*, 82(4), 1599-1603. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.07.011>

Umar, M., Ji, X., Kirikkaleli, D., & Xu, Q. (2020). COP21 Roadmap: Do innovation, financial development, and transportation infrastructure matter for environmental sustainability in China? *Journal of Environmental Management*, 271(June), 111026.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111026>

van der Westhuizen, I., & Focke, W. W. (2018). Stabilizing sunflower biodiesel with synthetic antioxidant blends. *Fuel*, 219(January), 126-131. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.01.086>

Van Gerpen, J. (2005). Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology*, 86(10), 1097-1107. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2004.11.005>

Van Gerpen, J. H., & He, B. B. (2014). Biodiesel and renewable diesel production methods. In *Advances in Biorefineries: Biomass and Waste Supply Chain Exploitation*.

<https://doi.org/10.1533/9780857097385.2.441>

Varatharajan, K., & Pushparani, D. S. (2018). Screening of antioxidant additives for biodiesel fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82(March 2017), 2017-2028.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.07.020>

Vidigal, I. G., Siqueira, A. F., Melo, M. P., Giordani, D. S., da Silva, M. L. C. P., Cavalcanti, E. H. S., & Ferreira, A. L. G. (2021). Applications of an electronic nose in the prediction of oxidative stability of stored biodiesel derived from soybean and waste cooking oil. *Fuel*, 284(June 2020), 119024. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119024>

Vivaldi, F. M., Dallinger, A., Bonini, A., Poma, N., Sembranti, L., Biagini, D., Salvo, P., Greco, F., & Di Francesco, F. (2021). Three-Dimensional (3D) Laser-Induced Graphene: Structure, Properties, and Application to Chemical Sensing. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 13(26), 30245-30260. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c05614>

Wang, F., Wang, K., Zheng, B., Dong, X., Mei, X., Lv, J., Duan, W., & Wang, W. (2018). Laser-induced graphene: preparation, functionalization and applications. *Materials Technology*, 33(5), 340-356. <https://doi.org/10.1080/10667857.2018.1447265>

Wang, P., Han, C., Zhou, F., Lu, J., Han, X., & Wang, Z. (2016). Electrochemical determination of tert-butylhydroquinone and butylated hydroxyanisole at choline functionalized film supported graphene interface. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 224, 885-891. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.10.098>

Wang, Z., Wang, Y. B., Yin, J., Tóvári, E., Yang, Y., Lin, L., Holwill, M., Birkbeck, J., Perello, D. J., Xu, S., Zultak, J., Gorbachev, R. V., Kretinin, A. V., Taniguchi, T., Watanabe, K., Morozov, S. V., Anđelković, M., Milovanović, S. P., Covaci, L., ... Woods, C. R. (2019). Composite supermoiré lattices in double-aligned graphene heterostructures. *Science Advances*, 5(12), 1-8. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aay8897>

Wu, L., Wang, H., Lan, H., Liu, H., & Qu, J. (2013). Adsorption of Cu(II)-EDTA chelates on triammonium-functionalized mesoporous silica from aqueous solution. *Separation and Purification Technology*, 117, 118-123. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.06.016>

Xu, Y., Gao, H., Li, M., Guo, Z., Chen, H., Jin, Z., & Yu, B. (2011). Electronic transport in monolayer graphene with extreme physical deformation: Ab initio density functional calculation. *Nanotechnology*, 22(36). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/36/365202>

Yaakob, Z., Narayanan, B. N., Padikkaparambil, S., Unni K., S., & Akbar P., M. (2014). A review on the oxidation stability of biodiesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 35, 136-153. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.03.055>

Yang, Z., Acker, S. M., Brady, A. R., Rodríguez, A. A., Paredes, L. M., Ticona, J., Mariscal, G. R., Vanzin, G. F., Ranville, J. F., & Sharp, J. O. (2023). Heavy metal removal by the

photosynthetic microbial biomat found within shallow unit process open water constructed wetlands. *Science of the Total Environment*, 876(February).

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162478>

Ye, R., James, D. K., & Tour, J. M. (2018). Laser-Induced Graphene. *Accounts of Chemical Research*, 51(7), 1609-1620. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00084>

Ye, R., James, D. K., & Tour, J. M. (2019). Laser-Induced Graphene: From Discovery to Translation. *Advanced Materials*, 31(1), 1-15. <https://doi.org/10.1002/adma.201803621>

Zhang, J., Zhang, C., Sha, J., Fei, H., Li, Y., & Tour, J. M. (2017). Efficient Water-Splitting Electrodes Based on Laser-Induced Graphene. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(32), 26840-26847. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b06727>

Zhang, K., Dai, Z., Zhang, W., Gao, Q., Dai, Y., Xia, F., & Zhang, X. (2021). EDTA-based adsorbents for the removal of metal ions in wastewater. *Coordination Chemistry Reviews*, 434, 213809. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213809>

Zhen, X., Huang, Y., Yang, S., Feng, Z., Ba, D., Zhuang, J., Wang, Y., & Qin, X. (2019). The effect of proton irradiation on the properties of a graphene oxide paper. *RSC Advances*, 9(52), 30519-30525. <https://doi.org/10.1039/C9RA05389A>

TRABALHOS DESENVOLVIDOS NO PERÍODO RELACIONADO À DISSERTAÇÃO

SEVENE, D. R.; ARAÚJO, D.A.G; MATIAS, T. A.; MUÑOZ, Rodrigo A. A. Development of graphene-based electrochemical sensor for the determination of antioxidants in biofuels, **em redação.**

TRABALHO APRESENTADO EM CONGRESSO E PREMIADO

SEVENE, D. R.; ARAÚJO, D.A.G; MATIAS, T. A. MUÑOZ, Rodrigo A. A. Desenvolvimento de sensor eletroquímico baseado em grafeno para a determinação de antioxidantes em biocombustíveis. Trabalho apresentado na modalidade oral e pôster no **VI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química e XV Semana da Química** – IQ/UFCat, 2023.