



**Ministério da Educação
Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia
Departamento de Química**



**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA
ELETROANALÍTICA PARA A DETERMINAÇÃO DE
BENZOFENONA-3 COM ELETRODO DE DIAMANTE
DOPADO COM BORO EM AMOSTRAS DE FILTROS
SOLARES**

Michelli Thomaz Laranjeira

Orientador: Prof. Dr. Silvio César de Oliveira

**Campo Grande – MS
2008**



**Ministério da Educação
Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia
Departamento de Química**



**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA
FOTOMETRICA PARA A DETERMINAÇÃO DE
BENZOFENONA-3 COM ELETRODOS DE DIAMANTE
DOPADOS COM BORO EM AMOSTRAS DE FILTROS
SOLARES**

Michelli Thomaz Laranjeira

Dissertação apresentada no
Departamento de Química da
Universidade Federal de Mato Grosso
do Sul, como um dos requisitos para
obtenção do título de Mestre em
Química (Área Físico-Química).

Orientador: Prof. Dr. Silvio César de Oliveira

**Campo Grande – MS
2008**

*Dedico este trabalho a minha
família, por todo o apoio
proporcionado durante essa
jornada.*

AGRADECIMENTOS

- ✓ Ao professor Dr. Silvio César de Oliveira pela oportunidade, orientação, credibilidade, otimismo e apoio;
- ✓ Ao professor Dr. Valdir Souza Ferreira pela motivação, incentivo, apoio, materiais e equipamentos cedidos, pelas discussões e a convivência na qual me permitiu aprender valiosos ensinamentos profissionais e pessoais;
- ✓ Ao professor Gilberto Maia pelos materiais e equipamentos cedidos na realização deste trabalho;
- ✓ A todos os professores do DQI que auxiliaram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho;
- ✓ A mestra Tatiane Alfonso de Araújo pela amizade, colaboração, companheirismo, incentivo e apoio na finalização deste trabalho;
- ✓ Ao mestre Hebert Almeida de Menezes pelos experimentos realizados, mas também pela amizade e disposição para resolução de problemas;
- ✓ A todos os colegas de Pós Graduação pelo companheirismo e experiências compartilhadas;
- ✓ Aos meus amigos Ana Carolina Melo Miranda, Carlos Eduardo Domingos Nazario, Crislaine Leite Oliveira, Eder Bisoli, Jacqueline Petroni, João Bosco Galindo Junior por todos os momentos vividos e apoio nas horas difíceis;
- ✓ A todos os integrantes do LP-5;
- ✓ Ao departamento de Química da UFMS pelo apoio institucional;
- ✓ Ao CAPES / PROPP – UFMS pelo apoio financeiro;
- ✓ A todos que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	viii
RESUMO.....	x
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Filmes de Diamante	1
1.2. Filmes de Diamante CVD dopado com boro.....	3
1.3. Estudos das Propriedades Eletroquímicas do DDB.....	5
1.4. Aplicações de eletrodos de diamante dopado com boro (DDB)	9
1.5. Condicionamento do DDB	11
1.6. Benzofenona-3.....	13
1.7. Surfactantes	14
1.8. Classificação dos surfactantes	14
1.8.1. Surfactantes catiônicos	15
1.8.2. Surfactantes Aniônicos.....	15
1.8.3. Surfactantes Anfóteros	15
1.8.4. Surfactantes Não-Iônicos.....	15
1.9. Fenômenos que envolvem os surfactantes.....	16
1.9.1 Adsorção.....	16
1.9.2. Formação de micelas.....	16
1.10. Técnicas analíticas empregadas na determinação de filtros solares.....	18
2. OBJETIVO	24
3. PARTE EXPERIMENTAL	25
3.1. Equipamentos	25
3.2. Reagentes e soluções	25
3.3. Procedimentos de medidas	26
3.4. Composição das amostras.....	26
3.5 Preparação para tratamento de amostras de protetores solares.....	27
3.6. Estudos voltamétricos.....	27
3.7. Características morfológica e estrutural dos filmes de diamante dopados com boro sobre o silício adquiridos.....	28
3.7.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	29
3.7.2. Espectroscopia de espalhamento Raman.....	30
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
4.1. Condicionamento do DDB	33
4.2. Testes do DDB com $K_4Fe_2(CN)_6$	33
4.3. Redução voltamétrica da Benzofenona-3	35

4.4. Influência da adição de surfactantes	36
4.5. Influência do pH na redução da Benzofenona-3	42
4.6. Influência do tempo de acúmulo	44
4.7. Influência da frequência de aplicação dos pulsos.....	45
4.8. Determinação da melhor concentração de surfactante catiônico.....	46
4.9. Influência do incremento de varredura	47
4.10. Influência da amplitude dos pulsos	48
4.11. Parâmetros eletroanalíticos otimizados.	48
4.12. Construção da Curva Analítica COM O DDB A	49
4.13. APLICAÇÃO DA METODOLOGIA DESENVOLVIDA PARA A DETERMINAÇÃO DA BENZO-3 EM PROTETORES SOLARES.....	51
5. CONCLUSÕES.....	53
6. ATIVIDADES FUTURAS	54
7. REFERÊNCIAS	55

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Fórmula estrutural da Benzofenona-3 13
- Figura 2** - Valores de densidade de portadores de carga (aceitadores –boro) em filmes de diamante CVD em função da adição de boro no crescimento de diamante dopado ... 28
- Figura 3.** Imagens MEV dos filmes de diamante crescido sobre o silício com nível de dopagem de 3000 ppm de B/C: (A, A1 e A2) 12 horas de crescimento, 30
- Figura 4.** Imagens MEV dos filmes de diamante crescidos sobre o silício com nível de dopagem de 15000 ppm de B/C: (B, B1 e B2) 12 horas de crescimento. 30
- Figura 5.** Espectros Raman para filmes de diamante crescidos sobre silício: (A) B/C= 3000 ppm 12 horas; (B) B/C=15000 ppm 12 horas. 32
- Figura 6-** Voltamogramas Cíclicos do eletrodo DDB, B e A respectivamente, obtidos (preto/vermelho) em solução aquosa de H₂SO₄ 0,5 M (verde) com K₄Fe(CN)₆ 1.0 mM como recebidos por 60s. V = 50mVs⁻¹ 33
- Figura 7-** Voltamogramas Cíclicos do eletrodo DDB, B e A respectivamente, obtidos (preto e vermelho) em solução aquosa de H₂SO₄ 0,5 M (verde) com K₄Fe(CN)₆ 1.0 mM após o pré-tratamento anódico +3.0V vs. Ag/AgCl por 60s. V = 50mVs⁻¹. 34
- Figura 8-** Voltamogramas Cíclicos do eletrodo DDB, B e A respectivamente, obtidos (em preto) em solução aquosa de H₂SO₄ 0,5 M (varias cores) com varreduras sucessivas na presença de K₄Fe(CN)₆ 1.0 mM após o pré-tratamento catódico -3.0V vs. Ag/AgCl por 60s. V = 50mVs⁻¹. 34
- Figura 9-** Pico de redução voltamétrico da Benzofenona-3 utilizando a técnica de VOQ em DDB A e B respectivamente, onde: (a) branco; (b) 1,19×10⁻⁴ mol L⁻¹ de benzofenona-3. 36
- Figura 10-** Voltamogramas obtidos utilizando a técnica de VOQ em DDB B e A respectivamente, sem e com adição de surfactante aniônico (DSS), com 4,00×10⁻⁵ mol L⁻¹ de Benzofenona-3 em eletrólito de suporte TBR pH 6,0; onde: (em preto) branco; (em vermelho) Benzofenona-3 sem adição de surfactante; (em azul) Benzofenona-3 com adição de surfactante aniônico 5,50×10⁻⁵ mol L⁻¹. 37
- Figura 11-** Voltamogramas obtidos utilizando a técnica de VOQ em DDB B e A respectivamente, obtidos sem e com adição de surfactante neutro (Triton X-100), com 4,00×10⁻⁵ mol L⁻¹ de Benzofenona-3 em eletrólito de suporte tampão BR pH 6,0 onde: (preto) branco; (vermelho) Benzofenona-3 sem adição de surfactante; (azul) com adição de surfactante neutro. 38

- Figura 12-** Voltamogramas obtidos utilizando a técnica de VOQ em DDB B e A respectivamente, obtidos sem e com a adição de surfactante catiônico (BCTA) em solução com Benzofenona-3 em eletrólito de suporte com tampão BR pH 6,0 (em preto) branco; (em vermelho) Benzofenona-3 com concentração de $1,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; e (em azul) Benzofenona-3 com concentração de $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e adição de $8,9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de surfactante catiônico. 39
- Figura 13-** Voltamogramas obtidos utilizando a técnica de VOQ em DDB B e A respectivamente, obtidos com Benzofenona-3 $1,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ com adição de surfactante: (em azul) catiônico (BCTA); (em vermelho) surfactante neutro (Triton-X); (em verde) aniônico (DSS). 39
- Figura 14-** Voltamogramas obtidos com DDB A com Benzofenona-3 $2,1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ na presença de surfactante BCTA $8,13 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$: a) pelas técnicas de i) (preto) VPN, ii) (vermelho) VOQ e iii) (azul) VPD; Curvas de adições sucessivas de Benzo na presença de BCTA por b) VPN, c) VPD e d) VOQ. 40
- Figura 16-** Voltamogramas obtidos com DDB B por VOQ onde (em preto) TBR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ e BCTA $8,9 \times 10^{-5}$, onde a) (em vermelho) Benzofenona-3 $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e (em azul) Benzofenona-3 $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Voltamogramas obtidos a partir de adições sucessivas de Benzofenona-3 na presença de BCTA b) por VOQ, c) por VPN e por d) VPD. 41
- Figura 17-** Voltamogramas obtidos com DDB A a partir de adições sucessivas de Benzofenona-3 na presença de BCTA a) por VOQ, b) por VPN e por c) VPD. 42
- Figura 19-** Voltamogramas para a variação do pH na redução voltamétrica da Benzofenona-3 $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ na presença de BCTA $8,9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ nos valores de pH: 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10; onde (em preto) para DDB A e (em vermelho) DDB B. 44
- Figura 20-** Efeito do tempo de acúmulo sobre a corrente de pico em DDB A para redução da Benzofenona-3 na presença BCTA $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ 45
- Figura 21-** Influência da aplicação da frequência de pulsos na corrente de pico de redução da Benzofenona-3, no intervalo de 30 a 210Hz a) para DDB B e b) para DDB A. 46
- Figura 22-** Influência da concentração surfactante BCTA (catiônico) na redução da Benzofenona-3 a $1,19 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em TBR pH 6,0 como eletrólito de suporte a) para DDBAD e b) para DDBBD. 47
- Figura 22:** Curva analítica do padrão de Benzo-3. 50
- Figura 23:** Voltamogramas de onda quadrada para a análise da amostra de protetor solar contendo 5% de Benzo-3 em meio de tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,0 na presença de $4,88 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de BrCTA onde: (a) branco; (b) amostra; (c – e) adições sucessivas do padrão de Benzo-3. 52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades da Benzofenona-3	13
Tabela 2: Alguns tipos de surfactantes utilizados em Química Analítica.	17
Tabela 3: Parâmetros otimizados para a metodologia de determinação de Benzofenona-3 na técnica de voltametria por onda quadrada.	49
Tabela 4: Parâmetros obtidos da média das curvas analíticas do filtro solar Benzo-3.....	50
Tabela 5: Valores de recuperação das amostras de protetores solares através da técnica de VOQ	52

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

[BENZO-3]	concentração de Benzofenona-3
DDB A	eletrodo de diamante dopado com boro (3000 ppm)
DDB B	eletrodo de diamante dopado com boro (15000 ppm)
ΔE_p	variação do potencial de pico
μA	microampére
μL	microlitro
Ag/AgCl	prata cloreto de prata
TBR	Tampão Britton-Robinson
f	freqüência de aplicação dos pulsos de potencial
Hz	hertz
mg	miligrama
mV	milivolts
rpm	rotação por minuto
s	segundos
$t_{ac.}$	tempo de acúmulo
V	volts
VC	voltametria cíclica
VOQ	voltametria de onda quadrada
VPD	voltametria de pulso diferencial
VPN	Voltametria de pulso normal
vs.	versus
VVL	voltametria de varredura linear
X_m	média de um conjunto de medidas repetidas
X_t	valor aceito da quantidade que está sendo medida
Z	número de prótons
v	velocidade de varredura de potencial
$v^{1/2}$	raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial

RESUMO

A resposta eletroquímica da redução da Benzofenona-3 mostra-se semelhante para os eletrodos de DDB de diferentes dopagens. Foi investigada a redução eletroquímica da Benzofenona-3 através de Voltametria de Onda Quadrada, Voltametria de pulso diferencial e voltametria de pulso normal em meio aquoso, utilizando os eletrodos de trabalho: Diamante de dois níveis de dopagem com Boro; Após estas investigações verificamos que a melhor técnica para este caso é a voltametria de onda quadrada. Vários parâmetros foram otimizados com a finalidade de desenvolver metodologia eletroanalítica para a determinação quantitativa desta substância e aplicar a metodologia desenvolvida em formulações comerciais. O estudo foi baseado no comportamento eletroquímico do filtro solar Benzofenona-3. Os seguintes parâmetros foram otimizados utilizando-se a técnica de voltametria de onda quadrada e o eletrodo de trabalho de carbono vítreo: eletrólito de suporte, pH, surfactantes, amplitude de pulso, tempo e potencial de deposição e frequência.

Palavras-chave: Benzofenona-3; Eletroquímica; Eletroanalítica; Eletrodo de Diamante Dopado com Boro.

1. INTRODUÇÃO

O Diamante é uma forma alotrópica rara do carbono que possui características como: elevados graus de densidade atômica; dureza; resistência mecânica. A alta estabilidade deste material contra ataques químicos o caracteriza como um material singular e praticamente inerte. Porém, por ser naturalmente um isolante, este material não fornecia os requisitos necessários para a fabricação de um eletrodo e sua utilização em eletroquímica não despertara interesse¹.

Com exceção do tipo IIb, que contém boro em sua estrutura, o Diamante é um material isolante com resistividade da ordem de 10^{16} Ωcm . Sabe-se que filmes de diamante terminados em hidrogênio ou o próprio diamante natural tratado em plasma de hidrogênio, têm sua resistividade reduzida para algo em torno de 10^6 Ωcm . Porém, do ponto de vista de obtenção de materiais semicondutores, este valor de resistividade ainda é muito alto².

1.1. FILMES DE DIAMANTE

Existem dois métodos básicos para a síntese de diamante: i) deposição química a partir da fase vapor (do inglês “chemical vapor deposition”, sigla CVD) e ii) crescimento a alta-pressão/alta-temperatura (do inglês “high-pressure/high-temperature”, sigla HPHT), sendo este último o que mais se assemelha ao processo de formação do diamante natural. Ambos os métodos foram desenvolvidos quase ao mesmo tempo, na década de 50. O primeiro relato de produção de diamante pelo homem, por qualquer método, mas especificamente pelo método a baixas pressões (CVD), é creditado a William Eversole, da Union Carbide, em 1952³. O processo HPHT foi desenvolvido pela General Electric a partir de 1955³.

Inicialmente os processos de deposição se restringiam ao crescimento unicamente de grãos, sobre grãos pré-existentes de diamante ou a partir de material à base de carbono que não o diamante¹. Com o desenvolvimento e entendimento cada vez maior das técnicas de crescimento, passou-se então a produzir filmes de diamante, sobre os mais variados

tipos de substratos⁴⁻⁶. Sendo que existem diferenças marcantes quanto aos parâmetros de crescimento utilizados em cada processo. O método HPHT necessita de temperaturas iguais ou maiores a 1670 K e de pressões altíssimas, da ordem de 5×10^9 Pa, enquanto o método CVD trabalha a temperaturas da ordem de 1270 K e pressões subatmosféricas, da ordem de 1 000 a 10 000 Pa³.

Em 1982 no Japão foi desenvolvida (Instituto Nacional de Pesquisa em materiais inorgânicos, sigla em inglês NIRIM) uma nova técnica para produzir filmes de diamante, de boa qualidade, sobre substratos que não sejam o diamante a partir de misturas de hidrogênio e hidrocarbonetos⁷. Este procedimento foi descrito como a deposição química a partir da fase vapor assistida por filamento quente (HFCVD, sigla do inglês: hot filament-chemical vapor deposition). Um ano mais tarde⁸ o mesmo grupo de pesquisa reportou outro método denominado deposição química a partir da fase vapor assistida por descarga de microondas (MWCVD, sigla do inglês: microwave-plasma chemical vapor deposition).

O empenho na proposição e estudo dos métodos para síntese de filmes de diamante deu-se, nos últimos anos, devido ao interesse no uso deste material nas mais variadas áreas, graças ao seu conjunto de varias propriedades, em comparação a outros materiais utilizados pela indústria em geral².

As aplicações dos filmes de diamante foram então facilitadas pelo crescimento a baixas pressões (método CVD), em condições de produção em série. Atualmente, este método de crescimento de filmes de diamante é uma técnica muito difundida, por ser econômica, permitir o crescimento dos filmes em vários substratos de diferentes tamanhos e formatos, e utilizar reatores de construção e manuseio simplificados².

Assim, o diamante sintético passou a ter aplicações industriais de grande importância, em diversos setores, tais como: i) mecânico, devido à sua alta dureza, condutividade térmica e força de flexão; ii) eletrônico, opto-eletrônico, óptico e espacial, devido à sua alta condutividade térmica, baixa constante dielétrica, alta temperatura de operação, bom isolamento elétrico e boa transparência óptica; iii) médico, devido à inércia química e baixo coeficiente de fricção; iv) eletroquímico, devido ao seu caráter semicondutor quando dopado, alta resistência química, ampla janela de potencial de trabalho e baixa corrente de fundo^{2-6, 9-11}. Todas estas propriedades são em muitos casos inigualáveis, principalmente por se apresentarem em conjunto, num único material².

1.2. FILMES DE DIAMANTE CVD DOPADO COM BORO

Com a intenção de se crescer filmes com características semicondutoras, e sabendo de antemão que o diamante natural tipo IIb é um semicondutor tipo *p* que contém boro, Pofert e colaboradores¹², em 1973, foram os primeiros a crescer diamante dopado com boro a baixas pressões, a partir da mistura B₂H₆/CH₄, usando grãos de diamante natural como substrato.

Apesar do grande passo dado para obtenção de diamante dopado, as taxas de crescimento foram ainda muito baixas, da ordem de $4 \times 10^{-5} \mu\text{m h}^{-1}$, em comparação com o que se consegue atualmente, da ordem de $100 \mu\text{m h}^{-1}$ ².

Aproximadamente uma década depois, vislumbrou-se a possibilidade de aplicação do diamante dopado, principalmente com boro, no campo dos semicondutores e, em 1986, Fujimori e colaboradores¹³ cresceram filme policristalino dopado com boro sobre substrato de silício, pelo processo CVD e, como já haviam feito Pofert e colaboradores¹², também obtiveram cristais únicos crescidos sobre diamante, usando reator assistido por plasma de microondas.

As grandes contribuições dadas por estes autores foram o aumento na taxa de crescimento para $2,5 \times 10^{-4} \mu\text{m h}^{-1}$, além da determinação da resistividade elétrica como função da concentração de boro usado como dopante. Como os valores de resistividade foram menores que $0,01 \Omega\text{cm}$, os autores sugeriram que o boro age como um dopante mais efetivo quando incorporado durante a deposição da fase gasosa, no processo CVD, do que quando inserido no filme já crescido pelo processo de implantação iônica, ou mesmo durante a deposição a alta pressão (HPHT)².

No Brasil, esta área de pesquisa começou a ser divulgada e difundida por meio do trabalho pioneiro de Ferreira e colaboradores¹⁴, do Grupo de Diamantes e Materiais Relacionados, do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), em São José dos Campos/SP. Os autores cresceram filmes de diamante dopado com boro sobre silício, em reator assistido por filamento quente. Os filmes e eletrodos foram caracterizados quanto à morfologia, nível de dopagem e qualidade do diamante, usando técnicas como microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia Raman; quanto às propriedades elétricas, através de gráficos Mott-Schottky e análises fotoeletroquímicas, que ajudam no entendimento do

processo elétrico na interface semiconductor/eletrólito e quanto ao comportamento voltamétrico, na tentativa de correlacionar as propriedades anteriores ao comportamento eletroquímico dos eletrodos².

