

Ativação Eletroquímica em Eletrodos de Pasta de Carbono para Detecção Simultânea de TBHQ e BHA

Thais Silva Alves e Gilberto José de Arruda *

Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, Rodovia Dourados Itahum Km 12, Caixa postal 351 CEP 79804-970, Dourados, MS, Brazil.

Article history: Received: 20 November 2015; revised: 04 May 2016; accepted: 31 July 2016. Available online: 20 September 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.17807/orbital.v8i5.822>

Abstract: This work describes the development of a carbon paste electrode, electrochemically activated in a H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} , detected by TBHQ (*tert*-butylhydroquinone) and BHA (butylatedhydroxyanisole). The electrochemical techniques of cyclic voltammetry and differential pulse voltammetry were used to characterize the redox process, which occurs in the working electrode's surface. The electrochemical impedance spectroscopy was used to characterize the influence of electrochemically activation in the electrical properties of the electrode-solution interface. The obtained results showed the activation increases the catalytic activity of the carbon paste electrode, verified by a current oxidation peak increase of the both TBHQ and BHA. The increase in the catalytic activity was due to improving the electrical properties of the electrode-solution interface. Electrochemical activation decreases the resistance to electron transfer, favoring the oxidation of BHA and TBHQ on the surface of the working electrode. The obtained results showed that carbon paste electrode electrochemically activated can be used in simultaneous detection of TBHQ and BHA.

Keywords: *tert*-butylhydroquinone; butylatedhydroxyanisole; electrochemical activation; carbon paste electrode

1. INTRODUÇÃO

A procura por produtos com maior estabilidade, impulsionaram de forma significativa pesquisas em relação ao uso de antioxidantes. Tais compostos são um conjunto heterogêneo de substâncias formadas por vitaminas, minerais e enzimas quando de origem natural. O principal grupo de antioxidantes sintéticos são os polifenóis, tais como: butil-hidroxi-anisol (BHA), butil-hidroxi-tolueno (BHT), *tert*-butil-hidroquinona (TBHQ) e propilgalato (PG). Os antioxidantes, tanto sintéticos como naturais, tem como principal função impedir a oxidação de outras substâncias químicas presentes em alimentos, óleos e gorduras de uma forma geral [1]. A estrutura fenólica dos antioxidantes (AH) permite a doação de um próton a um radical livre (ROO^\cdot e R^\cdot), regenerando a molécula de acilglicerol (ROOH), interrompendo o mecanismo da reação de oxidação (Figura 1). Dessa maneira, os antioxidantes transformam-se em radicais livres (A^\cdot) estabilizando-os não promovendo reações de oxidação [2].

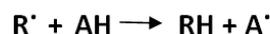
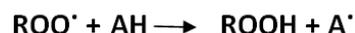


Figura 1. Mecanismo de ação de antioxidantes primários [1].

Estudos mostram que os antioxidantes sintéticos apresentam uma maior eficácia quando comparados aos naturais. Entre os sintéticos o TBHQ e BHA (Figura 2), são os mais utilizados. O TBHQ é um pó cristalino branco, moderadamente solúvel em óleos e gorduras, é considerado o mais eficaz em óleos vegetais, sendo o amplamente utilizado em óleos de frituras, pois resiste ao calor e proporciona uma excelente estabilidade para produtos inacabados. O BHA é o antioxidante mais efetivo na supressão da oxidação em gorduras animais. O mesmo apresenta pouca estabilidade frente a altas temperaturas, mas é particularmente efetivo no controle de oxidação de ácidos graxos de cadeia curta, como aqueles contidos em óleos de coco [1]. Devido a grande utilização desses compostos em alimentos e combustíveis, vários estudos vêm sendo desenvolvidos para quantificar essas moléculas em diferentes tipos de

*Corresponding author. E-mail: arruda@uem.br

amostras. As técnicas cromatográficas são as mais utilizadas para quantificar essas substâncias [3, 4]. Entretanto as técnicas eletroquímicas também podem ser utilizadas para quantificação de antioxidantes em diversas matrizes, como: alimentos, óleos comestíveis e em biodiesel [5-7].

