

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIAS - CCET
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA - PPGQUIM

RICKY DE LA MARTINI PEREIRA DA PENHA

**ESTUDO ELETROANALÍTICO DE PIROGALOL EMPREGANDO UM SENSOR À
BASE DE CARBONO**

São Luís

2022

RICKY DE LA MARTINI PEREIRA DA PENHA

**ESTUDO ELETROANALÍTICO DE PIROGALOL EMPREGANDO UM SENSOR À
BASE DE CARBONO**

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação
em Química como requisito para
a obtenção do título de Mestre
em Química.

Orientador (a): Profa. Dra. Rita de Cássia Silva Luz

São Luís

2022

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

Penha, Ricky de La Martini Pereira da.

ESTUDO ELETROANALÍTICO DE PIROGALOL EMPREGANDO UM
SENSOR À BASE DE CARBONO / Ricky de La Martini Pereira da
Penha. - 2022.

85 f.

Orientador(a): Rita de Cássia Silva Luz.

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

1. Eletroanalítico. 2. Materiais de carbono. 3.
Pirogalol. I. Luz, Rita de Cássia Silva. II. Título.

RICKY DE LA MARTINI PEREIRA DA PENHA

**ESTUDO ELETROANALÍTICO DE PIROGALOL EMPREGANDO UM SENSOR À
BASE DE CARBONO**

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação
em Química como requisito para
a obtenção do título de Mestre
em Química.

Orientador (a): Profa. Dra. Rita de Cássia Silva Luz

Aprovado em: ___/___/_____

BANCA EXAMINADORA:

Profa. Dra. Isaíde de Araújo Rodrigues
Universidade Federal do Maranhão
(Profa. Colaboradora do PPGQ - IFMA)

Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra
Universidade Federal do Maranhão
(Docente do PPGQuim - UFMA)

Profa. Dra. Rita de Cássia Silva Luz
Universidade Federal do Maranhão
(Docente do PPGQuim - UFMA)

*“Pelo nascer do sol de amanhã, pela luz das
estrelas de ontem”*

(Natan)

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família por todo carinho e apoio em todos os momentos da minha vida, ainda mais nesse momento completamente atípico. Também um agradecimento especial aos meus tios, tias, padrinhos e primos que me ajudaram todos esses anos.

Agradeço à minha orientadora prof.^a Rita de Cássia Silva Luz por ter investido, ao longo desses anos, o tempo e ensinamentos a mim e mesmo nos momentos em que tive dificuldade sempre tentou me auxiliar do melhor maneira possível.

Agradeço também ao prof. Flávio pelos ensinamentos durante este tempo.

Agradeço aos meus amigos próximos e distantes pela companhia, principalmente nesta pandemia.

Agradeço aos amigos do LABS pela companhia e pelos ensinamentos no laboratório, em especial a Chirlene por ter auxiliado no meu treinamento e sempre contribuindo para o meu aprendizado.

Agradeço ao prof. Cícero Wellington Brito Bezerra pelo material para a realização deste trabalho.

Agradeço à UFMA pela estrutura para a realização deste trabalho.

Agradeço à Central Analítica da UFMA pelas análises de infravermelho.

Agradeço À FAPEMA pela bolsa e pelo financiamento para a realização desse projeto.

RESUMO

O pirogalol (PG) é um composto fenólico muito utilizado como aditivo antioxidante, como alisante de cabelos e na revelação de fotografias, entretanto alguns estudos comprovaram que este composto é mutagênico. Assim, este trabalho descreve um estudo eletroanalítico de PG empregando um eletrodo de pasta de carbono. Neste sentido, diferentes tipos de pastas à base de carbono foram preparadas para se avaliar qual delas seria mais promissora para ser utilizada como um sensor eletroquímico para a quantificação de PG. Os materiais estudados (grafite, carbon black e nanotubos de carbono) neste trabalho foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia Raman. Os estudos voltamétricos mostraram que o *carbon black* puro apresentou maior densidade de corrente para a detecção de PG em comparação aos demais materiais testados (grafite, carbon black + grafite, nanotubo de carbono, nanotubo de carbono + grafite). O estudo de velocidade de varredura mostrou que o processo de oxidação do analito é limitado pelo transporte de massa. A partir desses estudos foi possível estimar o número de elétrons envolvidos na reação de oxidação do PG, bem como o coeficiente de transferência de carga desse processo. No estudo do pH do meio observou-se que as maiores correntes ocorreram em meio ácido e em solução tampão acetato. O estudo do potencial em função do pH mostrou que o potencial de pico anódico não depende do pH do meio. O estudo do efeito da presença do oxigênio dissolvido sobre a densidade de corrente do PG mostrou que o mesmo influencia o sinal analítico do sistema. Após a otimização dos parâmetros experimentais foi possível obter uma ampla faixa de resposta linear de $0,1 \mu\text{mol L}^{-1}$ a 10mmol L^{-1} para PG e um bom limite de detecção (LD) de $0,036 \mu\text{mol L}^{-1}$. A seletividade do eletrodo foi testada em diferentes espécies que podem estar presentes em amostras que contém o PG. Por fim, o eletrodo foi aplicado para a determinação de PG em amostras de água e óleo apresentando valores de recuperação entre 98,64% e 102,50%, indicando uma boa exatidão.