A experiência e criatividade deste grupo de pesquisa têm possibilitado interações profícuas com pesquisadores das áreas de eletroquímica e eletroanalítica². Neste sentido, os trabalhos em colaboração recentemente desenvolvidos^{15,16}, demonstram um caminho aberto para a utilização de eletrodos de filme de diamante em áreas tradicionais e interdisciplinares da ciência, com conseqüente formação de recursos humanos e avanço tecnológico².

Assim, com os constantes aprimoramentos que a técnica CVD vem sofrendo somada a estudos de novas fases-vapor e a implementação de novos reatores, hoje esta técnica é a mais utilizada para a confecção de filmes ultrafinos de diamante dopado com boro (DDB).

Como o nome do eletrodo sugere, o elemento químico de dopagem é o boro, geralmente proveniente do gás trimetil-boro, numa concentração que varia entre 10 e 20000 ppm, fornecendo ao material as características de um semiconductor ou de um semimetal, dependendo da concentração de dopante utilizada¹⁷. A concentração do boro também determina a resistência específica de um filme de DDB. Concentrações de 10^{18} átomos cm^{-3} determinam uma resistência na ordem de 10^4 ohms, enquanto que concentrações de 10^{21} átomos cm^{-3} conduzem a uma resistência na ordem de 10^{-2} ohms¹⁸.

A fonte de carbono pode ser o metano, o metanol, a acetona ou qualquer composto orgânico preferencialmente volátil. Usualmente escolhe-se o metano por ser um composto abundante e que preenche todos os requisitos para uma boa deposição pela técnica de CVD¹.

O substrato a ser escolhido para a confecção do eletrodo de DDB é outro fator importante. O melhor substrato é aquele que possui boa resistência mecânica e coeficiente de dilatação parecido com o do filme de diamante, para não ocorrerem eventuais rachaduras após a retirada do eletrodo do reator¹⁹.

Em contrapartida, um estudo realizado em 1998 por Fisher e colaboradores²⁰ mostrou que com a evolução da técnica de CVD, tornou-se possível construir eletrodos de DDB sobre os mais diferentes substratos. Assim, a fabricação em série de eletrodos de

diamante vem mostrando uma tendência de queda de preço devido ao aprimoramento das tecnologias utilizadas.

1.3. ESTUDOS DAS PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS DO DDB

O eletrodo de DDB possui propriedades significativamente diferentes das formas alotrópicas de carbono comumente utilizadas em eletroquímica, como os eletrodos de grafite pirolítico e de carbono vítreo. Possui uma grande janela eletroquímica entre as reações de desprendimento de hidrogênio (RDH) e oxigênio (RDO) em meio aquoso²¹ ou não-aquoso²², elevada estabilidade química e mecânica e alta resistência contra a corrosão²³. As baixas correntes capacitivas observadas na polarização do eletrodo de DDB por Vinokur e colaboradores²⁴ classificam o eletrodo de DDB como excelente ferramenta eletroanalítica. Processos Eletroquímicos sobre o Diamante Com o aparecimento do eletrodo de DDB foram surgindo publicações nas mais diversas áreas da eletroquímica, evidenciando o interesse de pesquisadores por esta ferramenta. Alguns artigos de revisão, como os elaborados por Pleskov^{25,26}, Tenne e LévyClément²⁷ e por Rao e Fujishima²⁸, fornecem um bom histórico das pesquisas realizadas na década passada.

Entretanto, o comportamento eletroquímico dos eletrodos de DDB, observado em diferentes experiências de laboratório e em diversos laboratórios não pode ser satisfatoriamente comparado porque depende das propriedades físicas, químicas e eletrônicas do material.

Estas propriedades são geralmente afetadas pela quantidade e tipo de dopante, fatores morfológicos e defeitos no filme, presença de impurezas (carbono sp^2), orientação cristalográfica e terminação da superfície (hidrogênio, oxigênio, entre outros). Esta terminação superficial pode ser gerada usando tratamentos eletroquímicos (redução da água para produzir terminações hidrogênio e oxidação da água para produzir terminações oxigênio) ou por tratamentos por plasma (oxigênio, hidrogênio, flúor, etc.)^{29,30}.

A velocidade de transferência de carga de alguns pares redox pode mudar com a terminação da superfície do eletrodo de DDB. Neste sentido, Granger e Swain³¹ estudaram a influência das terminações superficiais do DDB (obtidas por tratamentos por plasma) na reversibilidade do ferro/ferricianeto e de outros pares redox. Estes autores observaram que a reação do par $Fe(CN)_6$ procede mediante interações específicas na superfície do diamante

com terminações hidrogênio e que estas interações superficiais são bloqueadas quando a superfície do DDB contém terminações oxigênio “efeito de bloqueio de sítios” produzidos por espécies carbono-oxigênio.

As mudanças no comportamento de eletrodos de DDB com baixa dopagem em função da terminação superficial foram reportadas por Tryk e colaboradores³², estes autores estudaram o comportamento eletroquímico de eletrodos de DDB recentemente preparados, oxidados eletroquimicamente e oxidados por plasma de oxigênio; os resultados indicaram que o hidrogênio “perto da superfície” que se encontra justamente abaixo da superfície era responsável pela resposta inicial quase reversível (AEJ) = 245 mV do par $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ sobre o eletrodo recentemente fabricado, e que as respostas mudam para totalmente irreversíveis quando as superfícies são oxidadas.

Por outro lado Duo e colaboradores^{33,34} sugeriram que o decréscimo na atividade eletroquímica para os sistemas ferro/ferricianeto e quinona/hidroquinona observado sobre um eletrodo de DDB polarizado anodicamente é devido à eliminação de “espécies ativas” (carbono do tipo sp^2) durante a polarização.

Suffredini e colaboradores³⁵ estudaram as reações de desprendimento de oxigênio e de hidrogênio utilizando um eletrodo de diamante como catalisador. Essencialmente, encontrou-se neste trabalho que a superfície deste material apresenta uma grande dificuldade em adsorver intermediários de reação, aumentando significativamente os valores da energia de ativação para estas reações quando comparadas com outros materiais.

Convencionalmente, na maioria dos trabalhos encontrados na literatura, os eletrodos de diamante são submetidos principalmente a um tratamento anódico da superfície com o objetivo de tornar sua superfície hidrofílica (procedimento padrão)^{20,36}. É importante ressaltar que até o ano de 2004 o único pré-tratamento eletroquímico observado na literatura era o pré-tratamento anódico.

Em um trabalho pioneiro publicado recentemente por Suffredini e colaboradores³⁷, estudou-se o comportamento do eletrodo de diamante após este ser submetido a um pré-tratamento catódico da superfície, observando-se um comportamento reversível quase ideal para a reação de oxidação do $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ a $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, além de melhorar sistematicamente todas as respostas eletroquímicas em meio aquoso. Desta forma, este pré-tratamento tornou-se padrão em todos os estudos realizados por este grupo, destacando-se

medidas de detecção de pesticidas em amostras reais utilizando-se a técnica de voltametria de onda quadrada³⁸⁻⁴⁴.

Esses trabalhos demonstraram que a combinação do diamante com a técnica de voltametria de onda quadrada constitui uma ferramenta bastante poderosa para fins analíticos.

Posteriormente, Mahe e colaboradores⁴⁵ também utilizaram as polarizações catódica e anódica para estudar a reatividade eletroquímica do par reversível $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ sobre eletrodos de DDB. Estes autores observaram que o pré-tratamento catódico incrementa a reprodutibilidade e o valor da constante de velocidade de transferência de carga, quando comparado a trabalhos prévios publicados para este sistema eletroquímico sobre eletrodos de DDB recém preparados ou com as suas superfícies oxidadas. Este fato é consistente com a participação do hidrogênio dentro do processo de geração de vacâncias “holes” na superfície do DDB (semicondutor do tipo p).

Recentemente, foi publicado⁴⁶ um trabalho que mostra que a superfície de eletrodos de DDB pré-tratados catodicamente tem um comportamento eletroquímico dinâmico, apresentando uma perda da reversibilidade para o sistema reversível $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ em função do tempo de exposição ao ar. Este fato reforça fortemente a necessidade de se voltar a pré-tratar catodicamente o eletrodo antes de realizar algum experimento eletroquímico para se obter resultados reprodutíveis e confiáveis, especialmente se o eletrodo não foi utilizado por um longo período de tempo.

Possivelmente, essas mudanças são devidas à perda de hidrogênio superficial decorrentes da oxidação da superfície do eletrodo de DDB pelo oxigênio do ar. Ainda neste estudo mostrou-se que o comportamento eletroquímico dinâmico de eletrodos de DDB é inversamente dependente ao seu nível de dopagem, sugerindo que o boro tem um efeito estabilizante sobre a terminação hidrogênio da superfície⁴⁶.

Por outro lado, foi reportado que os eletrodos de diamante podem ser corroídos gradativamente durante uma forte polarização anódica (2 A cm² a 60 °C) em meio ácido⁴⁷.

Em um outro trabalho Comninelis e colaboradores⁴⁸, mostraram que enquanto nenhum polimento apreciável da superfície é observado em 1 mol L⁻¹ de H₂SO₄ até mesmo depois de 256 h de polarização a 1 A cm⁻² e 40 °C, a morfologia é drasticamente mudada

em algumas horas de polarização quando adicionado 3 mol L^{-1} de ácido acético ao eletrólito. Assim, a taxa de polimento foi aumentada pelo uso deste eletrólito.

Neste sentido, Deuerler e colaboradores⁴⁹ estudaram a adesão e desgaste de filmes de diamante policristalino não dopado usando um teste de cavitação aplicado por um equipamento ultrasônico. O dano na superfície do filme de diamante após 35000s de cavitação foi de aproximadamente 9%.

O termo cavitação é derivado da palavra Latina “cavus” que significa cavidade, em termos técnicos, cavitação significa formação de vazios ou buracos em um meio fluido que não se encontra em ebulição.

A formação das bolhas de cavitação ocorre devido a uma redução da pressão no fluido abaixo do valor crítico. Se as bolhas colapsam perto de uma superfície sólida, o material da superfície será sujeito a uma dissipação local de uma grande quantidade de energia.

O dano na superfície ocorre devido à repetitiva ocorrência deste processo. A remoção de material causada por cavitação é denominada erosão cavitativa. O dano causado pela erosão cavitativa pode ser observado com facilidade em um grande número de componentes hidráulicos como válvulas, bombas, entre outros.

Resultados que mostram a degradação física da superfície dos eletrodos de DDB após extensiva polarização catódica, provavelmente por erosão cavitativa, foram mostrados em um trabalho realizado por Salazar et al, assim como as conseqüências desta degradação no comportamento eletroquímico dos eletrodos⁴⁶.

Com a finalidade de entender a relação entre o comportamento eletroquímico dos eletrodos de DDB em função das terminações superficiais dos mesmos é importante considerar os estudos realizados sobre diamante não dopado.

Assim, estudos da condutividade superficial de filmes de diamante não dopado mostraram que o mesmo apresenta-se condutor somente quando as superfícies contêm terminações hidrogênio e que se apresenta isolante quando contêm terminações oxigênio⁵⁰⁻⁵³.

A condutividade superficial do diamante com terminações hidrogênio é próximo de 10^{-5} a 10^{-4} a temperatura ambiente⁵⁰, enquanto que no diamante com terminações oxigênio é de aproximadamente 10^{-14} ⁵¹. A condutividade superficial do diamante com terminações

hidrogênio é resultante de portadores de carga do tipo p (lacunas na camada perto da superfície) com uma concentração lateral na faixa de 10^{12} até 10^{13} cm^{-2} e com mobilidade entre 10 e 100 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, mobilidade esta que não é muito diferente da medida sobre amostras de DDB. Assim, Kusakabe e colaboradores⁵⁴ calcularam uma mobilidade de 340 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1}$ sobre eletrodos de DDB com 200 ppm de boro.

Por outro lado, Holt e colaboradores⁵⁵ usando as técnicas de microscopia de força atômica com sonda condutora (CP-AFM, sigla do inglês: conductive probe atomic force microscopy) e microscopia eletroquímica de varredura (SECM, sigla do inglês: scanning electrochemical microscopy), mostraram que a superfície de eletrodos de DDB com baixo nível de dopagem mostra-se predominantemente isolante com algumas áreas condutoras distribuídas não uniformemente na superfície. Estas áreas de maior condução apresentam atividade eletroquímica e aumentam quando o nível de dopagem é incrementado.

Um estudo similar foi realizado recentemente por Wilson e colaboradores⁵⁶. Estes autores usando as técnicas de CP-AFM, SECM e catodoluminescência (CL, sigla do inglês: cathodoluminescence) mostraram que a condutividade da superfície de eletrodos de DDB altamente dopados varia de acordo com a quantidade de dopante em determinadas regiões da superfície, observando resistividades que variam desde 100 k Ω até 50 M Ω num mesmo grão de diamante.

Entretanto, necessitamos de trabalhos que visem estudar a estabilidade do eletrodo de DDB quando polarizado catodicamente, assim como também estudos que relacionem a quantidade de sítios ativos do eletrodo de DDB com a quantidade de dopagem dos mesmos.

1.4. APLICAÇÕES DE ELETRODOS DE DIAMANTE DOPADO COM BORO (DDB)

Como já dito, o eletrodo de diamante dopado com boro (DDB) tem despertado o interesse de eletroquímicos de todo o mundo, devido à superioridade de suas propriedades eletroquímicas em relação aos outros alótropos do carbono, como o carbono vítreo e o pirolítico^{57,58}. Este material apresenta diversas e atrativas propriedades, que incluem uma

larga janela eletroquímica de potencial em meio aquoso e não aquoso, alta estabilidade em meios agressivos, baixas correntes capacitivas além de, baixa sensibilidade ao oxigênio dissolvido²⁶. Atualmente, este eletrodo está sendo cada vez mais utilizado no desenvolvimento de metodologias eletroanalíticas para a determinação de compostos orgânicos e inorgânicos, em diversas matrizes^{59,60}.

Neste sentido, ZHANG e OYAMA⁶¹ utilizaram o eletrodo de DDB para a determinação de mioglobina e hemoglobina por meio da voltametria cíclica, obtendo-se um limite de detecção da ordem de $2,98$ e $6,95 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ respectivamente. Já NEKRASSOVA e colaboradores⁶² estudaram a oxidação da cisteína por voltametria de onda quadrada e obtiveram um limite de detecção da ordem de $0,5 \text{ } \mu\text{M}$. Também foi estudado o efeito de vários possíveis interferentes biológicos incluindo outros compostos tíois. SU e colaboradores⁶³ determinaram glicose por meio da modificação da superfície do eletrodo de DDB com a enzima glicose-oxidase. Os autores utilizaram a voltametria cíclica para estudar a modificação da superfície do eletrodo de DDB e na faixa de concentração de 10 a $35 \text{ } \mu\text{M}$ obtiveram um limite de detecção da ordem de $0,5 \text{ } \mu\text{M}$. SWAIN e XU⁶⁴ utilizaram o eletrodo de DDB para o estudo da oxidação de azida, por meio da técnica de voltametria de pulso diferencial e o limite de detecção (LD) obtido foi de $4,3 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$. No entanto, melhor valor de LD foi obtido utilizando análises com injeção em fluxo e detecção amperométrica ($0,3 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$).

Adicionalmente, existem vários outros trabalhos na literatura que mostram a aplicabilidade e a viabilidade da utilização do eletrodo de DDB para a determinação de diversos compostos orgânicos, como por exemplo, poliaminas⁶⁵, serotonina e histamina⁶⁶, ácido úrico⁶⁷ e captopril⁶⁸. A determinação de alguns pesticidas^{39,41,69,70} também tem sido realizada com sucesso sobre o eletrodo DDB.

Portanto, um material como o eletrodo de DDB onde a superfície pode ser reativada quando necessário e que seja reprodutível é de grande interesse para fins eletroanalíticos.

Recentemente, alguns trabalhos mostraram também a influência da aplicação do ultra-som na detecção eletroquímica de substâncias orgânicas e inorgânicas usando o eletrodo de DDB⁷¹⁻⁷³. Os autores observaram que os limites de detecção baixaram consideravelmente com a variação da potência do ultra-som nas proximidades do eletrodo de trabalho.

Na determinação eletroquímica de chumbo, em sedimentos de leito de rio, obteve-se um limite de detecção de 181,1 mg/kg com a aplicação de ultra-som e 206,1 mg/kg na ausência deste⁷¹. A determinação eletroquímica de cobre em cerveja também foi estudada na presença e ausência de ultra-som; os limites de detecção obtidos foram 202 µg/L na presença de ultra-som e 230 µg/L na sua ausência⁷². A determinação eletroquímica do 4-nitrofenol em águas naturais também se apresentou sensível à aplicação do ultra-som, sendo que o limite de detecção encontrado na ausência de ultra-som foi de 15,5 µg/L, e na presença, 3,2 µg/L⁷³.

Diante disso, os eletrodos de diamante dopados com boro (DDB) revelam-se excelentes opções para a detecção eletroquímica de varias substancias em diferentes matrizes. Demonstrando assim, todo o potencial e viabilidade deste eletrodo na determinação de substâncias orgânicas e inorgânicas em diferentes meios. Tornando esta, uma ótima proposta para a análise de substancias de interesse de nosso grupo como a Benzofenona-3.

1.5. CONDICIONAMENTO DO DDB

Diversos exemplos do efeito do pré-tratamento da superfície na resposta eletroquímica dos eletrodos de diamante dopado com boro (DDB) são relatados e, os trabalhos publicados ilustram as mudanças dramáticas observadas quando uma polarização catódica é aplicada antes das medidas em vez do tratamento anódico classicamente adotado. Em particular, as determinações eletroanalíticas de substancias como pesticidas em águas puras e contaminadas somente são possíveis após ter aplicado ao eletrodo de BDD um potencial de -3.0V contra Ag/AgCl por 30 minutos. O voltamograma cíclico de sistemas reversíveis bem conhecidos, tais como $K_4Fe(CN)_6$ e ferroceno em soluções aquosas teve o comportamento previsto após o pré-tratamento catódico enquanto que, para o tratamento anodico, usuais distorções consideráveis foram observadas⁷⁴.

Na recente revisão, realizada por PLESKOV e colaboradores²⁶, foram apresentadas propriedades eletroquímicas significativamente diferentes de outras formas alotrópicas do carbono as quais são usadas atualmente como materiais de eletrodo, tais como grafite pirolítico e carbono vitreo.

Os eletrodos de diamante são também muito úteis para as determinações eletroanalíticas⁵⁹. As vantagens do DDB na eletroanálise estão relacionadas principalmente à reprodutibilidade do estado de sua superfície, uma larga janela de potencial com uma baixa corrente de fundo juntamente com as correntes capacitivas quase insignificantes mostradas em experimentos voltamétricos. Entretanto, um dos problemas mais urgentes a serem resolvidos dentro da eletroquímica do diamante está na preparação e compreensão do estado de sua superfície.

A superfície dos eletrodos comerciais de DDB é hidrofóbica. Assim, uma forte polarização anódica em meio ácido é necessária para permitir alguma medida eletroquímica. Isto foi descrito inteiramente na literatura⁷⁵. Entretanto, como já dito anteriormente, estudos realizados em outros laboratórios, em reações de decomposição da água nos eletrodos de DDB³⁵ observou-se que os resultados são reprodutíveis somente quando a superfície do eletrodo é submetida ao pré-tratamento no sentido catódico.

Mais recentemente, foi relatado o efeito do pré-tratamento da superfície do DDB (polarizações anódicas e catódicas) na resposta eletroquímica dos pares redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$. Este par apresentou um comportamento reversível em um eletrodo de DDB catodicamente pré-tratado. Entretanto, este comportamento tornou-se quasi-reversível depois que o eletrodo foi anódicamente pré-tratado⁴⁴.