As técnicas eletroquímicas apresentam algumas vantagens sobre as cromatográficas, como: sensibilidade e rapidez, além de serem mais simples e possuírem um menor custo. Diante disto técnicas como voltametria cíclica (VC), voltametria de pulso diferencial (VPD) e a voltametria de onda quadrada (VOQ), são utilizadas na quantificação de diversos compostos, utilizando os mais variados tipos de eletrodos [7-9]. Em VC a determinação simultânea de alguns compostos pode ser dificultada quando estes apresentam potenciais de picos próximos, levando a sobreposição dos mesmos. Na VPD a natureza do pulso aplicado em relação ao tempo de aplicação, se torna um método mais lento, quando comparado a VOQ, se a velocidade for aumentada pode ocorrer a sobreposição dos picos, impossibilitando a determinação simultânea. O eletrodo de pasta de carbono (EPC) foi o primeiro desenvolvido com o objetivo de atingir potenciais mais positivos, o que não podia ser alcançado com os eletrodos de mercúrio devido à sua oxidação. O EPC pode ser facilmente preparado, possuindo reprodutibilidade e estabilidade quando comparado a outros eletrodos [10]. Os EPC devem apresentar baixa solubilidade no meio de trabalho, baixa adsorção de impurezas eletroativas e apresentar uma distribuição granulométrica uniforme. Varias modificações podem ser realizadas em EPC como: nano partículas, ácidos e até mesmo material biológico. [7-11].

A ativação vem sendo utilizada com o objetivo de melhorar as propriedades eletrocatalíticas do grafite, através da incorporação de grupos funcionais na superfície do eletrodo de trabalho, o que provoca um aumento na sensibilidade do método eletroquímico desenvolvido [12]. A principal vantagem da ativação eletroquímica é a realização *in situ*, quando comparada com a funcionalização química do grafite. Na funcionalização química utiliza volumes maiores das soluções, como ácidos concentrados, levando tempos maiores para remoção do seu excesso, além disso, existem as etapas de lavagem e secagem do grafite, o que demanda tempos maiores. Outra desvantagem é a possibilidade de introduzir contaminantes ao longo dessas etapas. Já a ativação eletroquímica utiliza, volumes menores, neste trabalho foram utilizados 5 mL da solução de

H_2SO_4 com concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. O aumento na atividade eletrocatalítica do eletrodo pode ser atribuído a modificações que ocorrem nas propriedades elétricas da interface eletrodo-solução como: resistência a transferência de carga (R_{tc}), capacitância da dupla camada (C_{dc}) e a constante heterogênea da velocidade da reação (k^0). O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da ativação eletroquímica na resposta eletroquímica dos antioxidantes TBHQ e BHA, utilizando como eletrodo de trabalho o EPC. As técnicas de VC e VPD foram utilizadas para determinar a influência que a ativação eletroquímica na superfície do eletrodo, através da avaliação da corrente e do potencial de pico do processo redox. A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi utilizada para determinar as propriedades elétricas da interface eletrodo-solução.

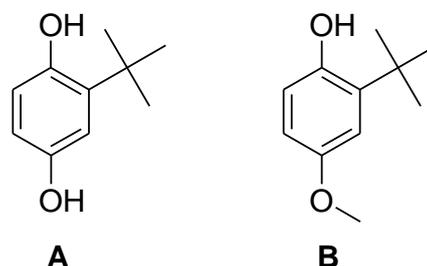


Figura 02. Fórmulas estruturais do TBHQ (A) e BHA (B).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Reagentes e Soluções

Foram utilizados uma solução de sulfato de sódio Na_2SO_4 (P.A. 99,0% VETEC), com concentração de $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito de suporte. As soluções de estoque de TBHQ e BHA foram preparadas a partir de um padrão analítico grau HPLC da SIGMA-ALDRICH com pureza de 97,0%, diluídos em álcool etílico (P.A. 99,8% DINÂMICA), obtendo uma solução $3,1 \times 10^{-2}$ e $2,8 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ para TBHQ e BHA respectivamente. A partir dessa solução, foram realizadas diluições no próprio eletrólito de suporte, obtendo concentrações de $3,1 \times 10^{-4}$ e $2,8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para TBHQ e BHA na célula. Para confecção dos eletrodos foi utilizado grafite em pó (ALDRICH), e óleo mineral (FLUKA). Para ativação eletroquímica foi utilizado uma solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 0,33).

