

INSTITUTO DE QUÍMICA

VOLTAMETRIA DOS COMPOSTOS
FENÓLICOS

ELIANA FADANELLI - TESE DE MESTRADO

ORIENTADOR: Prof. Dr. Edward J. Baum

CAMPINAS

1981

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

O homem veio ao mundo
para fazer seu traba-
lho e realizar seu so
nho.

Dias Gomes

..... 1954

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Aos meus pais por tornarem possível
a minha existência e por terem me
acompanhado passo a passo nesta
caminhada.

Ao Rossandro pela compreensão e
incentivo nas horas mais difíceis.

Aos meus irmãos, pelo
carinho demonstrado.

AGRADEÇO

- À Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) e especialmente à Diretoria do Instituto de Química pelas facilidades concedidas para a realização deste trabalho.
- Ao Centro de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES/PICD) pela bolsa concedida para a realização deste trabalho.
- Ao Centro de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida, na parte final deste trabalho.
- À Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) pelo apoio concedido através do Instituto de Química.
- Aos professores, funcionários e colegas do Instituto de Química da UNICAMP que, direta ou indiretamente nos ajudaram no decorrer deste curso, em especial aos amigos Paulo, Aparecido, Iraídes.
- À Taka Ota Perroni, pelo trabalho datilográfico.
- À Mára Zeni pelo apoio e amizade durante a realização deste curso.
- À Universidade de Caxias do Sul, pelo incentivo no início deste curso.
- Aos amigos agradeço de uma maneira muito especial pela amizade e participação durante todo esse período: Ieda, Luci, Lúcia, Efigênia, Sebastião e Efraim.
- Ao Prof. Dr. João Carlos de Andrade pela colaboração e amizade.
- Ao professor Dr. Ari Ivaska pela ajuda ao iniciarmos na técnica de polarografia e pelas sugestões apresentadas.
- Em especial, agradeço ao Prof. Dr. Edward J. Baum, do Instituto de Química da UNICAMP pela amizade e dedicação na tarefa de orientar esta tese.

ABSTRACT

The anodic oxidation of phenol and some derivatives on the glassy carbon electrode was studied by means of pulse voltammetry. Two electrode processes were observed, suggested to be a reversible one-electron oxidation to yield the phenoxil radical and an irreversible two-electron oxidation to yield the phenoxonium cation. The peak potentials, E_p , of both exhibit a pH dependence in the region $10 < \text{pH} < 1$, indicating that oxidation in both cases is preceded by a rapid ionization of phenol. For $\text{pH} > 10$ the E_p 's are independent of pH since phenol is completely ionized at that point. The E_p of the reversible one-electron process was found to depend on phenol structure, exhibiting a linear relationship with Hammett σ values. The peak current was found to vary linearly with concentration in the range 10^{-4} to 10^{-6} M, also. The application of this method in the routine analysis of phenols in mixtures was examined.

RESUMO

A oxidação anódica dos fenóis e alguns dos seus derivados foram estudados por meio da Voltametria de Pulso, utilizando um eletrodo de carbono vítreo. Observamos dois processos no eletrodo, os quais parecem ser devidos a uma oxidação reversível de um elétron para formar o radical fenoxi e uma oxidação irreversível de dois elétrons produzindo o cátion fenoxônio. O potencial do pico, E_p , de ambos os processos, apresenta uma dependência do pH na região de $10 < \text{pH} < 1$, indicando que a oxidação do grupo fenólico, nos dois casos, é precedida por uma rápida ionização. Para $\text{pH} \geq 10$ os potenciais são independentes do pH pois o grupamento fenólico estará completamente ionizado. O E_p para o processo reversível de um elétron depende da estrutura do fenol, demonstrada pela relação linear observadas para as constantes de Hammett (σ). A corrente do pico também varia linearmente com a concentração, na faixa de 10^{-4} até 10^{-6} M. Este método pode ser aplicado na análise de misturas de compostos fenólicos.

Í N D I C E

Pág.

ABSTRACT

RESUMO

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS 1

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1. PRODUTOS OBTIDOS NA CONVERSÃO DA BIOMASSA 3

II.2. VOLTAMETRIA COMO MÉTODO DE ANÁLISE DE FENÓIS .. 13

a. Teoria da corrente de difusão 13

b. Voltametria com eletrodo de carbono vítreo . 18

c. Voltametria de compostos fenólicos 20

d. Mecanismo das reações anódicas 23

e. Mecanismo das reações anódicas em diferentes
pH 25

f. Correlação do potencial de meia onda com as
constantes de Hammett 29

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

a. Preparação das Soluções de Trabalho 31

b. As Medidas de Potencial 33

c. Procedimento Geral para a Obtenção dos Volta
mogramas 33

d. A Limpeza do Eletrodo de Carbono Vítreo 34

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1. CONDIÇÕES SOBRE O MÉTODO	37
a. Condições Iniciais do Eletrodo de Carbono Ví- treo	37
b. Verificação das concentrações máximas e mínimas possíveis se serem determinadas	38
c. Variação na amplitude do pulso	40
IV.2. ESTUDO VOLTAMÉTRICO DO FENOL EM SOLUÇÕES AQUOSAS TAMPONADAS COM DIFERENTES pH	43
a. Efeito do pH no potencial do pico (Ep) para o fenol	46
b. Sobreposição de picos para compostos fenólicos.	49
IV.3. PROVÁVEIS ESTRUTURAS FENÓLICAS EXISTENTES NO PROD <u>U</u> TO DA REDUÇÃO DO BAGAÇO DA CANA DE AÇÚCAR	53
a. Cálculo do potencial do pico para compostos fe- nólicos existentes no bagaço da cana de açúcar.	53

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES	60
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62

ÍNDICE DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela II.1.1 - Efeito de diferentes sistemas de reações na conversão e produção de óleo pesado ...	11
Tabela III.1 - Soluções Estoques	31
Tabela III.2 - Soluções Tampão	32
Tabela III.3 - Proporcionalidade no E_p com eletrodo limpo	36
Tabela IV.1 - Condições iniciais para o eletrodo de carbono vítreo	38
Tabela IV.2 - Determinação da linearidade na resolução de fenol por Voltametria de Pulso Diferencial	39
Tabela IV.3 - Resolução do Voltamograma para diferentes amplitudes de pulso	41
Tabela IV.4 - Relação da corrente (μA) em função da concentração para fenóis em diferentes pH ...	46
Tabela IV.5 - Determinação do E_p para fenol em relação ao pH da solução	47
Tabela IV.6 - Potenciais do pico para os padrões	50
Tabela IV.7 - Potencial do pico para compostos fenólicos monosubstituídos	56
Tabela IV.8 - Potenciais do pico para compostos fenólicos existentes no produto oleoso do bagaço da cana de açúcar	59

ÍNDICE DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura II.1.1 - Relação entre a porcentagem de lignina com a quantidade de asfalto produzido bem como a porcentagem de metoxilas (% por peso) ..	4
Figura II.1.2 - Quantidade de betume e água em relação ao teor de lignina (% por peso)	5
Figura II.1.3 - Quantidade de CO ₂ em relação ao teor de lignina (% por peso)	5
Figura II.1.4 - Espectro de Massa de uma amostra de bagaço da cana de açúcar reduzida a 240 ^o C com sistema HCO ₂ Na/Ar	12
Figura II.2.1 - Esquematização de uma onda catódica	16
Figura II.2.2 - Curva de corrente - voltagem de KNO ₃ 0,2M com diversos eletrodos sólidos	20
Figura II.2.3 - Efeito do pH no potencial de meia onda da vanilina em 50% de isopropanol aquoso	28
Figura III.1 - Desproporcionalidade na altura do pico ...	35
Figura III.2 - Voltamograma com eletrodo de carbono vítreo limpo	35
Figura IV.1 - Comportamento da curva corrente versus concentração molar	40
Figura IV.2 - Resolução do Voltamograma	42
Figura IV.3 - Voltamograma de Fenóis em diferentes pH ..	44
Figura IV.4 - Potencial do pico para Fenol em diferentes pH	48

Figura IV.5	- Potencial de pico para padrões	51
Figura IV.6	- Potencial de pico para padrões com valores próximos	52
Figura IV.7	- Espectro de Massa do óleo sintético (240°C).	54
Figura IV.8	- Voltamograma do produto oleoso do bagaço da cana	55
Figura IV.9	- Potencial do pico para compostos fenólicos e xistentes no bagaço da cana de açúcar	58

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Desde 1973 o mundo experimenta uma série de dificuldades devido a exagerada dependência energética do petróleo cujas soluções dependerão de fontes alternativas como, por exemplo, a conversão da biomassa possibilitando modificar, como um mínimo de custo, a infraestrutura do consumo energético.

Na tentativa de encontrar fontes alternativas, o Brasil está desenvolvendo estudos para o aproveitamento da biomassa como fonte de energia viável para substituir ou pelo menos minimizar a utilização do petróleo [27]. Neste contexto o bagaço da cana de açúcar pode ser utilizado como combustível em processos de fermentação e destilação proporcionando energia com baixo custo [7]. O aproveitamento da biomassa poderia ser mais efetivo se o bagaço da cana de açúcar fosse também transformado em produtos líquidos para fins energéticos e industriais [18].

Os produtos líquidos, também denominados "óleos sintéticos", produzidos a partir do bagaço da cana de açúcar são formados por fenóis, furanos, éteres, álcoois, aldeídos, cetonas e aromáticos condensados e poderiam igualmente serem aproveitados [28].

Nosso interesse está na análise dos fenóis existentes no óleo pois são compostos que reagem com cetonas ou furanos resultando um produto polimerizado. A formação desse produto faz com que a substância oleosa se torne instável impossibilitando sua estocagem, assim sendo deve-se retirar os fenóis tão logo sejam produzidos.

Devido a essa polimerização, os métodos padrões de análises | 10,13,15 | não são adequados, para medir a concentração dos fenóis na mistura, por isso decidimos investigar os métodos volta métricos na análise de fenóis instáveis pois as amostras são analisadas sem a necessidade de um pré-tratamento.

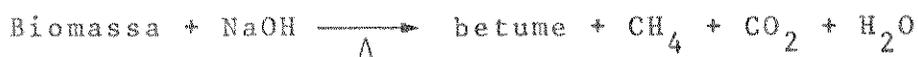
CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1. PRODUTOS OBTIDOS NA CONVERSÃO DA BIOMASSA

O estudo da conversão de carboidratos [17, 18], estabeleceu que toda pequena planta, madeira, batata, cana de açúcar, etc, são matéria básica para a produção de óleos sintéticos.

Heinemann [17], estabeleceu que a conversão dos carboidratos é obtida através de uma combustão intramolecular (é um tipo de Reação de Canizzaro) proveniente de um aquecimento em meio alcalino sob pressão. Esta combustão interna resulta num material betuminoso, que ao ser hidrogenado produz um óleo cru que fracionado nos dá todas as frações conhecidas de petróleo, desde o gás e gasolina até resíduos asfálticos. Heinemann se deteve na conversão de cana de açúcar em hidrocarbonetos [17] através do aquecimento (750F) da cana numa autoclave, em presença de uma solução alcalina (NaOH) com pH acima de 9 obtendo como produto um betume formado de CO_2 , H_2O , CH_4 e ácidos (fenóis e fenóis com grupos carboxílicos).



A hidrogenação desse betume em presença de um catalisa-

dor (óxido de molibdênio) resultou num óleo hidrogenado o qual pode ser extraído com solventes orgânicos. Este material é formado a partir da sacarose, hemicelulose e celulose contida na cana de açúcar, enquanto a lignina é convertida em material asfáltico que contém alto teor de metoxilas. A Figura II.1.1 nos mostra que quanto maior a quantidade de lignina na biomassa (cana de açúcar), maior a quantidade de asfalto produzido bem como maior a concentração de metoxilas [17]. A quantidade de betume aumenta, enquanto a quantidade de CO_2 e H_2O decresce com o aumento da lignina contida na amostra, como pode ser visto nas Figuras II.1.2 e II.1.3. Sendo assim os hidrocarbonetos leves resultam de materiais com baixo teor de lignina [17].

Fig. II.1.1 - Relação entre a percentagem de lignina com a quantidade de asfalto produzido bem como a percentagem de metoxilas. (% por peso)

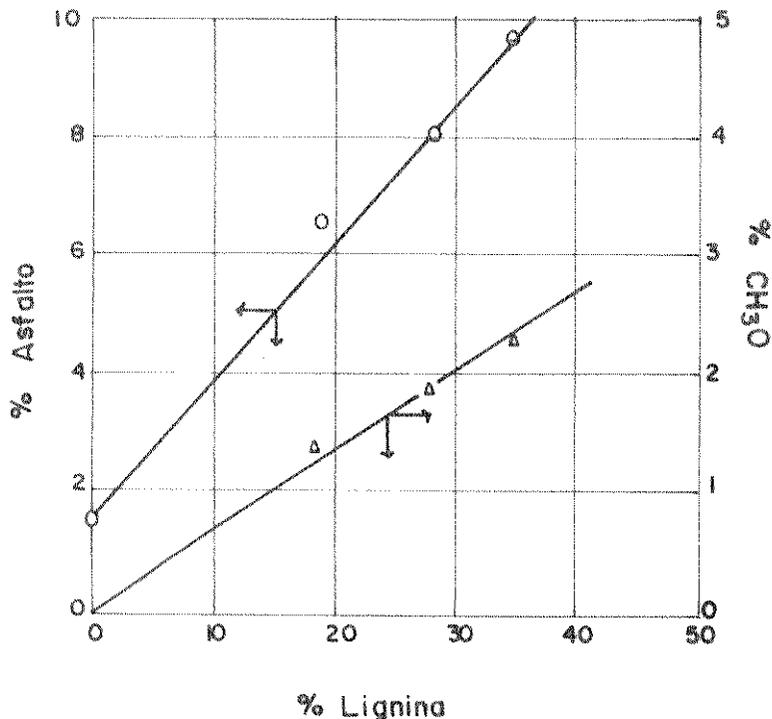


Fig. II.1.2 - Quantidade de betume e água em relação ao teor de lignina (% por peso).

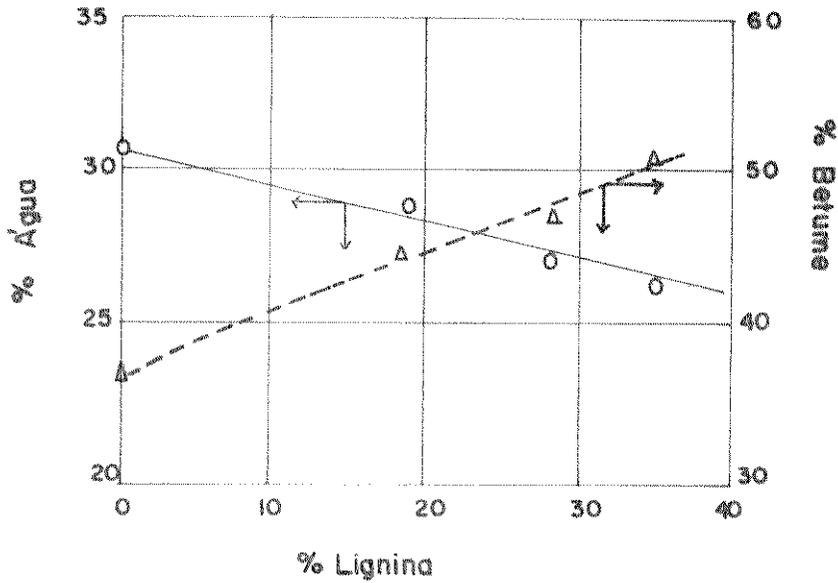
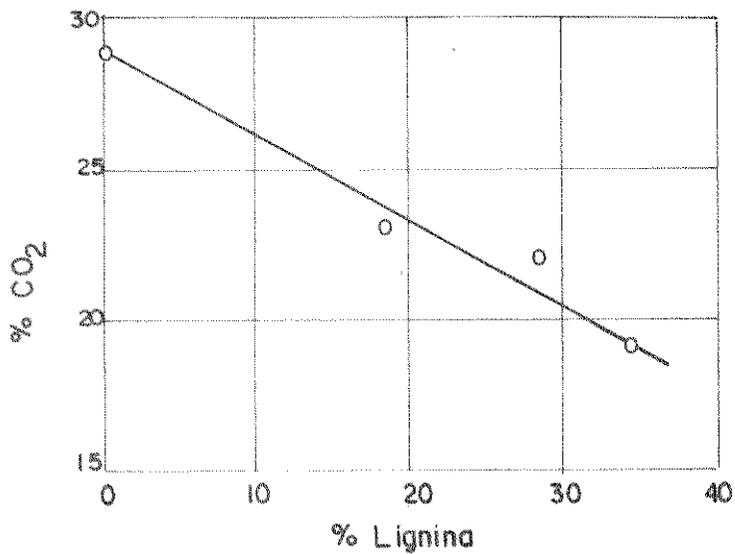


Fig. II.1.3 - Quantidade de CO_2 em relação ao teor de lignina (% por peso).