Baseado em estudos eletroquímicos de impedância, os autores sugeriram que este comportamento poderia ser devido a uma transformação interna da película de DDB ou, mais provavelmente, à presença de uma camada passiva descontínua na superfície do eletrodo. Este par redox é um sistema excelente para sondar as propriedades eletrônicas, limpeza de superfície, e química de superfície dos eletrodos de carbono, particularmente os de diamante⁷⁶. Entretanto, observou-se que, nestes laboratórios, esses eletrodos de DDB catodicamente pré-tratados perdem a reversibilidade dos pares redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ em função do tempo, que mostra uma diminuição progressiva da taxa de transferência do elétron associada com um aumento do E_p com tempo quando exposto à circunstâncias atmosféricas⁴⁴. Ressaltando a necessidade de pré-tratar estes eletrodos.

1.6. BENZOFENONA-3

O derivado mais usado das Benzofenonas em produtos de proteção solar é a Benzofenona-3 que tem como nome oficial pela IUPAC 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona e é encontrado com nome comercial de oxibenzona e Eusolex. Algumas de suas propriedades são mostradas na **Tabela 1**.

Tabela 1: Propriedades da Benzofenona-3

Aspecto	Pó cristalino, de cor desde branco até amarelo pálido, com fraco odor aromático
Pureza	> 95%
Ponto de fusão	> 62,5°C
Absorbância de UV a um comprimento de onda Máx. 286 nm	> 630 E 1%/1 cm
Absorbância de UV a um comprimento de onda máx. 321-324 nm	> 400 E 1%/1 cm
Ponto de ebulição	> 100 °C
Solubilidade a 20°C	Isopropanol, Miristrato de isopropilo (IPM) (10%); Decil oleato (9%); Azeite de Oliva (8%); Etanol e Metanol (6%); Azeite de parafina (2%).
Insolubidade	Água; água / etanol (10-50%); água/isopropanol (10-50%)

Fonte: Abaco Vital

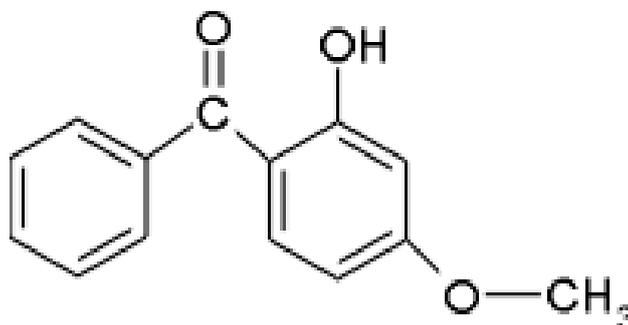


Figura 1 - Fórmula estrutural da Benzofenona-3

1.7. SURFACTANTES

Surfactantes são moléculas anfífilas compostas de uma porção hidrofóbica e uma porção carregada ou polar.

Tipicamente uma molécula anfífilica é dividida em duas partes, de um lado uma parte polar que contém em sua estrutura heteroátomos tais como O, S, N, P, os quais aparecem em grupos funcionais como álcool, tiol, éter, éster, ácidos, sulfatos, sulfonatos, fosfatos, amina, amida e etc. E por outra parte, um grupo apolar, composto em geral por um hidrocarboneto parafínico, cicloparafínico ou aromático no qual eventualmente pode conter halogênios.

Um surfactante típico possui a estrutura R-X, onde R é uma cadeia de hidrocarboneto variando de 8 a 18 átomos (normalmente linear) e X é o grupo cabeça, polar (ou iônico). Dependendo de X, os surfactantes podem ser classificados como não-iônicos, catiônicos, aniônicos ou anfóteros⁷⁷.

A parte polar tem afinidade por solventes polares, particularmente a água, enquanto que a parte apolar tem afinidade por solventes orgânicos em particular os hidrocarbonetos.

A importância dos surfactantes em química analítica se deve, principalmente, à sua capacidade em modificar algumas propriedades reacionais com conseqüente melhoria em sensibilidade e/ou seletividade analítica. As principais características do uso de surfactantes estão relacionadas à formação de ambientes organizados, também conhecidos como ambientes micelares⁷⁸.

1.8. CLASSIFICAÇÃO DOS SURFACTANTES

Dentre as várias propriedades que os surfactantes possuem emulsificante, bactericida, inibidor de corrosão, dispersante, tensoativo, humectante, etc, classificá-los pelas suas propriedades seria muito confuso. Portanto, estes foram classificados de acordo com seu tipo de molécula, mais particularmente, no tipo de dissociação de sua molécula em solução.

1.8.1. Surfactantes catiônicos

Um surfactante catiônico possui em geral a fórmula $R_nX^+Y^-$, onde R representa uma ou mais cadeias hidrofóbicas, X é um elemento capaz de formar uma estrutura catiônica e Y é um contra íon. Em princípio, X pode ser N, P, S, As, Te, Sb, Bi e os halogênios^{79,80}.

1.8.2. Surfactantes Aniônicos

Dentre os surfactantes aniônicos mais frequentemente utilizados, estão aqueles que possuem sais de ácidos carboxílicos (graxos) monopróticos ou polipróticos com metais alcalinos ou alcalinos terrosos, ácidos como sulfúrico, sulfônico e fosfórico contendo um substituinte de hidrocarboneto saturado ou insaturado⁸¹.

1.8.3. Surfactantes Anfóteros

Os surfactantes anfóteros possuem ambos os grupos aniônicos e catiônicos no meio hidrofóbico, e dependendo do pH da solução e da estrutura, pode prevalecer a espécie aniônica, catiônica ou neutra. Os tensoativos anfóteros mais comuns incluem N-alquil e C-alquil betaina e sultaina como também álcool amino fosfatidil e ácidos⁸².

1.8.4. Surfactantes Não-Iônicos

Os surfactantes não-iônicos são derivados do polioxietileno (de compostos como alquil fenol e álcool, ésteres de ácidos graxos, alquilaminas, amidas e mercaptanas) ou polialcoóis, ésteres de carboidratos, aminas de álcoois graxos e óxidos de amidas graxas⁸³.

São aqueles que em solução aquosa não formam íons, já que sua parte hidrofóbica esta formada por grupos polares não ionizáveis.

1.9. FENÔMENOS QUE ENVOLVEM OS SURFACTANTES

Com exceção do poder bactericida de certos surfactantes, fenômenos este no qual não há nenhuma explicação absolutamente segura, pode-se dizer que todas as propriedades e usos dos surfactantes provêm de duas propriedades fundamentais: de um lado a sua capacidade de **adsorção** a interfaces e de outro lado a sua tendência de **associação** para formar estruturas organizadas.

1.9.1 Adsorção

A transferência desde o seio da fase aquosa até a interface por um processo espontâneo é chamada de adsorção.

A adsorção não se limita apenas às interfaces líquido-líquido, ela se reproduz também nas interfaces líquido-sólido e eventualmente gás-sólido. A força motriz da adsorção na interface líquido-sólido pode incluir um ou vários dos efeitos seguintes: atração polar pela presença de cargas elétricas no sólido; efeito hidrofóbico e formação de estruturas de baixa energia.

A adsorção de surfactantes iônicos permite produzir um efeito antiestático. Se o balanço de cargas adsorvidas não alcança a neutralidade, a superfície tende a repelir-se, o qual constitui um mecanismo de estabilização de sistemas dispersos. O impedimento estérico produzido por moléculas de surfactantes adsorvidas pode também ser responsável pela estabilização de muitos sistemas dispersos.

1.9.2. Formação de micelas

Cada micela é composta por certo número de moléculas de surfactante, denominado como número de agregação, que rege geralmente o tamanho e a geometria do sistema micelar⁸⁵. O termo “micela normal” é utilizado para se referir a agregados de surfactantes em meio aquoso. A estrutura da micela normal formada indica que o grupo cabeça hidrofílico está direcionado para o contato com a solução aquosa formando uma superfície

polar, enquanto que a cadeia linear (cauda) está em sentido inverso ao da água, formando um núcleo central não-polar⁸⁶.

Uma propriedade importante das micelas é o seu poder de solubilizar os mais variados solutos ou espécies pouco solúveis. A quantidade de soluto solubilizada é em geral diretamente proporcional à concentração do surfactante, desde que a concentração do surfactante seja igual ou superior que a concentração micelar crítica (CMC) e que existam várias possibilidades de solubilização no sistema micelar⁸⁷.

A **Tabela 2** mostra os principais agentes surfactantes empregados para o estabelecimento de ambientes organizados visando melhoria de desempenho em métodos analíticos⁸⁴.

Tabela 2: Alguns tipos de surfactantes utilizados em Química Analítica.

TIPO	AGENTE SURFACTANTE	FÓRMULA
CATIÔNICOS	Brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$
	Brometo de dodecilmetil amônio (DTAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$
ANIÔNICOS	Dodecil sulfato sódico (SDS)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^- \text{Na}^+$
	Bis(2-etilhexil) sulfosuccinato sódico (aerosol OT)	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OCO}]_2\text{C HSO}_3^- \text{Na}^+$
	Dihexadecil fosfato(DHF)	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{O}]_2\text{PO}_2^-$
NÃO-IÔNICOS	Polioxietileno (9-10) p-tercetil fenol (Triton X-100)	$(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{CH}_3)_2$  $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{23}\text{OH}$
	Polioxielileno (23)dodecanol (brij 35)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{23}\text{OH}$
ANFÓTEROS	3-(dodecildimetil amônio) propano 1- sulfato (SB12)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{OSO}_3^-$
	4-(dodecildimetil amônio) butirato (DAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{COO}^-$

1.10. TÉCNICAS ANALÍTICAS EMPREGADAS NA DETERMINAÇÃO DE FILTROS SOLARES

A maioria das metodologias aplicadas para a determinação de filtro solar em cosméticos utiliza a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)⁸⁸. O objetivo dos trabalhos é desenvolver metodologias para a determinação de filtros solares. Um outro ponto de interesse a respeito dos filtros solares é o comportamento de sua estabilidade.

A seguir são listados resumos de alguns artigos científicos visando o conhecimento das técnicas que atualmente são utilizadas para identificação e quantificação de filtros solares e o que vem sendo feito envolvendo o filtro solar Benzofenona-3.

O método de CLAE foi empregado para a comparação da fotoestabilidade de cinco agentes de protetores solar por VANQUERP, V. e colaboradores⁸⁹ após irradiação seletiva dos filtros benzofenona-3, PEG-25 PABA, octil dimetil PABA, 4-metilbenzilideno cânfora e butil metoxidibenzoilmetano, a níveis na faixa de 25-60 μM . Os ensaios foram conduzidos usando coluna C8 com fase móvel metanol-água, detector ajustado para o comprimento de onda de 300 nm. Os ensaios foram lineares com os seguintes limites: 0,2 $\mu\text{g/mL}$ para benzofenona-3, 1 $\mu\text{g/mL}$ para PEG-25 PABA, 0,15 $\mu\text{g/ml}$ para octil dimetil PABA, 0,1 $\mu\text{g/mL}$ para metilbenzilideno cânfora e 0,05 $\mu\text{g/mL}$ para butil metoxidibenzoilmetano. O cálculo da meia-vida indica uma boa fotoestabilidade dos protetores estudados e permite a classificação entre os mesmos.

A determinação espectrométrica de oxibenzona em protetores solar, baseada na reação com níquel II, injeção de fluxo (IF) e injeção sequencial (IS) foi proposta por CHISVERT, A. e colaboradores⁹⁰. O método proposto é baseado na reação de complexação entre oxibenzona e Ni(II) em meio amoniacal. As condições otimizadas para IF foram (0,02-0,12 g do protetor solar dissolvido em etanol e completado o volume para 25 mL), injetado alíquota de 200 μL no canal duplo IF com filtro de 0,45 μm . Ni (II) 0,02 M em água:etanol 20:80 e solução de NH_3 1.0 M em água:etanol 20:80 sendo, respectivamente, aspirado por cada canal. A determinação foi conduzida a 376 nm usando padrões de oxibenzona em etanol (faixa de trabalho de 50 $\mu\text{g/mL}$). Para a IS foram usadas soluções padrões de 40 $\mu\text{g/mL}$. Ni(II) 0,01 M em água:etanol 20:80 e solução de NH_3 0,5 M em 20:80 água:etanol foram aspiradas para conduzir à reação colorimétrica. As medidas

Desenvolvimento de Metodologia Eletroanalítica para a Determinação de Benzofenona-3 com Eletrodos de Diamante Dopados com Boro em amostras de filtros solares.

de absorvância foram efetuadas em 376 nm e corrigidas a 700 nm para minimizar os efeitos refrativos indexados pelas variações. A curva de calibração obtida pelo padrão interno para o método (IS) foi linear na faixa de trabalho (50 µg/mL) com $r^2 = 0,9990$, sensibilidade estimada pela inclinação da curva de calibração foi de 0,0115 mL/µg e recuperações de 100±5% para cinco amostras de protetores solar. Para o método (IF) $r^2 = 0,998$, RSD na faixa de 1,5-3,5%. Os resultados do método proposto foram comparados com a CLAE mostrando-se eficiente. O filtro UV butil metoxidibenzoilmetano não pode estar presente na formulação cosmética, pois sua banda de absorvância se sobrepõe ao complexo Ni(II)-oxibenzona.

Um procedimento rápido de extração por fluido supercrítico (EFS) para o isolamento de cinco agentes mais comuns em protetores solar (2-etilhexil-p-dimetilaminobenzoato, 2-hidroxi-4-metoxidibenzofenona, 2-etilhexil-p-metoxicinamato, 4-metilbenzilideno cânfora e 4-terc-butil-4'-metoxidibenzoilmetano), foi proposto por SCALIA, S.⁹¹. Foram investigados os fatores que afetam a eficiência da EFS indicados para as recuperações desses filtros, que são afetados principalmente pela pressão supercrítica do CO₂ e pelo método de captura. Os protetores solares foram analisados por CLAE em coluna de fase reversa subsequente após extração dos produtos cosméticos com CO₂ a 250 bar e 40 °C, usando sequencialmente uma coluna C18 eluída com metanol-acetonitrila-tetrahidrofurano-água (45:10:10:35, v/v) com 0,5% de ácido acético (v/v), fluxo médio de 0,4 mL/min e tempo total de retenção de 12 minutos. O método de EFS teve uma recuperação de 94,8% rendimento elevado comparado com a extração líquida convencional e exibiu uma precisão superior de 5,3% de desvio padrão relativo. As curvas de calibração para cada filtro foram lineares na faixa de 45-80 µg/mL e 450-800 µg/mL, com coeficientes de correlação de 0.996.

A determinação de três agentes de proteção solar através de extração auxiliada por microondas (EAM) e cromatografia líquida, foi obtida por SHIH, Y.; CHENG, F. C.⁹². Após extração dos filtros solares (octil metoxi cinamato, **benzofenona-3** e 4-metilbenzilideno cânfora) os extratos foram analisados por cromatografia líquida provida de coluna C18, eluída com acetonitrila-água (90:10, v/v) e fluxo médio de 90 µL/min. As curvas de calibração das áreas de pico vs. concentração foram na faixa de 0,2-80 µg/mL, com tempo máximo de retenção do último analito de 4 min. A precisão dos ensaios foi de

40 µg/mL variando numa faixa de 1,5 a 2,2% dependendo do agente de proteção solar e, os limites de detecção foram de 2,0-4,0 ng/mL.

A determinação de seis filtros UV (sulisobenzona, **oxibenzona**, octil dimetil PABA, octil metoxicinamato, octil salicilato e homosalato), de uso autorizado em formulações de proteção solar, foi conseguida através da CLAE com detecção espectrofotométrica por CHISVERT, A. e colaboradores⁹⁰. Foi utilizada a fase estacionária C18 e fase móvel com etanol-água-acido acético (70:29,5:0,5) com fluxo médio de 0,5 mL/min e as medidas UV conduzidas a 313 nm. O tempo requerido para a análise foi de 25 min e os limites de detecção entre 0,2 e 2,0 mg/L, exceto para sulisobenzona que apresentou limite de detecção de 20 mg/L. O procedimento proposto é exato, seguro e o método analítico são naturais, pois não envolve solventes orgânicos tóxicos.

A determinação dos filtros benzofenona-4, **benzofenona-3**, butil metoxidibezoilmetano, octildimetil PABA, octil metoxicinamato, homosalato e octil salicilato foi conseguida por CHISVERT, A. e colaboradores⁹⁰ utilizando a CLAE, com detecção UV, fase estacionária C18 e fase móvel isocrática etanol-água-ácido acético (70:29,5: 0,5) contendo 65,4 mM de hidroxipropil-β-ciclodextrina, tempo de 20 minutos e limites de detecção entre 1,5 e 2,3 mg/L.

Os resíduos de filtros solares UV (**benzofenona-3**, 4-metilbenzilideno cânfora, octilmetoxicinamato, e butil metoxi dibenzoilmetano), foram quantificados por DIMOSTHENIS L. e colaboradores⁹³ através de enriquecimento e extração em fase sólida combinada com CLAE e detecção com arranjo de fotodiodo (CL-UV-DAD) e Cromatografia em fase Gasosa (CG) acoplada a espectrometria de massa (CG-EM) . A adição de surfactante aniônico dodecil sulfato de sódio (DSS) permitiu uma melhor separação dos picos do BM DBM e octilmetoxicinamato. As recuperações foram entre 86 e 99%, com LQsabaixo de 0,5ng/L.

O ensaio de cromatografia líquida de alta eficiência com fase reversa (CLAE-FR) foi realizado para determinação de agentes de proteção solar aplicados na pele de voluntários humanos para avaliar a penetração e a absorção sistêmica⁹⁴. Os ensaios por CLAE-FR foram aplicados em quatro filtros mais comuns em cosméticos (**2-hidroxi-4-metoxibenzofenona**, 2-etilhexil-p-metoxicinamato, octilsalicilato e homosalato) em uma série de matrizes biológicas. A separação foi conseguida utilizando uma coluna C18 com

metanol-água como fase móvel e os ensaios permitiram analisar os filtros solares em fluidos biológicos, incluindo solução de albumina de soro bovino (ASB), plasma e urina e em epiderme humana. Os ensaios foram lineares ($r^2 > 0,99$) com um limite mínimo detectável de 0,8 ng para oxibenzona, 0,3 ng para octilmetoxicinamato e 0,2 ng para homosalato e octilsalicilato. As variações inter e intra dia para os quatro filtros foram inferiores a 3%. As recuperações dos agentes em plasma, solução e membrana epidermal ASB 4% (m/v) foram entre 91-104%, para urina nos quatro filtros e oxibenzona e seus metabólitos foram maiores que 86%. Aproximadamente 1% da dose aplicada de oxibenzona e seus metabólitos foram detectados na urina e quantidades apreciáveis foram também detectadas no extrato córneo. Os ensaios através da CLAE e os procedimentos de extração desenvolvidos são sensíveis, simples, rápidos, precisos e reproduzíveis.

Utilizando coluna de ciano-propil-sílica, eluída com metanol-acetonitrila-tetrahidrofurano-água (40:10:10:40 v/v/v/v) contendo 0,5% de ácido acético (v/v) SIMEONI, S. e colaboradores⁹⁵ determinou oito filtros UV usados em protetores solares (octil metoxicinamato, **oxibenzona**, butil metoxidibenzoilmetano, octil salicilato, metilbenzilideno cânfora, octil dimetil aminobenzoato, ácido sulfônico fenilbenzimidazolone e octocrileno) através da CLAE com detector UV-vis. As recuperações foram de 95,7 a 103,7% com desvio padrão relativo de 6,1%.

A validação de método por CLAE para determinação de cinco filtros solares **benzofenona-3** (B-3), butil metoxidibenzoilmetano (BM DBM), octil metoxicinamato (OM), octil salicilato (OS) e homosalato (HS) foi conseguida por KEDOR-HACKMANN, E. R. M. e colaboradores⁹⁶ através de separação e quantificação a 40°C, com eluição gradiente, em coluna de fase reversa C18, constituída de fase móvel A [acetonitrila : água(10 : 90 v/v)] e fase móvel B [acetonitrila : água (90 : 10 v/v)], fluxo de 1 mL/min e detecção UV a 310nm, tempo de análise 17 minutos. Os coeficientes de correlação e as porcentagens de recuperação foram respectivamente: para B-3, BM, OM, OS, e HS de 0,9798 e 98,5%; 0,9672 e 98,8%; 0,9922 e 99,1%; 0,9961 e 98,9%; 0,9909 e 99,4%. Foram obtidos desvios padrões relativos entre 1,07% e 2,44%.