Equipamentos

As medidas de voltametria cíclica (VC), voltametria de pulso diferencial (VPD) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizadas em um Potenciostato-Galvanostato AUTOLAB PGSTAT12 interfaciado a um computador e gerenciado pelo software NOVO para aquisição, e tratamento de dados. O eletrodo Ag/AgCl (3 mol L^{-1}) foi utilizado como referência, e eletrodo de fio de platina foi utilizado como eletrodo auxiliar.

Eletrodo de trabalho

O eletrodo de pasta de carbono (EPC) e o eletrodo de pasta de carbono ativado eletroquimicamente (EPC-AE) foram confeccionados utilizando 75% de grafite e 25% de nujol (massa/massa). A pasta foi obtida através da mistura do grafite com nujol durante um período de 40 minutos em um cadinho de vidro. A pasta obtida foi inserida em uma seringa com diâmetro de $0,054 \text{ cm}^2$.

Ativação Eletroquímica

O EPC foi ativado eletroquimicamente, utilizando uma solução de H_2SO_4 com concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando a voltametria cíclica e velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} . Foram avaliadas a ativação na região de potencial anódica e catódica, também foi avaliado a número de ciclos na resposta voltamétrica do TBHQ E BHA.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estudos de EIE

As propriedades elétricas dos EPC e EPC-AE (Figura 3) foram avaliadas com a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), a partir de parâmetros: resistência da solução (R_s), capacitância da dupla camada (C_{dc}), resistência a transferência de carga (R_{tc}) e constante de velocidade aparente (k^0 ou k^0_{app}). Este estudo foi realizado utilizando uma solução de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 5 mmol L^{-1} , e KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte. Os espectros apresentados (Figura 3) foram ajustados utilizando o circuito equivalente de Randles modificado, $\{R(Q|RQ)\}$ com uma impedância de Warburg Z_w que leva em consideração o controle dominado por transporte de massa, resultante da difusão das espécies $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ para a superfície do eletrodo [14].

De acordo com os resultados obtidos (Tabela

1), os parâmetros R_s , C_{dc} e R_{tc} mudaram de forma significativa quando se compara EPC com o EPC-AE. Os valores obtidos mostraram decréscimo em aproximadamente 1,4 vezes para R_s , aumento de 306,5 vezes para C_{dc} e um decréscimo de 72 vezes para R_{tc} , quando são comparados EPC em relação EPC-AE. O decréscimo que ocorre em R_s entre os eletrodos EPC e EPC-AE, possivelmente esteja relacionado ao aumento de mobilidade dos íons presente na solução, uma vez que a ativação eletroquímica incorpora grupos funcionais a superfície do eletrodo [15]. O aumento que ocorre em C_{dc} está relacionado com um possível aumento da área reativa do eletrodo EPC-AE em relação EPC. O decréscimo de R_{tc} que ocorre em EPC-AE em relação à EPC, está possivelmente relacionado com as maiores propriedades condutoras que o grafite ativado possui em relação ao grafite não ativado [16].

Os valores obtidos para k^0_{app} , que foram determinadas usando a relação $k^0_{app} = RT/n^2F^2AR_{tc}C$, em que R representa a constante universal dos gases, A : área geométrica do eletrodo, T : a temperatura absoluta, n : o número de elétrons envolvidos na reação, F : a constante de Faraday, e C : a concentração das espécies na solução [17]. Os valores obtidos para k^0_{app} mostram que o eletrodo ativado aumenta o valor de k^0_{app} (Tabela 2), facilitando a ação do par redox do $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