Dos vários métodos usados [17, 18, 28] para produzir combustível a partir da biomassa, a Liquefação Termoquímica Direta (LTD) é a que envolve a extração de maior quantidade de produtos líquidos, pois o processo consiste no aquecimento das partículas da biomassa em água com um meio alcalino. Segundo a LTD, o bagaço da cana de açúcar é colocado num reator em meio alcalino, Na_2CO_3 é adicionado para ajustar o pH ($\text{pH} > 9$) e é aquecida a $250\text{--}350^\circ\text{C}$ por 10 minutos a 1 hora. O produto oleoso tem alto valor calorífico, maior que o material inicial (isto é maior energia concentrada) contendo substâncias com alto peso molecular e vários fenóis corrosivos, além de água e dióxido de carbono retirados da estrutura molecular da celulose, a qual é o principal componente da biomassa [28].

A celulose que possui fórmula geral $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ contém 50% de oxigênio em peso, sendo que o óleo contém menos que 12% de oxigênio.

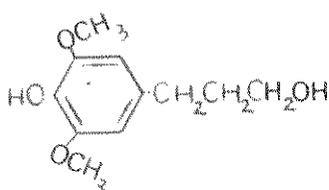
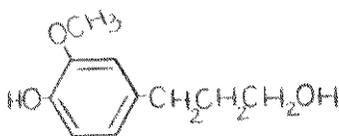
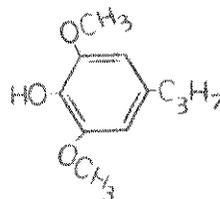
Segundo Molton [28] o óleo cru é formado por fenóis, furanos, éteres, álcoois, aldeídos e cetonas bem como frações com alto peso molecular (acima de 13000) as quais são constituídas de aromáticos condensados.

Uma simples destilação a vácuo do óleo formado fornece duas frações: uma contendo fenóis e outra contendo materiais de baixo peso molecular assim como materiais de alto peso molecular. O óleo tem tendência a formar um precipitado de cor negra que é decorrente da reação entre fenóis e furanos ou cetonas [29] resultando um produto polimerizado. Para assegurar a estabilidade do óleo, em caso de estoque, é necessário a retirada dos fenóis devido à polimerização acima referida [28].

pete-se, sucessivamente, o que dá origem a um produto de alto peso molecular.

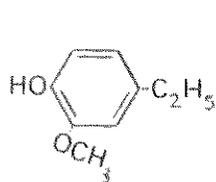
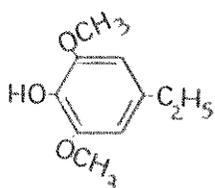
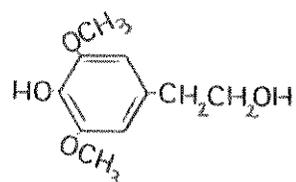
Visto que, em cada molécula de fenol, haver três posições onde é possível o ataque, o produto final é altamente reticulado e tem por isso estrutura rígida. As bases catalisam a reação por converterem o fenol no íon fenóxido mais reativo (mais nucleófilo).

O bagaço de cana de açúcar é formado basicamente |17| por sacarose (15%), hemicelulose (28%) celulose (22%) e lignina (35%). Esta lignina contida na biomassa ao sofrer uma redução seguida de uma hidrogenólise apresenta como produto final um óleo viscoso contendo 24 a 25% de grupos fenólicos e metoxilas. Deste óleo os três monômeros aromáticos 1, 2 e 3 podem ser isolados |38|.

123

Creighton e colaboradores | 5,6| estudaram a influência do pH na hidrogenólise e estabeleceram que em condições alcalinas (3%NaOH) ocorre uma maior formação de produtos solúveis em clorofórmio. Os novos compostos aromáticos 4, 5 e 6 foram isolados da madeira com um rendimento de 2,16%, 15,38%, e 6,20%, respectivamente de lignina Klason (*).

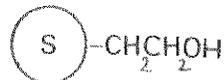
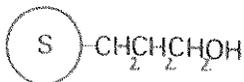
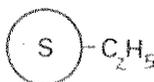
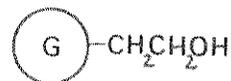
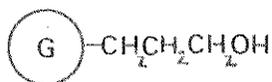
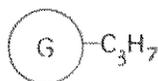
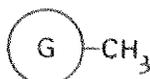
(*). Lignina isolada com H_2SO_4 como sendo um resíduo insolúvel depois da hidrólise de carboidratos.

456

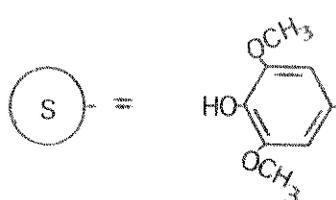
Vários estudos foram realizados para estabelecer as condições ótimas para a hidrogenação [34,35]. A temperatura ótima usando solventes aquosos está na faixa de 160-170°C, enquanto as altas temperaturas tendem a reduzir as metoxilas contidas no produto oleoso. Temperaturas acima de 200°C aumentam a quantidade de derivados ciclohexano.

O solvente tem uma grande influência na natureza do produto de reação. Muitos trabalhos mostraram que a água deve estar presente para obter-se sucesso na hidrogenólise [5,6,14], porque o uso de solventes orgânicos resulta em uma incompleta delignificação.

Em condições alcalinas a hidrogenólise apresenta os produtos relacionados abaixo, sendo a maioria do tipo C₆C₂ [38].

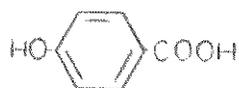
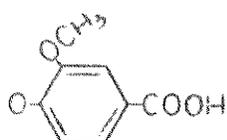
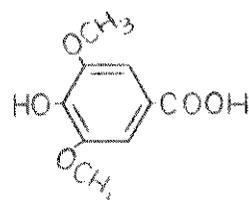
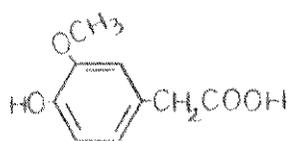
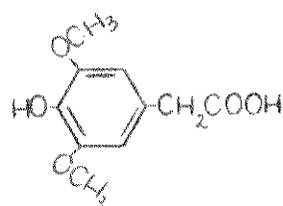


GUAIACOL



SIRINGIL

Bhattacharya et al encontraram traços de ácidos aromáticos incluindo ácido p-hidroxibenzoico (7), ácido vanílico (8) e siríngico (9), juntamente com os seus homoácidos (10,11 e 12) |38|.

789101112

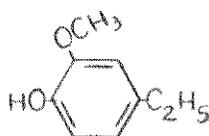
Atualmente estudos referentes a conversão do bagaço da cana de açúcar utilizando liquefação com formiato de sódio/gás inerte e base/CO em água estão sendo realizados por Schuchardt e Matos |39| para a produção do óleo sintético. Esses autores predizem que as temperaturas registradas no autoclave |40| entre 140°C e 350°C produzem diferentes percentagens na conversão do bagaço da cana de açúcar como mostra a Tabela II.1.1. Para elucidar quais os compostos formados como o produto da liquefação do bagaço de cana, Schuchardt e Matos |39|, obtiveram o espectro de massa Figura II.1.4 de uma amostra reduzida a uma temperatura de 240°C e com sistema de HCO₂Na/Ar. Através desse espectro podemos avaliar a presença de vários compostos metoxilados provenientes da

lignina presente no bagaço de cana. Foram também designadas fórmulas para os três compostos mais abundante.



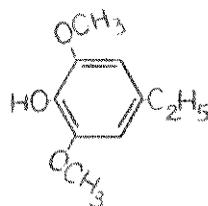
P.M. 122

(I)



P.M. 152

(II)



P.M. 154

(III)

Tabela II.1.1

Efeito de diferentes sistemas de reações na conversão e na produção de óleo pesado

Sistema de reação e nº da exp.	Temp. Final (°C)	Pressão Final (MPa)	Conversão (% em peso)	Peso molecular médio
A ₁	350	32	100	225
A ₂	300	30	100	252
A ₃	240	22	96	321
A ₄	180	16	85	385
A ₅	140	12	72	397
B ₁	350	38	100	307
B ₂	300	32	100	282
B ₃	240	22	93	316
B ₄	180	14,5	80	406
B ₅	140	12,5	34	392
C ₁	350	32	87	297
C ₂	300	30	83	307
C ₃	240	22	51	287
C ₄	180	21	27	331
C ₅	140	19	22	376

10g de bagaço de cana de açúcar em 100 ml de água em cinco diferentes temperaturas.

Tempo da reação na temperatura final: 15 minutos

Sistema de reação: A=5g de HCO₂Na com Ar

B=5g de Ca(OH)₂ com CO, C=5g de Ca(OH)₂ com Ar.

II.2. VOLTAMETRIA COMO MÉTODO DE ANÁLISE DE FENÓIS

O objetivo desta análise é investigar o comportamento voltamétrico de fenóis a fim de desenvolver um método quantitativo de análise. Devido as limitações do eletrodo gotejante de mercúrio para reações de oxidação, foi necessário usar eletrodos sólidos para os compostos fenólicos.

Por apresentar maior alcance quanto ao valor do potencial, escolhemos o eletrodo de carbono vítreo. A Voltametria Diferencial de Pulso foi a técnica utilizada, pois queremos analisar além dos padrões (como fenol, p-metoxifenol e ácido p-hidroxibenzóico) os compostos fenólicos existentes no produto da redução da cana de açúcar. Muitas destas substâncias apresentam-se no produto em baixas concentrações, sendo assim a Voltametria Diferencial de Pulso é útil pois concentrações em torno de 10^{-6} M podem ser analisadas.

a. Teoria da corrente de difusão

Um eletrodo estacionário imerso numa solução eletroativa submete-se a um potencial constante de modo que os íons ou moléculas são reduzidos ou oxidados tão logo alcançam a superfície do eletrodo. Depois do potencial ser aplicado, os íons ou moléculas que estão na superfície do eletrodo são consumidos formando uma fina camada de solução em contato com o eletrodo com concentração praticamente igual a zero. A diferença entre a concentração nesta camada e a concentração não afetada provoca uma difusão dos íons ou moléculas na direção do eletrodo. Como a corrente de difusão é proporcional à velocidade pela qual as substâncias eletroa-

tivas se difundem para a superfície do eletrodo, esta corrente de cresce com o prolongamento da eletrólise pois os íons ou moléculas com o tempo alcançam a superfície do eletrodo mais lentamente.

Considerando um simples caso de difusão linear no eletrodo plano estacionário, na qual todos os íons ou moléculas difundidos se movem na mesma direção, a corrente, num instante τ (segundos) depois que a eletrólise começou, é dada pela equação |25|.

$$i_{\tau} = nFAC(D/\pi\tau)^{1/2} \quad (1)$$

onde " i_{τ} " é a corrente (em microamperes) depois da correção para corrente residual que ocorre nas mesmas condições; " n " é o número de elétrons consumido por cada íon ou molécula da substância eletroativa; " F " é o número de Coulombs por Faraday; " A " é a área (em cm^2) do eletrodo e da coluna da solução na qual a difusão ocorre; " C " é a concentração (em milimoles/1000 cm^3) da substância eletroativa e " D " é o coeficiente de difusão (em cm^2/s). Tanto " i_{τ} " e " n " são positivos e negativos para processos catódicos e anódicos, respectivamente.

A equação (1) foi testada por Laitinen e Kolthoff |22| e tem sido usada para avaliar os coeficientes de difusão em condições polarográficas.

Dois tipos de comportamento podem ser distinguidos com eletrodos de área fixa, dependendo se a solução e o eletrodo são estacionários com respeito um ao outro ou não. Se o eletrodo é rotatório ou se a solução é agitada, o suprimento do material eletroativo na superfície do eletrodo é constantemente renovada e assim, a corrente e um potencial fixado é idealmente independente

do tempo da eletrólise.

O comportamento do eletrodo estacionário em uma solução fixa é completamente diferente. De tal forma que um potencial constante de redução ou oxidação de uma substância eletroativa ocorre a redução na solução que se estende mais e mais com o tempo na superfície do eletrodo, provocando um decréscimo da corrente. Esta redução tem um pronunciado efeito na curva do potencial vs. corrente.

Considerando a curva de potencial versus corrente para a redução de um agente oxidante "O" para sua forma reduzida "R", iniciando com um potencial positivo, onde a velocidade de redução é desprezível, e procedendo em direção ao potencial mais negativo, surgirá um aumento da corrente, resultando um aumento na razão das concentrações C_R^O/C_O^O requerida conforme a equação de Nernst [46]. Os íons ou moléculas de "O" são reduzidos tão logo chegam a superfície do eletrodo e a corrente tende a decrescer quando o potencial torna-se mais negativo.

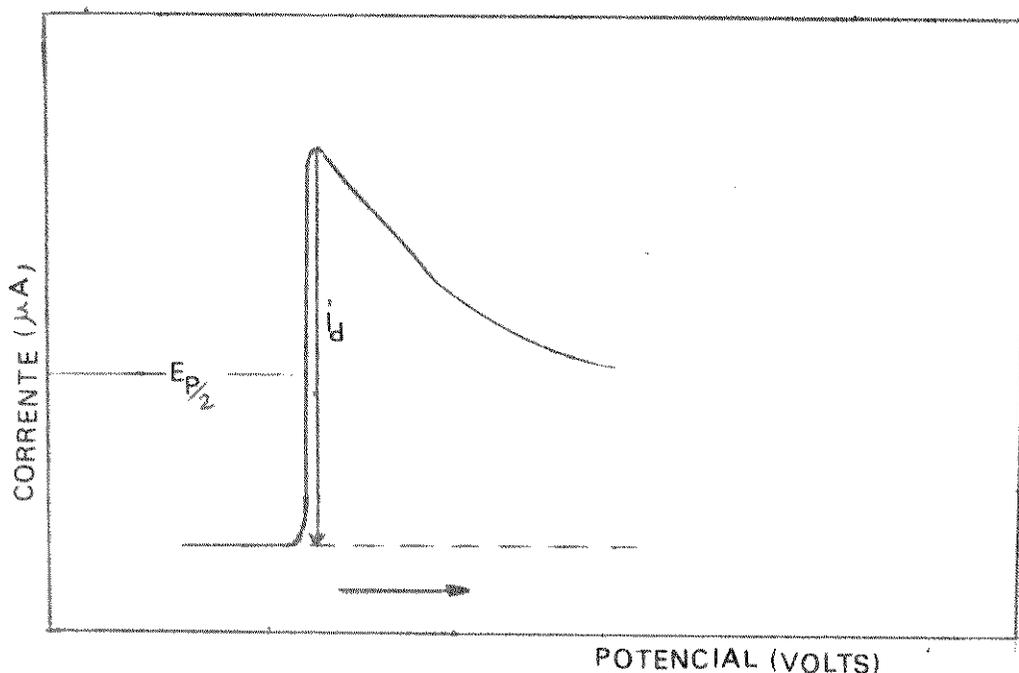
A corrente passa primeiramente através de um valor máximo chamado corrente do pico (ip), quando então decresce novamente (Figura II.2.1). [26].

A corrente do pico é proporcional a concentração e também depende da velocidade pela qual o potencial do eletrodo é variado. Aumentando-se esta velocidade decresce a espessura da camada da solução que é reduzida, aumentando dessa forma parte da onda. Esta começa a subir, conseqüentemente aumenta a corrente do pico.

O registro da Figura II.2.1, foi iniciado num potencial que precede o início da onda e aumenta no sentido do pico. Se a onda é catódica o potencial do eletrodo torna-se mais negativo du

rante o registro, enquanto para uma onda anódica o potencial torna-se mais positivo.