A técnica de voltametria de pulso diferencial em eletrodo de carbono vítreo com filme de mercúrio foi utilizada por WANG⁹⁷ para determinar **Benzofenona-3**, etilhexilmetoxicinamato e etilhexilsalicilato em protetores solares. Os potenciais de pico

foram em -1,988 V, -1,610 V e -1,464 V para 2-etilhexilsalicilato, 2-etilhexil-4-metoxicinamato e 2-hidroxi-4-metoxi-benzofenona, respectivamente. Os filtros solares foram separados através de um fino filme de mercúrio depositado no eletrodo de carbono vítreo em solução de hidróxido de tetrabutilamônio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O processo de eletrorredução foi aplicado para determinação quantitativa simultânea dos agentes de protetores solar em cosméticos e os resultados obtidos foram comparados com a CLAE mostrando boa conformidade.

Utilizando a técnica de voltametria de redissolução catódica por onda quadrada CARDOSO, J. C. e colaboradores⁹⁸ determinaram individual e simultaneamente, com auxílio de surfactante catiônico brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), o filtro metilbenzilideno cânfora (MBC), juntamente, com **benzofenona-3** e etilhexilmetoxicinamato. As condições otimizadas para o melhor sinal de corrente de pico de redução para o MBC foram com tampão Britton Robison $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ pH 5,0 e 8,0, CTAB a 1% (m/v) em uma concentração de $2,74 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, observando-se um único pico de corrente de redução em -1,21 V vs. Ag/AgCl. A metodologia desenvolvida foi aplicada em produtos cosméticos comerciais para determinar o MBC individual e simultaneamente com os outros dois filtros. O limite de detecção foi de $2,99 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ e o de quantificação foi de $9,98 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$.

Os filtros butil metoxidibenzoilmetano, **oxibenzona**, octilsalicilato, etilmetoxicinamato e etilhexilsalicilato foram determinados em amostras de protetores solares, através da técnica de voltametria cíclica, utilizando como eletrodo de trabalho o carbono epoxi⁹⁹. O desempenho do eletrodo de trabalho foi comparado através de medidas por voltametria cíclica do hexacianoferrato (III) em sistemas aquosos e não aquosos com um eletrodo de pasta de carbono e parafina. São reportadas no sistema curvas de corrente vs. potencial bem definidas, boa linearidade da corrente vs. velocidade de varredura e corrente vs. concentração. As amostras dos protetores foram solubilizadas com 5 mL de metanol, levadas ao ultrassom por 15 min., centrifugadas por 5 min. a 4300 rpm, filtradas em membrana de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ e um volume de 1 mL foi diluído, em balão volumétrico, para 10 mL com eletrólito de suporte. A precisão das recuperações foi satisfatória apenas para octilsalicilato (95,5%) e benzofenona (97,3%), para os outros filtros ficou numa faixa de

73-86%, sendo oxibenzona (86,3%), octilmetoxicinamato (82,7%) e butil metoxi dibenzoilmetano (73.8%).

O estudo cinético e polarográfico da primeira onda de redução da **benzofenona** foi realizado em solução composta por água-etanol, utilizando o eletrodo capilar de mercúrio¹⁰⁰. São mostrados a influência do pH, da concentração de benzofenona, do tempo e da concentração de etanol nos parâmetros polarográficos e cinéticos. Assim como as curvas obtidas para a adsorção de benzofenona, onde a adsorção diminui conforme aumenta a proporção de etanol mostrando que (a) a transferência eletrônica é reversível, (b) a protonação precede a transferência eletrônica e (c) o processo ocorre na interface ou na solução dependendo das condições experimentais.

O comportamento voltamétrico da redução da **benzofenona** utilizando eletrodo de carbono vítreo foi avaliado e o resultado foi comparado ao comportamento apresentado pelo eletrodo de mercúrio na literatura¹⁰¹. Em fortes condições alcalinas (água: metanol 50% e 0,1 M de NBu₄OH), embora a amostra produzida ser formada sob o mercúrio em condições similarmente inferiores, o mecanismo de reação mostrou-se completamente diferente em ambos eletrodos. O carbono vítreo estabiliza o produto e transfere o potencial de redução para 200 mV. Assim que grupos funcionais presentes envolvem a superfície do eletrodo há lentidão (tempo – dependente) no efeito da adsorção.

Outras técnicas utilizadas para determinação de filtro solar são: cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa¹⁰², espectroscopia na região do UV⁹⁰, espectroscopia Ramam acoplado a cromatografia líquida de alta eficiência¹⁰³.

2. OBJETIVO

- Desenvolver metodologia eletroanalítica para a determinação da substância, utilizada como filtro solar, Benzofenona-3 em amostras de cosméticos com diferentes porcentagens da mesma em eletrodo de diamante dopado com boro através da técnica de voltametria de onda quadrada; Visto que esta substância já vem sendo estudada por nosso grupo de pesquisa e é de interesse do mesmo.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. EQUIPAMENTOS

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando-se um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT-12 equipado com um software GPES para aquisição dos dados com célula para três eletrodos:

- Eletrodos de trabalho constituídos por filmes de diamante dopados com diferentes concentrações de boro;
- Eletrodo de referência constituído por Ag/AgCl, KCl 3,0 molL⁻¹;
- Eletrodo auxiliar de platina.

Parâmetros usuais referentes às técnicas de voltametria de onda quadrada como frequência dos pulsos, amplitude de pulso e incremento de varredura foram ajustados mediante os estudos prévios.

As medidas de pH foram realizadas em um titulador automático Titroline alpha (Shott) dotado de um agitador magnético TM 125 Shott.

Um ultra-som UNIQUE modelo ultrasonic cleaner foi utilizado para dissolução dos reagentes e para descongelamento das soluções antes das análises.

3.2. REAGENTES E SOLUÇÕES

Todos os reagentes utilizados no preparo de soluções foram de grau analítico e a água destilada foi purificada através do sistema Milli-Q (18,2 MΩ cm⁻¹ Millipore).

A solução estoque do padrão da BENZO-3 (cedido pela farmácia de manipulação Dermativa) foi preparada na concentração 1,00×10⁻³ mol L⁻¹ em balão volumétrico de 50 mL através da pesagem de uma quantidade apropriada da substância, em

seguida dissolvida em água deionizada e o volume do balão completado com a mesma. A solução foi estocada em vidro escuro e mantida sob refrigeração até a sua utilização.

As soluções de trabalho foram preparadas por diluição na concentração desejada com água deionizada momentos antes da utilização ou por adição de alíquotas da solução estoque diretamente na célula eletroquímica contendo o eletrólito suporte.

Os surfactantes utilizados foram: brometo de cetiltrimetilamônio (BrCTA) da marca Acros; o lauril sulfato da Merck e o tritton X-100 da Sigma, todos preparados em meio aquoso a 1% (m/V);

O eletrólito de suporte utilizado foi constituído do tampão Britton-Robinson, preparado através da diluição dos ácidos acético e ortofosfórico e da dissolução do ácido bórico todos na concentração $0,04 \text{ molL}^{-1}$ em balão volumétrico.

O ajuste do pH desejado foi realizado com o auxílio de uma solução de hidróxido de sódio $2,0 \text{ molL}^{-1}$ (Merck).

3.3. PROCEDIMENTOS DE MEDIDAS

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula eletroquímica contendo 10 mL de eletrólito de suporte. Esta solução foi submetida à agitação com por um período de 10 segundos seguidos pela realização do branco. Após este período, alíquotas do padrão dos filtros solares foram adicionadas e registradas as medidas voltamétricas.

3.4. COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS

O método foi aplicado em amostras dois protetores solares disponíveis em farmácias de manipulação.

A BENZO-3 é encontrada comercialmente em produtos como filtro solar e cosméticos na forma de emulsões. Na composição destes produtos geralmente a quantidade de BENZO-3 encontrada é em torno de 4%.

Assim, os dois protetores manipulados pela Farmácia de Manipulação Centro Sul – Lunia, continham em sua composição apenas creme base e o filtro solar Benzofenona-3 com concentrações de 3% e 5%.

3.5 PREPARAÇÃO PARA TRATAMENTO DE AMOSTRAS DE PROTETORES SOLARES

Levando-se em consideração a percentagem rotulada do respectivo filtro solar nas embalagens dos protetores, calculou-se a massa necessária para obter uma solução de concentração $1,0 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$. A massa calculada foi pesada em béquer seguida pela adição de aproximadamente 10 mL de metanol para obter uma total solubilização, a qual foi auxiliada deixando-se em banho ultrassônico por um período de 5 minutos. Em seguida, esta solução foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico calibrado e completado o volume com metanol. Uma diluição de 100 vezes foi realizada para alcançar a sensibilidade da técnica de voltametria de onda quadrada. Após o término da obtenção das amostras, estas foram armazenadas em refrigerador até o momento das análises.

3.6. ESTUDOS VOLTAMÉTRICOS

Todos os estudos através de técnicas voltamétricas foram realizados após adição do padrão de BENZO-3 (concentração desejada) com ou sem surfactantes preparados, como reportado anteriormente, na célula eletroquímica contendo 10 mL do eletrólito suporte. Os voltamogramas foram registrados, após varredura de potencial respeitando o intervalo entre -0,75 e -2,10 V vs. Ag/AgCl.

Com a definição do intervalo de potencial a ser explorado, foram avaliados outros parâmetros a fim de se obter condições ótimas para os estudos realizados.

3.7. CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL DOS FILMES DE DIAMANTE DOPADOS COM BORO SOBRE O SILÍCIO ADQUIRIDOS

A seguir será apresentada a caracterização morfológica e estrutural dos filmes de diamante dopados com boro sobre o substrato de silício.

A dopagem com boro foi realizada através da adição de óxido bórico (B_2O_3) ao metanol (CH_3OH). Quando B_2O_3 é dissolvido em CH_3OH , trimetilborato $(CH_3O)_3B$ é produzido, sendo, provavelmente, a substância contendo boro adicionado à fase gasosa de crescimento. O nível de dopagem dos filmes de diamante corresponde aproximadamente: 9×10^{18} átomos de boro. cm^{-3} (3000 ppm de B/C dissolvido em metanol); $2,7 \times 10^{20}$ átomos de boro. cm^{-3} (15000 ppm B/C dissolvidos em metanol) Esses valores foram obtidos por medidas eletroquímicas (curvas Mott-Schottky) em trabalho anterior por Ferreira e colaboradores. A resistividade destes filmes de diamante, medidas a partir do método das quatro pontas, foram de aproximadamente $0,8 \times 10^{-2} \Omega.cm$ (3000 ppm de B/C dissolvidos em metanol) e $0,2 \times 10^{-2} \Omega.cm$ (15000 ppm de B/C dissolvido em metanol).

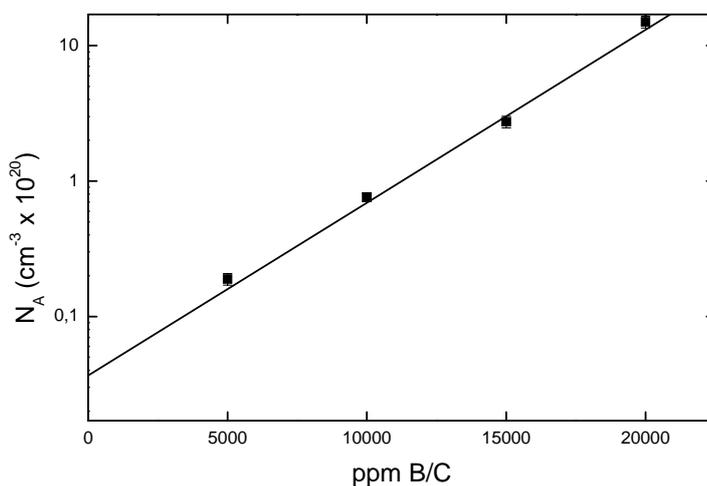


Figura 2 -Valores de densidade de portadores de carga (aceitadores –boro) em filmes de diamante CVD em função da adição de boro no crescimento de diamante dopado

3.7.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram feitas com o microscópio da marca JEOL, modelo JSM 5310, localizado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS), do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), em São José dos Campos-SP. As imagens por MEV foram obtidas utilizando uma voltagem de aceleração de 20 kV e distância de trabalho de 25 mm

Foram obtidas micrografias via MEV dos filmes de diamante com os dois níveis de dopagem, 3000 e 15000 ppm de B/C no metanol, para o tempo de crescimento de 12 horas. A figura 2 mostra as imagens MEV dos filmes de diamante utilizando uma concentração de 3000 e 15000 ppm de B/C durante 12 horas de crescimento. Os filmes de diamante mostraram uma pequena variação na morfologia superficial com o aumento do nível de dopagem. Nota-se que com o aumento da dopagem o tamanho dos grãos diminuiu de de aproximadamente 4 μm para uma média de 2 μm .

Todos os filmes de diamante (fig. 1 e 2) são facetados, com maior predomínio da face piramidal (111) do diamante e de textura uniforme. Para um cristal de forma cúbica, somente as três superfícies de baixo índice (100), (110) e (111) formam superfícies planas. Superfícies com índices altos formam degraus cujas faces são formadas pelas superfícies de baixo índice. Diamante natural ou sintetizado por alta pressão e alta temperatura, normalmente são cristalizados em forma octaédrica, cujas faces são planos (111), ou em forma dodecaédrica, cujas faces são planos (110). A forma cúbica, com faces (100) é menos comum.

Filmes policristalinos crescidos por CVD usualmente consistem de cristais com orientação cristalina (111) e/ou (100). Superfícies (110) não são normalmente observadas por terem taxas de crescimento maiores nas condições de crescimento. Sob condições de crescimento lento (baixa pressão parcial de CH_4 , baixa temperatura) as faces piramidais (111) tendem a ser mais evidentes. Faces (100), apresentando tanto forma retangular quanto quadrada, começam a se tornar predominantes à medida que a concentração relativa de CH_4 na mistura e/ou a temperatura do substrato é aumentada.

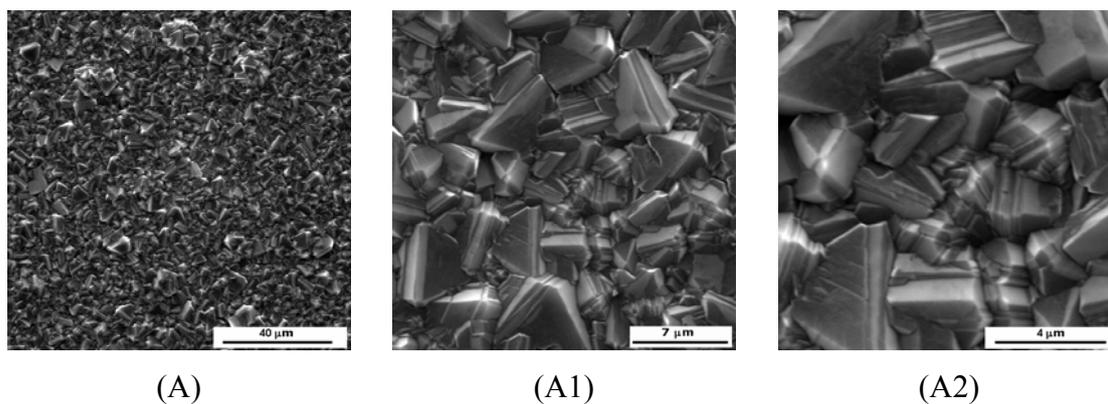


Figura 3. Imagens MEV dos filmes de diamante crescido sobre o silício com nível de dopagem de 3000 ppm de B/C.

(A, A1 e A2) 12 horas de crescimento,

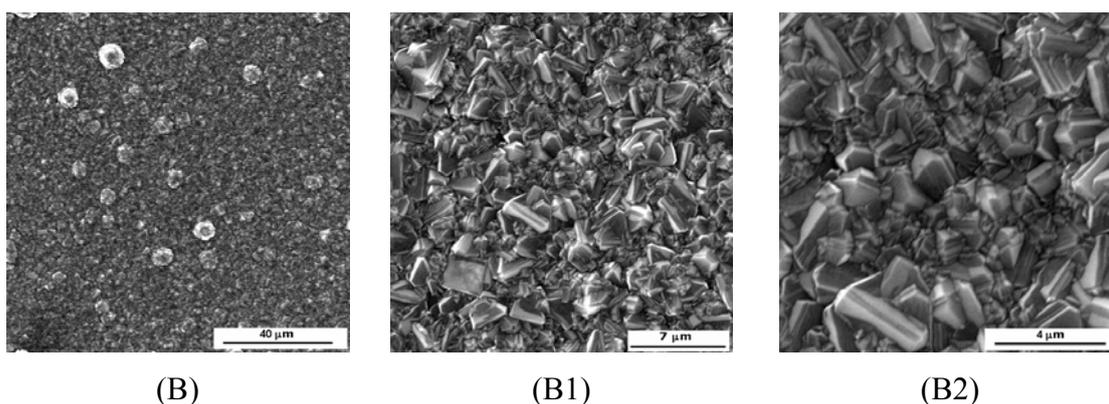


Figura 4. Imagens MEV dos filmes de diamante crescidos sobre o silício com nível de dopagem de 15000 ppm de B/C.

(B, B1 e B2) 12 horas de crescimento.

3.7.2. Espectroscopia de espalhamento Raman

Os espectros de espalhamento Raman, foram obtidos usando um equipamento MicroRaman Sistema 2000 da Renishaw, no LAS do INPE. A energia de excitação do laser de Ar⁺ foi de 2,41 eV com comprimento de onda de 514,5 nm. A profundidade de

penetração do laser é de até 5 μm . A Figura 3 mostra os espectros Raman dos filmes de diamante com os dois níveis de dopagem, 3000 e 15000 ppm de B/C no metanol e nos dois tempos de crescimento.

Os espectros evidenciam o pico em torno de 1332 cm^{-1} que é a linha característica do diamante, indicando assim que o filme é constituído principalmente de cristais de diamante, confirmando os resultados MEV. Além disso, observa-se uma banda em torno de 1200 cm^{-1} que aumenta em intensidade com o aumento do razão B/C no metanol dos filmes (ver fig 3. B, B1 e B2) e foi atribuído à relaxação da regra de seleção $k=0$ do espalhamento Raman devido à presença de uma concentração muito alta de B na rede do diamante que provoca uma baixa coerência dos comprimentos dos cristalitos de diamante. Adicionalmente, a banda em 1200 cm^{-1} é escalonável a partir de espectros Raman de silício amorfo, o que pode caracterizar a banda de 1200 cm^{-1} como sendo o espectro característico de “diamante amorfo”.

A partir dos dados de espectroscopia de espalhamento Raman, com a presença da banda em torno de 1200 cm^{-1} , nota-se que a dopagem de boro foi obtida com sucesso para os filmes de diamante depositados sobre o silício.

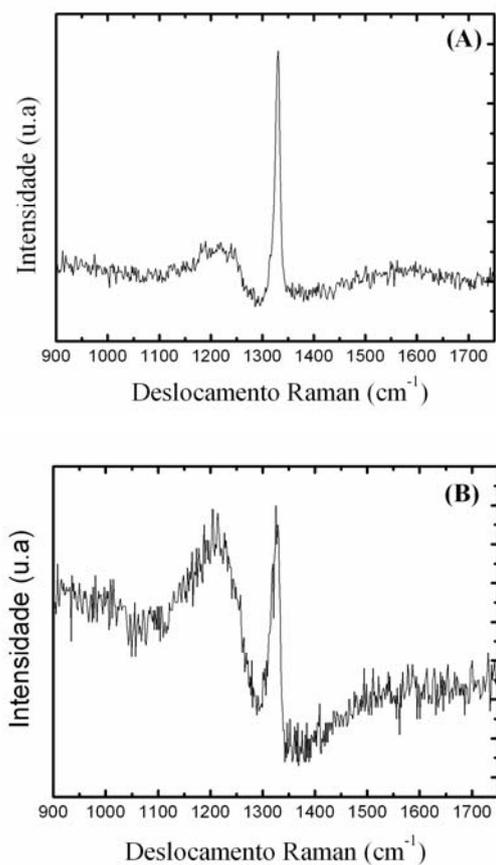


Figura 5. Espectros Raman para filmes de diamante crescidos sobre silício.

