

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
MESTRADO EM QUÍMICA**

SURINGO SOUSA FALCÃO

**DESENVOLVIMENTO DE UMA PLATAFORMA PARA A DETECÇÃO DE
COMPOSTO FENÓLICO**

**São Luís – MA
2022**

SURINGO SOUSA FALCÃO

**DESENVOLVIMENTO DE UMA PLATAFORMA PARA A DETECÇÃO DE
COMPOSTO FENÓLICO**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão - UFMA, como requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Analítica

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Rita de Cássia
Silva Luz

São Luís – MA

2022

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Sousa Falcão, Suringo.

DESENVOLVIMENTO DE UMA PLATAFORMA PARA A DETECÇÃO DE
COMPOSTO FENÓLICO / Suringo Sousa Falcão. - 2022.
65 p.

Orientador(a): Rita de Cássia Silva Luz.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em
Química/ccet, Universidade Federal do Maranhão, Sao Luis -
MA, 2022.

1. Filme fino de seleneto de cobre. 2. Óxido de
Zinco. 3. Sensor fotoeletroquímico. 4. TBHQ. I. de
Cássia Silva Luz, Rita. II. Título.

SURINGO SOUSA FALCÃO

**DESENVOLVIMENTO DE UMA PLATAFORMA PARA A DETECÇÃO DE
COMPOSTO FENÓLICO**

Dissertação apresentada ao programa
de Pós-graduação em Química da
Universidade Federal do Maranhão –
UFMA, como requisito para obtenção do
título de Mestre em Química.

Aprovada em: ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr(a). Natilene Mesquita Brito
Departamento de Química – IFMA

Prof. Dr. Jaldyr de Jesus Gomes Varela Junior
Departamento de Química - UFMA

Prof^a. Dr^a. Rita de Cássia Silva Luz/ Presidente
Departamento de Química - UFMA

***“Em algum lugar, alguma coisa incrível
está esperando para ser descoberta.”***

Carl sagan

AGRADECIMENTOS

A Deus, por seu amor, zelo e carinho, por me dar força para que eu pudesse prosseguir em busca dos meus sonhos;

A minha mãe Maria Madalena a minha Irma Aline Sousa e ao meu Tio Edmar Martins por toda dedicação, incentivo e carinho em cada uma das etapas da minha vida;

À minha orientadora Profa. Dra. Rita de Cássia Silva Luz, pela confiança depositada em mim para o desenvolvimento deste trabalho e por todo o conhecimento que me proporcionou durante a minha caminhada nessa etapa da vida. Obrigada por todos os ensinamentos, pela paciência, disposição e pela compreensão;

Ao Prof. Dr. Flávio Santos Damos, pelos valorosos ensinamentos e contribuições para o desenvolvimento deste trabalho;

Aos amigos do Laboratório de Sensores, Dispositivos e Métodos Analíticos (LabS), agradeço pelos momentos de aprendizado e descontração;

Aos meus melhores amigos Rayan e Wallas e Marcos paulo pela valorosa amizade e por sempre estarem presentes durante toda minha trajetória. Agradeço a força, incentivo e amizade;

Agradeço aos professores Alan Menezes e Clenilton Santos pelas medidas de DRX e Raman, respectivamente;

Às instituições de fomento, FAPEMA e CAPES pelo auxílio financeiro que foi fundamental para realização desse trabalho.

RESUMO

O terc-butil hidroquinona (TBHQ) é composto antioxidante fenólico de origem sintética muito utilizado na indústria alimentícia e de combustível. Por ser um composto estável e ser pouco volátil, o TBHQ apresenta uma elevada eficiência em manter a estabilidade e retardar a oxidação de combustíveis e alimentos, mas o uso em excesso é extremamente nocivo à saúde fazendo-se necessário o controle do uso do composto pelos órgãos competentes. Diante do exposto, o presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de uma plataforma fotoeletroquímica para a detecção do TBHQ empregando-se um eletrodo de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) modificado com óxido de zinco (ZnO) sensibilizado com seleneto de cobre (Cu_3Se_2). A plataforma fotoeletroquímica foi denominada $\text{Cu}_3\text{Se}_2/\text{ZnO}/\text{FTO}$ a qual apresentou uma expressiva variação no valor de fotocorrente frente ao composto TBHQ, quando submetido à presença de luz LED visível, em comparação às plataformas ZnO/FTO e $\text{Cu}_3\text{Se}_2/\text{FTO}$. A caracterização das plataformas foi realizada por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), difração de raio-X (DRX) e amperometria. Sob as condições experimentais otimizadas, o fotossensor proposto apresentou um intervalo de resposta linear de 0,4 a 290 $\mu\text{mol L}^{-1}$. O sensor foi aplicado com sucesso para a determinação de TBHQ em amostras de biodiesel metílico de babaçu e óleo vegetal (soja) mostrando valores de recuperação para o analito de 98,95% e 109,33%, respectivamente, sugerindo boa exatidão.