Fig. II.2.1 - Esquematização de uma onda catódica



Para uma difusão linear no eletrodo plano de área A (cm^2), a corrente do pico obtida na redução reversível de "O" para "R" é descrita pela equação de Randles-Sevcik [36].

$$i_p = 2,687 \times 10^5 n^{3/2} A D_o^{1/2} C_o v^{1/2} \quad (2)$$

onde i_p = corrente do pico em μA

C_o = concentração de "O" em milimoles/l

v = velocidade de varredura (v/s)

O pico ocorre a um potencial dado por [31,32]

$$E_p = E_{1/2} - (0,02850/n) \quad (3)$$

onde $E_{1/2}$ é o potencial de meia onda polarográfico (volts). O potencial do pico anódico no voltamograma da espécie reduzida "R" é $28,50/n$ (milivolts) mais positivo que $E_{1/2}$. É um pouco difícil medir precisamente o E_p de uma curva devido à variação da corrente não ser muito grande na vizinhança do pico e por isso Nueller e Adams [30] recomendam a medida do potencial do meio pico ($E_{p/2}$). Esta é definida como o potencial onde a corrente é a metade da largura do pico e é medido exatamente da mesma maneira para potencial de meia onda polarográfica. Para uma redução reversível de "O" para "R" e $E_{p/2}$ é dado por: [31]

$$E_{p/2} = E_{1/2} + (0,0280/n) \quad (4)$$

O potencial do meio pico anódico de "R" é $28,0/n$ milivolts mais negativo que o potencial de meia onda. O critério fundamental da reversibilidade é:

$$(E_{p/2})_c - (E_{p/2})_a = 56,0/n \text{ (milivolts)} \quad (5)$$

Equações correspondentes à redução de "O" totalmente irreversível foram obtidas por vários autores [8,31,32,33] e a corrente do pico é dada por:

$$i_p = 2,985 \times 10^5 n (\alpha_{na})^{1/2} A D_o^{1/2} C_o v^{1/2} \quad (6)$$

Embora o coeficiente numérico na equação (6) é maior do que na equação (2), as pequenas correntes de picos obtidos em processos irreversíveis são menores do que as dos processos reversíveis, isto porque α_{na} é menor que n . É evidente que materiais de superfície ativa deveriam ser rigorosamente excluídos ou suas concentrações deveriam ser cuidadosamente controladas pois eles afetam a corrente do pico pela alteração do valor α_{na} . O potencial do pico é dado por | 31, 32, 33 |

$$E_p = E^0 - \frac{0,05915}{\alpha_{na}} \left[0,4565 + \log \frac{(\alpha_{na} D_0 V)^{1/2}}{K_{s,h}} \right] \quad (7)$$

enquanto o potencial do meio pico é descrito por:

$$E_{p/2} = E_p + \frac{0,04771}{\alpha_{na}} \quad (8)$$

Por conveniência podemos substituir E^0 e $K_{s,h}$ da equação (7) por E^i e $k_{f,h}^i$, respectivamente, onde E^i é o potencial no qual começa o registro e $K_{f,h}^i$ é o valor da constante de velocidade para a reação heterogênea do eletrodo. A transferência de elétrons ocorre em contato com a fase situada entre o carbono e a solução, e o valor de $K_{f,h}^i$ é que determina se a reação é reversível ou irreversível |26|

b. Voltametria com eletrodo de carbono vítreo.

A voltametria trata, basicamente, do efeito do potencial de um eletrodo em uma cela de eletrólise através da passagem de uma corrente. O eletrodo cujo potencial é variado chama-se eletrodo indicador ou eletrodo de trabalho. Os eletrodos indicadores em voltametria podem ser de mercúrio, platina, ouro e muitos outros;

podem ser de vários tamanhos ou formas; podem ser estacionários ou rotatórios e as soluções nas quais eles são usados podem ser agitados ou não |26|.

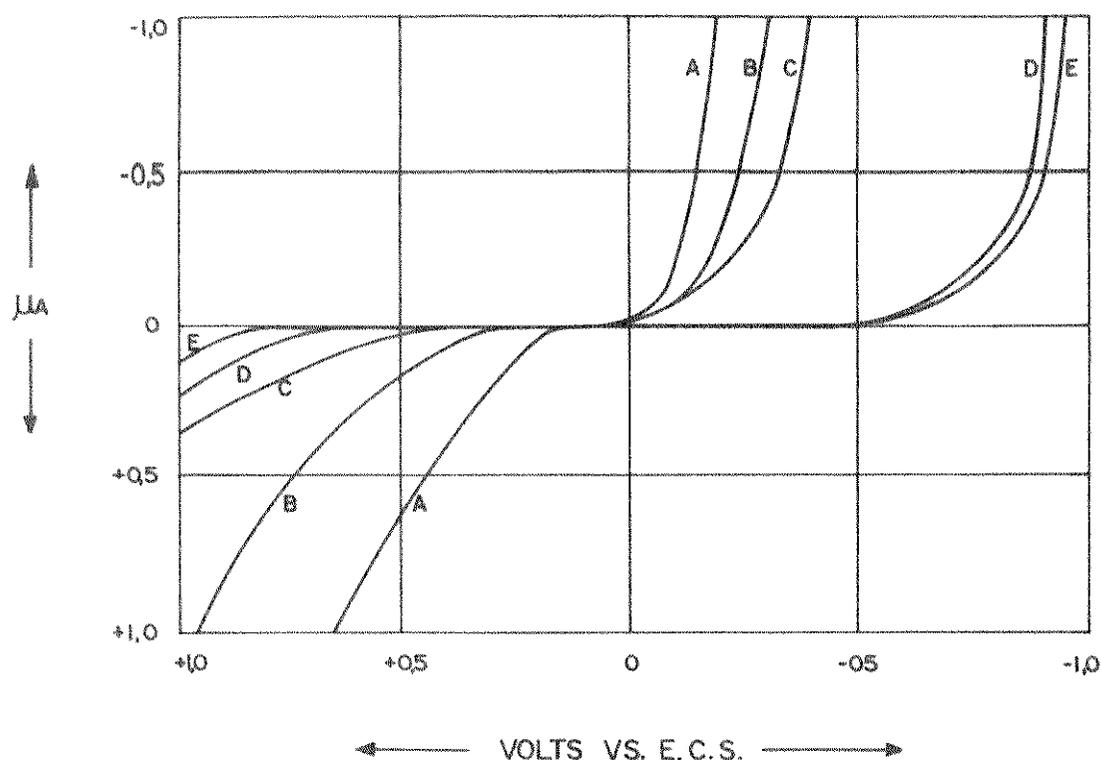
Uma nova forma de carbono conhecida como "carbono vítreo" tem sido usada como eletrodo indicador em voltametria |44|. O eletrodo de carbono vítreo é geralmente formado por meio do cuidadoso aquecimento de uma resina polimérica (fenol-formaldeído) em uma atmosfera inerte |2|. A substância polimérica não deve passar pelo estado líquido antes da carbonização, uma vez que é no processo de carbonização que o oxigênio, nitrogênio, etc, são removidos nas temperaturas entre 300 e 500°C. Na temperatura de 500 a 1200°C o hidrogênio é gradualmente eliminado permanecendo somente carbono |42|. A estrutura final do carbono vítreo é formada por uma faixa de moléculas aromáticas orientadas ocasionalmente, e com o recozimento acima de 1200°C produzem películas perfeitamente lisas que sobrepostas, umas nas outras, formam microfibras. Essas microfibras sendo entrelaçadas, dobradas e torcidas produzem o carbono vítreo como produto final.

O eletrodo de carbono vítreo foi aplicado pela 1ª vez na química eletroanalítica por Zittel e Miller |44| onde mostraram que o limite do potencial utilizável estende-se a valores mais positivos comparados com a platina. Em contraste com o eletrodo de platina, o eletrodo de carbono vítreo pode também ser usado em alcance catódico mesmo em soluções acidificadas. Comparando-se com outros eletrodos tais como grafite impregnado com cera, carbono impregnado com cera, eletrodos com pastas de carbono e grafite pirolítico, o eletrodo de carbono vítreo possui um grande alcance no potencial como mostra a Figura II.2.2 |42|.

O eletrodo de carbono vítreo necessita de um pré-tratamento para fornecer resultados reprodutíveis |42|. Para obter-se

superfícies bem definidas, o eletrodo deve ser desgastado com uma lixa fina, seguindo-se um polimento com óxido de alumínio ou óxido de cromo III obtendo-se desse modo uma superfície livre de grupos funcionais.

Fig. II.2.2 - Curva de corrente-voltagem de KNO_3 0,2M (a) grafite impregnado com cera; (b) carbono impregnado com cera; (c) pasta de carbono; (d) grafite pirolítico; (e) carbono vítreo.



c. Voltametria de compostos fenólicos.

Nesse trabalho investigamos o comportamento voltamétrico dos compostos fenólicos para desenvolver um método analítico através da fácil oxidação de fenóis.

Hendenberg e Freiser [16] estudaram a aplicabilidade da voltametria anódica para fenóis indicando que a reprodutibilidade do potencial de meia onda depende do pH. Os valores do potencial para fenol é $0,51 \pm 0,02\text{V}$ em pH de 9,0 a 10,4.

Eletrodos gotejantes de mercúrio convencionais não podem ser usados para potenciais positivos necessários para oxidar

a maioria dos compostos orgânicos devido à oxidação do mercúrio ocorrer em um potencial menor que 0,4 [12]. Essa mesma afirmação foi feita por Henderburg e Freiser [16] quando usaram eletrodo gotejante de mercúrio polarizado anodicamente na oxidação de fenol e observaram que resultados diferentes eram obtidos entre o fenol e a solução branca, impossibilitando o uso analítico dos dados. Isso, provavelmente, enfatizou a observação de que a ordem do potencial na qual o mercúrio oxida sobrepõe-se ao potencial onde o fenol ocorre.

Devido às limitações no uso do eletrodo gotejante de mercúrio nas análises polarográficas de reação de oxidação, o uso de eletrodos sólidos especialmente em compostos orgânicos se faz necessário.

Quando Julian e Ruby [21] determinaram potenciais de meia onda de sistemas oxidados irreversivelmente usando microeletrodo de platina, foi reconhecida uma nova técnica aplicável ao estudo da oxidação de fenol.

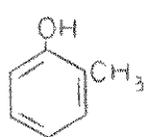
O eletrodo de grafite foi introduzido em voltametria por Lord e Rogers [23] que fizeram uma comparação do comportamento voltamétrico dos eletrodos de ouro, platina e grafite em soluções de várias espécies eletroativas orgânicas e inorgânicas.

Vários autores [12,41] realizaram estudos sistemáticos da oxidação voltamétrica de compostos fenólicos com eletrodo de grafite impregnado com cera. No estudo das reações anódicas de compostos fenólicos foram usadas técnicas voltamétricas com eletrodo de platina rotatório [43] e observaram que duas reações anódicas completamente diferentes ocorrem em compostos fenólicos.

Processos anódicos para quatro fenóis foram determinados com eletrodo de carbono vítreo em metanol [19]. Todas as rea-

ções no eletrodo envolveram processos irreversíveis e tanto as reações de radicais livres (1 elétron) e catiônicas (2 elétrons) foram controladas pelo meio básico ou neutro da solução. Este eletrodo também foi usado na determinação de analgésicos fenólicos [4] com eletrólito suporte não aquoso.

Svatoni et al, [41] relataram o efeito do potencial de meia onda de fenóis e anilinas quando estes apresentavam substituição no anel. Dessa forma concluíram que os potenciais de meia onda dos fenóis e anilinas substituídos em orto (I) e para (II) seriam mais positivos que o fenol (III) e a anilina (IV) devido a sua fácil oxidação. Os grupos dirigidos em orto-para aumentam a densidade eletrônica do átomo de carbono onde o grupo amino ou hidroxila é atacado, tornando fácil a remoção de um elétron. Por outro lado os grupos considerados clássicos dirigentes meta (nitro, carboxilas, acetil, etc) tornam tanto o fenol como a anilina de difícil oxidação pois diminuem a densidade eletrônica do anel.



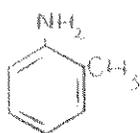
0,556 v



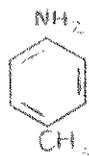
0,537 v



0,633 v



0,595 v



0,543 v



0,625 v

I

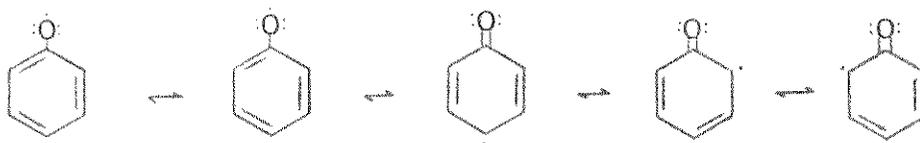
II

III

Também determinaram que os potenciais de meia onda de fenóis distribuídos podem ser calculados a partir de compostos monosubstituídos.

d. Mecanismo das reações anódicas

As investigações com respeito a voltametria anódica de compostos fenólicos são realizados com o propósito de explicar o mecanismo da reação primária no eletrodo, e isto revelou duas possíveis teorias. A primeira proposta por Hendenburg e Freiser [16] indica que a reação primária envolve a perda de um elétron para formar o radical livre fenóxi que possui certa estabilidade proveniente da ressonância entre as seguintes estruturas.

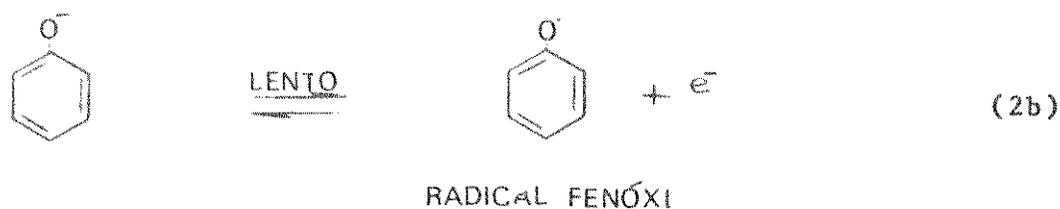
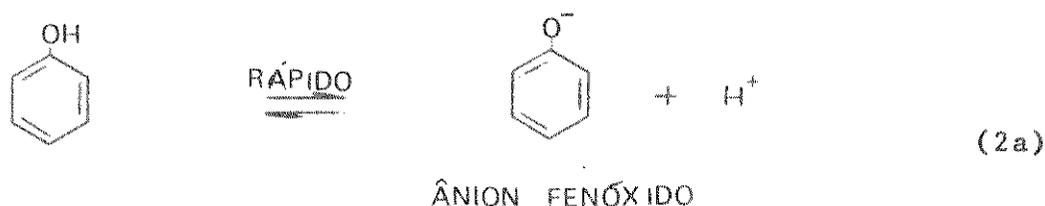


A reação para formar o radical livre fenóxi segundo Hendenburg e Freiser [16] pode ocorrer de duas maneiras:

1) O fenol molecular é ionizado diretamente como na equação (1).



2) O fenol primeiramente é ionizado e o íon fenóxido é então oxidado (equação 2).



Assumindo que a equação (1) descreve a reação, o potencial de meia onda em função do pH é dado como:

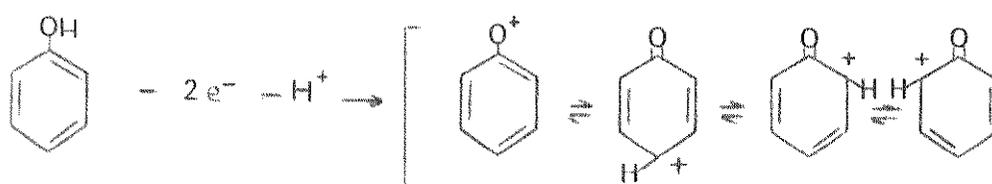
$$E_{1/2} = E_o + 0,059 \left(\log \frac{K_1}{K_2} - \text{pH} \right) \quad (3)$$

Assumindo que a equação (2) descreve o potencial de meia-onda, teremos:

$$E_{1/2} = E_o + 0,059 \left(\log \frac{K_1}{K_2} + \log \left[K_D + (\text{H}^+) \right] - \log K_D \right) \quad (4)$$

Na equação (3) o potencial de meia onda será linear com todos os valores de pH, enquanto na equação (4) a variação será linear até alcançar $\text{pH} = \text{p}K_D$ ($\text{p}K_D$ para o fenol é 9,98 [9]) neste ponto o $E_{1/2}$ torna-se independente do pH.

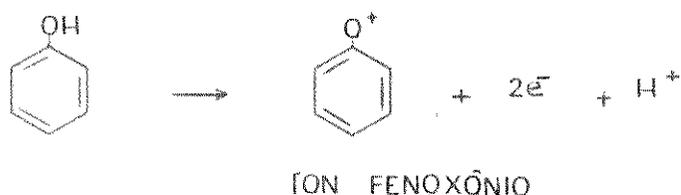
A segunda teoria, proposta por Gaylor et al [11,12] sugere que a reação primária envolve a perda de dois elétrons resultando o íon fenoxônio mesomérico. Um estudo de compostos fenólicos em acetonitrila [43] indica que, sendo a hidroxila fenólica praticamente não dissociada em acetonitrila, o fenol não ionizado reage para formar o íon fenoxônio mesomérico.



e. Mecanismo das reações anódicas em diferentes pH.

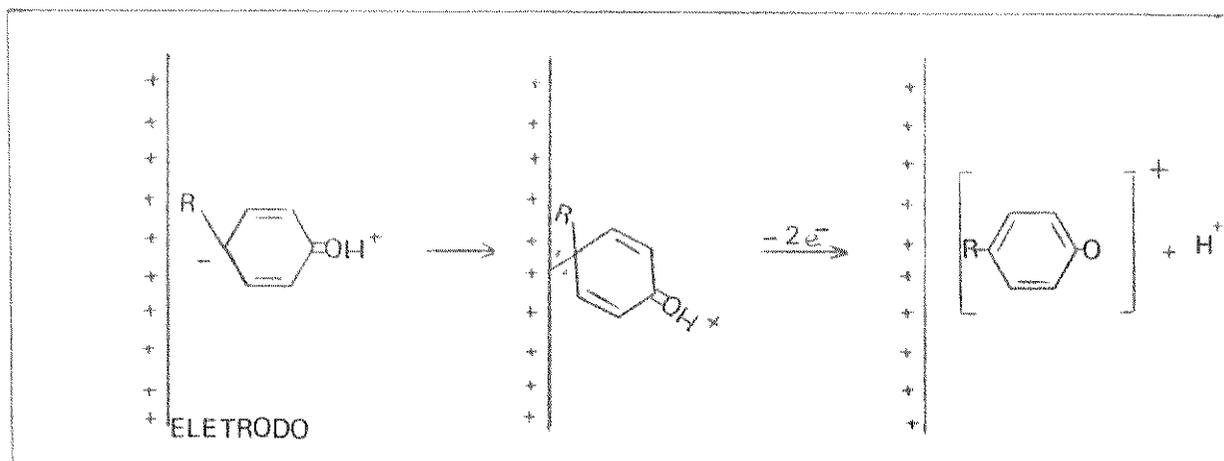
O comportamento voltamétrico do fenol em sistemas aquosos tamponados pode ser predito da seguinte maneira:

- Se o pH for suficientemente baixo, o fenol deverá estar completamente não ionizado e poderá ocorrer a reação do íon fenoxônio envolvendo dois elétrons [43].