Palavras-chave: *eletroanalítico; pirogalol; materiais de carbono*

ABSTRACT

Pyrogallol (PG) is a phenolic compound widely used as an antioxidant additive, as a hair straightener and in the development of photographs, however some studies have shown that this compound is mutagenic. Thus, this work describes an electroanalytical study of PG using a carbon paste electrode. In this sense, different types of carbon-based pastes were prepared to evaluate which one would be more promising to be used as an electrochemical sensor for PG quantification. The materials studied (graphite, carbon black and carbon nanotubes) were characterized by scanning electron microscopy (SEM), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and Raman spectroscopy. The sensor using pure carbon black showed better current density for PG than the other materials tested. The scan speed study showed that the analyte oxidation process is transport limited. From these studies it was possible to estimate the number of electrons involved in the PG oxidation reaction, as well as the charge transfer coefficient of this process. In the study of the pH of the solution, it was observed that the highest currents were observed in an acidic medium and in an acetate buffer solution. The study of the potential as a function of pH showed that the anodic peak potential does not depend on the pH of the medium. The study of the effect of the presence of dissolved oxygen on the PG current density showed that it influences the analytical signal of the system. After optimizing the experimental parameters it was possible to obtain a wide range of linear response from $0.1 \mu\text{mol L}^{-1}$ to 10 mmol L^{-1} for PG and a good detection limit (LD) of $0.036 \mu\text{mol L}^{-1}$. The electrode selectivity was tested on different species that may be present in samples containing PG, which showed that some substances that oxidize very easily can interfere. Finally, the electrode was applied for the determination of PG in water and oil samples showing recovery values between 98.64% and 102.50%, suggesting good accuracy.

Keywords: electroanalytical; pyrogallol; carbon materials

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agencia nacional de petróleo, gás natural e biocombustíveis
ANVISA	Agencia Nacional de Vigilância Sanitária
BHA	2 ou 3 – terc-butil-4-hidroxianisol
BHT	Hidroxitolueno butilado
B-R	Solução tampão Britton-Robinson
DPR	Desvio padrão relativo
EPC	Eletrodo de pasta de carbono
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (do inglês Fourier transform infrared spectroscopy)
GP	Galato de propila
j	Densidade de corrente
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
MEV	Microscopia eletrônica de Varredura
PG	Pirogalol
pH	Potencial hidrogeniônico
TBHQ	Terc-butil-hidroquinona