(A) B/C= 3000 ppm 12 horas

(B) B/C=15000 ppm 12 horas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. CONDICIONAMENTO DO DDB

O DDB foi condicionado de acordo com a metodologia citada anteriormente, tanto no sentido anódico quanto no sentido catódico, como já descrito. Porém observamos que o tempo de 30 minutos de tratamento, citado na literatura, é desnecessário. Verificamos que o tempo de apenas 60s de tratamento é suficiente para realizar medidas reprodutíveis. Após o tratamento partiu-se para os testes realizados com $K_4Fe_2(CN)_6$ em solução aquosa de H_2SO_4 0,5 M.

4.2. TESTES DO DDB COM $K_4Fe_2(CN)_6$

Os voltamogramas das medidas realizadas para observar a resposta eletroquímica dos eletrodos DDB estão graficados a seguir

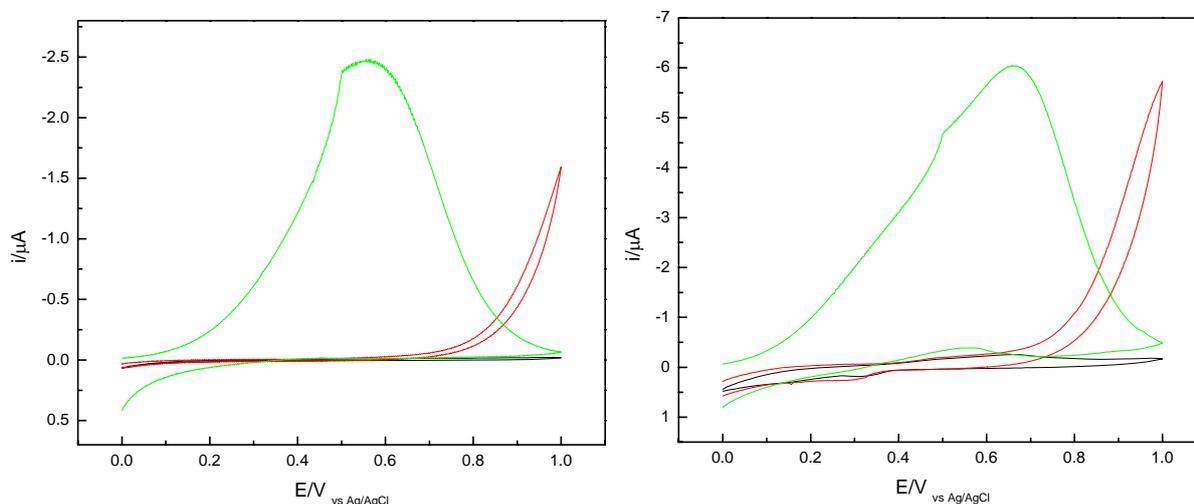


Figura 6-Voltamogramas Cíclicos do eletrodo DDB, B e A respectivamente, obtidos (preto/vermelho) em solução aquosa de H_2SO_4 0,5 M (verde) com $K_4Fe(CN)_6$ 1.0 mM como recebidos por 60s. $V = 50mVs^{-1}$.

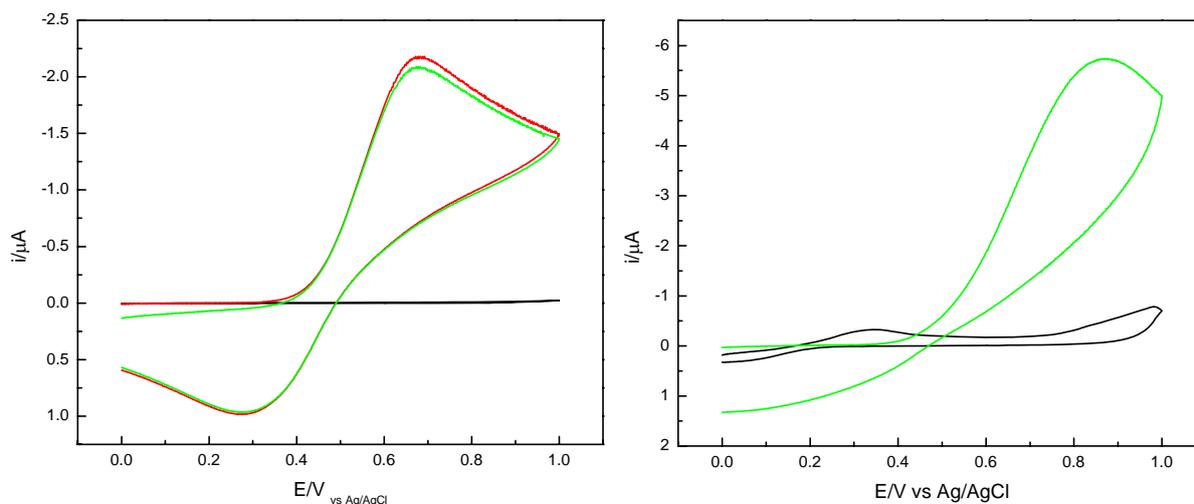


Figura 7-Voltamogramas Cíclicos do eletrodo DDB, B e A respectivamente, obtidos (preto e vermelho) em solução aquosa de H_2SO_4 0,5 M (verde) com $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 1.0 mM após o pré-tratamento anódico +3.0V vs. Ag/AgCl por 60s. $V = 50\text{mVs}^{-1}$.

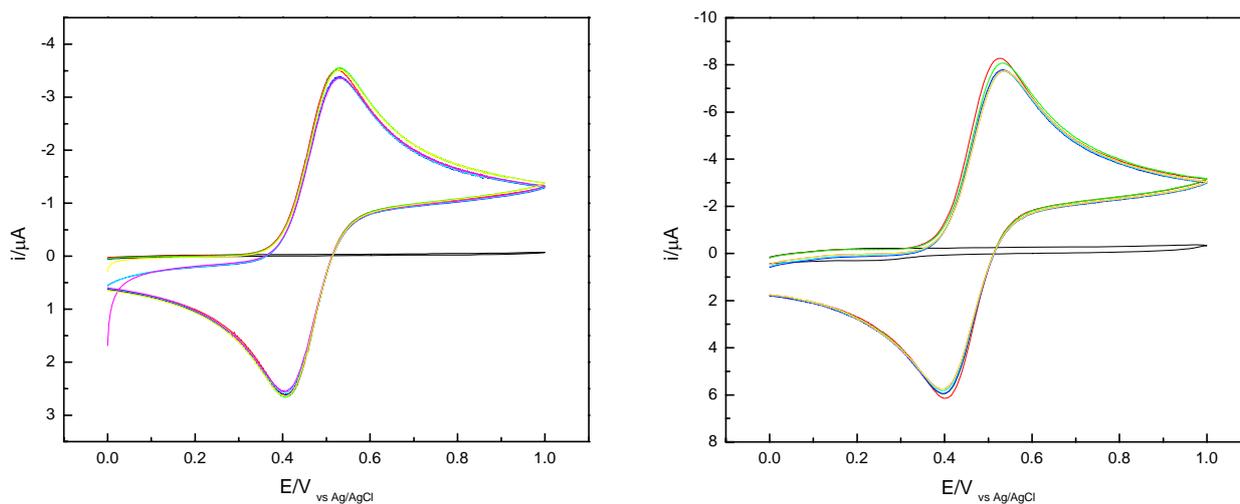


Figura 8-Voltamogramas Cíclicos do eletrodo DDB, B e A respectivamente, obtidos (em preto) em solução aquosa de H_2SO_4 0,5 M (varias cores) com varreduras sucessivas na presença de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 1.0 mM após o pré-tratamento catódico -3.0V vs. Ag/AgCl por 60s. $V = 50\text{mVs}^{-1}$.

Estes voltamogramas representam o comportamento ciclovoltagemétrico do complexo por redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ nos eletrodos de DDB A e B em três situações: i) Varreduras de voltametria cíclica realizadas nos eletrodos como recebidos (**Figura 6**). Observamos um perfil voltamétrico bem diferente dos voltamogramas padrões observados para o complexo

par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$; ii) após o tratamento anódico (**Figura 7**) verificamos que a resposta do complexo par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ se mostrou próxima do que deveria ser, com $\Delta E_p=396\text{mV}$ (irreversível, já que para ser reversível $\Delta E_p=59\text{mV}$) para o DDB B. Já para o DDB A não foi observado o pico de redução do complexo par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$. iii) após o tratamento catódico (**Figura 8**) observamos ótimos resultados tanto para o DDB B com $\Delta E_p=127\text{mV}$ quanto para o DDB A com $\Delta E_p=130\text{mV}$ muito semelhantes aos observados na literatura.

Através destes voltamogramas podemos observar o quão importante é o tratamento para a realização de medidas sucessivas reprodutíveis.

4.3. REDUÇÃO VOLTAMÉTRICA DA BENZOFENONA-3

Foram testadas 3 técnicas voltamétricas para verificar o aparecimento de pico de corrente referente à redução da Benzofenona-3: voltametria de onda quadrada (VOQ), voltametria de pulso diferencial (VPD) e voltametria de pulso normal (VPN), sendo que a técnica de voltametria de onda quadrada proporcionou o melhor pico de corrente referente a redução da Benzofenona-3.

Na **Figura 9** podemos observar o pico de redução bem definido da Benzofenona-3 no potencial de $-1,43\text{ V}$ para o DDB A, utilizando a técnica de VOQ, e $-1,37\text{ V}$ para o DDB B, em TBR $0,04\text{ mol L}^{-1}$ pH 6,0.

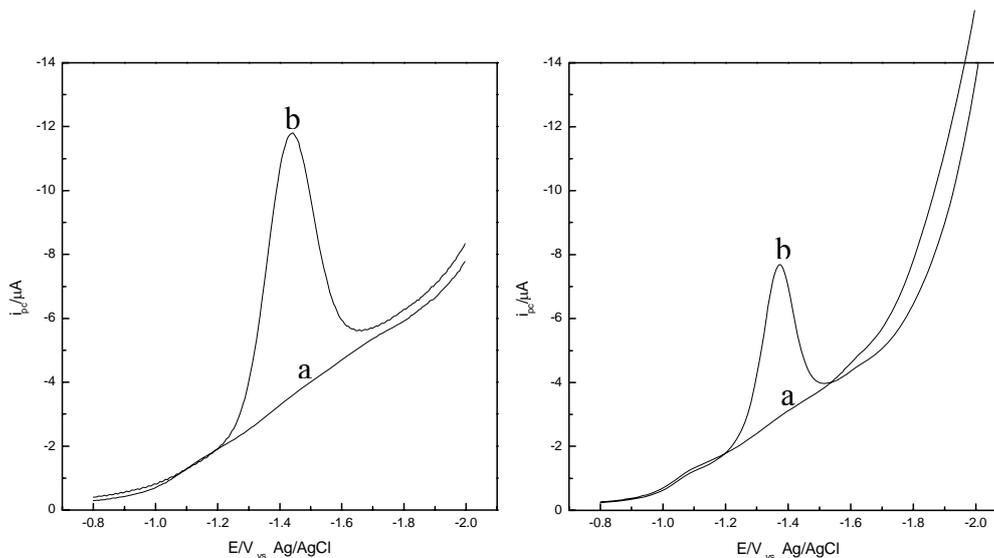


Figura 9- Pico de redução voltamétrico da Benzofenona-3 utilizando a técnica de VOQ em DDB A e B respectivamente, onde: (a) branco; (b) $1,19 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de benzofenona-3.

4.4. INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE SURFACTANTES

As propriedades e usos dos surfactantes provêm de duas propriedades fundamentais: de um lado a sua capacidade de adsorção e as interfaces e de outro lado a sua tendência de associação para formar estruturas organizadas¹⁰⁴. Foram testados surfactantes aniônicos, catiônicos e neutros, para verificar a influência na redução da Benzofenona-3.

Verificou-se a influência da adição do surfactante aniônico dodecil sulfato de sódio (DSS) a uma concentração $5,50 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ na redução da Benzofenona-3, em TBR pH 6,0 como eletrólito de suporte e uma concentração de $4,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Benzofenona-3, os voltamogramas obtidos são mostrados na **Figura 10**, onde se verifica que os picos obtidos sem e com adição de surfactante permaneceram praticamente no mesmo potencial de redução em torno de -1,4V, mas houve uma diminuição significativa na corrente de pico, sendo descartada a utilização de surfactante aniônico na redução da Benzofenona-3.

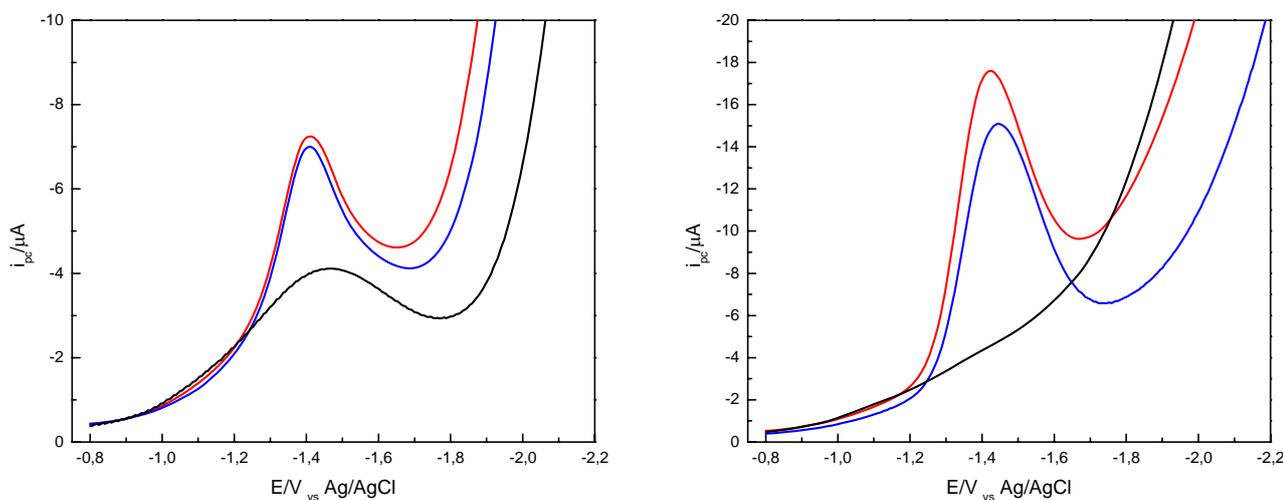


Figura 10- Voltamogramas obtidos utilizando a técnica de VOQ em DDB B e A respectivamente, sem e com adição de surfactante aniônico (DSS), com $4,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Benzofenona-3 em eletrólito de suporte TBR pH 6,0; onde: (em preto) branco; (em vermelho) Benzofenona-3 sem adição de surfactante; (em azul) Benzofenona-3 com adição de surfactante aniônico $5,50 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

A influência da utilização de surfactante neutro Triton X-100 na redução da Benzofenona-3, foi testada adicionando-se a concentração deste surfactante a $5,20 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em TBR pH 6,0 como eletrólito suporte e $4,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Benzofenona-3. Observando os voltamogramas obtidos que são mostrados na **Figura 11**, percebe-se um pico bem definido referente a Benzofenona-3 no sinal ‘em vermelho’ tanto para o DDB B quanto para o DDB A. Porém com a adição do surfactante neutro observamos um deslocamento do potencial de pico para potenciais mais negativos próximo ao potencial de descarga do eletrólito, Assim, foi descartada a utilização deste surfactante na redução da Benzofenona-3.

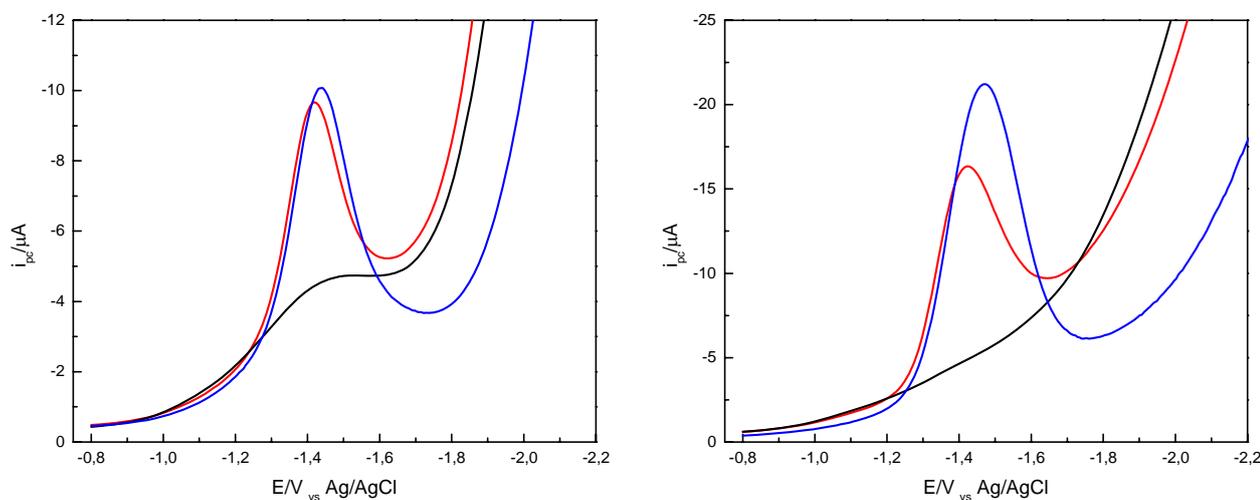


Figura 11- Voltamogramas obtidos utilizando a técnica de VOQ em DDB B e A respectivamente, obtidos sem e com adição de surfactante neutro (Triton X-100), com $4,00 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de Benzofenona-3 em eletrólito de suporte tampão BR pH 6,0 onde: (preto) branco; (vermelho) Benzofenona-3 sem adição de surfactante; (azul) com adição de surfactante neutro.

Apenas a utilização de surfactante catiônico brometo de cetiltrimetilamônio (BCTA) proporcionou melhoria no pico de redução da Benzofenona-3. As medidas foram realizadas com eletrólito de suporte tampão BR pH 6,0 e Benzofenona-3 em concentração de $4,00 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, os picos obtidos são mostrados através dos voltamogramas na **Figura 12**, onde se pode verificar que houve um estreitamento da base do pico e um deslocamento deste para potenciais consideravelmente menos negativos, facilitando as medidas uma vez que tornou-se mais próximo a linha base e mais afastado do potencial de descarga do eletrólito.

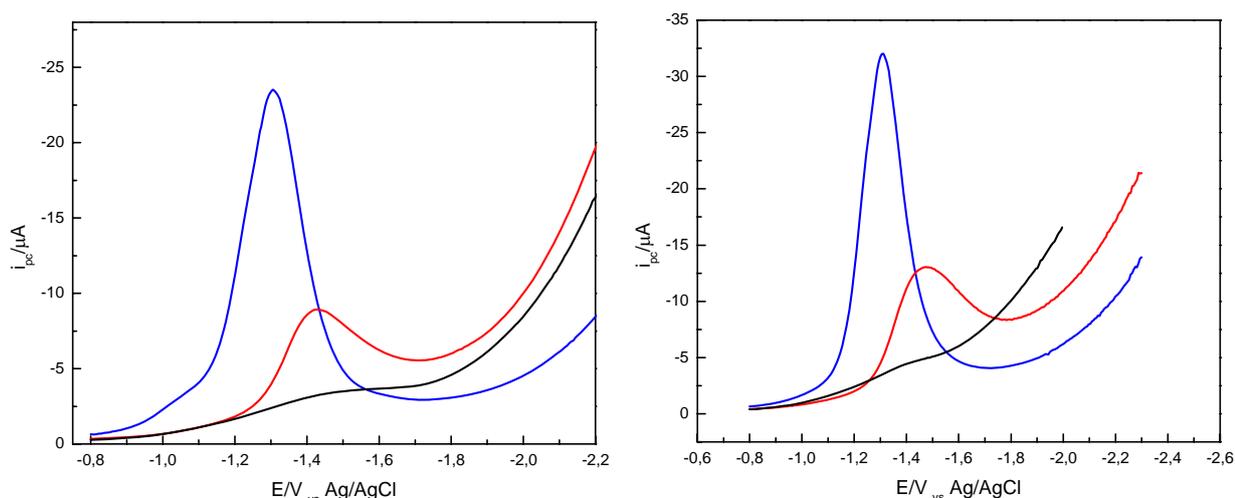


Figura 12- Voltamogramas obtidos utilizando a técnica de VOQ em DDB B e A respectivamente, obtidos sem e com a adição de surfactante catiônico (BCTA) em solução com Benzofenona-3 em eletrólito de suporte com tampão BR pH 6,0 (em preto) branco; (em vermelho) Benzofenona-3 com concentração de $1,2 \times 10^{-4}$ mol L $^{-1}$; e (em azul) Benzofenona-3 com concentração de $4,0 \times 10^{-5}$ mol L $^{-1}$ e adição de $8,9 \times 10^{-5}$ mol L $^{-1}$ de surfactante catiônico.