Ocorre o ataque eletrofílico no núcleo aromático do fenol não ionizado com a remoção irreversível de dois elétrons para dar o íon fenoxônio. Essa reação ocorre na superfície do eletrodo conforme o esquema a seguir:

Esquema representado a reação no eletrodo de um fenol

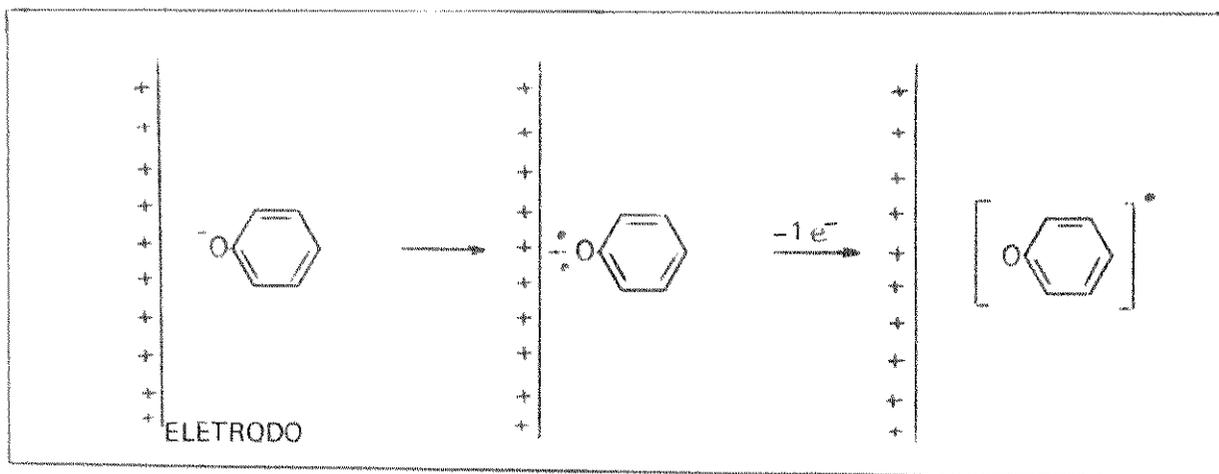


A molécula torna-se polarizada sob influência de um campo elétrico. No fenol não ionizado os centros de densidade eletrônica estão nas posições orto e para da hidroxila fenólica, onde o ataque do eletrodo se dá nesses centros ricos em elétrons. Com a aproximação da molécula no eletrodo (etapa 2), dois elétrons são retirados.

- Se o pH é altamente básico, o fenol está totalmente ionizado e o pico representa a reação no eletrodo onde deverá ocorrer a remoção de um elétron do ânion fenóxido, resultando no radical livre fenoxi [43].

Quando o ânion fenóxido aproxima-se do eletrodo torna-se então preferencialmente polarizado assim que a carga negativa é localizada no átomo de oxigênio. A ligação temporária é formada com a superfície positiva do eletrodo e quebra-se com a remoção de um elétron, resultando um radical fenoxi estabilizado através das estruturas de ressonância que estão na superfície do eletrodo.

Mecanismo de reação do ânion fenóxido [43]



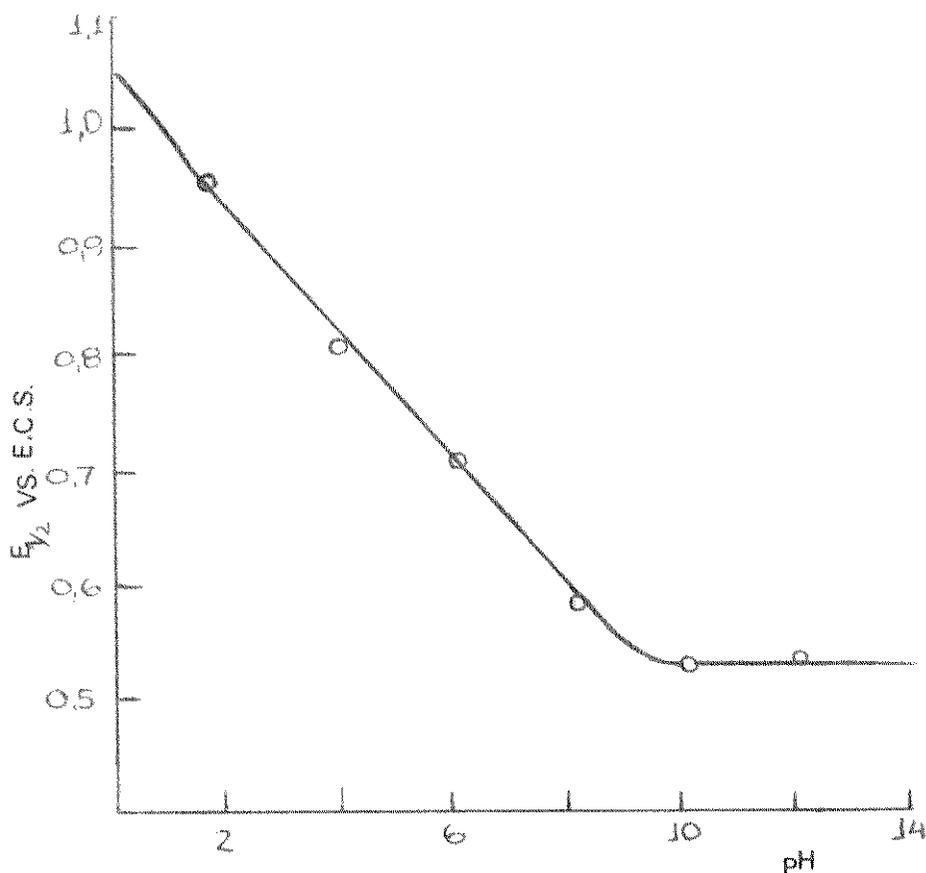
- Para um pH intermediário ambas as formas do fenol estão presentes, tanto o fenol ionizado como o não ionizado. Se a velocidade de ionização do fenol é mais rápida comparada com a velocidade de reação no eletrodo, o ânion fenóxido deveria ser preferencialmente oxidado [16]. Neste caso o pico voltamétrico deveria ter as mesmas características da reação que resulta na formação de um radical livre.

Nas inúmeras curvas voltamétricas de substâncias orgânicas, foram observadas que tanto o potencial do pico como a altura e sua largura dependem do pH. As mudanças nas curvas voltamétricas podem ser resultado da acidez das reações químicas. Os valores do potencial do pico para compostos fenólicos decrescem com o aumento do pH (pH 1 para 10) [12]. Neste estudo foi demonstrado que o número de ondas obtidas para dimetil butil fenol é determinado pelo pH do meio. Em $\text{pH}=5,2$ três ondas bem definidas foram obtidas entretanto, num meio altamente ácido, duas ondas não bem separadas foram registradas e para um $\text{pH}=10$ somente uma onda bem definida com baixo potencial foi obtida.

Através do gráfico de $E_{1/2}$ versus pH (Figura II.23) Vermillion et al [43] concluíram que para altos pH o potencial de

meia onda independente do pH. Este comportamento prediz a rápida ionização da vanilina, seguida da reação reversível do ânion vanilinato [16].

Fig. II.2.3 - Efeito do pH no potencial de meia onda da vanilina em 50% de isopropanol aquoso.



As magnitudes das mudanças dos potenciais dos picos sendo mais negativo na redução e positivos na oxidação, podem ser calculados. Dessa forma se o potencial do pico depende do pH, teremos [46].

$$E_p = \text{constante} + \frac{RT}{hF} \ln \frac{[H^+]}{K_D + [H^+]}$$

quando $[H^+] \gg K_D$ teremos:

$$E_p = \text{constante}$$

Se o potencial do pico independe do pH. Para $[H^+] \ll K_D$ teremos [46]:

$$E_p = \text{constante} - \frac{2,3 RT}{\alpha_n F} \text{ pH}$$

Dois regiões lineares $[(pK_D - 1) > \text{pH} < (pK_D + 1)]$ aparecem na Figura II.2.3, e se interceptam no valor do pH correspondente ao pK_D (pK_D para a vanilina é 0,833) [43].

§. Correlação do potencial de meia onda com as constantes de Hammett

O potencial de meia onda para reações no eletrodo totalmente irreversíveis a 25°C pode ser correlacionado com a equação de Hammett [43].

$$E_{1/2} - E_{1/2}^o = \frac{0,0591}{\beta n_\beta} \sigma \rho \quad (5)$$

onde $E_{1/2}^o$ - é o potencial de meia onda na correlação do tipo Hammett para compostos com apenas um hidrogênio substituído (isto é, $\sigma=0$).

β - é o coeficiente de transferência para a oxidação irreversível.

n_β - é o nº de elétrons transferidos no potencial da etapa determinativa da reação no eletrodo irreversível.

ρ - é a constante de reação Hammett.

Correlações para os aromáticos substituídos tanto com hidroxilas como metoxilas foram possíveis, usando valores σ^+ [20] para a substituição eletrofílica.

De acordo com a equação (5) aplicada em fenóis de fórmula  onde $R = \text{CH}_3$, t-butil, CHO, e COOH, obteve-se uma linha reta quando $E_{1/2}$ foi relacionado num gráfico versus σ para o grupo R. Uma correlação similar foi encontrada para compostos metoxil monosubstituídos [24].

A substituição com orientação orto-para causa uma diminuição no valor do potencial de pico (mais fácil de oxidar) quando comparado com fenol [41], pois essa orientação aumenta a densidade eletrônica do átomo de carbono, no qual o grupo -OH está ligado facilitando assim a remoção de um elétron.

Por outro lado, os grupos considerados clássicos dirigentes meta, (nitro, carboxílicos, etc) tornam a oxidação dos fenóis mais difícil pois diminuem a densidade eletrônica do anel.

As constantes de Hammett (σ) para substituintes [20], são linearmente proporcional a mudança da densidade eletrônica do carbono, no anel aromático, para grupos substituintes em meta ou para.

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

a) Preparação das Soluções de Trabalho

Todas as soluções foram preparadas em água deionizada (condutividade=0,6 μ mhos) e com reagentes P.A. O fenol foi purificado por recristalização a partir do produto P.A. (ECIBRA). Usou-se como solução de limpeza, para o material de vidro, a solução sulfocrômica. As transferências de volume foram feitas com pipetas aferidas entre 20 e 25°C. As pipetas graduadas foram utilizadas sem aferição. As soluções estoques foram preparadas de acordo com a Tabela III.1 e as soluções tampão de acordo com a Tabela III.2.

TABELA III.1
Soluções Estoques

Soluto	Solvente	Concentração Molar
Fenol-(ECIBRA recris- talizado)	Isopropanol-(J.T. Baker)	$2,72 \times 10^{-2}$
	Etanol-(Merck)	$1,65 \times 10^{-2}$
p-metoxifenol (**) (The British Drug House LTD)	Isopropanol (*)	$2,53 \times 10^{-2}$
	Etanol	$1,92 \times 10^{-2}$
ácido p-hidroxiben- zôico (J.T.Baker)	Isopropanol	$2,74 \times 10^{-2}$
	Etanol	$2,51 \times 10^{-2}$

(*) O Isopropanol será abreviado no texto como IPA.

(**) O p-metoxifenol será abreviado nas tabelas como p-OCH₃

TABELA III.2
Soluções Tampão | 1 |

pH	Componente 1	Componente 2	Volume 1 (ml)	Volume 2 (ml)
1,0	ácido acético 1,0M	acetato de sódio 1,0M	50,0	97,0
1,4	cloreto de potássio 0,2M	ácido clorídrico 0,2M	50,0	41,5
2,0	cloreto de potássio 0,2M	ácido clorídrico 0,2M	50,0	10,6
2,7	ftalato ác.de potássio 0,1M	ácido clorídrico 0,1M	50,0	32,9
4,0	ftalato ác.de potássio 0,1M	hidróxido de sódio 0,1M	50,0	0,40
5,0	ftalato ác.de potássio 0,1M	hidróxido de sódio 0,1M	50,0	23,8
5,6	ácido acético 1,0M	acetato de sódio 1,0M	50,0(*)	50,0(*)
6,0	ftalato ác.de potássio 0,1M	hidróxido de sódio 0,1M	50,0	45,4
6,8	fosfato de potássio	fosfato ác.de sódio	(**)	(**)
7,5	fosfato de potássio 0,1M	hidróxido de sódio 0,1M	50,0	39,5
8,0	fosfato de potássio 0,1M	hidróxido de sódio 0,1M	50,0	46,8
9,1	tetraborato de sódio	água deionizada	(***)	(***)
10,9	fosfato ác.de sódio 0,1M	hidróxido de sódio 0,1M	50,0	15,0
11,2	fosfato ác.de sódio 0,1M	hidróxido de sódio 0,1M	50,0	25,0
12,0	fosfato ác.de sódio 0,1M	hidróxido de sódio 0,1M	50,0	75,0

(*) Segundo a referência |41| reproduzimos o pH=5,6 adicionando 100 ml de isopropanol. O pH foi medido de maneira usual apesar desta solução ser composta por uma mistura de solventes.

(**) 3,38g de fosfato de potássio, e 3,53g de fosfato ácido de sódio foram dissolvidos em 1000 ml de água deionizada.

(***) 3,81g de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em 1000 ml de água deionizada.

b) As Medidas de Potencial

Os polarogramas foram obtidos com um polarógrafo Metrohm E-505, acoplado a um registrador Metrohm E-506. As medidas do potencial do pico (E_p) foram feitas com um sistema de três eletrodos. Um eletrodo de carbono vítreo (Metrohm modelo EA-276/2) foi usado como eletrodo indicador (ou de trabalho) e como eletrodo de referência o eletrodo de Prata/Cloreto de Prata saturado com Cloreto de Lítio em etanol (Metrohm modelo EA-441/5). Como eletrodo auxiliar usou-se o eletrodo Ag/AgCl com tubo sinterizado (Metrohm modelo EA-427). As medidas de pH foram feitas em um medidor Metrohm Herisau E-512, utilizando-se um eletrodo de vidro combinado. Voltametria de Pulso Diferencial ($10^{-6}M$) foi a técnica escolhida para que as baixas concentrações também pudessem ser analisadas.

c) Procedimento Geral para a Obtenção dos Voltamogramas

Para as análises voltamétricas dos padrões, bem como para análise dos produtos fenólicos provenientes da liquefação do bagaço de cana de açúcar, foi utilizado a seguinte metodologia:

1. Para as soluções padrões:

Na cela polarográfica adicionou-se 1,0 ou 2,0 ml (especificado em cada voltamograma) da solução estoque do padrão a ser analisado, em 25,0 ml da solução tampão correspondente ao pH desejado. Em algumas análises adicionou-se 1 ml da solução estoque em 25,0 ml de etanol, com 1,0 ml de cloreto de lítio 0,5N em etanol.

2. Para amostras de bagaço de cana de açúcar.

Prepara-se uma solução contendo de 0,5g a 1,0g de bagaço de cana de açúcar em 25,0 ml de etanol. Coloca-se 1,0 ml desta solução em 25,0 ml de solução tampão. Conecta-se os três eletrodos e corre-se o voltamograma. Em algumas análises a solução tampão foi substituída por 25,0 ml de etanol contendo 1,0 a 2,0 ml de cloreto de lítio 0,5N, em etanol.