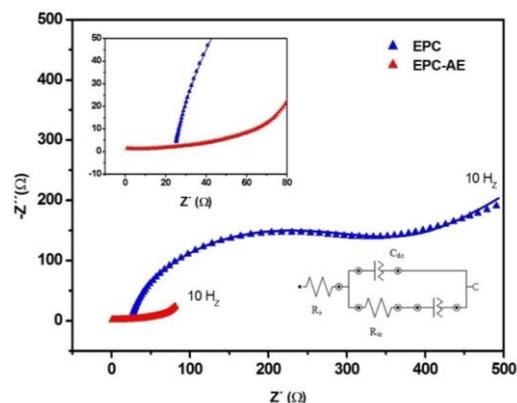


Figura 03. Espectros de EIE em solução de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 5 mmol L^{-1} em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Tabela 1. Valores de R_s , C_{dc} , R_{tc} e k^0_{app} . Condições experimentais descrita na Figura 03.

Eletrodos	R_s (Ω)	C_{dc} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	R_{tc} (Ω)	k^0 ($10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$)
EPC	24,4	2,15	291	2,6
EPC-AE	17,5	659	4,05	180

Comportamento eletroquímico do TBHQ e BHA utilizando voltametria cíclica

Os voltamogramas cíclicos obtidos na ausência e presença de TBHQ e BHA estão apresentados na Figura 4. No voltamograma obtido utilizando o EPC-AE, quando o TBHQ e BHA estão ausentes na célula eletroquímica, observa-se ausência de processos redox, indicando que não há interferência do eletrólito de suporte, nessa janela de potencial, podendo ser usado na caracterização eletroquímica do processo redox dos antioxidantes em estudo. A presença de picos de oxidação e de redução indica que TBHQ e BHA, são eletroativos na superfície dos EPC e EPC-AE. Os valores obtidos para a corrente e o potencial de pico determinados a partir dos voltamogramas, estão apresentados na Tabela 2. Observa-se nos dados apresentados um aumento superior a 65% na corrente de pico de oxidação, para ambos os antioxidantes. Esse aumento pode ser atribuído à ativação eletroquímica da superfície do eletrodo de trabalho, indicando uma melhora na sensibilidade do sensor ativado eletroquimicamente. O pico de oxidação de TBHQ pode ser atribuído a oxidação das duas

hidroxilas (Figura 5) presentes na molécula de TBHQ, este processo envolve a participação de 2 prótons e 2 elétrons, formando o composto (TBQ). O pico de oxidação para do BHA (Figura 5) é atribuído à oxidação da hidroxila para uma cetona, seguido da oxidação do éter indo para uma cetona [18].

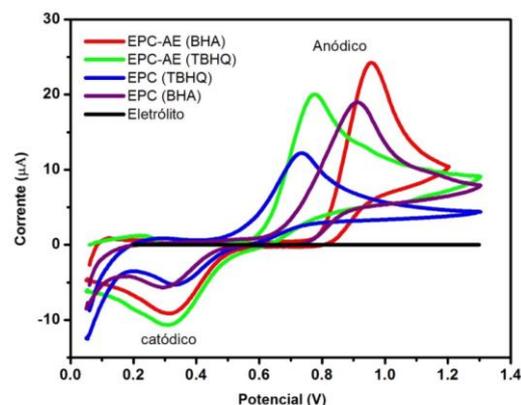


Figura 4. Voltamogramas cíclicos: [TBHQ] e [BHA] $3,1 \times 10^{-4}$ e $2,8 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, respectivamente. Eletrólito de suporte Na₂SO₄ 0,002 mol L⁻¹, v: 50 mV s⁻¹.

Tabela 2. I_p, E_p e desvio padrão relativo (rsd) para TBHQ e BHA em Voltametria cíclica. Condições experimentais descrita na Figura 04.