Na **Figura 13** podemos observar uma grande diferença da resolução dos picos de redução da BENZO-3 1×10^{-4} mol L $^{-1}$ na presença de diferentes surfactantes.

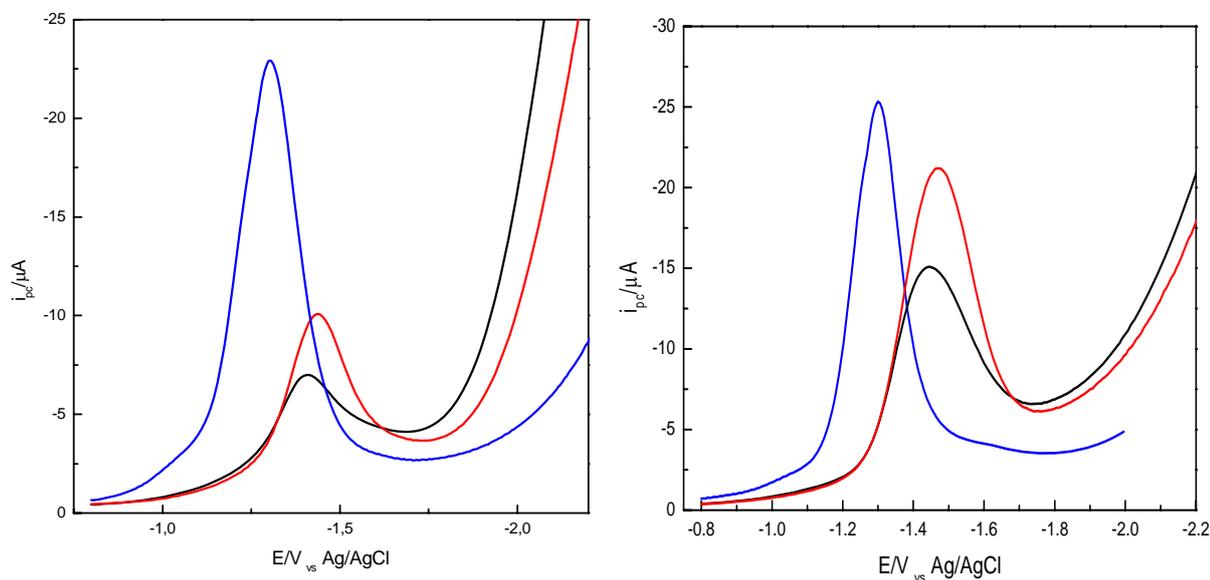


Figura 13- Voltamogramas obtidos utilizando a técnica de VOQ em DDB B e A respectivamente, obtidos com Benzofenona-3 $1,2 \times 10^{-4}$ mol L $^{-1}$ com adição de surfactante: (em azul) catiônico (BCTA); (em vermelho) surfactante neutro (Triton-X); (em vermelho) aniônico (DSS).

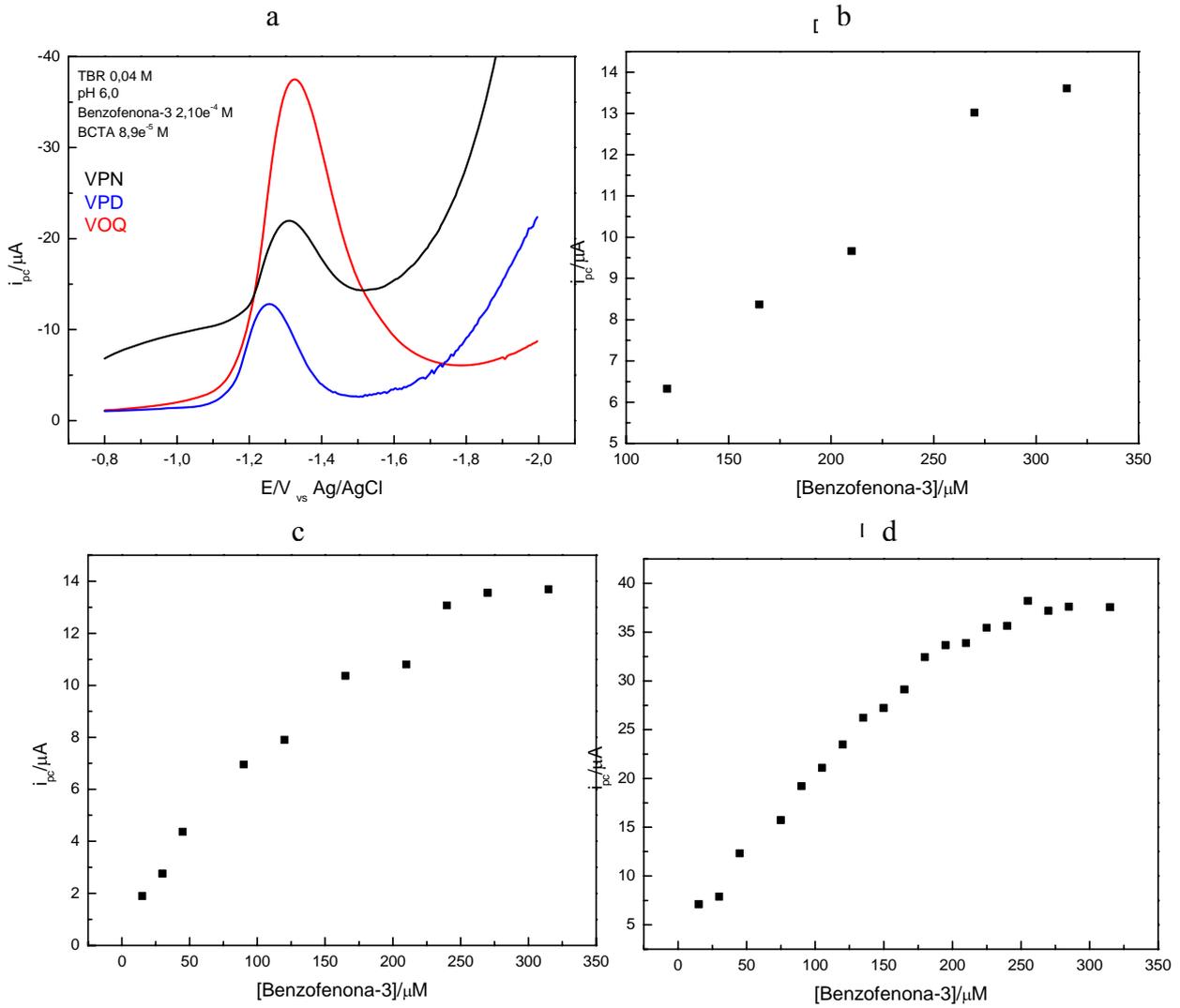


Figura 14- Voltamogramas obtidos com DDB A com Benzofenona-3 $2,1 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ na presença de surfactante BCTA $8,13 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹: a) pelas técnicas de i) (preto) VPN, ii) (vermelho) VOQ e iii) (azul) VPD; Curvas de adições sucessivas de Benzo na presença de BCTA por b) VPN, c) VPD e d) VOQ.

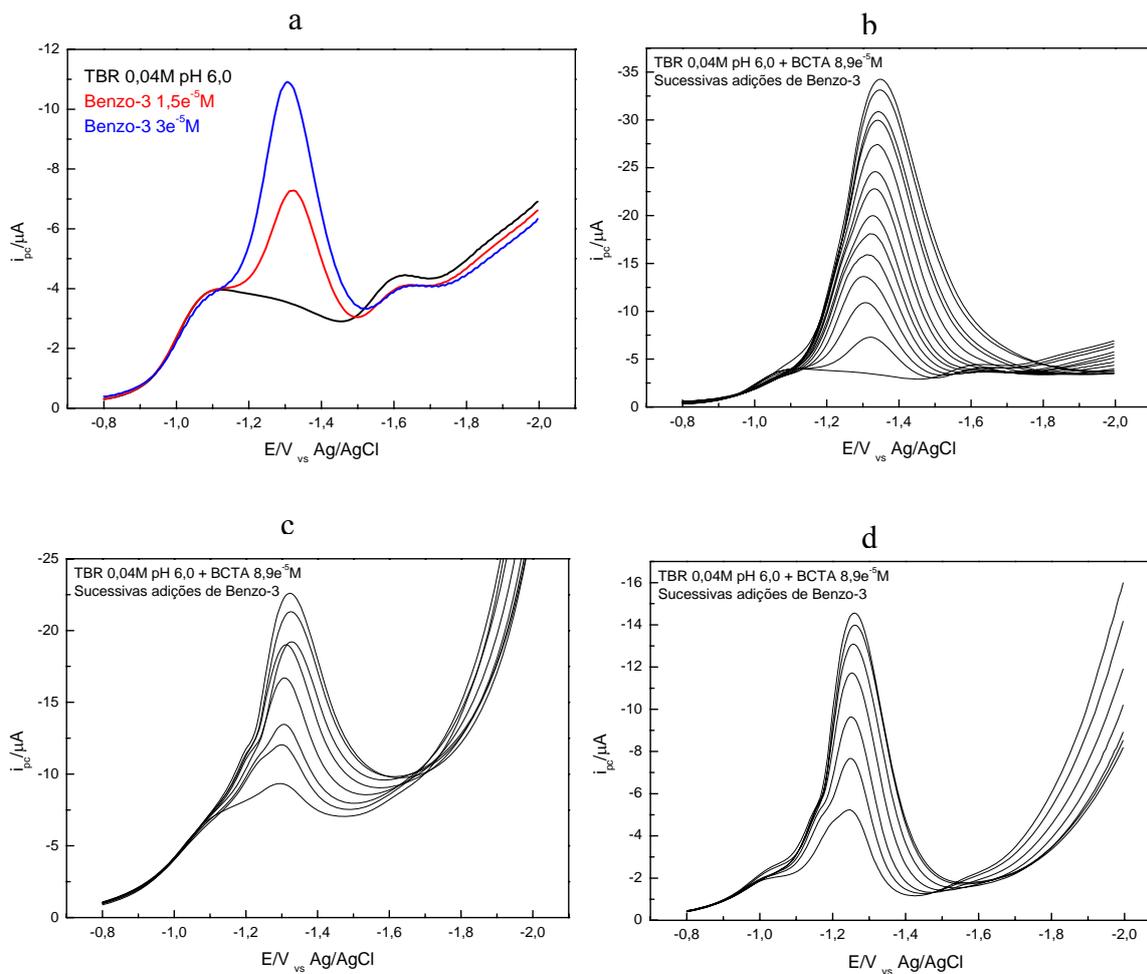


Figura 15- Voltamogramas obtidos com DDB B por VOQ onde (em preto) TBR 0,04 mol L⁻¹ e BCTA 8,9 x10⁻⁵, onde a) (em vermelho) Benzofenona-3 1,5x10⁻⁵ mol L⁻¹ e (em azul) Benzofenona-3 3,0x10⁻⁵ mol L⁻¹. Voltamogramas obtidos a partir de adições sucessivas de Benzofenona-3 na presença de BCTA b) por VOQ, c) por VPN e por d) VPD.

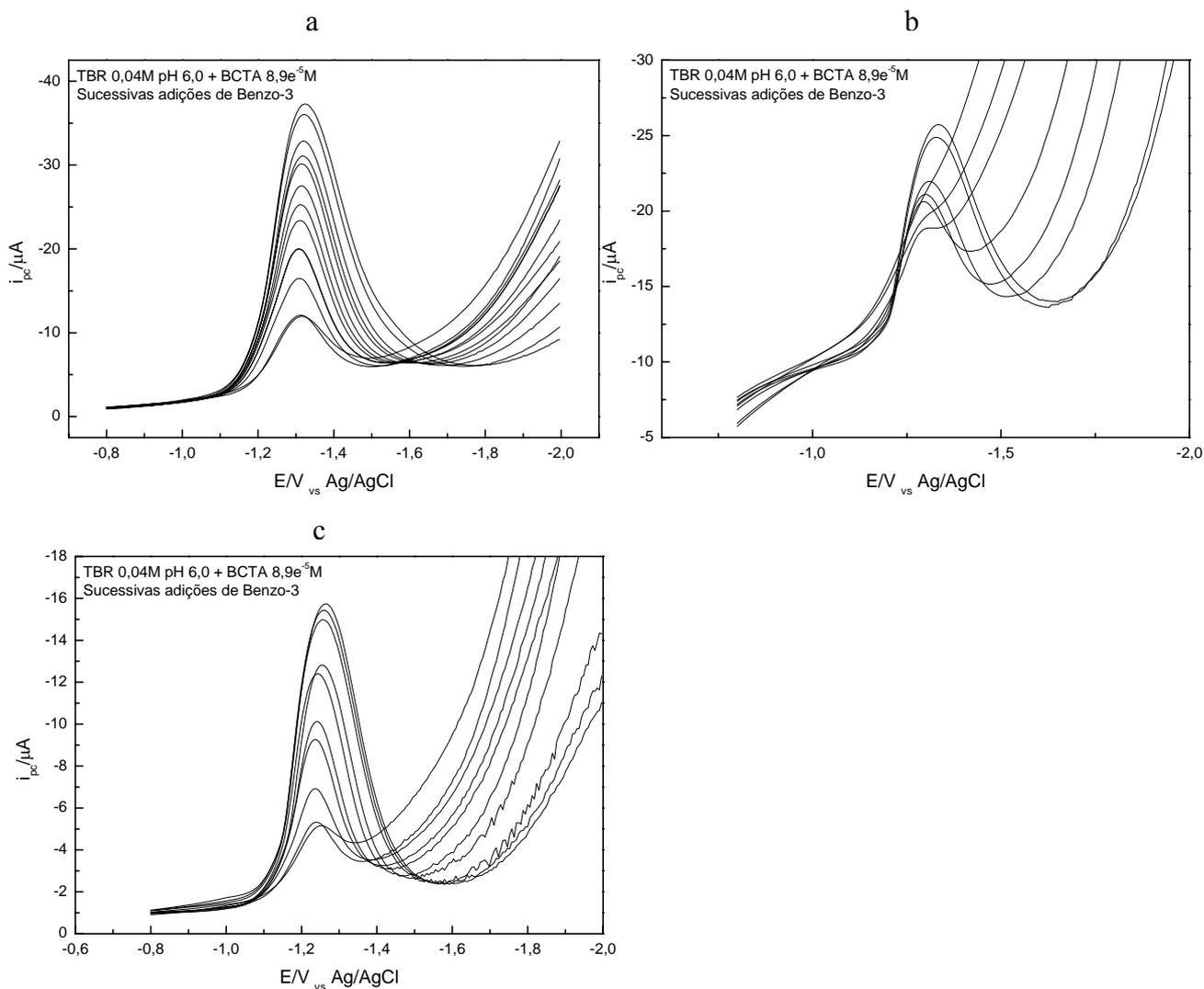


Figura 16- Voltamogramas obtidos com DDB A a partir de adições sucessivas de Benzofenona-3 na presença de BCTA a) por VOQ, b) por VPN e por c) VPD.

4.5. INFLUÊNCIA DO pH NA REDUÇÃO DA BENZOFENONA-3

O estudo da influência do pH na redução da Benzofenona-3 foi investigada TBR como eletrólito de suporte na presença de BCTA. O intervalo de pH estudado foi de 2,0 a 10,0 através da técnica de VOQ. Na **Figura 18** podemos notar a influencia do pH na redução da Benzofenona-3 na presença do BCTA, observa-se pelas curvas praticamente a mesma tendência para os eletrodos DDB A e B.

Verifica-se que o pH que proporciona o maior valor de corrente é em torno de pH 6,0 para o DDB A e 7,0 para o DDB B.

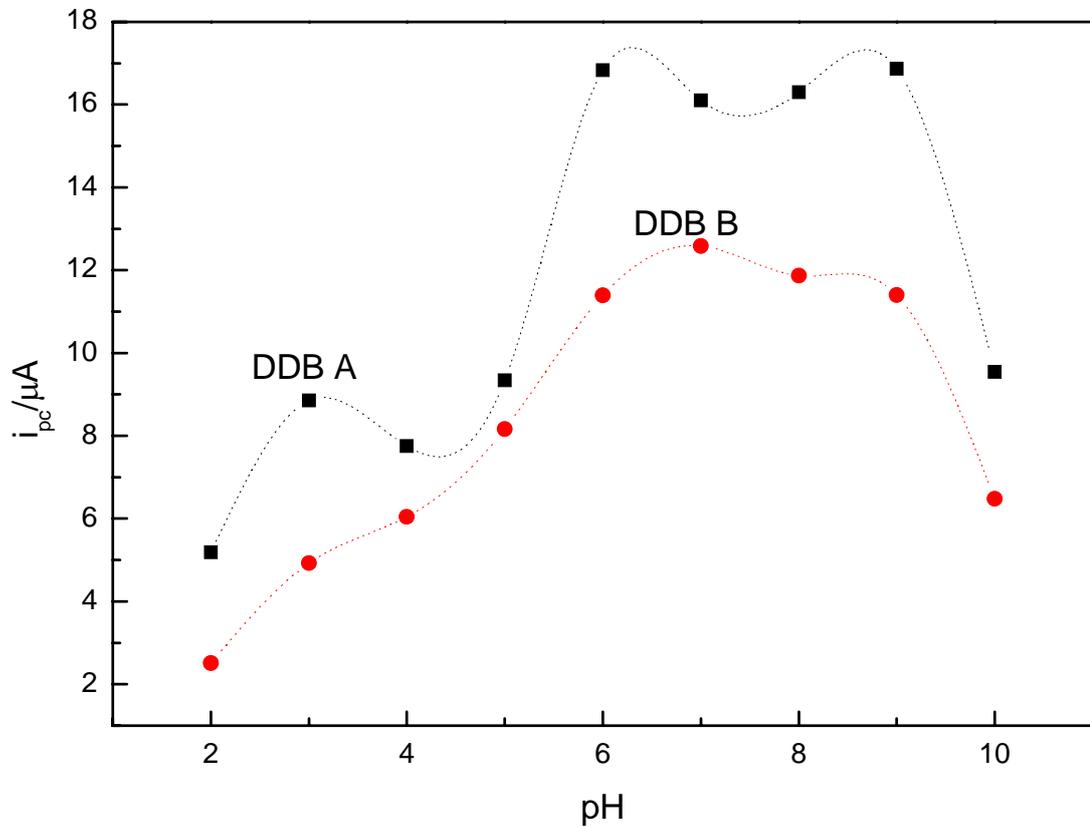


Figura 17-Influência da variação do pH na redução voltamétrica da Benzofenona-3 5×10^{-5} mol L⁻¹ na presença de BCTA $8,9 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ nos valores de pH: 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10.