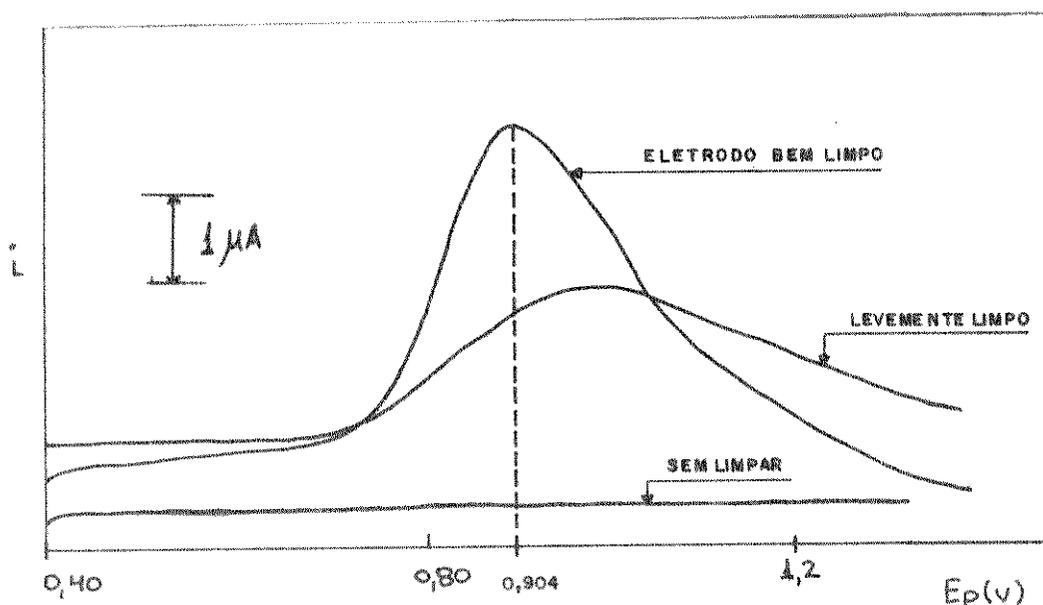
d) A Limpeza do Eletrodo de Carbono Vítreo

Como os compostos reduzidos ou oxidados aderem na superfície do eletrodo, a limpeza se torna difícil, devido a isso não conseguimos obter a mesma reprodutibilidade nos voltamogramas. Para eliminar essa diferença na altura dos picos, causada pela impregnação de substâncias na superfície do eletrodo, foi preciso padronizar um método de limpeza. Esse método, diferente daquele normalmente utilizado que consiste em lixar o eletrodo com uma lixa de óxido de alumínio (partícula 0,3 μm), deve ser repetido a cada voltamograma. A Figura III.1 mostra a desproporcionalidade na altura dos picos para uma mesma solução causada pela não limpeza do eletrodo.

A técnica de limpeza usada, consiste em mergulhar o eletrodo em etanol, retirá-lo da solução, e com movimentos circulares, pressioná-lo sobre um papel de seda (mais ou menos 20 vezes). Após isto limpamos o eletrodo com um papel de seda embebido em clorofórmio (Merck) e o secamos. A Figura III.2 mostra a reprodutibilidade do método de limpeza aplicado para cada voltamograma.

Através da Tabela III.3 constatamos que os valores obtidos para o potencial do pico, tanto para fenol como p-metoxifenol, são mais exatos quando a superfície do eletrodo foi limpa com o método descrito anteriormente.

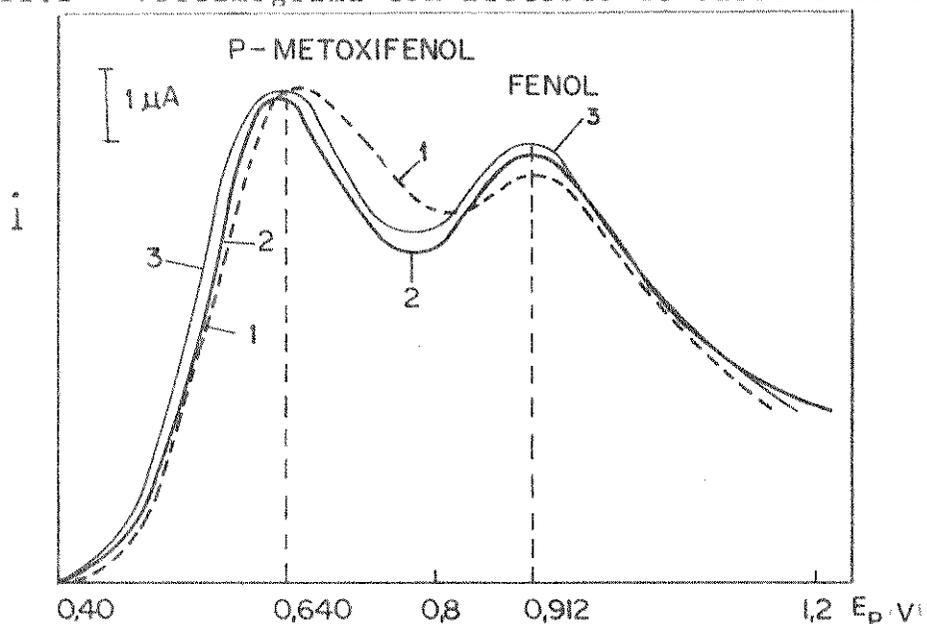
Fig. III.1 - Desproporcionalidade na altura do pico.



sensibilidade: 10×10^{-8} A/mm
 amplitude de pulso: 50 mV
 pH = 5,6
 velocidade do papel: 1 mm/s

velocidade de varredura: 8 mV/s
 voltagem inicial: 0,40V
 voltagem final: 2,0V

Fig. III.2 - Voltamograma com Eletrodo de Carbono Vítreo Limpo



sensibilidade: 10×10^{-8} A/mm
 amplitude do pulso: 50 mV
 pH = 5,6
 velocidade de varredura: 8 mV/s

voltagem inicial: 0,40V
 voltagem final: 1,6V
 velocidade do papel: 1 mm/s

TABELA III.3

Proporcionalidade no E_p com eletrodo limpo

fenol (*)	E_p (volts)		Corrente (μA)	
	fenol (*)	p-OCH ₃ (*)	fenol	p-OCH ₃
0,928	0,656	5,3	6,4	
0,912	0,640	5,6	6,4	
0,912	0,640	5,7	6,4	
0,912	0,640	6,0	6,4	
$\bar{X}=0,916+0,007$		$\bar{X}=0,644+0,007$		

(*) foram adicionados 2,0 ml de cada padrão em IPA.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O especial interesse no estudo voltamétrico usando eletrodo sólido para compostos fenólicos é justificado pelo fato de não existir uma teoria unificada sobre oxidação anódica de substâncias orgânicas em que seja usado um sistema composto por três eletrodos onde o eletrodo indicador é o eletrodo de carbono vítreo.

A Voltametria de Pulso Diferencial foi a técnica escolhida porque permite a detecção de concentrações a partir de 10^{-6} M. Vários padrões foram analisados, bem como os produtos fenólicos existente na redução do bagaço da cana de açúcar.

Visando uma melhor reprodutibilidade no valor do potencial do pico para compostos fenólicos, foi realizado um estudo preliminar referente às melhores condições analíticas.

IV.1. CONDIÇÕES SOBRE O MÉTODO

Quando falamos em condições do método nos referimos às condições ótimas de trabalho para que haja a melhor reprodutibilidade dos resultados.

a. Condições Iniciais do Eletrodo de Carbono Vítreo

Submetemos o eletrodo de carbono vítreo a diferentes tes

tes antes de correr o voltamograma para nos certificarmos de sua precisão quanto a resposta. Pelos dados da Tabela IV.1, estão listados os vários potenciais aplicados no eletrodo de carbono vítreo, verificamos que o potencial do pico para o fenol permanece constante sob estas condições, enquanto que uma pequena variação do potencial do pico do p-metoxifenol é observada.

TABELA IV.1

Condições Iniciais para o Eletrodo de Carbono Vítreo

Potencial inicial (v)	Tempo (mm)	Ep (v)		i (μA)	
		fenol	p-OCH ₃	fenol	p-OCH ₃
+ 0,40	10	0,880	0,632	6,3	7,2
- 0,40	5	0,880	0,616	5,9	7,0
0	5*	0,880	0,640	6,6	7,3
		$\bar{X}=0,880$	$0,629 \pm 0,009$		

*com nitrogênio

sensitividade: 10×10^{-8} A/mm

amplitude do pulso: 30 mV

voltagem inicial: 0,40V

voltagem final: 1,60V

velocidade de varredura: 8 mV/s

b. Verificação das concentrações máximas e mínimas possíveis de serem determinadas.

Usamos 25,0 ml de solução tampão (pH=5,6) na cela polarográfica e variamos a concentração de fenol no solvente (IPA), para a determinação da faixa de concentração mais favorável para a aplicação desse método. Na realização desta experiência, pipetamos volumes conhecidos da solução de fenol em IPA e os resultados obtidos nos voltamogramas estão apresentados na Tabela IV.2.

TABELA IV.2

Determinação da Linearidade na Resolução de Fenol por Volta
metria de Pulso Diferencial

Volume adicionado (ml)	Concentração (moles/l)	Corrente (μ A)
0,1	$2,70 \times 10^{-6}$	1,75
0,2	$5,40 \times 10^{-6}$	2,30
0,3	$8,10 \times 10^{-6}$	3,15
0,5	$13,6 \times 10^{-6}$	4,10
0,8	$21,6 \times 10^{-6}$	4,90
0,1	$27,2 \times 10^{-6}$	5,50
1,5	$40,5 \times 10^{-6}$	6,25
2,0	$54,4 \times 10^{-6}$	6,75
2,5	$67,5 \times 10^{-6}$	7,75
3,0	$81,6 \times 10^{-6}$	8,00

Sensitividade: 10×10^{-8} A/mm

Voltagem inicial: 0,40V

Velocidade do papel: 1 mm/s

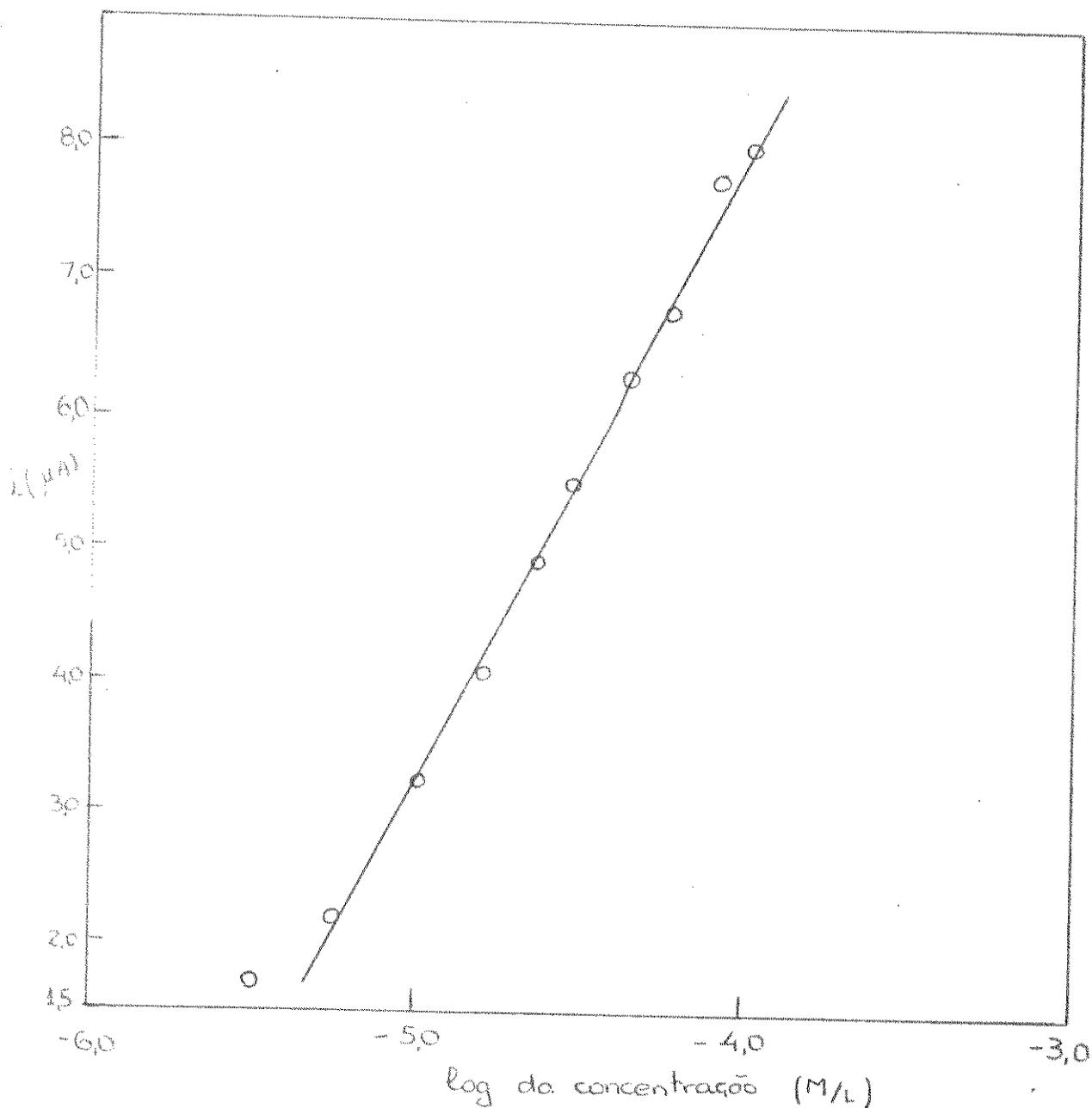
Voltagem final: 2,0V

Velocidade de varredura: 8 mV/s

Amplitude do pulso: 30 mV

O comportamento da curva corrente (μ A) versus concentra-
ção molar é mostrada na Figura IV.1. Pelos dados obtidos pode-
mos constatar uma linearidade na faixa de 10^{-4} a 10^{-6} M a qual não
ocorre abaixo de 5×10^{-6} M. Como estamos interessados em trabalhar
na faixa linear as concentrações fora desta faixa não foram estu-
dadas.

Fig. IV.1 - Comportamento da curva corrente versus concentração molar



Observação: Dados da Tabela IV.2

c. Variação na amplitude do pulso

Visando uma melhor resolução para separar compostos fenólicos, corremos vários voltamogramas com sensibilidade constante e apenas variamos a amplitude do pulso. Neste experimento, colocamos na cela polarográfica 25,0 ml de solução tampão (pH=5,6) contendo

1,0 ml de p-metoxifenol , também em IPA. A escolha para essa mistura de padrões se deve ao fato destes possuírem uma boa separação no potencial do pico (superior a 0,20V). Através da Figura IV.2 podemos notar essa separação.

A resolução do voltamograma é dada para amplitude do pulso. A separação será maior quanto maior for a razão a/b , onde a é a distância do máximo do pico em consideração ao eixo E_p (vide Figura IV.2) e b é a distância entre o mínimo de cada curva também em relação ao eixo E_p . Assim sendo, não teremos boa resolução quando $a/b \sim 1$ e a resolução ótima será obtida quando $a/b \rightarrow \infty$. As distâncias foram medidas em milímetros.

Na Tabela IV.3 encontramos a relação a/b e concluímos que a amplitude de pulso não melhorou significativamente a resolução devido os padrões terem picos com relativa largura para esse pH.

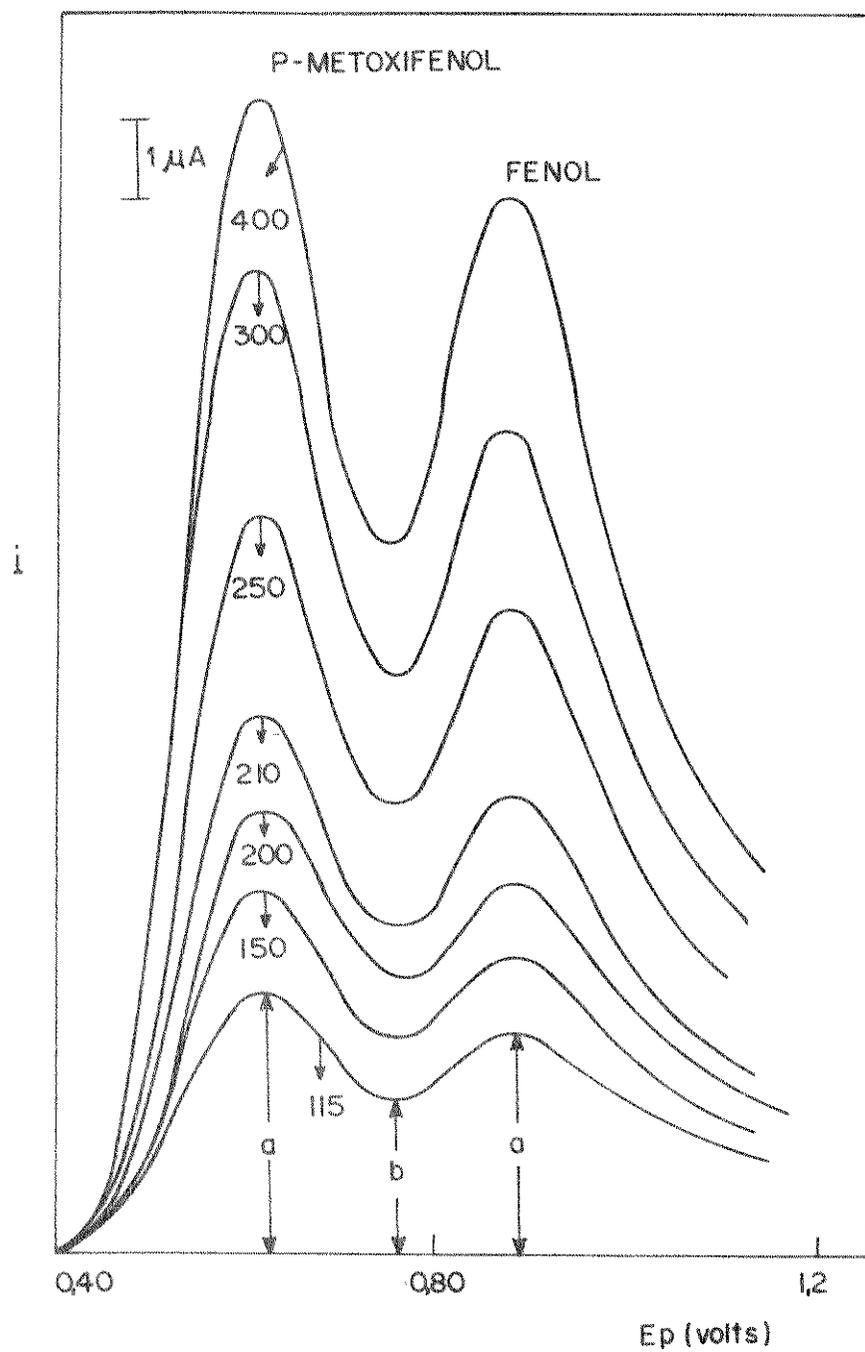
TABELA IV.3

Resolução do voltamograma para diferentes amplitudes de pulso

Amplitude do pulso (mV)	Fenol altura a (mm)	altura b (mm)	Relação a/b
23	28,0	20,0	1,40
30	38,0	28,0	1,35
40	48,0	36,0	1,33
42	58,0	42,5	1,36
50	83,0	58,0	1,43
60	106,0	74,0	1,43
80	135,0	91,5	1,47