Eletrodos	TBHQ				BHA			
	Oxidação		Redução		Oxidação		Redução	
	I _p ±%rsd (µA)	E _p ±%rsd (mV)	-I _p ±%rsd (µA)	E _p ±%rsd (mV)	I _p ±%rsd (µA)	E _p ±%rsd (mV)	-I _p ±%rsd (µA)	E _p ±%rsd (mV)
EPC	10,39±4,17	645±0,45	3,44±0,10	327±1,54	12,76±2,75	0,91±0,64	2,81±2,81	300±0,96
EPC-AE	17,34±2,60	786±0,74	6,58±1,76	301±3,62	21,54±0,31	0,95±0	8,54±4,54	300±1,15

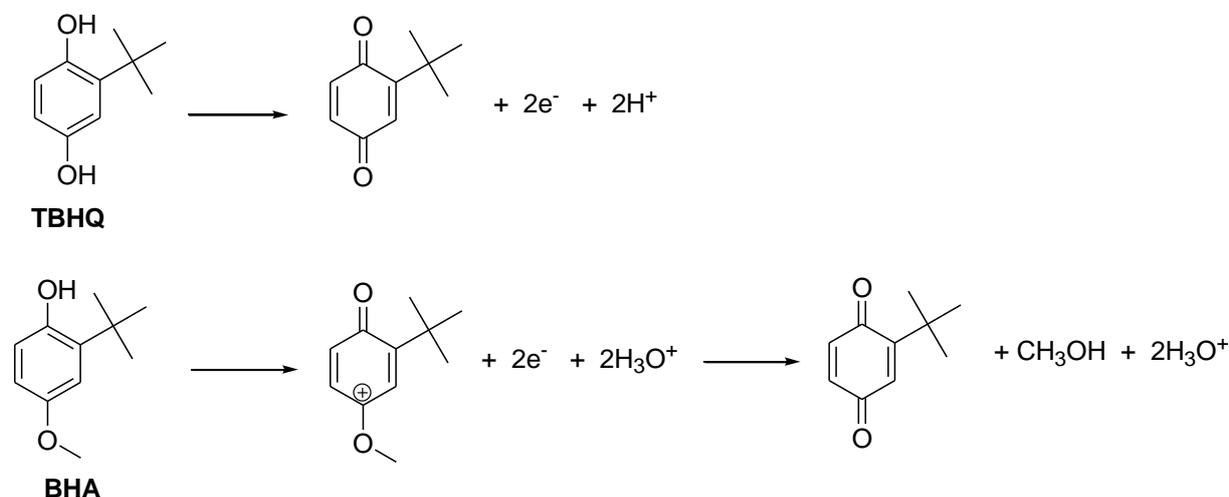


Figura 5. Mecanismo de oxidação: TBHQ e BHA [19].

Detecção simultânea do TBHQ e BHA utilizando VPD

A detecção simultânea de TBHQ e BHA (Figura 6) foi realizada utilizando a técnica VPD, EPC e EPC-AE como eletrodos de trabalho. Os parâmetros instrumentais utilizados nessas medidas foram adaptados da literatura [13]. Os voltamogramas obtidos mostraram que a ativação eletroquímica proporciona um aumento na corrente de pico de 347% e 269% para TBHQ e BHA respectivamente (Tabela 3). Em relação à diferença de potencial de pico de oxidação, observa-se uma diferença de 274 e 206 mV, para o EPC e EPC-AE, respectivamente, esses valores possibilitam a determinação simultânea do TBHQ e BHA. A ativação eletroquímica vem sendo utilizada para modificação da superfície de diversos tipos de eletrodos, com o objetivo de torná-los mais sensíveis e seletivos [20].

A janela de potencial também foi avaliada, sendo: catódica ou anódica, os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4. Como pode ser observada na Tabela 4, a ativação na região anódica de potencial, apresentou maior corrente de pico de oxidação. A modificação da superfície do eletrodo foi otimizada a partir de diferentes números de varreduras 3, 5, 7 e 10, sendo que o melhor resultado foi com 5 varreduras sucessivas Tabela 5.

A ativação torna o eletrodo mais sensível em

relação à TBHQ e BHA, definindo os picos e aumentando consideravelmente suas correntes de picos. Vários trabalhos mostraram que a ativação eletroquímica permite que um eletrodo simples como os de pasta de carbono possam se torna fortes sensores para detecção de vários compostos [21]. O processo de ativação causa a oxidação na superfície do eletrodo, incorporando grupos funcionais em sua superfície, tais como: C-O, C=O, C-OH, melhorando as propriedades elétricas da interface eletrodo solução, aumentando a atividade electrocatalítica do eletrodo [22, 23].