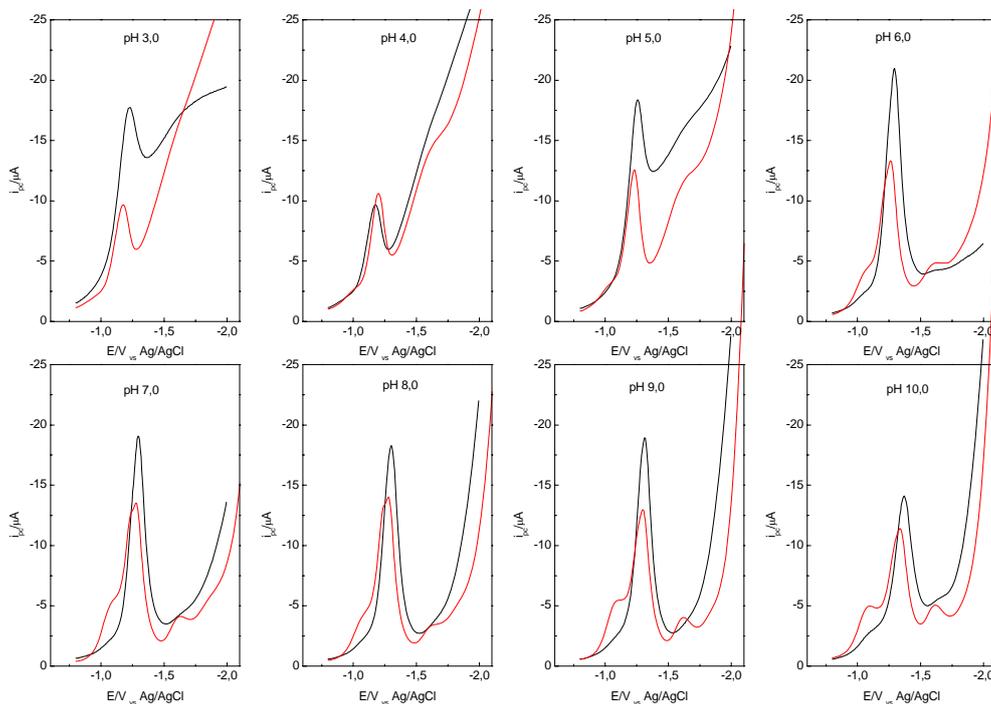


Figura 18- Voltamogramas para a variação do pH na redução voltamétrica da Benzofenona-3 $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ na presença de BCTA $8,9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ nos valores de pH: 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10; onde (em preto) para DDB A e (em vermelho) DDB B.

Através dos voltamogramas acima observamos o desdobramento do pico de redução da BENZO-3 sobre o DDB B. Assim adotamos o pH 6,0 para os demais estudos, primeiro porque foi o pH que apresentou uma das melhores correntes de pico além de ter sido também o que apresentou a melhor resolução destes picos tanto quanto na linha de base quanto na questão de estar em potenciais menos negativos, ou seja, mais distante da descarga do eletrodo.

4.6. INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ACÚMULO

A avaliação do tempo de acúmulo sobre a superfície do carbono vítreo, foi verificada em uma solução a $4,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Benzofenona-3, nas seguintes

condições: TBR pH 6,0 como eletrólito de suporte, variando-se o tempo de acúmulo no intervalo de 0 a 150s, com um potencial fixo em -0,3V.

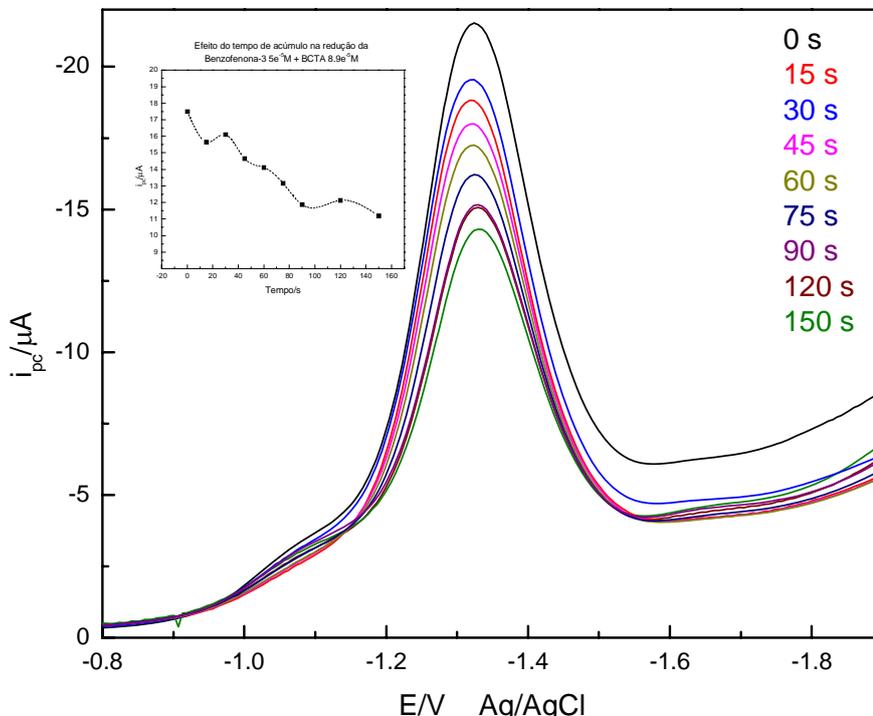


Figura 19- Efeito do tempo de acúmulo sobre a corrente de pico em DDB A para redução da Benzofenona-3 na presença BCTA 5×10^{-5} mol L⁻¹.

Através da **Figura 20** é possível verificar o decrescimento da corrente de pico a partir de 0s de deposição. Este comportamento também foi observado para o DDB B. Assim seguimos com os estudos sem a pré-concentração.

4.7. INFLUÊNCIA DA FREQUÊNCIA DE APLICAÇÃO DOS PULSOS

A frequência de aplicação de pulsos de potencial é um parâmetro importante na VOQ, pois melhora a sensibilidade e possibilita observar o tipo de processo e o número de elétrons envolvidos na transferência eletrônica¹⁰⁵.

A **Figura 21** mostra os valores de pico de corrente de redução obtidos para variação de frequências de 30 a 210 Hz, onde a partir de 90 Hz ocorre redução da corrente de pico.

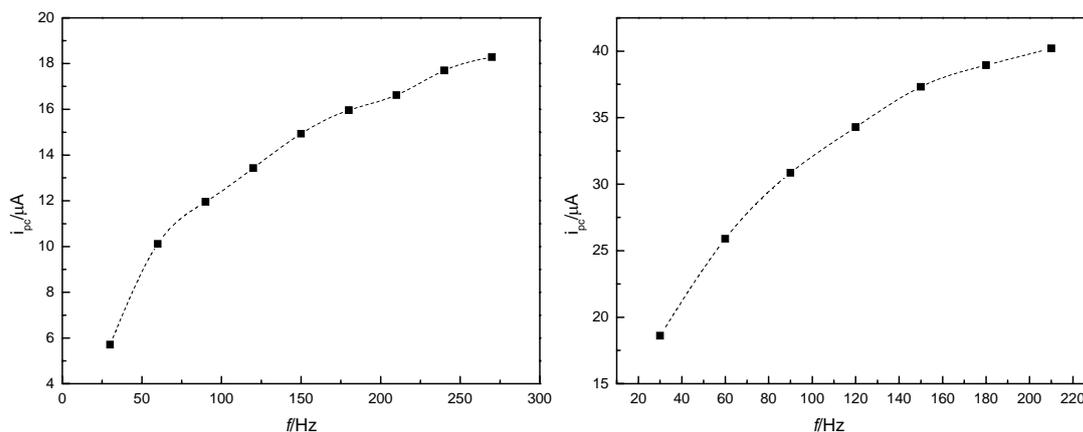


Figura 20- Influência da aplicação da frequência de pulsos na corrente de pico de redução da Benzofenona-3, no intervalo de 30 a 210Hz a) para DDB B e b) para DDB A.

Pelos voltamogramas obtidos na redução da Benzofenona-3, utilizando como eletrólito de suporte tampão BR pH 6,0, verifica-se que em frequências maiores que 90 Hz ocorrem o alargamento da base dos picos. Dessa forma a frequência de 90 Hz passou a ser utilizada para os estudos seguintes tanto para o DDB A quanto para DDB B.

4.8. DETERMINAÇÃO DA MELHOR CONCENTRAÇÃO DE SURFACTANTE CATIÔNICO

Com a utilização do TBR pH 6,0 como eletrólito de suporte, determinou-se a melhor concentração de surfactante.

Verifica-se pela **Figura 22**, que o maior pico de corrente é obtido com uma concentração de $4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de surfactante na solução para o DDB B e $4,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para o DDB A.

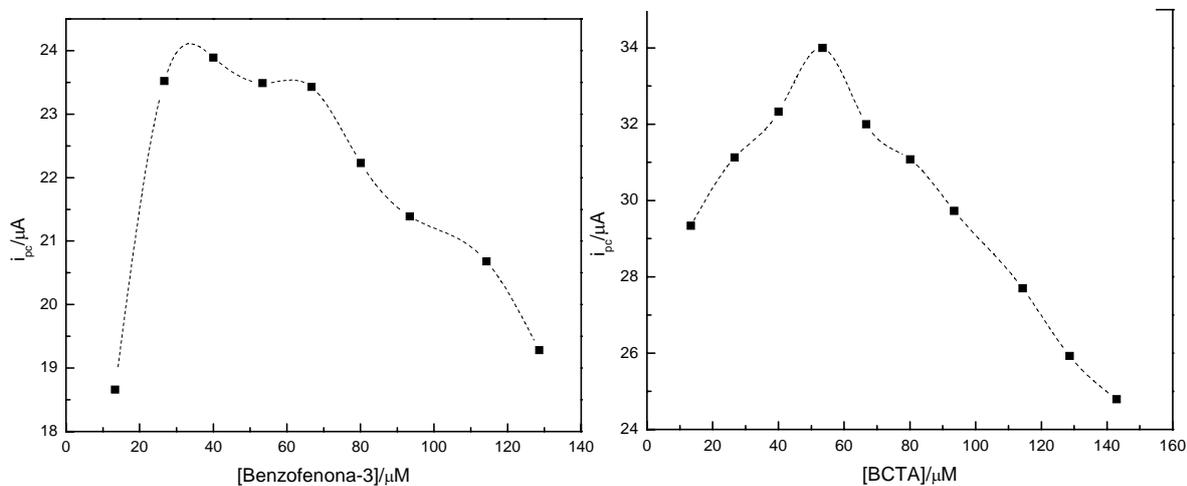


Figura 21- Influência da concentração surfactante BCTA (catiônico) na redução da Benzofenona-3 a $1,19 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em TBR pH 6,0 como eletrólito de suporte a) para DDBAD e b) para DDBBD.

Na análise dos voltamogramas obtidos para as sucessivas adições de surfactante catiônico vimos que o fator mais importante, neste caso, é o deslocamento do pico de redução como foi descrito anteriormente.

4.9. INFLUÊNCIA DO INCREMENTO DE VARREDURA

A velocidade na voltametria de onda quadrada é igual ao produto da frequência pelo incremento de varredura. Sendo assim, um incremento de varredura maior pode aumentar o sinal obtido, melhorando a sensibilidade da técnica. Porém, com incrementos maiores podem ocorrer alargamento nos picos e comprometer a resolução do voltamograma.

No estudo do efeito da variação do incremento de varredura de 2 a 10 mV na corrente de pico de redução da Benzofenona-3, verificou-se um aumento quase linear da corrente de pico, porém na análise dos sinais obtidos nos voltamogramas observamos que utilizando o incremento de varredura de 6mV, obtêm-se o pico com maior valor de

corrente e com melhor comportamento próximo a linha base para os dois eletrodos estudados, passando dessa forma a ser utilizado para os estudos seguintes.

4.10. INFLUÊNCIA DA AMPLITUDE DOS PULSOS

Em um sistema redox totalmente irreversível, a sensibilidade analítica na VOQ também sofre influência com a variação da amplitude da onda, devido a largura da meia onda se manter constante para amplitudes maiores que 20 mV¹⁰⁵.

Neste estudo variamos a amplitude de pulso de 10 a 1000 mV para os dois eletrodos estudados. Observou-se que mesmo com essa faixa ampla de variação a diferença de pico de corrente é insignificante. Com isso, optamos em trabalhar com amplitude de pulso de 20 mV pois, a partir deste valor a resolução do pico de corrente ficou comprometida.

4.11. PARÂMETROS ELETROANALÍTICOS OTIMIZADOS.

Após serem realizados os estudos por voltametria de onda quadrada, foi possível encontrar as condições experimentais necessárias para obtenção de curvas analíticas, visando à determinação da Benzofenona-3 em amostras de cosméticos. A **Tabela 3** mostra as condições eletroanalíticas obtidas.

Tabela 3: Parâmetros otimizados para a metodologia de determinação de Benzofenona-3 na técnica de voltametria por onda quadrada.

Variável	DDB A	DDB B
Concentração do tampão (mol L ⁻¹)	0,04	0,04
pH	6,0	6,0
Agitação (rpm)	1000	1000
Concentração de surfactante (CTAB) mol L ⁻¹	4,88×10 ⁻⁵	4,45×10 ⁻⁵
Tempo de Acúmulo (s)	0	0
Frequência (Hz)	90	90
Incremento de varredura (mV)	6	6
Amplitude de pulso (V)	20	20

4.12. CONSTRUÇÃO DA CURVA ANALÍTICA COM O DDB A

Após a otimização das condições experimentais, os voltamogramas de onda quadrada obtidos para a redução da Benzo-3 foram obtidos em um intervalo de concentração de 0,6 a 4,2×10⁻⁶ molL⁻¹, em meio de tampão BR 0,04 molL⁻¹ pH 6,0 na presença de 4,88×10⁻⁵ molL⁻¹ de BrCTA.

Nestas condições, observou-se um aumento linear da corrente de pico com a adição de Benzo-3. A **Figura 22** apresenta a relação entre as correntes de pico e a concentração de Benzo-3.

Através dos parâmetros obtidos para as curvas de calibração mostrados pela **Tabela 3**, foi possível obter os valores de LD e LQ os quais foram calculados em função do desvio padrão do intercepto.

Portanto baseado nestes valores é possível constatar que a metodologia de VOQ com o eletrodo de DDB A está apta para determinar a Benzo-3 em amostras de protetores solares que contenham o referido composto.

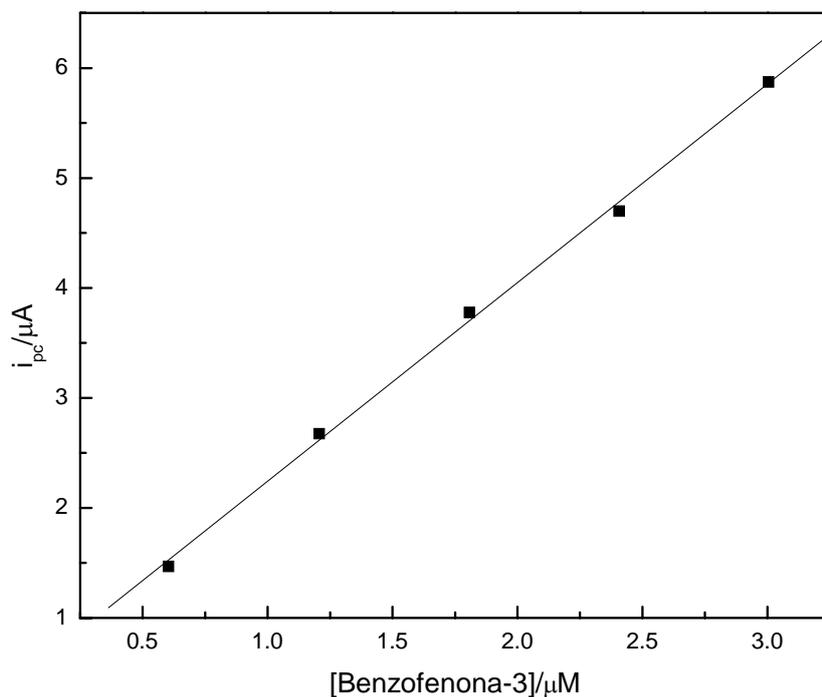


Figura 22: Curva analítica do padrão de Benzo-3.

Tabela 4: Parâmetros obtidos da média das curvas analíticas do filtro solar Benzo-3.

<i>PARÂMETROS</i>	<i>VALORES</i>
Intervalo de concentração (molL^{-1})	$0,6 - 4,2 \times 10^{-6}$
Intercepto (μA)	0,865
Desvio padrão (%)	0,87
Inclinação ($\mu\text{A mol}^{-1}$)	0,197
Coefficiente de correlação	0,9991
LD (molL^{-1})	$1,37 \times 10^{-7}$
LQ (molL^{-1})	$4,57 \times 10^{-7}$

4.13. APLICAÇÃO DA METODOLOGIA DESENVOLVIDA PARA A DETERMINAÇÃO DA BENZO-3 EM PROTETORES SOLARES

A metodologia desenvolvida foi aplicada para a determinação da Benzo-3 em amostras de protetores solares utilizando o método de adição de padrão.

A técnica de adição de padrão é muito aplicada nos métodos eletroquímicos para contrabalancear o efeito de matriz. Isso porque, a matriz geralmente apresenta espécies que afetam as propriedades das substâncias a serem determinadas, desta forma, o objetivo principal, é realizar as medidas em condições muito próximas das condições das amostras, onde, as interferências que afetam as correntes de pico da amostra, afetam do mesmo modo, as correntes de pico referentes ao analito mais às alíquotas da solução sucessivamente adicionadas sobre a amostra.

Sendo assim, dois tipos de protetores solares de diferentes FPS foram analisados, sendo estes, de origem manipulada. Os protetores avaliados continham em seu rótulo da embalagem a percentagem do filtro utilizado, desta forma pode se realizar uma comparação entre o valor verdadeiro obtido pela técnica eletroquímica com o valor indicado pelo fabricante.

Nenhum tipo de tratamento mais específico das amostras foi necessário para realização das análises.

Os voltamogramas obtidos para a amostra de protetor solar são mostrados através da **Figuras 23**. Como observado, as análises sofreram uma suave interferência dos outros compostos presentes na amostra.

A **Tabela 5** expressa os valores de recuperação obtidos para a amostra de protetor solar contendo 5% de Benzo-3. Os valores encontrados para esta determinação variaram de 99% a 103% % confirmando desta forma, a viabilidade da utilização da técnica de VOQ para a determinação da Benzo-3 em amostras de protetores solares.

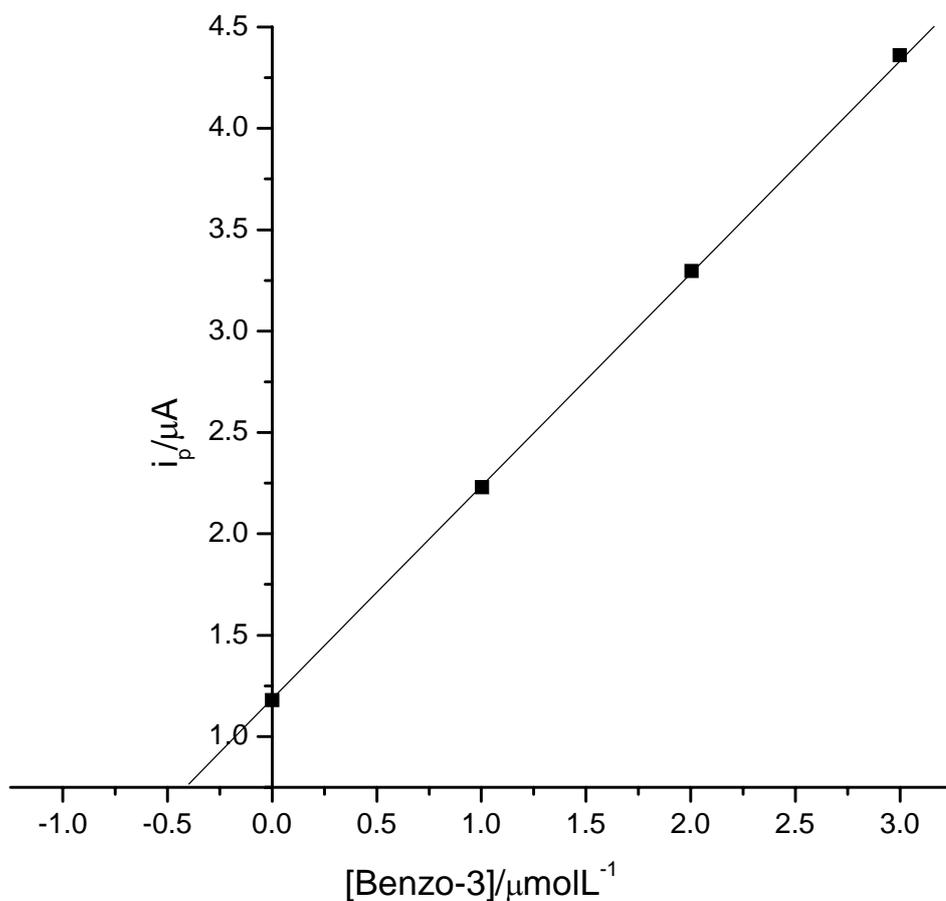


Figura 23: Voltamogramas de onda quadrada para a análise da amostra de protetor solar contendo 5% de Benzo-3 em meio de tampão BR $0,04 \text{ molL}^{-1}$ pH 6,0 na presença de $4,88 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ de BrCTA onde: (a) branco; (b) amostra; (c – e) adições sucessivas do padrão de Benzo-3.