Sensitividade: 10×10^{-8} A/mm

Fig. IV.2 - Resolução do Voltamograma

Sensitividade: 10×10^{-8} A/mm

Velocidade de varredura: 8 mV/s

Velocidade do papel: 1 mm/s

Voltagem inicial: 0,40V

Voltagem final: 1,20V

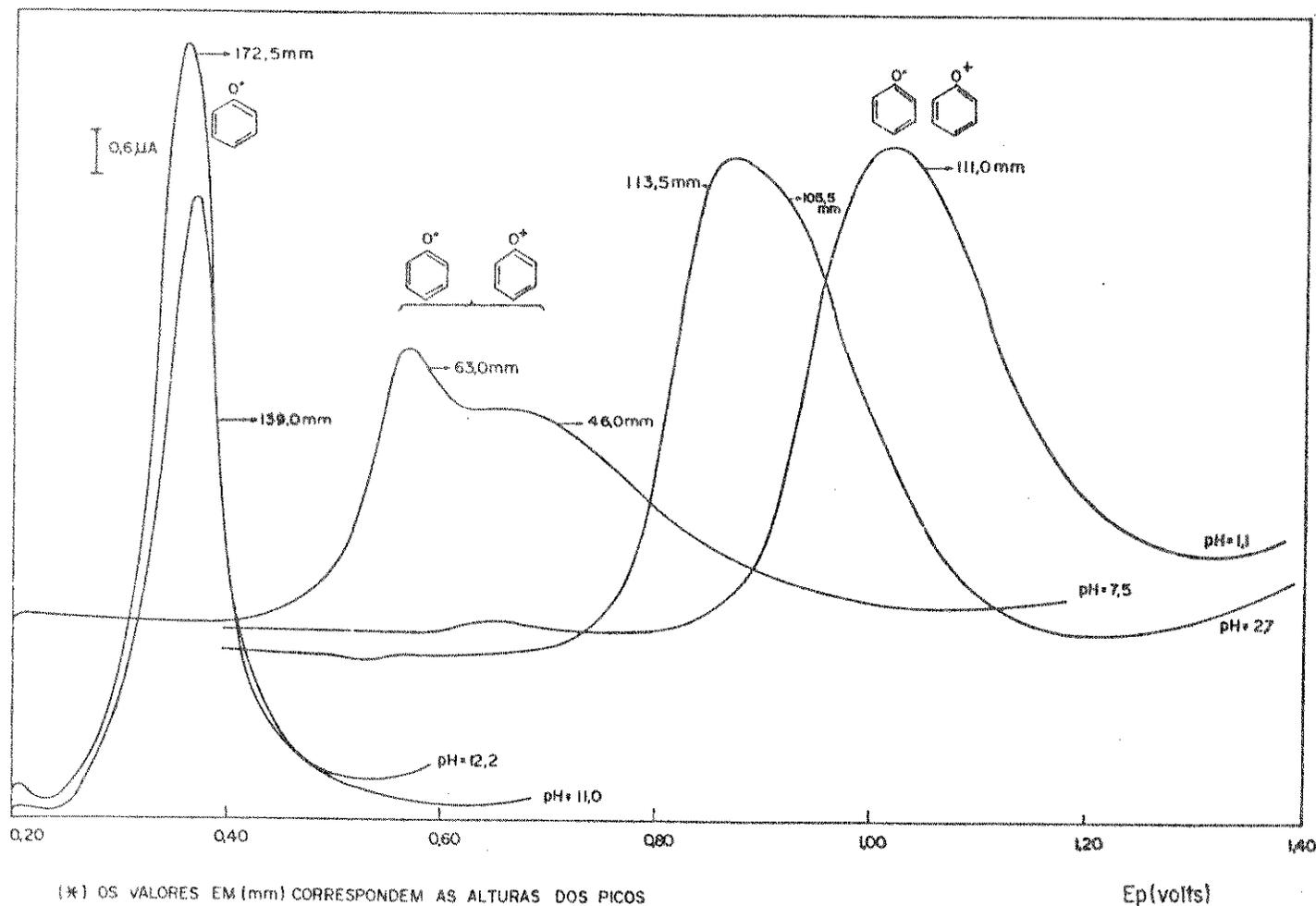
IV.2. ESTUDO VOLTAMÉTRICO DO FENOL EM SOLUÇÕES AQUOSAS TAMPONADAS COM DIFERENTES pH.

O valor do potencial do pico (E_p) é característico para cada composto orgânico e seu valor depende do pH. Realizamos um estudo do fenol em um meio formado de diversas soluções tampão com a variação do pH de 1 a 12. Corremos os voltamogramas em cada pH sempre com 1,0 ml da solução estoque de fenol em 25,0 ml de cada solução tampão. Antes de iniciarmos cada voltamograma limpamos o eletrodo de carbono vítreo pelo método padrão descrito anteriormente.

Os resultados foram interpretados em termos da variação no valor do potencial do pico em diferentes pH bem como a variação quando a forma e o número de picos apresentados na Figura IV.3.

Deve-se considerar ainda que, quando um composto apresenta diferentes formas no pico em diferentes pH estamos tratando com processos reversível e irreversível simultaneamente. As evidências mostram que quanto menor a altura do pico maior será a largura. Esta é uma característica que indica ser a reação anódica do fenol no eletrodo um processo irreversível. Num meio altamente básico, o fenol apresenta um pico com menor largura e uma altura maior, o que indica um processo reversível.

Fig. IV.3 - Voltamogramas do fenol em diferentes pH.

Sensitividade: 6×10^{-8} A/mm

Velocidade de varredura: 4 mV/s

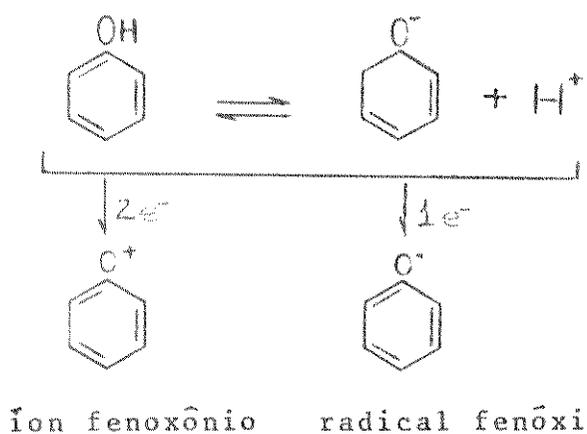
Velocidade do papel: 1 mm/s

Voltagem inicial: 0,20V

Voltagem final: 1,4V

Amplitude do pulso: 30 mV

Como já foi mencionado anteriormente, o mecanismo de oxidação que envolve um processo reversível apresenta a ionização do fenol, seguida da remoção de um elétron do ânion fenóxido, resultando a formação do radical livre fenóxi. O processo irreversível compreende a remoção de dois elétrons, formando o íon fenoxônio. O mecanismo para os dois processos segue abaixo:



Na Tabela IV.4 apresentamos a relação i/c ($\mu\text{A}/\text{M}_e$) existente entre os picos formados em diversos pH. O efeito da diminuição na altura do pico, quando temos soluções ácidas, poderia ser explicada em termos de corrente do pico (i_a), pois o resultado da interação dos compostos da solução tampão (fosfatos) produzem espécies que se difundem mais lentamente [12]

Supomos também que a diminuição da altura do pico em meio ácido é devido à sobreposição de dois picos correspondentes às duas formas do fenol.



TABELA IV.4

Relação da corrente (μA) em função da concentração para
fenóis em diferentes pH

pH	Fenol		
	altura (mm)	i (μA)	i/c^* ($\mu\text{A}/M_e$)
1,1	109,0	6,54	$1,03 \times 10^4$
2,7	112,0	6,72	$1,05 \times 10^4$
	105,0	6,30	$9,93 \times 10^3$
7,5	62,5	3,75	$5,01 \times 10^3$
	45,0	2,70	$4,25 \times 10^3$
11,0	122,5	7,35	$1,15 \times 10^4$
12,2	139,0	8,34	$1,31 \times 10^4$

* Concentração do fenol na cela polarográfica: $6,34 \times 10^{-4} M/e$

Observação: Dados da Figura IV.3.

a. Efeito do pH no potencial do pico (E_p) para o fenol

A determinação do valor do potencial do pico (E_p) de um padrão em diferentes pH é realmente uma tarefa muito difícil, visto que num pH baixo, o pico consiste no resultado da sobreposição de outros dois. Sendo assim, não temos uma boa resolução no voltamograma para o E_p pois no pico resultante, que apresenta maior largura (quando comparado com o meio altamente básico), não há máximos e teremos incerteza em determinar corretamente o E_p . Por outro lado, para os picos obtidos num pH altamente básico, assim como num pH intermediário, pode-se calcular o potencial do pico com maior exatidão, pois são picos distintos que apresentam máximos e permitem encontrar o valor do potencial.

Através da Tabela IV.5, podemos concluir que os valores

para os potenciais do pico (E_p) de um padrão dependem do pH da solução. Quanto maior a acidez da solução, menor será o valor do E_p .

TABELA IV.5

Determinação do E_p para fenol em relação ao pH da solução

pH	E_p (volts)		i (μ A)
	Pico I	Pico II	
1,1	1,024	-	6,54
1,4	0,994	-	6,12
2,0	0,908	0,956	6,42
2,7	0,868	0,914	6,72
4,0	0,812	0,836	6,36
5,0	0,776	-	5,52
6,1	0,644	0,710	3,75
7,5	0,568	0,704	3,24
8,6	0,494	-	6,78
9,2	0,448	-	7,26
10,1	0,455	0,645	8,16
11,0	0,428	-	10,32
12,2	0,434	-	8,46

Sensitividade: 6×10^{-8} A/mm

Amplitude do pulso: 50 mV

Velocidade do papel: 1 mm/s

Voltagem inicial: 0,2V

Voltagem final: 1,2 V

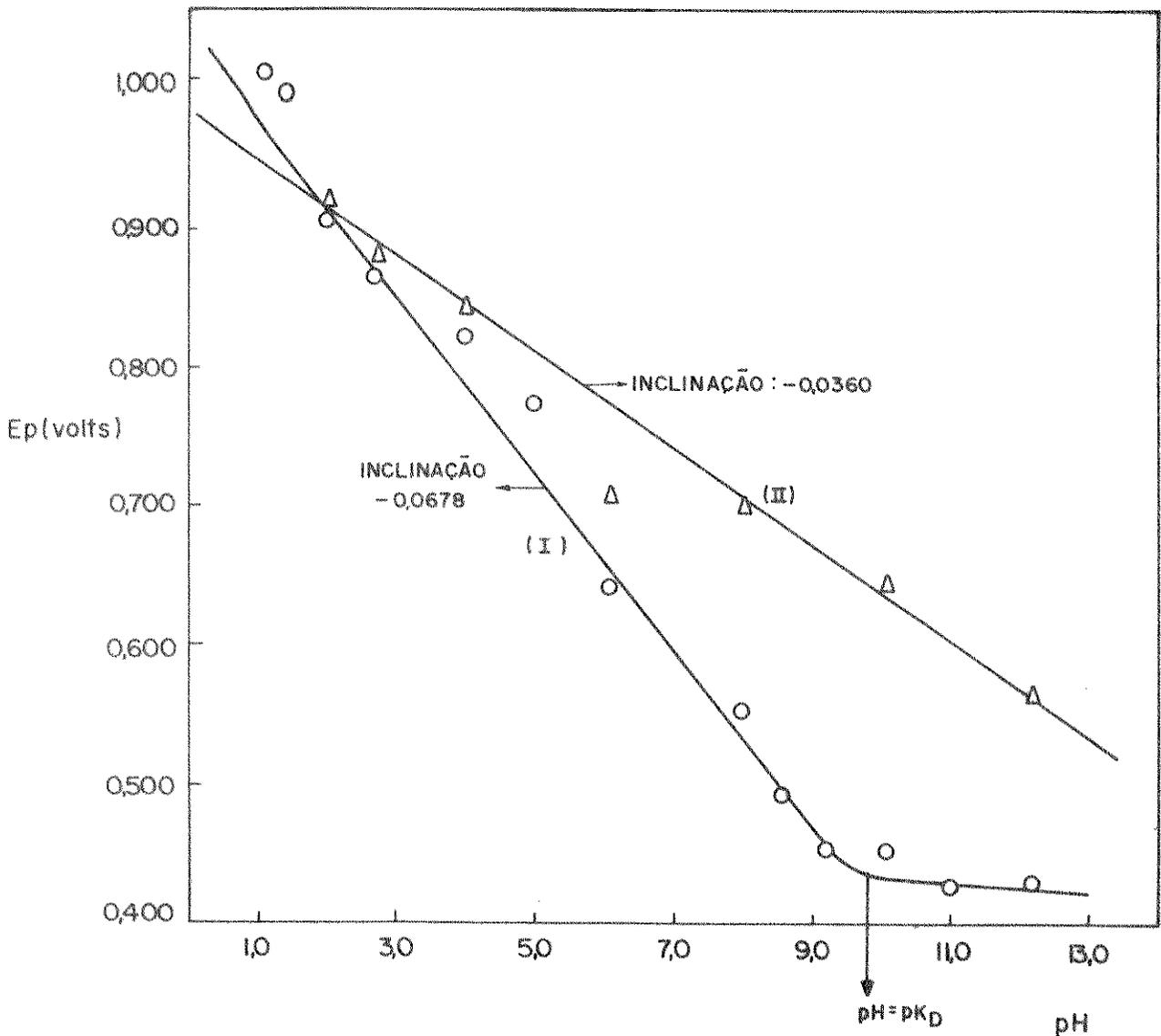
Amplitude do pulso: 30 mV

Velocidade de varredura: 4 mV/s

Como podemos ver na Figura IV.4, foi possível determinar duas regiões (I e II) correspondentes ao primeiro e segundo pico respectivamente. Na região I ocorre a variação do potencial do pico em sistema que variam o pH de 1,0 até 12,2. Podemos concluir portanto que os valores do E_p aumentam com o pH e quando o

valor do pH for igual ao pK_D (pK_D para o fenol é 9,98), ocorre uma linearidade demonstrando assim que para soluções altamente básicas ($pH > 9,98$) potencial do pico independe do pH pois somente os ânions fenóxidos estão presentes na solução.

Fig. IV.4 - Potencial do Pico para Fenol em diferentes pH.



Observação: Dados da Tabela IV.5.

Baseados na equação do potencial de pico: |26|

$$E_p = \text{constante} - \frac{RT}{nF} \cdot \text{pH}$$

e substituindo os valores de R, T, F para n=1, os quais indicam a inclinação da reta do potencial versus pH, teremos:

$$E_p = \text{constante} - 0,0591 \text{ pH}$$

Sabemos que a inclinação da reta (Figura IV.4) tem um valor igual a 0,067, onde somente um elétron participa do processo reversível na região (I). Por outro lado, apesar da dificuldade em encontrarmos os máximos para o 2º pico foi possível determiná-lo e assim construir a Tabela IV.5. Os resultados indicam que a inclinação na região II (segundo pico) apresenta um valor correspondente a -0,036 para n=2, indicando ser este um processo irreversível de dois elétrons resultando no íon fenoxônio.

b. Sobreposição de picos para compostos fenólicos

A voltametria é um método simples para identificar os compostos através do potencial do pico característico de cada composto. Partimos de 1,0 ml da solução estoque em isopropanol de fenol, ácido p-hidroxibenzóico e p-metoxifenol respectivamente. O meio foi tamponado com a solução de ácido acético 1,0M/acetato de sódio 1,0M (pH=5,6) e o potencial do pico para cada padrão foi encontrado (Tabela IV.6).