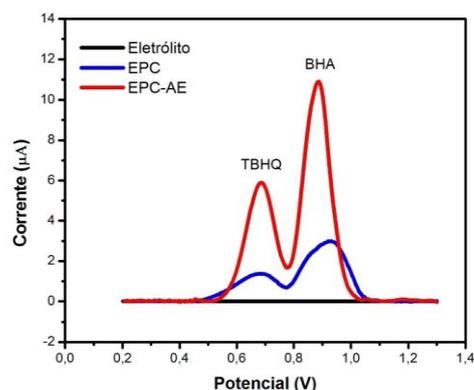


Figura 6. VPD: Eletrólito de suporte Na_2SO_4 $0,002 \text{ mol L}^{-1}$. Concentração de $3,1 \times 10^{-4}$ e $2,8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para TBHQ e BHA, utilizando EPC e EPC-AE. Intervalo de potencial E_i : 0,2; E_f : 1,3. v : 10 mV s^{-1} .

Tabela 3. I_p , E_p e média e rsd para TBHQ e BHA, em VPD.

Eletrodos	TBHQ		BHA	
	$I_p \pm \text{rsd} (\mu\text{A})$	$E_p \pm \text{rsd} (\text{mV})$	$I_p \pm \text{rsd} (\mu\text{A})$	$E_p \pm \text{rsd} (\text{mV})$
EPC	$1,10 \pm 5,77$	$668 \pm 0,81$	$2,71 \pm 4,46$	$942 \pm 0,41$
EPC-AE	$4,76 \pm 1,52$	684 ± 0	$9,93 \pm 2,31$	$890 \pm 2,31$

Tabela 4. Otimização da região de potencial para ativação eletroquímica. I_p , E_p , média e rsd para TBHQ e BHA em VPD.

Região de Potencial	TBHQ				BHA			
	$I_p (\mu\text{A})$	rsd (%)	$E_p (\text{mV})$	rsd (%)	$I_p (\mu\text{A})$	rsd (%)	$E_p (\text{mV})$	rsd (%)
Catódica	0,98	5,05	695	3,32	1,46	4,26	914	1,74
Anódica	1,12	2,55	735	0	1,67	2,32	934	1,12

Tabela 5. Otimização do número de varredura para ativação eletroquímica. I_p , E_p , média e rsd para TBHQ e BHA em VPD.

Nº de varreduras	TBHQ				BHA			
	$I_p (\mu\text{A})$	rsd (%)	$E_p (\text{mV})$	rsd (%)	$I_p (\mu\text{A})$	rsd (%)	$E_p (\text{mV})$	rsd (%)
3 ciclos	0,30	2,45	0,62	0,00	0,61	3,12	872	0,33
5 ciclos	1,13	2,55	735	0,00	1,66	2,32	935	1,12
7 ciclos	0,44	7,29	743	3,91	0,839	8,70	961	2,28
10 ciclos	0,39	1,42	725	1,06	0,79	8,06	955	1,38

4. CONCLUSÃO

Os resultados apresentados nos permitem concluir que a ativação eletroquímica aumenta a sensibilidade do eletrodo de pasta de carbono, quando este é comparado com o eletrodo sem ativação. Os antioxidantes TBHQ e BHA podem ser detectados simultaneamente com ambos os eletrodos, sem e com ativação, uma vez que possuem potenciais de pico de oxidação em regiões diferentes, não se sobrepondo. A ativação eletroquímica aumenta a atividade eletrocatalítica do eletrodo de trabalho. O aumento foi atribuído ao aumento nas propriedades elétricas que ocorrem na interface eletrodo-solução. A ativação eletroquímica aumenta a sensibilidade do eletrodo de pasta de carbono.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem: UEMS, CNPq, FUNDECT e FINEP.