Palavras-chave: Sensor fotoeletroquímico; TBHQ; Óxido de Zinco; Filme fino de seleneto de cobre.

ABSTRACT

Tert-butyl hydroquinone (TBHQ) is a phenolic antioxidant compound of synthetic origin widely used in the food and fuel industry. As it is a stable and low-volatile compound, TBHQ has a high efficiency in maintaining stability and delaying the oxidation of fuels and foods, but its excessive use is extremely harmful to health, making it necessary to control its use by people. competent bodies. In this sense, the present work aims to develop a photoelectrochemical platform for the detection of TBHQ using a fluorine-doped tin oxide (FTO) electrode modified with zinc oxide (ZnO) sensitized with copper selenide (Cu_3Se_2). The photoelectrochemical platform was named $\text{Cu}_3\text{Se}_2/\text{ZnO}/\text{FTO}$ which showed an expressive variation in the photocurrent value against the TBHQ compound, when subjected to the presence of visible LED light, compared to the ZnO/FTO and $\text{Cu}_3\text{Se}_2/\text{FTO}$ platforms. The characterization of the platforms was performed by electrochemical impedance spectroscopy (EIE), X-ray diffraction (XRD) and amperometry. Under the optimized experimental conditions, the proposed photosensor presented a linear response range from 0.4 to 290 $\mu\text{mol L}^{-1}$. The sensor was successfully applied for the determination of TBHQ in babassu methyl biodiesel and vegetable oil (soybean) samples showing recovery values for the analyte of 98.95% and 109.33%, respectively, suggesting good accuracy.

Keywords: photoelectrochemical sensor; TBHQ; Zinc oxide; Copper selenide thin film.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A $\cdot$	Radical livre antioxidante
AH	Antioxidante Fenólico
BC	Banda de Condução
BHA	Hidroxiasional de Butila ou 2,3-terc-butil-4-hidroxianisol
BHT	Hidroxitolueno Butilado ou 2,6-di terc-butil-p-cresol
BR	Solução tampão Britton-Robinson
BV	Banda de Valência
CE	Contra-eletrodo
e-	Elétrons fotogerados
e-/h+	Pares de elétrons-lacuna
E _{apl.}	Potencial aplicado
DPR	Desvio padrão relativo
E _g	Band gap
EIS	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
RE	Eletrodo de Referência
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
FTO	Óxido de Estanho Dopado com Flúor
h+	Lacunas
LED	Diodo Emissor de Luz
MCV	Solução tampão Mcllvaine
PG	Propil Galato
pH	Potencial Hidrogenionico
R ²	Coeficiente de correlação linear
ROO $\cdot$	Radical peroxil
TBHQ	Terc-butil hidroquinona
WE	Eletrodo de trabalho
PEC	Fotoeletroquímica
LSV	voltametria de varredura linear
SWV	voltametria de onda quadrada
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
CV	voltametria cíclica.

LISTA DE EQUAÇÕES

$Rec\% = [V_{obtido} / V_e] \times 100$ Percentual de Recuperação (1)