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Mecanismo de estabilização de radicais de compostos fenólicos **20**
- Figura 2:** Estrutura de alguns compostos fenólicos **21**
- Figura 3:** Mecanismo de auto oxidação do pirogalol em meio básico **22**
- Figura 4:** Sistema de análise utilizado **31**
- Figura 5:** a) Imagem MEV; (b) Espectro de FTIR e (c) Espectro Raman para o Pó de grafite. **38**
- Figura 6:** a) Imagem MEV; (b) Espectro de FTIR e (c) Espectro Raman para o Carbon Black. **40**
- Figura 7:** a) Imagem MEV; (b) Espectro de FTIR e (c) Espectro Raman para os Nanotubos de Carbono. **41**
- Figura 8:** Curvas da titulação de Boehm para: (a) **branco**; (a1) sistema com NaOH 0,1 mol L⁻¹, (a2) sistema com Na₂CO₃ 0,05 mol L⁻¹, (a3) sistema com KHCO₃ 0,05 mol L⁻¹; (b) **pó de grafite**; (b1) sistema com NaOH 0,1 mol L⁻¹, (b2) sistema com Na₂CO₃ 0,05 mol L⁻¹, (b3) sistema com KHCO₃ 0,05 mol L⁻¹; (c) **carbon black**, (c1) sistema com NaOH 0,1 mol L⁻¹, (b2) sistema com Na₂CO₃ 0,05 mol L⁻¹, (b3) sistema com KHCO₃ 0,05 mol L⁻¹; (d1) sistema com NaOH 0,1 mol L⁻¹, (b2) sistema com Na₂CO₃ 0,05 mol L⁻¹, (b3) sistema com KHCO₃ 0,05 mol L⁻¹. **43**
- Figura 9:** Voltamogramas cíclicos para os EPG20, EPCB20 e EPNTC20 em solução tampão acetato pH 5,0, na ausência (a) e presença de 2 mmol L⁻¹ de PG (b). As medidas foram realizadas numa velocidade de varredura 50 mV s⁻¹ e intervalo de potencial de -0,1 a +1,0 V (vs Ag/AgCl). **46**
- Figura 10:** Voltamogramas cíclicos para diferentes composições da pasta de *carbon black* (CB) (a) e nanotubos de carbono (NTC) (b). Experimentos realizados em solução tampão acetato, pH 5,0, contendo 2 mmol L⁻¹, velocidade de varredura 50 mV s⁻¹, intervalo de varredura de potencial -0,1 V a +1,0 V. **50**
- Figura 11:** Voltamogramas cíclicos para os diferentes valores de pH (a); gráfico de densidade de corrente em função do pH; (b) gráfico de potencial de pico em função do pH. $v=50$ mV s⁻¹. **53**

Figura 12: Gráfico da densidade de corrente do pico anódico I em função da velocidade de varredura (a); Gráfico de $\ln j$ vs $\ln v$ (b) cujos dados foram obtidos a partir da figura 10a; Gráfico de E_{pa} vs v (c) (dados obtidos a partir dos voltamogramas da figura gráfico 10). Experimento realizado em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de solução tampão acetato contendo 2 mmol L^{-1} de PG, pH 5,0. $v=0,02$ a $0,10 \text{ V s}^{-1}$. **55**

Figura 13: Gráfico da densidade de corrente do pico anódico II em função da velocidade de varredura (a); Gráfico de $\ln j$ vs $\ln v$ (b) cujos dados foram obtidos a partir da figura 10a; Gráfico de E_{pa} vs v (c) (dados obtidos a partir dos voltamogramas utilizados para se obter o gráfico da figura 11); Gráfico E_{pa} vs $\ln v$ (d). Experimento realizado em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de solução tampão acetato contendo 2 mmol L^{-1} de PG, pH 5,0. $v=0,02$ a $0,10 \text{ V s}^{-1}$ **57**

Figura 14: Mecanismo proposto de oxidação do pirogalol **61**

Figura 15: Influência do tipo de solução tampão na resposta do eletrodo EPCB para 2 mmol L^{-1} de solução de PG **62**

Figura 16: Gráficos de densidade de corrente vs número de ciclos obtido com a oxidação do PG (Pico II) sobre o carbono black na presença (a) e ausência (b) de oxigênio. **64**

Figura 17: (a) Voltamogramas referentes à oxidação de PG sobre o eletrodo EPCB20 para diferentes concentrações de PG ($0,1$ a $10000 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$). (b) Curva analítica obtida a partir dos dados da figura 15a. Experimentos conduzidos em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de solução tampão acetato (pH 5,0) numa velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} e faixa de potencial de $-0,1 \text{ V}$ a $+1,0 \text{ V}$. **66**

Figura 18: Voltamogramas do EPCB realizado em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de solução tampão acetato, pH 5,0, numa velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} e faixa de potencial de $-0,1 \text{ V}$ a $+1,0 \text{ V}$. **67**

Figura 19: Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo EPCB, em 2 mmol/L de PG em solução acetato pH 5, $v = 50 \text{ mV/s}$ em a) dias diferentes; b) diversas medidas em um único dia. **69**