6. REFERÊNCIAS E NOTAS

- [1] Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA. Disponível em: <http://www.revista-fi.com/materias/83.pdf>. Acesso outubro, 2015.
- [2] Ramalho, V. C.; Jorge, N; *Quím. Nova* **2006**, *29*, 755. [[CrossRef](#)]
- [3] Ding, M.; Zou, J. *Food Chem.* **2012**, *131*, 1051. [[CrossRef](#)]
- [4] Yang, M.; Lin, H.; Choong, Y. *Food Res. Int.* **2002**, *35*, 627. [[CrossRef](#)]
- [5] Lin, X.; Ni, Y.; Kokot, S. *Anal. Chim. Acta* **2013**, *765*, 54. [[CrossRef](#)]
- [6] Tormin, T. F.; Cunha, R. R.; Richter, E. M.; Munoz, R. A. A. *Talanta* **2012**, *99*, 527. [[CrossRef](#)]
- [7] Caramit, R. P.; Andrade, A. G. F.; Souza, J. B. G.; Araujo, T. A.; Viana, L. H.; Trindade, M. A. G.; Ferreira, V. S. *Fuel* **2013**, *105*, 306. [[CrossRef](#)]
- [8] Tomásková, M.; Chýllová, J.; Jehlická, V.; Navrátil, T.; Svancara, I.; Selesovská, R. *Fuel* **2014**, *123*, 107. [[CrossRef](#)]
- [9] Freitas, K.H.G.;Filho,O. *Talanta*. **2010**, *81*, 1102. [[CrossRef](#)]
- [10] Lima, F.; Gozzi, F.; Fiorucci, A. R.; Cardoso, C. A. L.; Arruda, G. J.; Ferreira, V. S. *Talanta* **2011**, *83*, 1763. [[CrossRef](#)]
- [11] Ferreira, P. A.; Ribeiro; S. J. L., Fugivara; C. S.; Caiut, J. M. A., Sargentelli; V.; Benedetti, A; V. *Ecle. Quim.* **2011**, *36*, 183.
- [12] Chi, Q; Gopel, W; Ruzgas, T; Gorton, L; Heiduschka, P. *Electroanalysis* **1997**, *9*, 357. [[CrossRef](#)]
- [13] Caramit, R. P; Andrade, A. G. F; Souza, J. B. G.; Araujo, T. A.; Viana, L. H.; Trindade, M. A. G.; Ferreira, V. S. *Fuel* **2013**, *105*, 313. [[CrossRef](#)]
- [14] Cesarino, I; Moraes, F. C.; Machado, S. A. S. *Electroanalysis* **2011**, *23*, 2586. [[CrossRef](#)]
- [15] Brett, A. M. O.; Brett, C. M. A.; Eletroquímica: princípios, métodos e aplicações, Coimbra: Oxford University Press, 1993.
- [16] Moon, J. S.; Kim, H.; Lee, D. C.; Lee, J. T.; Yushin, G. J. *Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, 5070. [[CrossRef](#)]
- [17] Sabatani, E.; Rubinstein, I. J. *Phys. Chem.* **1987**, *91*, 6663. [[CrossRef](#)].
- [18] Fuente, C; Acuña, J. A; Vázquez, M. D; Tascón, M. L.; Batanero P. S. *Talanta* **1999**, *49*, 441. [[CrossRef](#)]
- [19] Caramit, R. P. Determinação voltamétrica simultânea de antioxidantes em biodiesel empregando eletrodos impressos de carbono/nanotubos de carbono. [Doctoral dissertation.] Campo Grande, Brazil: Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, 2012.
- [20] Barbero, C; Kotz, R. *Electrochem. Sci. Technol.* **1993**, *140*, 1. [[CrossRef](#)]
- [21] Moraes, F. C.; Cabral, M. F.; Mascaró, L. H.; Machado, S. A. S. *Surf. Sci.* **2011**, *605*, 440. [[CrossRef](#)]
- [22] Xiao-Ping, W; Lan, Z; Wen-Rong, L; Jian-Ping, D; Hong-Qing, C; Guo-Nan, C. *Electroanalysis* **2002**, *14*, 1654. [[CrossRef](#)]
- [23] Moraes, F. C.; Cabral, M. F.; Mascaró, L. H.; Machado, S. A. S. *Surf. Sci.* **2011**, *605*, 440. [[CrossRef](#)]