Tabela 5: Valores de recuperação das amostras de protetores solares através da técnica de VOQ

Amostras	Valor Adicionado (molL^{-1})	Valor Encontrado (molL^{-1})	Valor Recuperado (%) $\pm \mu$	Desvio Padrão (%)
5%	$1,09 \times 10^{-6}$	$1,13 \times 10^{-6}$	$101,33 \pm 0,443$	0,4064
		$1,08 \times 10^{-6}$		
		$1,11 \times 10^{-6}$		

5. CONCLUSÕES

- A técnica de voltametria onda quadrada mostrou-se bastante eficiente para a determinação individual da Benzofenona-3 em amostras de protetores solares em baixos níveis de concentração. Foi possível construir curvas de calibração lineares no intervalo de concentração de 0,6 a $4,2 \times 10^{-6}$ molL⁻¹.
- A técnica de VOQ garantiu uma maior sensibilidade para a determinação da Benzofenona-3 quando comparada com as técnicas de pulso diferencial. Esta diferença permite realizar as medidas com altas velocidades de varreduras, garantindo desta forma a tal sensibilidade.

6. ATIVIDADES FUTURAS

A fim de complementar os estudos a metodologia desenvolvida, poderão ser realizados os seguintes experimentos:

- Aplicar a metodologia em amostras com menor porcentagem de Benzofenona-3, assim como em amostras contendo outras substâncias utilizadas como filtro solar e amostras de urina humana;
- Submeter as amostras a análise cromatográfica a fim de se validar a metodologia desenvolvida.

7. REFERÊNCIAS

1. SALAZAR-BANDA, G.R.; ANDRADE, L.S.; NASCENTE, P.A. P.; PIZANI, P.S.; ROCHA-FILHO. R.C.: AVACA. L.A.; **ELECTROCHIMICA ACTA**, V.51, N.22, P.46L2-46L9, 2006.
2. BARROS, R.C. M.; RIBEIRO M.C., AN-SUMODJO P.T., JULIÃO M.S.S., SERRANO S.H. P.; FERREIRA N.G.; **QUIMICA NOVA**; ,2005, 28, 317-325
3. ANGUS, J. C.; **EM SYNTHETIC DIAMOND: EMERGING CVD SCIENCE AND TECHNOLOGY**; SPEAR, K. E.; DISMUKES, J. P., EDS.; JOHN WILEY & SONS: NEW YORK, 1994, CAP.2.
4. CELII, F. G.; BUTLER, J. E.; **ANNUAL REVIEW OF PHYSICAL CHEMISTRY** . 1991, 42, 643.
5. DECLEMENTS, R.; HIRSCH, B. L.; GRANGER, M. C.; XU, J.; SWAIN, G. M.; **JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY**. 1996, 143, L150.
6. FERREIRA, N. G.; SILVA, L. L. G.; CORAT, E. J.; **DIAMOND AND RELATED MATERIALS** 2002, 11, 657.
7. BURTON, C. V.; **NATURE**, V.72, P.397, 1905.
8. MATSUMOTO, 5.; SATO, Y.; TSUTSUMI, M.; SETAKA, N. GROWTH, **JOURNAL OF MATERIAL SCIENCE**, V. 17, P.3 106- 3112, 1982.
9. SWAIN, G. M.; **JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY**. 1994, 141, 3382.

-
10. POFERL, D. J.; GARDNER, N. C.; ANGUS, J. C.; **JOURNAL OF APPLIED PHYSICS**. 1973, 44, 1428.
 11. FUJIMORI, N.; IMAI, T.; DOI, A.; **VACUUM** 1986, 36, 99.
 12. FERREIRA, N. G.; SILVA, L. L. G.; CORAT, E. J.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; IHA, K.; **BRAZILIAN JOURNAL OF PHYSICS** . 1999, 29, 760.
 13. JULIÃO, M. S. S.; ALMEIDA, E. C.; LA SCALEA, M. A.; FERREIRA, N. G.;
 14. COMPTON, R. G.; SERRANO, S. H. P.; **ELECTROANALYSIS**, NO PRELO.
 15. MENDES DE BARROS, R. C.; AZEVEDO, A. F.; CORAT, E. J.; FERREIRA, N. G.;
 16. SUMODJO, P. T. A.; SERRANO, S. H. P.; **207TH MEETING OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY**, MAY 15-20, CANADÁ, PUBLICADO NOS ANAIS DO CONGRESSO, 2005.
 17. ZHANG, R.J.; LEE, S.T.; LAM, Y.W.; **DIAMOND AND RELATED MATERIALS**, V.5, P.L288-L292, 1996.
 18. VARNIN, V.P.; **CARBON**, V.28, P.79S,L 990.
 19. SLACK, G.A., BARTRAM, S.F.; **JOURNAL OF APPLIED PHYSICS**, V.46, P.89-98, 1975.
 20. FISHER, V.; GANDINI, D.; LAUFER, 5.; BLANK, E.; COMNINELLIS, C., **ELECTROCHIMICA ACTA**, V.44, P. 521- 524, 1998.
 21. BACHMANN, P.K.; MESSIER R.; **CHEMICAL ENGINEER NEWS**, V.67, P.24-27, 1989.

-
22. WU, Z.Y.; YANO, T.; TRYK, D.A.; HASHIMOTO, K.; FUJISHIMA, A.; **CHEMISTRY LETTERS**, V.27, P.SO3-SO4, 1998.
23. SWAIN, G.M.. **JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY**, V. 141, P.3382-3393, 1994.
24. VINOKUR, N.; MILLER, B.; AVYIGAL, Y.; KALISH, R., **JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY**, V.143, P.L238-L240, 1996.
25. PLESKOV, Y.V.; **RUSSIAN CHEMICAL REVIEWS**, V.68, N.5, P.38L-392, 1999.
26. PLESKOV, Y.V.; **RUSSIAN JOURNAL OF ELECTROCHEMISTRY**, V.38, N. 12, P.L 275-1291, 2002.
27. TENNE, R.; LÉVY-CLÉMENT, C.; **ISRAEL JOURNAL OF CHEMISTRY**, V.38, P.57-73, 1998.
28. RAO, N.T.; FUJISHIMA, **DIAMOND AND RELATED MATERIALS**, V.9, N.3-6, P.384-389, 2000.
29. GOETING, C.H.; MARKEN, F.; GUTIÉRREZ-SOSA, A.; COMPTON, R.G.; FOORD, J.S.; **DIAMOND AND RELATED MATERIALS**, V.9, N.3-6, P.390-396, 2000.
30. FERRO, S.; DE BATTISTI, A.; **ELECTROCHIMICA ACTA**, V.47, N.10, P.IMI-L649, 2002.
31. GRANGER, M.C.; SWAIN, G.M.; **JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY**, V. 146, N. 12, P.455 1-455 8, 1999.

-
32. TRYK, D.A.; TSUNOZAKI, K.; RAO, T.N.; FUJISHIMA, A.; **DIAMOND AND RELATED MATERIALS**, V.10, N.9-10, P.L804-L809, 2001.
33. DUO, 1.; FUJISHIMA, A.; COMNINELLIS, C., **ELECTROCHEMISTRY COMMUNICATIONS**, V.5, N.8, P.695-700, 2003.
34. DUO, 1.; LEVY-CLEMENT, C.; FUJISHIMA, A.; COMNINELLIS, C., **JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY**, V.34, N.9, P.935-9&3, 2004.
35. SUFFREDINI, H.B.; MACHADO, S.A.S; AVACA, L.A.; **JOURNAL OF THE BRAZILIAN CHEMICAL SOCIETY**, V.15, P.L6-2L, 2004.
36. PERRET, A.; HAENNI, W.; SKINNER, N.; TANG, X.M.; GANDINI, D.; COMNINELLIS, C.; CORREA, B.; FOTI, G.; **DIAMOND AND RELATED MATERIALS**, V.8, P.820-823, 1999.
37. SUFFREDINI, H.B.; PEDROSA, V.A.; CODOGNOTO, L.; ROCHA-FILHO, R.C.; MACHADO, S.A.S; AVACA, L.A.; **ELECTROCHIMICA ACTA**, V.49, P.402L -4026, 2004.
38. CODOGNOTO, L.; ZUIN, V.; DE SOUZA, D.; YARIWAKE, J.H.; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L.A.; **MICROCHEMICAL JOURNAL**, V.77, P.L77-L84, 2004.
39. CODOGNOTO, L.; MACHADO, S.A.S.; AVACA L.A.; **JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY**. V.33, P.95L-957, 2003.
40. CODOGNOTO, L.; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L.A.; **DIAMOND AND RELATED MATERIALS**, V.11, P.L670-L675, 2002.

-
41. PEDROSA, V.A., CODOGNOTO, L.; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L.A.; **JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY**, V. 573, P.L 1-18, 2004.
42. PEDROSA, V.A., AVACA, L.A.; **QUÍMICA NOVA**, V.26, N.6, P.844-849, 2003.
43. PEDROSA, V. A., CODOGNOTO, L., AVACA, L. A.; **JOURNAL OF THE BRAZILIAN CHEMICAL SOCIETY**, V.14, P.S30-S35, 2003.
44. SUFFREDINI, H.B.; SANTOS, M.C.; CODOGNOTO, L.; DE SOUZA, D.; HOMEM-DEMELLO, P.; HONÓRIO, K.M.; DA SILVA, A.B.F.; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L.A.; **ANALYTICAL LETTERS**, V.38, P.LLS-LL2S, 2005.
45. MAHE, E.; DEVILLIERS, D.; COMMINELLIS, C.; **ELECTROCHIMICA ACTA**, V.50, NU, P.2263-2277, 2005.
46. SALAZAR-BANDA, G.R.; ANDRADE, L.S.; NASCENTE, P.A. P.; PIZANI, P.S.; ROCHA-FILHO, R.C.; AVACA, L.A.; **ELECTROCHIMICA ACTA**, V.51, N.22, P.46L2-46L9, 2006.
47. KATSUKI, N.; TAKAHASHI, E.; TOYODA, M.; KUROSU, T.; ILDA, M.; WAKITA, S.; NISHIKI, Y.; SHIMAMURE, T.; **JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY**, V.145, 11.7, P.23S8-2362, 1998.
48. PANIZZA, M.; SINÉ, G.; DUO, I.; QUATTARA, L.; COMMINELLIS, C.; **ELECTROCHEMICAL ANTI SOLID-STATE LETTERS**, V.6, N.12, P.D17-D19, 2003.

-
49. DEUERLER, F.; LEMMER, O.; FRANK, M.; POHL, M.; HESSING, C.; **JOURNAL OF REFRACTORY METALS & HARD MATERIALS**, V.20, N.2, P.IIS-L2O, 2002.
50. MAIER, F.; RIEDEL, M.; MANTEL, B.; RISTEIN, I.; LEY, L. ; **PHYSICAL REVIEW LETTERS**, V.85, N.16, P.34'72-347S, 2000.
51. ROSSI, M.C.; SPAZIANI, F.; SALVATORI, S.; CONTE, G.; **PHYSICA STATUS SOLIDI A-APPLIED RESEARCH**, V.199, N.1, P.7L-76, 2003.
52. SZAMEITAT, M.; JIANG, X.; BEYER, W.; **APPLIED PHYSICS LETTERS**, V.77, N.10, P.ISS4-ISS6, 2000.
53. RISTEIN, J.; MAIER, F.; RIEDEL, M.; CUI, J.B.; LEY, L.; **PHYSICA STATUS SOLIDI A-APPLIED RESEARCH** V. 181. 11.1. P.65-76. 2000.
54. KUSAKABE, K.; SOBANA, A.; SOTOWA, K-I.; IMATO, T.; TSUBOTA, T.; **DIAMOND AND RELATED MATERIALS**, V.12, N.8, P. 1396—1401, 2003.
55. HOLT, K.B.; BARD, A.J.; SHOW, Y.; SWAIN, G.M.; **THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B**, V.108, N.39, P.L5LL7-L5L27, 2004.
56. WILSON, N.R.; CLEWES, S.L.; NEWTON, M.E.; UNWIN, P.R.; MACPHERSON, J.V.; **JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B**, V.110, N.11, P.5639-5646, 2006.
57. RAO, T. N.; FUJISHIMA, A. **DIAMOND AND RELATED MATERIALS**; 9, 384, 2000.
58. RAO, T. N.; FUJISHIMA, A. **DIAMOND AND RELATED MATERIALS**, 10, 1799, 2001.

-
59. PLESKOV, Y. **JOURNAL OF ANALYTICAL CHEMISTRY**, 55, 1045, 2000.
60. BAIRU, S.G.; STEFAN, R.I.; VAN STADEN, J. F. **CRITICAL REVIEWS IN ANALYTICAL CHEMISTRY**, 33, 145 - 153, 2003.
61. ZHANG, J.; OYAMA, D. M. **MICROCHEMISTRY**. 78, 217, 2004.
62. NEKRASSOVA, O.; LAWRENCE, N.S.; COMPTON, R.G. **ELECTROANALYSIS**. 16, 1285, 2004.
63. SU, L.X.; QIU, P.; GUO, L.H.; ZHANG, F.H.; TUNG, C.H. **SENSORS AND ACTUATORS B-CHEMICAL**, 99, 499, 2004.
64. XU, J.G.; SWAIN, M. **ANALYTICAL CHEMISTRY**, 70, 1502, 1998.
65. KOPPANG, M.; WITEK, D.M.; BLAU, J.; SWAIN, G.M. **ANALYTICAL CHEMISTRY**, 71, 1188, 1999.
66. SARADA, B.V.; RAO, T. N.; TRYK, D.A.; FUJISHIMA, A. **ANALYTICAL CHEMISTRY**, 72, 1632, 2000.
67. POPA, E.; KUBOTA, D.A.; TRYK, Y.; FUJISHIMA, A. **ANALYTICAL CHEMISTRY**, 72, 1724, 2000.
68. SIANGPROH, W.; NGAMUKOT, P.; CHAILAPAKUL, O. **SENSORS AND ACTUATORS B**, 91, 60, 2003.
69. TERASHIMA, C.; RAO, T.N.; SARADA, B.V.; TRYK, D.A.; FUJISHIMA, A. **ANALYTICAL CHEMISTRY**. 74, 895, 2002.

-
70. RAO, T.N.; LOO, B.H.; SARADA, B.V.; TERASHIMA, C.; FUJISHIMA, A. **ANALYTICAL CHEMISTRY**. 74, 1578, 2002.
71. COMPTON, R.G. SATERLAY, A. J. **ELECTROANALYSIS**. 15, 329, 2001.
72. HARDCASTLE, J.L. AND COMPTON, R.G. **ANALYST**. 124, 1053, 1999.
73. NETO, G.Z. **“UTILIZAÇÃO DE ULTRA-SOM NA DETERMINAÇÃO ELETROQUÍMICA DO 4- NITROFENOL SOBRE UM ELETRODO DE DIAMANTE”** DISSERTAÇÃO DE MESTRADO- UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 2005.
74. ROCHA-FILHO, R.C.; AVACA, L.A. **ELECTROCHIMICA ACTA** 49, 4021–4026, 2004.
75. GANDINI, D.; MICHAUD, P.; DUO, I.; MACHÉ, E.; HAENNI, W.; PERRET, A.; CONMINELLIS, C. **NEW DIAMOND & FRONT CARBON TECHNOLOGY**. 9, 303-316, 1999.
76. BENNETT, J.A., WANG, J.; SHOW, Y.; SWAIN, G.M. **JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY**. 151, E306, 2004.
77. PELIZZETTI, E.; PRAMAURO, E. **ANALYTICA CHIMICA ACTA**. 169, 1985.
78. WEEST, C. C.; HARWELL, J. H.; **ENVIRONMENTAL SCIENCE AND TECHNOLOGY** , V.26, P.2324. 1992
79. SAUNDERS, L. **BIOCHIMICA ET BIOPHYSICA ACTA** . V. 70, P.125, 1966.

-
80. ATTWOOD, D.; ELWORTHY, P. H.; KAINE, S. B. J.; **JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY** , V.74, P.3529, 1997.
81. GEER, R. D.; EYLAR, E. H.; ANACKER, E. W. **JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY** . 75, 3529, 1971.
82. KURS, J. L. **JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY** . V.66, P.2239, 1962.
83. FENDLER, E. J.; DAY, C. L.; FENDLER, J. H. **JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY** . 75, 369, 1971.
84. MANIASSO, N.; **QUIMICA NOVA**, V. 24, P.87-93, 2001.
85. MUKERJEE, P.; MYSELS, K. J.; **WASHINGTON: U.S. GOV. PRINTING OFFICE, SUPERINTENDENT OF DOCUMENTS.** (NSRDS-NBS 36). 1971.
86. ROSEN, M. J.; **N.Y., ED. WILEY-INTERSCIENCE.** 1978.
87. DURHAM, K.; **N.Y., ED. MCMILLAN.** 1961.
88. RASTOGI, S. C.; JENSEN, G. H.; **JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY A.** 828, 311-316, 1998.
89. VANQUERP, V.; RODRIGUEZ, C.; COIFFARD, C.; COIFFARD, L. J. M.; ROECK-HOLTZHAUER, Y. D.; **JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY A.** V.832, P.273-277, 1999.
90. CHISVERT, A.; PASCUAL-MARTI, M. C.; SALVADOR, A.; FRESENIUS **JOURNAL OF ANALYTICAL CHEMISTRY** . 369, 638-641, 2001.

-
91. SCALIA, S.; **JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY A.** V. 870, P.199-205, 2000.
92. SHIH, Y.; CHENG, F. C.; **JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY A.** V.876, P.246-246, 2000.
93. DIMOSTHENIS, L. GIOKAS; VASILIOS, A. SAKKAS; TRIANTAFILLOS, A.; **JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY A.** 1026, 289-293, 2004.
94. SARVCIYA, V.; RISK, S.; BCN SON, H. A. E.; **JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY B.** V.803, P.225-231, 2004.
95. SIMEONI, S.; TURSILLI, R.; BIANCHI, A.; SCALIA, S.; **JOURNAL PHARMACEUTICAL AND BIOMEDICAL ANALYSIS.** V.38, P.250-255, 2005.
96. KEDOR-HACKMANN, E. R. M.; DE LOURDES PÉREZ GONZÁLEZ, M. L.; SINGH, A. K.; SANTORO, M. I. R. M.; **INTERNATIONAL JOURNAL OF COSMETIC SCIENCE.** 29, 219, 2006.
97. WANG, L. H.; **ELECTROANALYSIS.** V.14, P.773-781, 2002.
98. CARDOSO, J.C.; ARMONDES, B. M. L.; ARAÚJO, T. A.; RAPOSO, J. L.; POPPI, N. R.; FERREIRA, V. S.; **MICROCHEMICAL JOURNAL ARTICLE IN PRESS, CORRECTED PROOF.**, 2006.
99. CHANG, M. L. & CHANG, C. M.; **JOURNAL OF FOOD AND DRUG ANALYSIS.** V.9, 4, P.199-206, 2001.
100. BLÁZQUEZ, M.; RODRÍGUEZ, J. M.; & RUITZ, J.J.; **ELECTROCHIMICA ACTA.** V. 30, P. 1527-1532, 1985

-
101. CHANDRASEKARAN, M.; NOEL, M.; KRISHNAN, V.; **BULLETIN OF ELECTROCHEMISTRY**. V. 2. P. 469-472, 1986.
 102. FELIX, T.; HALL, B. J.; BRODBELT, J. S.; **ANALYTICA CHIMICA ACTA**. 371, 195-203, 1998.
 103. CHENG, J.; LI, Y. S.; ROBERTS, R. L.; WALKER, G.; **TALANTA**. 44, 1807-1813, 1997.
 104. AVRANAS, A; KOIMTZOGLU, P.; SEDLÁČKOVÁ, N.; **JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE**. v. 296, p.634–639, 2006.
 105. SOUZA, D.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. **QUIMICA NOVA**. v.26, n.1, p.81-89, 2003.