Figura 20: Estudo de possíveis interferentes na detecção de PG utilizando o eletrodo EPCB20 (HQ – Hidroquinona; TBHQ – Terc-butil-hidroquinona; GP – Galato de propila; BHA - Terc-butil-4-hidroxianisol; BHT - Hidroxitolueno butilado; Mg^{2+} - íons de magnésio, Zn^{2+} - íons de zinco e Fe^{3+} - íons de ferro). **71**

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composições de pasta estudadas	32
Tabela 2: Volume de amostra e concentração de PG nas amostras	37
Tabela 3: Quantidade de grupos ácidos presente na superfície dos materiais de carbono.	42
Tabela 4: Valores dos potenciais de oxidação e de densidade de corrente de pico obtidos a partir dos dados das figuras 9c, 9e, 10a e 10b.	51
Tabela 5: Comparação de parâmetros analíticos obtidos por diferentes métodos para a determinação de PG.	68
Tabela 6: Avaliação da reprodutibilidade da resposta do eletrodo EPCB, a partir dos dados da figura 18.	69
Tabela 7: Avaliação da reprodutibilidade da resposta do eletrodo EPCB, a partir dos dados da figura 19b	69
Tabela 8: Determinação de PG em amostras de água e óleo comestível e estudos de recuperação.	70

LISTA DE EQUAÇÕES

Massa de grupos funcionais	$m_{gf} = C_a(V_b - V_a)/m$	(1)
Limite de detecção	$LD = 3\sigma_{br}/b$	(2)
Limite de quantificação	$LQ = 10\sigma_{br}/b$	(3)
Equação para o sistema irreversível	$j = 2,99 \times 10^5 \times n \times (1 - \alpha)^{1/2} \times n_\alpha \times C \times D_o^{1/2} \times v^{1/2}$	(4)
Equação de Tafel	$E_{pa} = (b \log v)/2 + \text{constante}$	(5)
Constante de Tafel	$b = 2,3RT/(1-\alpha)F$	(6)
Relação entre potencial de pico e velocidade de varredura	$E_{pa} = (RT/2\alpha F) \ln v + C$	(7)

SUMÁRIO

1 – Introdução	15
2 – Objetivos	18
2.1 Objetivo geral	18
2.2 Objetivos específicos	18
3 – Revisão de literatura	19
3.1 Compostos Fenólicos	19
3.2 Pirogalol	21
3.3 Biodiesel	22
3.4 Determinação de Pirogalol em amostras variadas	24
3.5 Eletrodos de pasta de carbono	25
3.5.1 Pó de grafite	26
3.5.2 Carbon Black	27
3.5.3 Nanotubo de carbono	28
4 – Experimental	30
4.1 Reagentes e soluções	30
4.2 Medidas eletroquímicas	30
4.3. Preparo do eletrodo de pasta de carbono	32
4.4 Caracterização dos materiais de carbono utilizados por MEV, FTIR e Raman	33
4.5 Estudo do comportamento eletroquímico do pirogalol em função da composição da pasta	33
4.6 Titulação de Boehm	34
4.7. Efeito do pH (potencial hidrogeniônico), da velocidade de varredura, tipo da solução tampão sobre a oxidação de PG	34

4.8 Efeito da presença de oxigênio sobre a resposta do PG	35
4.9 Caracterização analítica do eletrodo de pasta de carbon black	35
4.10 Avaliação da precisão do eletrodo de pasta de Carbon Black	36
4.11 Preparo e avaliação de amostras comerciais de óleos comestíveis e em amostras de água	36
4.12 Estudo de interferentes	37
5 Resultados e discussão	38
5.1- Caracterização dos materiais de carbono por MEV, FTIR, Raman e titulação de Boehm	38
5.2 Estudo da composição do eletrodo na oxidação de pirogallol	46
5.3 Efeito do pH (potencial hidrogeniônico) sobre a resposta do EPCB20	53
5.4 Efeito da velocidade de varredura sobre a oxidação do PG sobre o EPCB20	55
5.5 Efeito da solução tampão sobre a oxidação do PG	62
5.6 Efeito do oxigênio dissolvido sobre a resposta voltamétrica do PG	63
5.7 Caracterização analítica do eletrodo	65
5.8 Avaliação da precisão do eletrodo	68
5.9 Determinação de PG em amostras de água e óleo comestível e estudos de adição e recuperação	70
5.10 Estudos de interferentes	70
6 – Considerações finais	72
Referências	74