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores de resistência à transferência de carga para os eletrodos ZnO/FTO e Cu ₃ Se ₂ /FTO e Cu ₃ Se ₂ /ZnO/FTO.....	40
Tabela 2: Valores da variação da fotocorrente para o TBHQ em diferentes números de ciclos para a eletrodeposições de Cu ₃ Se ₂ . Experimentos conduzidos em 0,1 mol L ⁻¹ de tampão MCV (pH 7,0) contendo de t. E _{apl} =-0,3 V vs Ag/AgCl (sat).	43
Tabela 3: Parâmetros da curva de regressão linear para faixa de concentração de 0,4 a 290 µmol L ⁻¹ , com R ² ajustado	53
Tabela 4: Comparação de parâmetros analíticos para a determinação de TBHQ empregando-se diferentes métodos.....	54
Tabela 5: Avaliação da repetibilidade das medidas para o sensor fotoeletroquímico Cu ₃ Se ₂ /ZnO/FTO em solução MCV 0,1 mol L ⁻¹ (pH 7), contendo 40 µmol L ⁻¹ de TBHQ. E _{apl} = -0,3V vs Ag/AgCl (sat).	55
Tabela 6: Avaliação da repetibilidade das medidas de quatro sensores fotoeletroquímicos de Cu ₃ Se ₂ /ZnO/FTO em solução 0,1 mol L ⁻¹ de MCV (pH 7), contendo 40 µmol L ⁻¹ de TBHQ. E _{apl} = -0,3V vs Ag/AgCl (sat).	55
Tabela 7: Adição de Recuperação de TBHQ em amostras comerciais	56

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Estrutura fenólica dos antioxidantes sintéticos.....	20
Figura 2: Estrutura fenólica do antioxidante TBQH	21
Figura 3: Esquema para oxidação de TBHQ em TBBQ	23
Figura 4: Esquema da formação do par elétron/lacuna (e-/h+)	27
Figura 5: Esquema da geração de fotocorrente a) anódica e b) catódica.....	28
Figura 6: A rede cúbica do tipo blenda de zinco (a) e a rede hexagonal do tipo wurtzita (b). Na rede wurtzita, os átomos da unidade de base molecular (2xZnO) são marcados por círculos vermelhos e a célula unitária primitiva por linhas verdes.	29
Figura 7: Esquema do sistema fotoeletroquímico utilizado.....	32
Figura 8: Difrátogramas de Raio-X para o Cu ₃ Se ₂ /ZnO/FTO (a), Cu ₃ Se ₂ /FTO (b) e ZnO/FTO (c)	38
Figura 9: Gráficos de Nyquist obtidos para os componentes individuais do eletrodo de FTO (ZnO/FTO; Cu ₃ Se ₂ /FTO) e para a plataforma Cu ₃ Se ₂ /ZnO/FTO em solução 5 mmol L ⁻¹ de K ₃ [Fe (CN) ₆] em 0,1 mol L ⁻¹ de KCl realizado em potencial de circuito aberto na ausência e presença de luz LED visível.....	39
Figura 10: Respostas amperométricas referentes a diferentes ciclagens (5, 10, 20, 30 e 40 ciclos) para a eletrodeposição do Cu ₃ Se ₂ sobre o eletrodo de FTO modificado com o ZnO, na ausência (a) e na presença do TBHQ (b). Em 0,1 mol L ⁻¹ de tampão MCV (pH 7,0). E _{apl} = -0,3 V vs Ag/AgCl _(sat)	42
Figura 11: Resposta fotoeletroquímica para (a) plataforma Cu ₃ Se ₂ /FTO, (b) plataforma ZnO/FTO e (c) plataforma Cu ₃ Se ₂ /ZnO/FTO. Amperogramas obtidos para as plataformas fotoeletroquímicas na ausência (linha preta) e presença (linha vermelha) de TBHQ em 0,1 mol L ⁻¹ de tampão MCV (pH 7,0). E _{apl} = -0,3 V vs Ag/AgCl.	45
Figura 12: Amperogramas obtidos para o sensor fotoeletroquímico Cu ₃ Se ₂ /ZnO/FTO em: (1) Solução 0,1 mol L ⁻¹ de tampão MCV purgada com nitrogênio na ausência de TBHQ (linha preta); (2) Solução 0,1 mol L ⁻¹ de tampão MCV com oxigênio dissolvido na	