TABELA IV.6

Potenciais do pico para os padrões

Padrão	E_p (volts)
p-metóxi-fenol	0,643 \pm 0,049
fenol	0,892 \pm 0,0098
ác. p-hidroxibenzóico	0,971 \pm 0,034

Sensitividade: 6×10^{-8} A/mm

Velocidade do papel: 1 mm/s

Velocidade de varredura: 8 mV/s

amplitude do pulso: 30 mV

Voltagem inicial: 0,4V

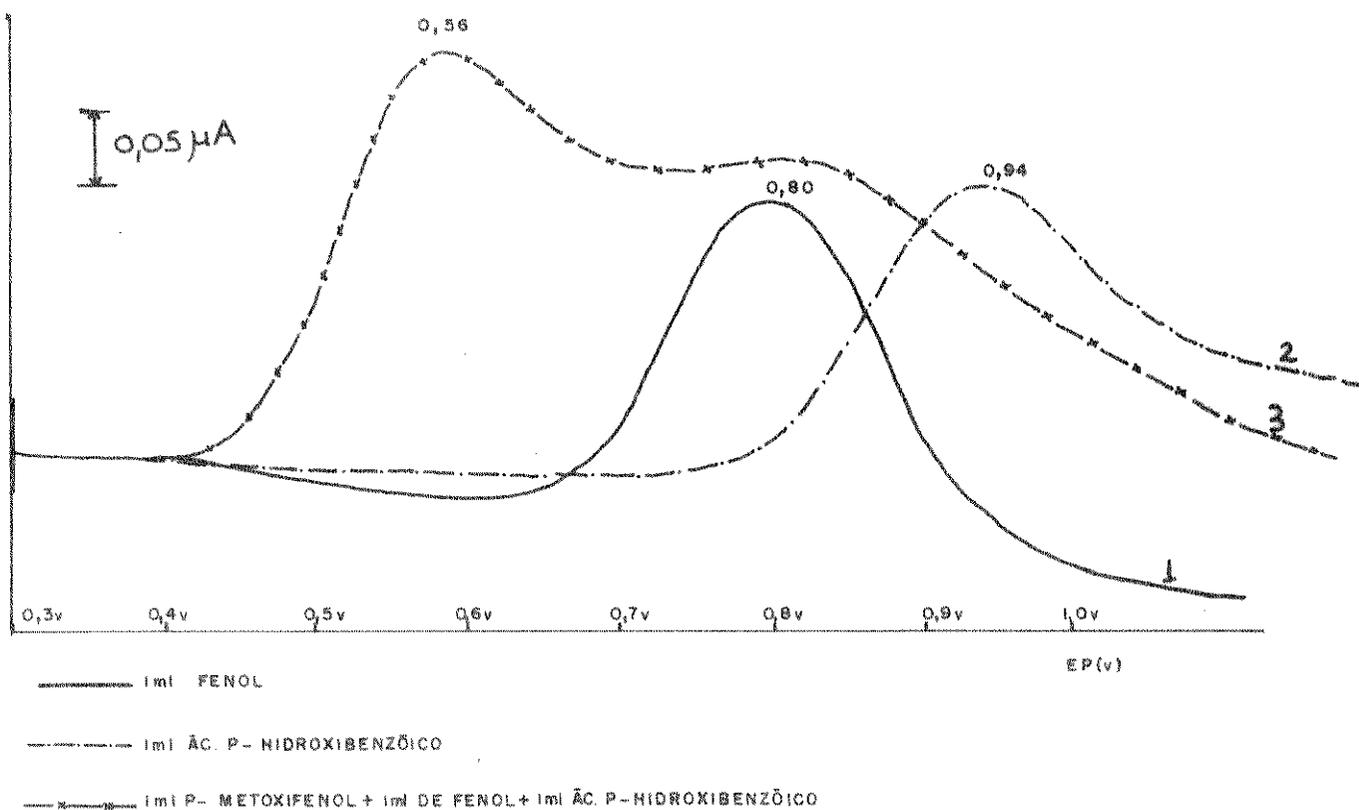
Voltagem final: 1,6V

pH = 5,6

*Quatro determinações para cada padrão.

Quando o voltamograma é realizado com uma mistura de dois ou mais padrões verificamos uma diferença no potencial do pico. Essa variação pode ser vista na Figura IV.5 onde apresentamos três voltamogramas sendo o de número 3 uma mistura dos padrões em estudo. Notamos a presença de um único pico formado pela sobreposição do fenol e do ácido p-hidroxibenzóico. Essa sobreposição deve-se ao fato desses padrões possuírem os valores de seus potenciais de picos muito próximos (diferença menor que 0,20V) indicado na figura IV.6. Sendo assim, não apresentam picos distintos mas sim um único pico resultante da sobreposição dos dois.

Fig. IV.5 - Potencial de pico para padrões.

sensitividade: 50×10^{-6} A/mm

velocidade de varredura: 2 mV/s

voltagem inicial: 0,3V

amplitude de pulso: 20 mV

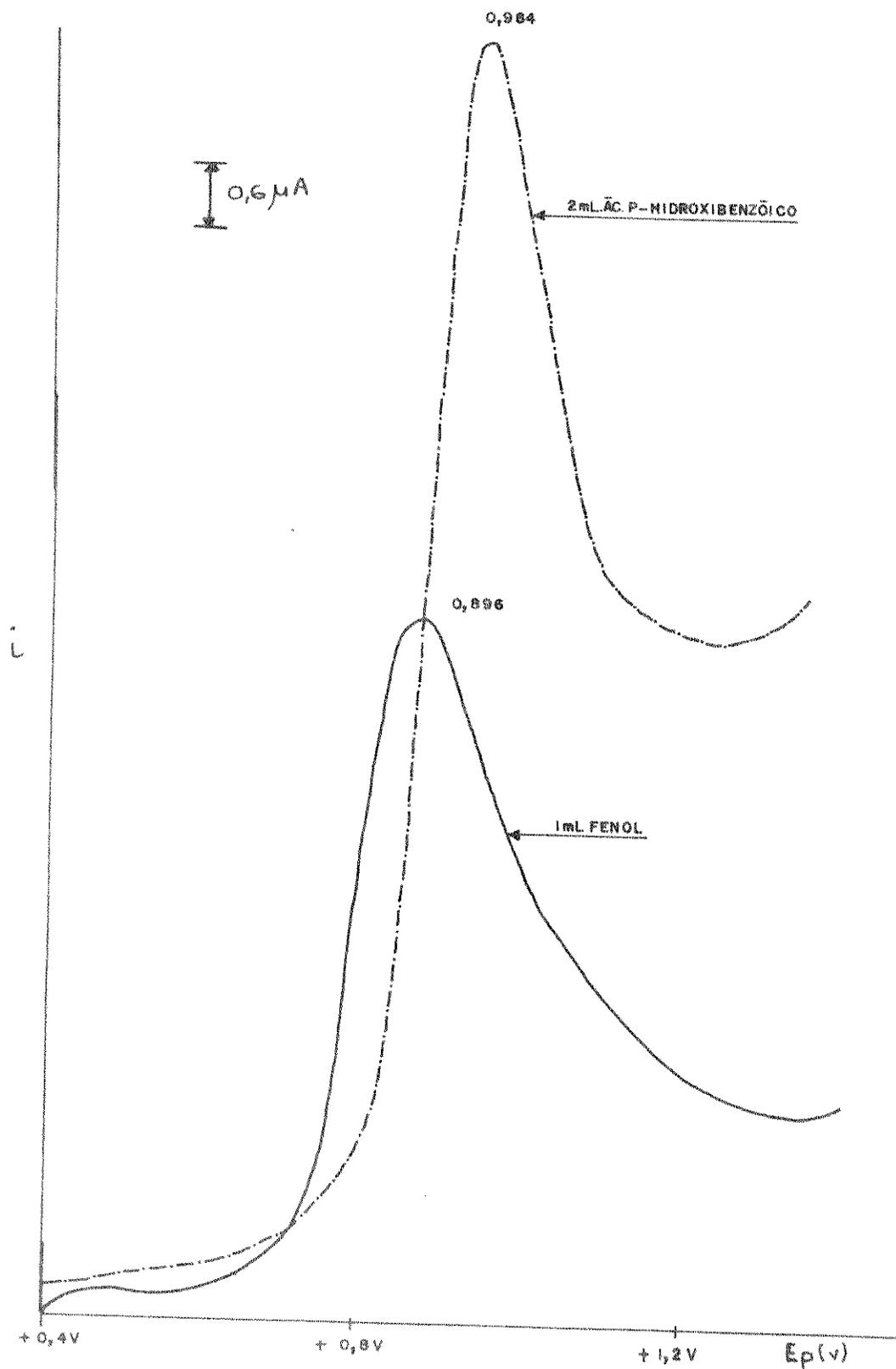
voltagem final: 1,5V

pH = 5,6

eletrodo de referên̂cia: eletrodo de calomelano saturado

Quando a diferença nos valores dos potenciais de picos para dois padrões for maior ou igual a 0,2V teremos um voltamograma com picos característicos para cada padrão. Isso ocorre no p-metoxifenol em relação aos outros dois padrões mostrados no voltamograma 3 da Figura IV.5.

Fig. IV.6 - Potencial do pico para padrões com valores próximos.



sensitividade: 6×10^{-8} A/mm
 velocidade do papel: 1 mm/s
 velocidade de varredura = 8 mV/s

voltagem inicial: 0,4V
 voltagem final: 1,6V
 amplitude do pulso: 30 mV
 pH = 5,6

IV.3. PROVÁVEIS ESTRUTURAS FENÓLICAS EXISTENTES NO PRODUTO DA REDUÇÃO DO BAGAÇO DA CANA DE AÇÚCAR

Para predizer e analisar os compostos fenólicos existentes no produto oleoso proveniente da redução do bagaço da cana de açúcar, foram realizados estudos de forma a elucidar as possíveis estruturas fenólicas que compõem este produto através do Espectro de Massa^(*) de uma amostra reduzida a 240°C (Figura IV.7).

O espectro tem características de um óleo pois apresenta pacotes simétricos de hidrocarbonetos e, como os óleos possuem fenóis na sua composição, supomos que os picos mais intensos sejam dos compostos fenólicos provenientes da lignina existente no bagaço.

Os fenóis estão separados quanto ao número de metoxilas presentes na sua estrutura. Esses compostos estão relacionados na Tabela IV.8 juntamente com seu peso molecular e correspondem aos mesmos compostos sugeridos pela literatura [38].

a. Cálculo do potencial do pico para compostos fenólicos existentes no bagaço da cana de açúcar.

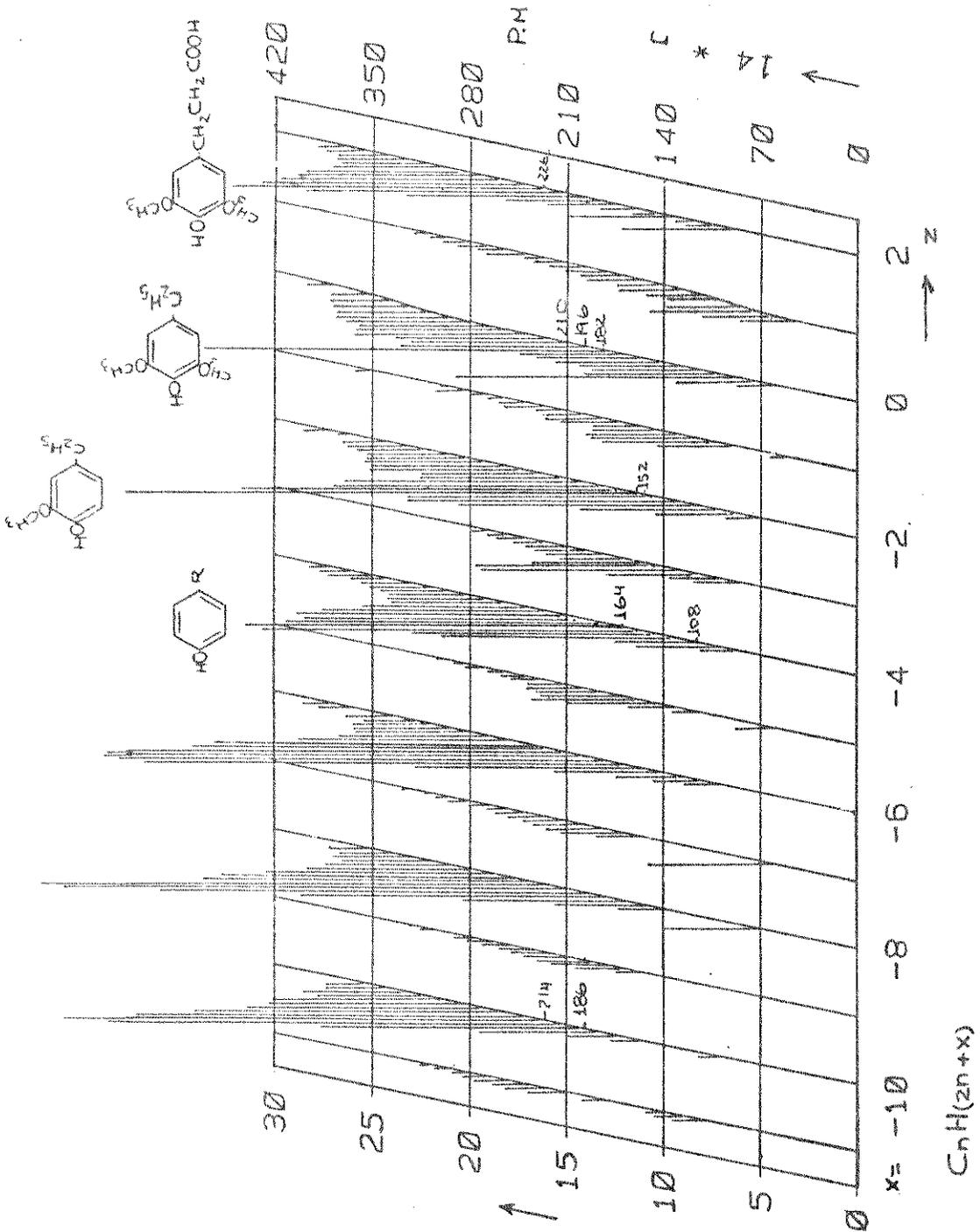
Considerando estarem os compostos fenólicos num pH=2 (pH final da redução) preparamos uma solução contendo 0,1983g de amostra de bagaço de cana reduzida em 10,0 ml de etanol. Uma alíquota de 1,0 ml, desta solução, foi dissolvida em 10,0 ml de solu-

(*) A amostra foi enviada para o Institut Für Erdölforschung-Hannover

Aparelho: Instrumento Varian - CH4

Voltagem: 12 eV

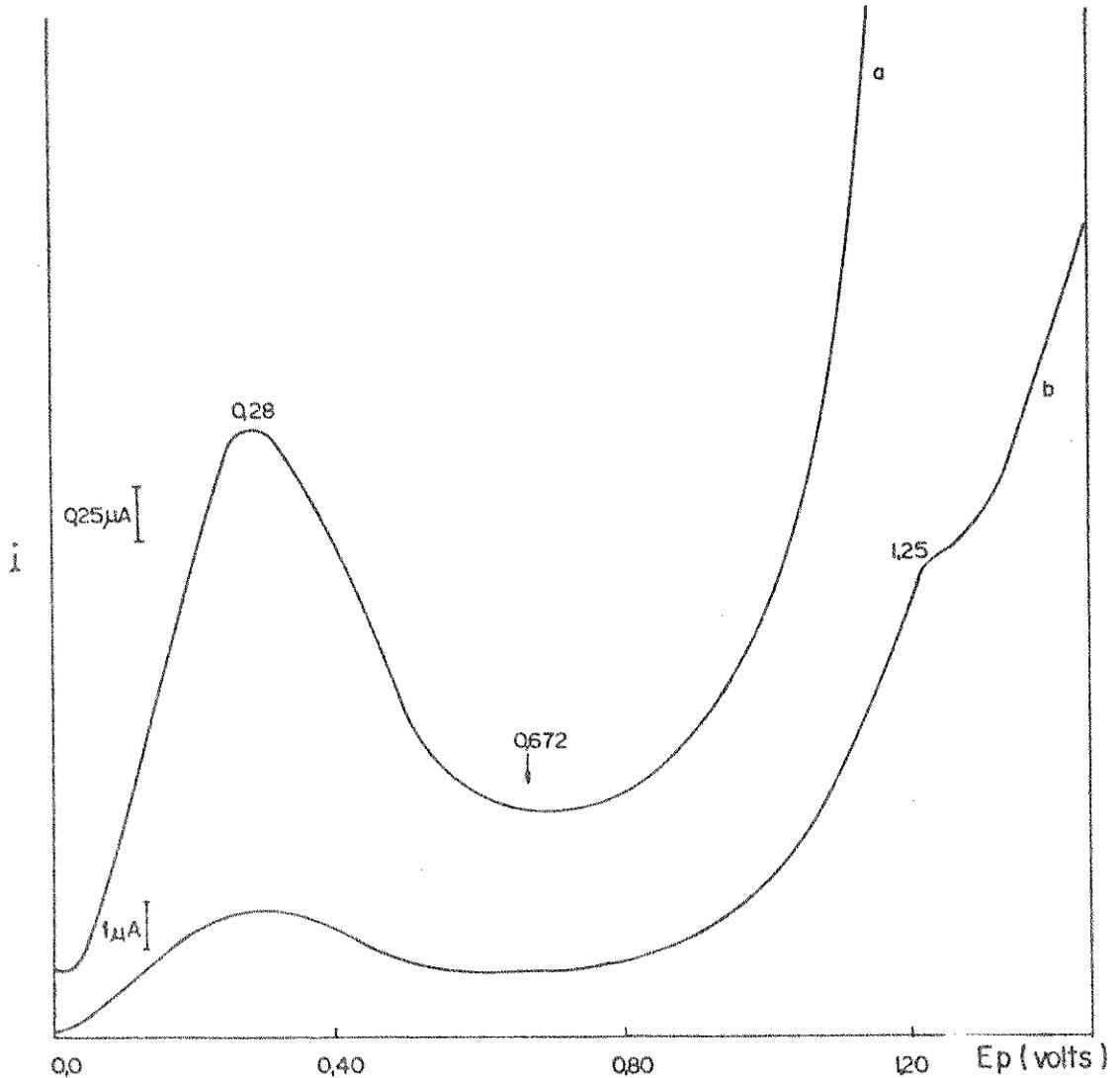
Fig. IV.7 - Espectro de Massa do Óleo Sintérico (240°C).