ausência de TBHQ (linha azul); (3) Solução 0,1 mol L ⁻¹ de tampão MCV purgado com nitrogênio na presença de TBHQ (linha vermelha) e (4) Solução 0,1 mol L ⁻¹ de tampão MCV com oxigênio dissolvido na presença de TBHQ (linha verde). E _{apl} = -0,3 V vs. Ag/AgCl _(sat.)	46
Figura 13: Representação esquemática da detecção fotoeletroquímica de TBHQ empregando-se o sensor Cu ₃ Se ₂ /ZnO/FTO	47
Figura 14: Influência do pH da solução eletrolítica sobre a resposta do sensor Cu ₃ Se ₂ /ZnO/FTO, na presença de 40 μmol L ⁻¹ de TBHQ. Inserção: Gráfico de fotocorrente em função do pH do meio. Dados obtidos a partir dos amperogramas da figura 14. E _{apl} = -0,3V vs Ag/AgCl _(sat.)	48
Figura 15: Influência do tipo de solução tampão, pH 7,0, no sinal analítico do fotossensor Cu ₃ Se ₂ /ZnO/FTO para 40 μmol L ⁻¹ de solução de TBHQ. Inserção: Gráfico de fotocorrente em função do tipo de solução tampão obtido a partir dos dados da figura 14. E _{apl} = -0,3 V vs Ag/AgCl (KCl _{sat})	49
Figura 16: Influência do potencial aplicado sobre a resposta do fotossensor Cu ₃ Se ₂ /ZnO/FTO em 0,1 mol L ⁻¹ de tampão MCV contendo 40 μmol L ⁻¹ . Inserção: Gráfico de fotocorrente em função do potencial aplicado obtido a partir dos dados da figura 16.....	50
Figura 17: Amperogramas referentes à redução de (a) TBHQ; (b) GP; (c) ácido tânico e (d) BHT sobre o eletrodo modificado de FTO com Cu ₃ Se ₂ /ZnO/FTO nas condições otimizadas, nas seguintes concentrações: 0,4 a 290 μmol L ⁻¹ . Inserção: Curva analítica referente aos dados obtidos da figura 17. (a), (b), (c) e (d). E _{apl} = -0,3 V vs Ag/AgCl _(sat.)	51

Sumário

1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	18
2.1 Objetivo Geral.....	18
2.2 Objetivos Específicos	18
3. REVISÃO DE LITERATURA	19
3.1 Antioxidantes e suas propriedades.....	19
3.2 Terc-Butil-hidroquinona (TBHQ).....	21
3.3 Sensores eletroquímicos aplicados para quantificação de TBHQ.....	24
3.4 Sensores Fotoeletroquímicos	26
3.5 Materiais fotoeletronicamente ativos	28
3.6 Características dos materiais ZnO e Cu ₃ Se ₂	29
4. EXPERIMENTAL	31
4.1 Reagentes e Soluções.....	31
4.2. Medições fotoeletroquímicas e eletroquímicas	31
4.3 Caracterização dos materiais por Difração de Raio-X (DRX).....	32
4.4 Construção do sensor fotoeletroquímico Cu ₃ Se ₂ /ZnO/FTO e sua resposta frente ao TBHQ	33
4.5. Comportamento do sensor fotoeletroquímico na ausência e presença do TBHQ	33
4.6. Otimização dos parâmetros experimentais	34
4.6.1 Parâmetros experimentais	34
4.6.2 Potencial aplicado (E _{apl.}):	34
4.7. Caracterização analítica do sensor Cu ₃ Se ₂ /ZnO/FTO.....	35
4.8. Tratamento da amostra de biodiesel e óleo comestível (soja) para as medidas fotoeletroquímicas e determinação de TBHQ aplicando-se o teste de adição e recuperação.....	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.2. Caracterização das plataformas ZnO/FTO, Cu ₃ Se ₂ /FTO e Cu ₃ Se ₂ /ZnO/FTO por espectroscopia de impedância Eletroquímica (EIE)	38
5.3. Formação do filme Cu ₃ Se ₂ sobre a superfície do FTO modificado com ZnO por eletrodeposição e avaliação da resposta da plataforma na presença do TBHQ	40
5.4. Comportamento amperométrico dos materiais que compõem o sensor na ausência e presença de TBHQ e estudo da influência de oxigênio dissolvido	43
5.4. Influência do pH do meio, solução tampão e potencial aplicado à plataforma Cu ₃ Se ₂ /ZnO/FTO	47
5.5. Caracterização analítica do sensor Cu ₃ Se ₂ /ZnO/FTO.....	51
5.6. Avaliação da repetibilidade das medidas e preparo do sensor.....	54

5.7. Determinação do TBHQ em amostra comercial de biocombustível, óleo vegetal (soja) e estudos de adição e recuperação do analito	55
CONSIDERAÇÕES FINAIS	57
REFERÊNCIAS	58