ção tampão (pH=5,6) e 10 ml de etanol. Corremos os voltamogramas para identificar pelo potencial do pico os diversos compostos fenólicos.

Como podemos ver, na Figura IV.8, encontramos alguns picos que resultam da sobreposição de um ou mais fenóis que apresentam diferenças menor que 0,20 volts entre os potenciais. Decidimos então calcular o potencial do pico.

Fig. IV.8 - Voltamograma do produto oleoso do bagaço da cana



sensitividade: (a) $2,5 \times 10^{-8}$ A/mm
 (b) 10×10^{-8} A/mm
 velocidade do papel: 1mm/s
 amplitude do pulso: 30 mV

voltagem inicial: 0,0V
 voltagem final: 1,6V
 velocidade de varredura: 8 mv/s
 pH = 5,6

Como já foi mencionado anteriormente através do espectro de massa (Figura IV.7), os compostos fenólicos resultantes da redução do bagaço da cana de açúcar são separados quanto ao número de metoxilas presentes. Partindo-se do valor de $\Delta E_{1/2}$ [41] e tendo-se o valor experimental do potencial do pico para fenol (Tabela IV.6) podemos predizer os valores dos potenciais para os demais compostos fenólicos monosubstituídos que compõem o bagaço de cana de açúcar. Estes valores estão relacionados na Tabela IV.7 e é definido como valor do potencial do pico para o fenol menos o $\Delta E_{1/2}$ do composto substituído.

TABELA IV.7

Potencial do pico para Compostos Fenólicos Monosubstituídos.
pH=5,6

Composto	$E_p^{(*)}$ calculado (volts)	$\Delta E_{1/2}^{(**)}$	E_p experimental (volts)
Fenol	0,892 ± 0,009	0,000	0,892
p-cresol	0,802	0,090	-
o-cresol	0,815	0,077	-
m-cresol	0,866	0,026	-
p-etilfenol	0,826	0,066	-
o-etilfenol	0,810	0,082	-
m-etilfenol	0,875	0,017	-
p-metoxifenol	0,665	0,227	0,643
o-metoxifenol	0,715	0,177	-
m-metoxifenol	0,878	0,014	-
ác. p-hidroxibenzóico	0,975	-0,083	0,971
ácido salicílico	1,104	-0,212	-

(*) $E_p = E_p(\text{fenol}) - \Delta E_{1/2}(\text{composto monosubstituído})$

(**) dados obtidos da referência [41]

Jaffé [20] demonstrou que os potenciais de meia onda dos fenóis monosubstituídos em meta ou para são linearmente relacionados com as constantes de Hammett pois dependem da densidade eletrônica do átomo de carbono onde o grupo hidroxila é ligado. Concluiu também que o potencial de fenóis monosubstituídos poderia ser calculado a partir do efeito aditivo de cada substituinte.

Com os dados da Tabela IV.7, podemos calcular o potencial do pico para uma variedade de fenóis disubstituídos pela seguinte equação [41]:

$$E_{P(\text{calculado})} = E_{P(\text{fenol})} + \left[\begin{array}{l} \Delta E_p \text{ do fenol com o } 1^{\circ} \text{ substituinte} + \\ \Delta E_p \text{ do fenol com o } 2^{\circ} \text{ substituinte} \end{array} \right]$$

Suatoni [41] constatou que, para os compostos fenólicos 2,6-disubstituídos onde as posições orto estão ocupadas, o efeito total no potencial de meia onda é de 40 a 50 mV maior do que o efeito combinado de cada substituinte orto.

Conhecemos os valores dos potenciais dos picos para compostos mono e disubstituídos no pH=5,6 e queremos calcular o potencial para cada composto fenólico existente no bagaço da cana. Como o pH final da redução do bagaço é 2, teremos que aplicar a equação do potencial do pico em função do pH.

$$E_{P(\text{pH}=2)} = \text{constante} - \frac{0,0591}{\alpha_n} \Delta \text{pH} \quad [41]$$

Os resultados para os diversos compostos fenólicos estão apresentados na Tabela IV.8, e são separados distintamente quanto ao número de metoxilas presentes na sua estrutura (Figura IV.9) pe

la seguinte relação: (1) compostos que não possuem metoxilas $1,01 < E_p < 1,21$; (2) compostos monometoxilados $0,83 < E_p < 1,04$; (3) compostos dimetoxilados $0,75 < E_p < 0,90$. Podemos salientar que estes compostos são provenientes da lignina existente no bagaço da cana de açúcar em acordo com os estudos de Sarkanen [38].

TABELA IV.8
Potenciais do Pico para Compostos Fenólicos existentes no
Produto Oleoso do Bagaço da cana (pH = 2)

Composto	Peso molecular	E_p (volts)
Fenol	94	1,136
p-cresol	108	1,046
p-etilfenol	122	1,070
o-metoxifenol	124	0,959
p-metoxifenol	124	0,909
2-metoxi-4-metilfenol	138	0,869
álcool-p-hidroxifenetílico	138	1,015
ácido p-hidroxibenzóico	138	1,219
3(p-hidroxifenil)-1-propanol	152	1,013
2-metoxi-4-etilfenol	152	0,893
2,6-dimetoxifenol	154	0,865
ácido 3-(p-hidroxifenil)propiónico	166	0,891
álcool 4-hidroxi-3-metoxibenzílico	168	0,838
ácido 4-hidroxi-3-metoxibenzóico	168	1,042
4-etil-2,6-dimetoxifenol	182	0,799
4-n-propil-2,6-dimetoxifenol	196	0,777
ácido 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzóico	198	0,903
ácido 4-hidroxi-3,5-dimetoxifenilacético	212	0,897
ácido 3-(4-hidroxi-3,5-dimetoxifenil)propiónico	266	0,752

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

A Voltametria de Pulso foi a técnica utilizada para predizer o comportamento dos compostos fenólicos. O eletrodo de carbono vítreo foi usado como eletrodo indicador.

Dois processos parecem ocorrer na oxidação dos compostos fenólicos. Um processo, reversível, envolvendo um elétron para formar o radical livre fenoxi, ocorre numa faixa de pH de 1 até 10. Acima de pH 10 o potencial do pico para o fenol independente do pH, porque, nestas condições, existe em solução somente ânions fenóxidos. Um segundo processo, envolvendo a remoção de dois elétrons, e com formação do cátion fenoxônio, parece ocorrer numa faixa intermediária de pH, com o aparecimento de dois picos.

Em pH altamente básico, os picos estão bem separados. Nestas condições o potencial pode ser avaliado com maior precisão do que em meio ácido (pH=1,0). As concentrações de 10^{-4} até 10^{-6} M variam linearmente com a corrente do pico.

O potencial do pico varia com o valor de σ (constante de Hammett), pois este parâmetro depende da densidade eletrônica do átomo de carbono no qual o grupo -OH está ligado.

Os compostos fenólicos existentes no produto oleoso do bagaço da cana de açúcar foram separados quanto ao número de metoxilas presentes. Os compostos não metoxilados encontram-se em $1,01 < E_p < 1,21$. Os monometoxilados alcançam um limite máximo e míni

mo de $0,83 < E_p < 1,04$ e para os compostos dimetoxilados a variação ocorre em torno de $0,75 < E_p < 0,90$.

A resolução através do potencial do pico não é suficiente quando se trata de uma mistura fenólica, pois não podemos identificar compostos específicos numa mistura, quando estes apresentam potenciais muito próximos (menores que 0,20V).

A limpeza do eletrodo vítreo é um parâmetro muito importante, pois os produtos das reações precipitam na sua superfície mudando as características dos voltamogramas em relação a sensibilidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ASSUMPÇÃO, R.M.V. and TOKIO, M. - "Manual de Soluções, Reagentes e Solventes". Edgard Blücher e Ed. USP, p. 272, 1968.
- [2] BOKROS, J.C. - "Carbon Biomedical Devices". Carbon 15, 355 (1977).
- [3] BURGE, D.E. - "Pulse Polarography" - Journal of Chemical Education 47, A81 (1970).
- [4] CHAN, H.K. and FOGG, A.G. - "Determination of the Phenolic Analgesics, Ciramadol, Meptazinol, Dezocine and Pentazocine in Pharmaceutical Dosage forms by Linear-Sweep Voltametry at a Glassy Carbon Electrode". Analytica Chimica Acta 105; 423 (1979).
- [5] CREIGHTON, R.H.J., BIBBS, R.D. and HIBBERT, H. - "Studies on Lignin and Related Compound". Journal of the American Chemical Society 66, 32 (1944).
- [6] CREIGHTON, R.H.J. and HIBBERT, H. - "Studies on Lignin and Related Compounds. LXXVI. Isolation of p-Hidroxybenzaldehyde", Journal of the American Chemical Society 66, 37 (1944).
- [7] COPERSUCAR, private communication, 1980.
- [8] DELAHAY, P. - "Theory of Irreversible Waves in Oscillographic Polarography". Journal of the American Chemical Society 75, 1190, (1953).
- [9] DYER, E. and MUNROE, D.L. - "The Variation of Composition of 40:60 Isoprene-Styrene Copolymers with Conversion". Journal of the American Chemical Society 68, 2726 (1946).
- [10] FRITZ, J.S. and SCHENK, G.H. - "Acid-Catalyzed Acetylation of Organic Hydroxyl Groups". Analytical Chemistry 31, 1808 (1959)

- [11] GAYLOR, V.F., CONRAD, A.L. and LANDERL, J.H. - "Use of a Wax-Impregnated Graphite Electrode in Polarography. Analytical Chemistry 29, 224 (1957).
- [12] GAYLOR, V.F., ELVING, P.J. and CONRAD, A.L. - "Polarographic Oxidation of Phenolic Compounds". Analytical Chemistry 25, 1078 (1953).
- [13] GEORGE, S.H. - "Acid-Catalized Acetylation" - Analytical Chemistry, 32, 987 (1960).
- [14] GRANATH, M. and SCHUERCH, C. - "Preliminary Separations of Maple Hydrol Lignin". Journal of the American Chemical Society 75, 707 (1953).
- [15] GREENHOW, E.J. - "Catalytic Thermometric Titrimetry". Chemical Reviews 77, 835 (1977).
- [16] HEDENBURG, J. F. and FREISER, H. - "Anodic Voltammetry of Phenols". Analytical Chemistry 25, 1355 (1953).
- [17] HEINEMANN, H. - "Hydrocarbons from Cellulosic Wastes". Petroleum Refiner 33, 161 (1954).
- [18] HEINEMANN, H. - "Petroleum - Type Hydrocarbons from Sugar Cane". Petroleum Refiner 29, 111 (1950).
- [19] IGUCHI, M., NISHIYAMA, A., TEREDA, Y. and YAMAMURA, S. - "Voltammetric and Coulometric Studies on Eugenol and Related Compounds". Analytical Letters 12, 1079 (1979).
- [20] JAFFÉ, H.H. - "Extensions of the Hammett Equation". Chemical Reviews 53, 243 (1953).
- [21] JULIAN, D.B. and RUBY, W.R. - "The use of the Stationary Platinum Microelectrode in the Determination of Half-wave Potentials". Journal of the American Chemical Society 72, 4719 (1950).

- | 22 | LAITINEM, H.A. and KOLTHOFF, I.M. - "A Study of Diffusion Processes by Electrolysis with microelectrodes". Journal of the American Chemical Society 61, 3344 (1939).
- | 23 | LORD, S.S. and ROGERS, L.B. - "Polarographic Studies with Gold, Graphite and Platinum Electrodes". Analytical Chemistry 26, 284 (1954).
- | 24 | LUND, H. - "Electroorganic Preparations II. Oxidação de Carbinols". Acta Chemica Scandinavica 11, 491 (1957).
- | 25 | MAC GILLAVRY, D. and RIDEAL, E.K. - "On the Theory of Limiting Currents. I. Polarographic Limiting Currents". Recueil Des Travaux Chimiques Des Pays-Bas 56, 1013 (1937).
- | 26 | MEITES, L. - "Polarographic Techniques" - Interscience, 2^a edição, New York, 1965.
- | 27 | Ministério de Minas e Energia - "Balanço Energético Nacional" (1978).
- | 28 | MOLTON, P.M. - "Liquid Fuel is produced from Waste by Direct Thermochemical Reaction". Chemistry International 4, 20 (1980).
- | 29 | MORRISON, R.T. and BOYD, R. N. - "Organic Chemistry" - 3^a edição, p. 1048 - Allyn and Bacon, Inc., Boston, 1976.
- | 30 | MUELLER, T.R. and ADAMS, R.N. - "Voltammetry at Inert Electrodes. II Correlation of Experimental results with theory for Voltage and Controlled potential scanning, Controlled Potential Electrolysis and Chronopotentiometric techniques. Oxidation of Ferrocyanide and o-Dianisidine at Boron Carbide Electrodes". Analytica Chimica Acta 25, 482 (1961).
- | 31 | NICHOLSON, R.S. and SHAIN, I. - "Theory of Stationary Electrode Polarography". Analytical Chemistry 36, 706 (1964).

- [32] NICHOLSON, R.S. and SHAIN, I. - "Theory of Stationary Electrode Polarography for a Chemical Reaction Coupled Between Two Charge Transfer". Analytical Chemistry 37, 178 (1965).
- [33] NICHOLSON, R.S. and SHAIN, I. - "Experimental Verification of an ECE Mechanism for the Reduction of p-Nitrosophenol, Using Stationary Electrode Polarography" - Analytical Chemistry 37, 190 (1965).
- [34] PEPPER, J.M. and HAGERMAN, D.C. - "The Isolation and Oxidation of Aspen Lignins". Canadian Journal of Chemistry 32, 614 (1954).
- [35] PEPPER, J.M. and STECK, W. - "The Effect of Time and Temperature on the Hydrogenation of Aspen Lignin". Canadian Journal of Chemistry 41, 2867 (1963).
- [36] RANGLES, J.E.B. - "A Cathode Ray Polarograph - Part II - The Current - Voltage Curves". Transactions of the Faraday Society 44, 327 (1948).
- [37] RICHARDS, G.N. and SEPHTON, H.H. - "The Alkaline Degradation of Polysaccharides". Part I. Journal of Chemistry, 32 4492, (1952).
- [38] SARKANEN, K.V. and LUDWIG, C.H. - "Lignins". Capítulo 12, Wiley Interscience, 1971.
- [39] SCHUCHARDT, U. and MATOS, F.A.P. - "Liquefaction of Sugar Cane Bagasse with Formate and Water". Fuel em publicação.
- [40] SCHUCHARDT, U. e MATOS, F.A.P. - "Uma autoclave de alta pressão, Made in Brazil". Química Nova 3, 161 (1980).
- [41] SUATONI, J.C., SNYDER, R.E. and CLARK, R.O.- "Voltametric Studies of Phenol and Aniline Ring Substitution". Analytical Chemistry 33, 1894 (1961).

- |42| VAN DER LINDER, W.E. and DIEKER, J.W. - "Glassy Carbon as Electrode Material in Electroanalytical Chemistry". *Analytica Chimica Acta* 119, 1 (1980).
- |43| VERTILLION, F.J. and PEARL, I.A. - "Anodic Reactions of Simple Phenolic Compounds". *Journal of the Electrochemical Society* 111, 1392 (1964).
- |44| ZITTEL, H.E. and MILLER, F.J. - "A Glassy Carbon Electrode for Voltammetry". *Analytical Chemistry* 37, 200 (1965).
- |45| ZUMAN, P. - "Organic Polarographic Analysis" - Pergamon Press LTD, New York (1964).
- |46| ZUMAN, P. and PERRIN, C.L. - "Organic Polarography", Interscience New York, 1969.